

Tesis de Posgrado

Determinación de anhídrido sulfuroso total en vinos

Isola, Juan José

1945

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Isola, Juan José. (1945). Determinación de anhídrido sulfuroso total en vinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0398_Isola.pdf

Cita tipo Chicago:

Isola, Juan José. "Determinación de anhídrido sulfuroso total en vinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0398_Isola.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y NATURALES

DETERMINACION DE ANHIDRIDO SULFUROSO TOTAL EN VINOS

Tesis para optar al título

de

Doctor en Química

por

JUAN JOSÉ ISOLA

1945

Tesis 398

1) EMPLEO DEL ANHIDRIDO SULFUROSO EN ENOLOGIA Y LEGISLACION AL RESPECTO.

La utilización del anhídrido sulfuroso en la industria vitivinícola se halla justificada por sus propiedades antisépticas que lo hacen imprescindible en las distintas etapas de la elaboración del vino.

Su empleo comienza desde la fermentación del mosto de uva porque permite la selección de levaduras, haciendo que sólo actúen las capaces de fermentar normalmente en el sentido deseado, habiéndose comprobado que las buenas levaduras vínicas pueden actuar en presencia de anhídrido sulfuroso, mientras que las indeseables no.

Del anhídrido sulfuroso agregado sólo tiene importancia germicida, el que se halla al estado libre y no el combinado con alcohólicos y azúcares.

Según la proporción de anhídrido sulfuroso empleada, se puede detener completamente la fermentación, lo cual es muy importante porque permite obtener vinos dulces y abocados naturalmente.

También se utiliza en el vino ya terminado por ser un buen conservador, que sin alterar mayormente sus caracteres organolépticos, lo preserva de enfermedades y enturbiamientos, producidos estos por oxidaciones de la materia colorante (conocida como "casse oxidásica o parda") y oxidación de sales ferrosas a férricas y precipitación de tanato férrico (casse férrica).

También su empleo resulta eficaz en la desinfección de toneles y bordes, quemando dentro de ellos las llamadas mechas azufreadas. Esa fué la forma más antigua de utilizar el anhídrido sulfuroso en vinificación, en la actualidad ha sido deshechada reservándose sólo para el caso mencionado.

Actualmente tanto en la fermentación como en los vinos se utiliza al estado líquido principalmente y también como sales sódicas o potásicas, bajo la forma de sulfitos, bisulfitos o metabisulfitos. Finalmente se tiene las soluciones nutritivas que se usan en fermentación, a base de fosfato de amonio y anhídrido sulfuroso que cumple la doble misión de enriquecer el medio en ácido fosfórico, para el aumento de las levaduras y de seleccionarlas; pero puede resultar perjudicial para el vino, por los enturbiamientos que provoca el fosfato de amonio, dando origen a la casse blanca o fosfato férrico.

Mucho podría decirse sobre las ventajas de utilizar el anhídrido sulfuroso en enología y de los progresos alcanzados por la industria mediante su empleo, pero su enumeración escapa al objeto del presente trabajo.

En cuanto a la acción del anhídrido sulfuroso sobre el organismo humano existe abundante y contradictoria literatura; algunos autores sostienen que dosis de 300 mg/l de anhídrido sulfuroso combinado y 55 mg de libre producen dolores de cabeza, trastornos nerviosos, diarreas etc., mientras que una Comisión de estudios reunida en Burdeos en el año 1911, encontró que dosis de 400 mg/l de anhídrido sulfuroso total (de los cuales 100 mg se hallaban al estado libre), no producían alteraciones gástricas, diarreas, albuminuria etc.

Siendo el anhídrido sulfuroso un tóxico, su empleo ha sido mundialmente reglamentado teniendo en cuenta los estudios efectuados en distintos países, que si bien tienen un valor relativo permiten formarse una idea de los trastornos que produce y de las cantidades que pueden ser admitidas.

El anhídrido sulfuroso es el único conservador admitido en los vinos por nuestra legislación (Ley 12.418), que al respecto, es una de las más severas del mundo, pues otros países permiten el agregado de ácidos salicílicos y benzoico como antioxiánicos.

El artículo 12 de la mencionada ley establece: "queda así mismo prohibido adicionar al vino, poseer o exponer como tal: inciso d) "los vinos que contengan más de 300 miligramos por litro de anhídrido sulfuroso total y 20 miligramos por litro de libre, con una tolerancia de 10% para compensar errores de dosificación en la escala industrial. Mayor proporción de anhídrido sulfuroso total y libre, podrá admitirse en los vinos dulces naturales".

Como esta ley aun no ha sido reglamentada el Superior Decreto N° 24.728 de febrero 13 de 1939, que vuelve a poner en vigencia el S.D. N° 40.814 de octubre 25 de 1936, se establece en su artículo 1 "queda prohibido poseer, producir o exponer al comercio vinos que contengan más de 300 miligramos por litro de anhídrido sulfuroso total, con una tolerancia de 10% para compensar errores de dosificación en la escala industrial".

Francia:

Decreto de fecha 9 de noviembre de 1924:

hasta 450 miligramos por litro, sin tener en cuenta el libre.-

Italia:

Reglamento R.D.L. 2-7-1936 XLV, N° 1.640

Art. 3°: "Es prohibido vender para el consumo directo, mostos filtrados dulces, vinos, a) conteniendo más de 150 miligramos por litro de anhídrido sulfuroso total o más de 15 miligramos por litro de anhídrido sulfuroso libre."

España:

Ley del 26-5-933 (Estatuto del vino, Decreto de 8-9-932)

Art. 8° Inc. 15 "tanto en los mostos como en los vinos, en cantidad ilimitada, con tal que al ser entregados al consumo no contengan más de 450 miligramos por litro de anhídrido sulfuroso total, de los cuales, 100 mg como máximo, podrá ser en estado libre, admitiéndose un límite de 10 % de tolerancia."

Grecia:

Ley de Noviembre 30 de 1927

Anhídrido sulfuroso total. 450 miligramos por litro (Tol. 10 %).

Anhídrido sulfuroso libre 100 miligramos por litro.-

Dinamarca:

Ordenanza de Enero 22 de 1930

Anhídrido sulfuroso total; 500 miligramos por litro.-

Suiza:

Ordenanza de Febrero 23 de 1926

Vinos comunes:

Anhídrido sulfuroso total; 400 miligramos por litro

Anhídrido sulfuroso libre; 40 miligramos por litro

Vinos de lujo:

Anhídrido sulfuroso total, 450 miligramos por litro

Anhídrido sulfuroso libre, 100 miligramos por litro

Gran Bretaña:

Ordenanza de Agosto 4 de 1925

Anhídrido sulfuroso total, 450 miligramos por litro

Chile:

Decreto N° 23.336 reglamentario de la Ley 4.536

Anhídrido sulfuroso total, 350 miligramos por litro

Anhídrido sulfuroso libre, 100 miligramos por litro

Holanda:

Decreto de Mayo 28 de 1929

Anhidrido sulfuroso total: 220 miligramos por litro

Hungría:

Ley 1924

Anhidrido sulfuroso total, 220 miligramos por litro.-

En nuestro país los vinos cuyo contenido en anhidrido sulfuroso exceda los límites admitidos son considerados como "insalubre para la libre circulación", debiendo los poseedores de dichos productos aerearlos o cortarlos con otros vinos de menor tenor en anhidrido sulfuroso.

El control oficial del cumplimiento de la Ley 12.372 está a cargo de las Oficinas Químicas Nacionales.

Considero dejar constancia que el presente trabajo ha sido hecho con miras a mejorar los métodos oficiales para determinación de anhidrido sulfuroso total en vinos, preconizando dos técnicas y en especial la que llamo "por titulación inversa", proporcione a las Oficinas Químicas Nacionales un método que llene las necesidades de su labor diaria.-

Se encuentra en distintas formas de las cuales las más conocidas y que revisten mayor importancia por su elevada proporción son:

- a) disuelto según el equilibrio: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- b) semilibre, en forma de bisulfito alcalino
- c) combinado, en forma de compuesto de adición con cuerpos con funciones aldehídicas o cetónicas $\text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}(\text{SO}_2)\text{H}$ y $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{SH} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{S}(\text{SO}_2)\text{H}$

Las formas a y b son directamente titulables por iodo y constituyen la fracción denominada SO_2 libre, que es la única que tiene propiedades bactericidas.

La fracción c o SO_2 combinado no reacciona con el I_2 en medio neutro o en un medio que posea la acidez propia del vino (de 3 a 5 g/l, expresado en SO_4H_2).

Esta no reactividad del SO_2 combinado no debe considerarse en forma absoluta, sino que debemos tener presente que todas las fracciones de SO_2 en el vino se hallan en equilibrio y que, por lo tanto, si eliminamos el SO_2 libre, una porción del combinado se disociará para restablecer el equilibrio. Esto se comprueba agregando al vino solución de almidón y titulando con solución de I_2 , llega un momento en que la aparición del color azul del complejo almidón- $\text{I}_2\text{-I}^-$, nos indica que todo el SO_2 libre ha sido consumido, pero luego es un período más o menos breve (30 o 40 segundos) desaparece el color azul por acción del SO_2 liberado de sus combinaciones.

La fracción de SO_2 libre no requiere mayores comentarios para el objeto del presente trabajo; su proporción depende principalmente del contenido en aldehidos acéticos del vino y la misma varía en el transcurso del tiempo por transformarse en sulfato, por la acción del oxígeno disuelto en el vino y también por eliminarse como gas, en menor proporción.

Más interesante resulta la fracción SO_2 combinado. De los compuestos mencionados, el que predomina es el bisulfito de aldehido. A pesar de no tener datos cuantitativos al respecto, las consideraciones que haremos nos permitirán verificar la exactitud de nuestra suposición.

Ha sido ampliamente estudiado el comportamiento del SO_2 frente a los aldehidos y azúcares, habiéndose estudiado las velocidades de combinación y disociación de los compuestos formados

tal como los factores que más influyen en tales procesos.

Las principales conclusiones a las que se ha llegado son las siguientes.

a) Es mucho más estable la combinación del SO_2 con el aldehído que con los azúcares (Kerp 1904);

b) Los aldehídos desplazan a los azúcares de sus combinaciones (Kerp 1904);

c) Sólo en los vinos suiteros aparece ser apreciable la cantidad de SO_2 combinado con glucosa y levulosa, por ser muy pequeña la cantidad de etanal presente (X. Rocques 1898);

d) Es mucho más completa y posee una mayor velocidad, la reacción del SO_2 con los aldehídos, que con los azúcares (W. Kerp).

Así por ejemplo:

Solución N/2	el 91 %	de los reactivos	se combinan	en 2 minutos
" N/100 "	52 "	" " "	" " "	" 2 "
" N/100 "	27 "	" " "	" " "	" 30 "

A medida que aumenta la dilución, mejor y menos completa es la reacción.

e) Más lenta e incompleta es la reacción entre la glucosa y el SO_2 , siendo la levulosa menos reactiva que ella. El siguiente experimento de Farnsteiner (1904), prueba la influencia de un gran exceso de glucosa, a pesar de lo cual la reacción es lenta e incompleta:

100 cc. de solución al 40 % de glucosa, con 113 mg. de SO_2 , solamente se combinaron 82 mg., en cuatro meses.

La disociación de los compuestos con el aldehído y azúcares está regida por la ley de acción de masas y en general aumenta con la dilución y la temperatura. La disociación también es acelerada por los iones sobre todo los minerales.

El comportamiento del bisulfito de aldehído frente a los ácidos, presenta la siguiente característica; al comienzo éstos retrogradan la disociación y luego la aumentan con el transcurso del tiempo, como lo demuestra el siguiente cuadro de valores, obtenido por Kerp y Roux (1907), trabajando con soluciones N/30 de bisulfito de sodio y aldehído, en medio ácido y en medio clorhídrico N/30 :

Solución acuosa		Solución ácida	
Tiempo	Por ciento de sal dis.	Tiempo	Por ciento de sal dis.
4 min.	0.59	4 min.	0.095
30 "	0.87	20 "	0.224
24 hs.	0.90	24 hs.	1.43

Este comportamiento del bisulfito es acentuado frente a los ácidos, sirve de base a l método Oficial para determinación de anhídrido sulfuroso libre en vinos, que consiste en: "En un matraz de cuello largo y de 300 cc. de capacidad, se colocan 50 cc. de vino, que se harán caer de una pipeta cuya extremidad se mantendrá muy cerca del fondo. Se agregan 5 cc. de ácido sulfúrico diluido (1:3), y 3 cc. de engrase de admisión al 2 %. Se vierte enseguida, por medio de una bureta graduada y agitando continuamente, una solución N/50 de iodo, procurando que la operación sea rápida. Esta se dará por terminada cuando se tenga una coloración azul que persiste a pesar de la agitación del líquido. El número de cc. de la solución N/50 de iodo empleado, multiplicado por 12,8 dará en miligramos la cantidad del anhídrido sulfuroso libre existente en un litro de vino."

La presencia de ácidos minerales dificulta la combinación del SO_2 con el etanal pero no la impide. Este hecho es importante y digno de ser tomado en cuenta. En el método Oficial de determinación de SO_2 total en vinos blancos, se agrega una cantidad de solución de KOH con el objeto de descomponer la combinación bisulfítica de los alcoholos. Al cabo de 15 minutos se acidifica con SO_4H_2 y se titula. El tiempo que se demora en efectuar la titulación del SO_2 , después del agregado de ácido, repercute en forma muy notable sobre los resultados, pues continúa apreciándose que SO_2 se recombina con los alcoholos, sobre el particular volveremos a hablar más adelante.

A través de las consideraciones técnicas efectuadas comenzaremos el estudio de varios métodos de valoración de SO_2 en vinos, empezando por los oficiales.-

3) MÉTODOS OFICIALES1) Determinación de SO₂ total en vinos blancos.a) Técnica:

"En un balón de 200 cc. se introduce 25 cc. de una solución normal de KOH y 50 cc. de vino. Durante la introducción de éste último, la extremidad de la pipeta debe estar sumergida en el líquido alcalino. Se deja actuar la potasa sobre el vino durante 15 minutos; se agregan 10 cc. de ácido sulfúrico (1:3), 3 cc. de engrudo de almidón al 2 %, después de lo cual se titulará con I₂ N/50, en forma rápida y agitando continuamente hasta color azul persistente".-

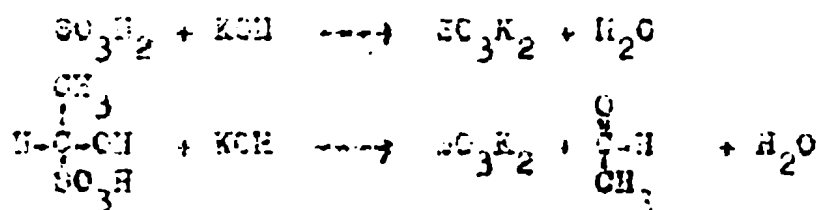
b) Motivos de error:

Las causas de error más importante son:

- 1) El tiempo que transcurre entre el agregado de SO₄H₂ y el final de la titulación con I₂.
- 2) Oxidación del SO₂ por el O₂ del aire, durante los 15 minutos de contacto con la KOH.
- 3) Consumo de I₂ por sustancias que no son SO₂.

c) Consideraciones generales sobre los errores y magnitud de los mismos.

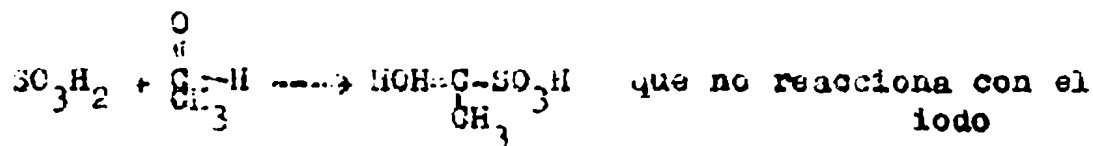
Con respecto al primero de los errores anotados cabe hacer notar que el método oficial no recalca suficientemente la necesidad de titular lo más rápidamente posible luego del agregado de SO₄H₂. Esta necesidad se funda en lo siguiente, (razonaremos alrededor del SO₂ libre y el combinado con el etanal únicamente), cuando agregamos el vino sobre la KOH ocurren las siguientes reacciones:



Después del agregado de SO₄H₂ tenemos:



Si este SO₃H₂ no es destruido de inmediato por el I₂ ocurre lo siguiente:



y también $SO_3H_2 \rightleftharpoons H_2O + SO_2$ que como tal pasa al ambiente siendo favorecido dicho pasaje por la continua agitación. El resultado de esta serie de reacciones es la obtención de un dato final bajo, tanto más bajo cuanto mayor sea la temperatura ambiente (que favorece la eliminación de SO_2 como gas), y cuanto mayor sea el tiempo transcurrido entre la acidificación y el final de la titulación.

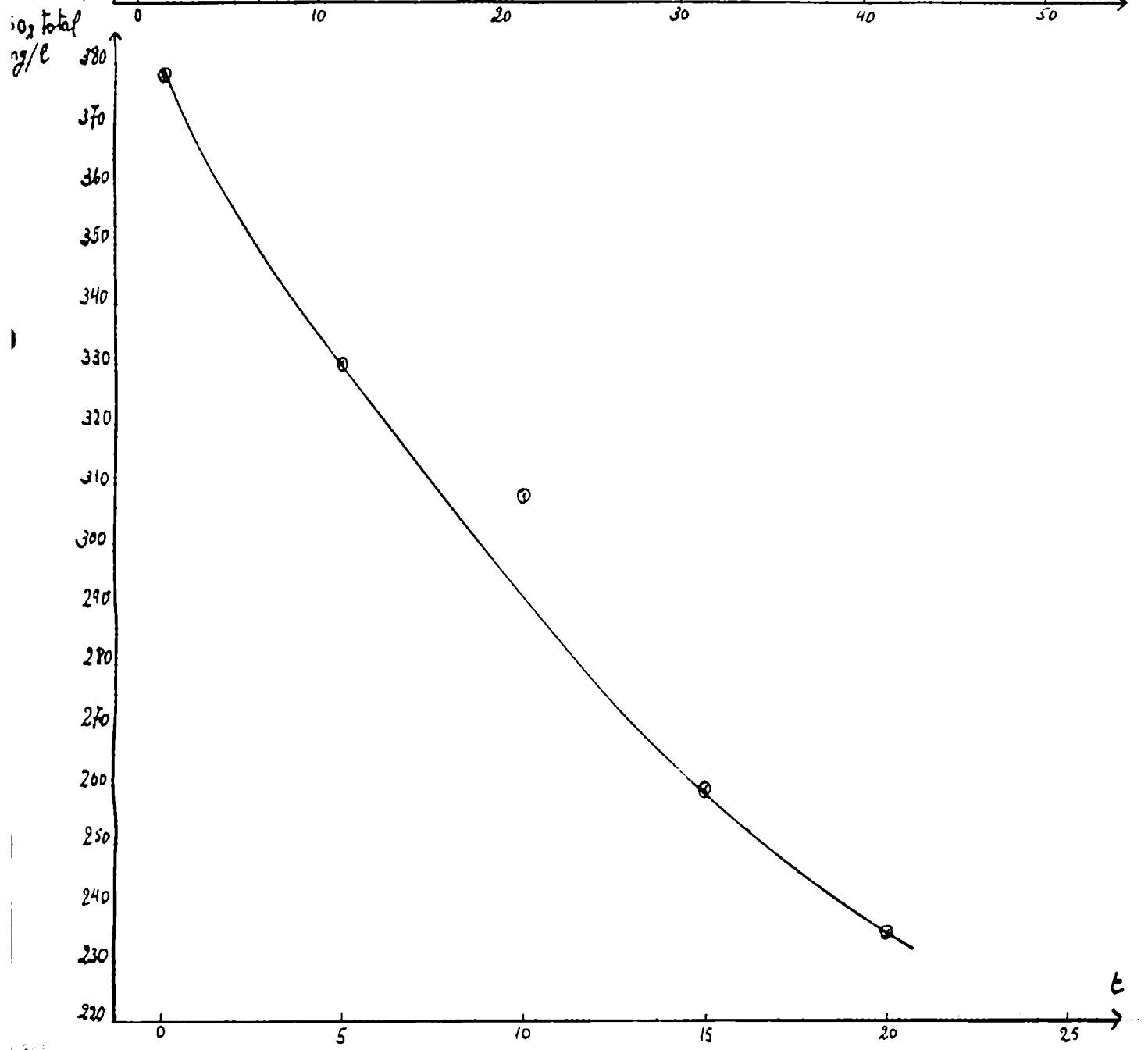
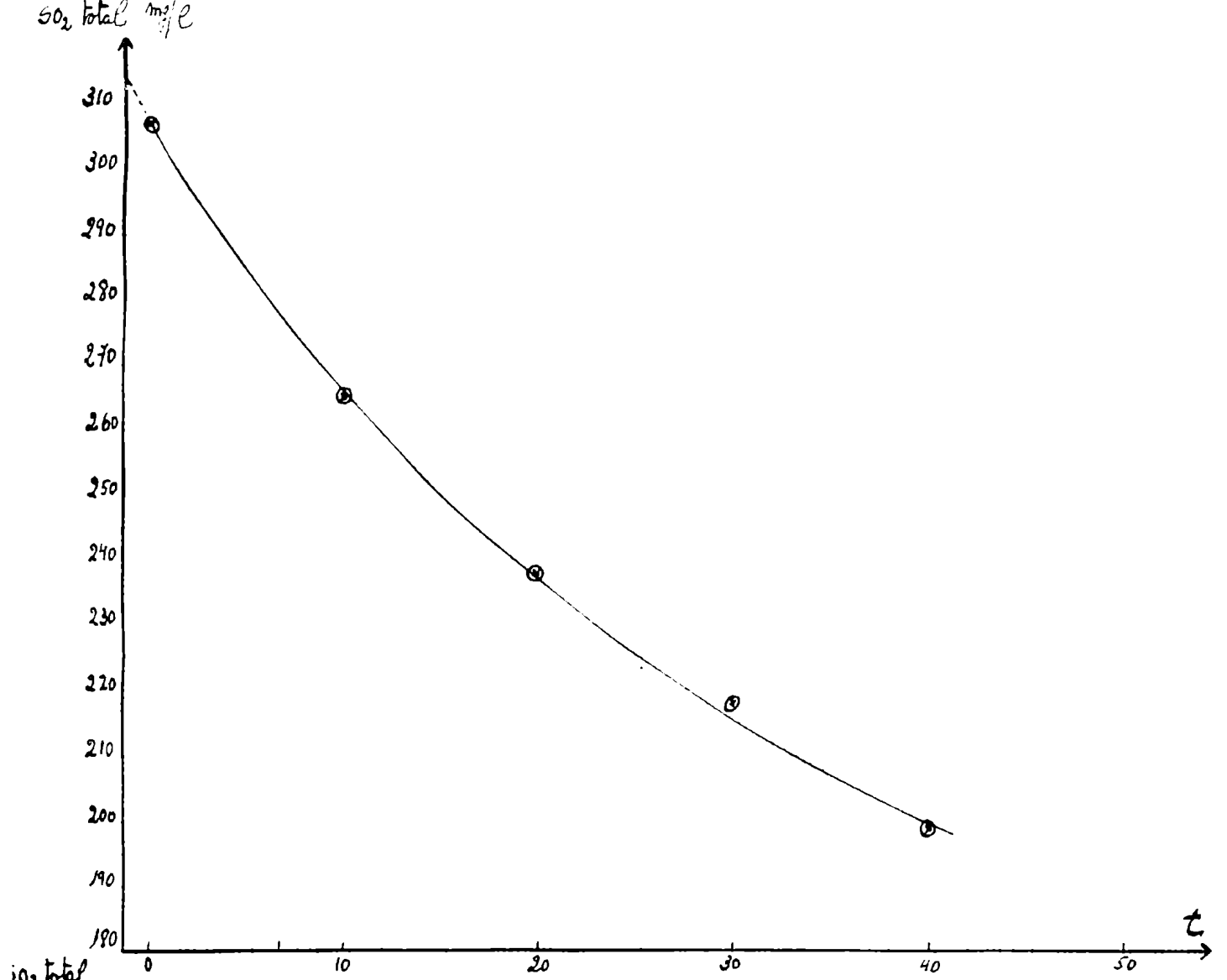
De lo dicho surge que la magnitud de este error no es constante, pues depende de que el operador agite más o menos enérgicamente al recipiente y de que titule con mayor o menor rapidez.

Aun así el método oficial dice textualmente "...se agregan 10 cc. de SO_4H_2 (1:3) y 3 cc. de solución de almidón" debiendo sumarse al tiempo que se tarda en la titulación el que se emplea en el agregado del almidón.

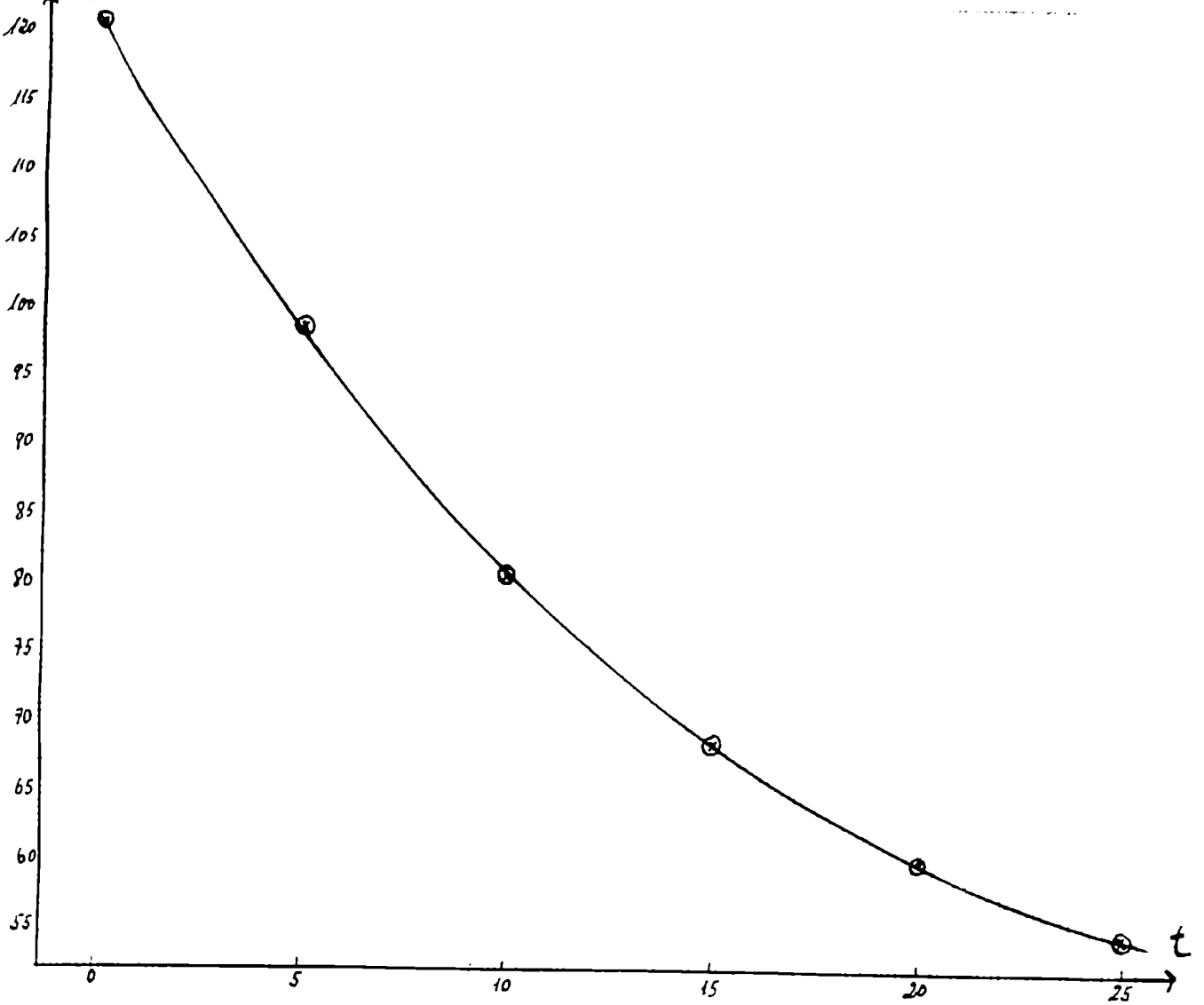
En las consideraciones hechas se supone que el operador tiene todos sus reactivos al lado de la bureta y ésta llena con la solución de I_2 y curada en cero, de no ser así se obtienen datos disparejos, que no revelan el verdadero contenido en SO_2 del vino; y que no son comparables. Esta afirmación no resulta exagerada si se observan los gráficos adjuntos que representan las pérdidas de SO_2 en función del tiempo.

Los gráficos se han construido con los valores que se tabulan a continuación. En las determinaciones se considera tiempo cero al punto final de la titulación, por lo cual, no se ha tenido en cuenta el tiempo transcurrido entre el agregado de SO_4H_2 y el final de la titulación, ya en el caso del suscripto era de 70 a 90 segundos. Por lo tanto, al hacer los gráficos se ha colocado el punto cero del tiempo desplazado del origen de abscisas una distancia correspondiente a 80 segundos, pudiéndose apreciar así, por extrapolación, el contenido real de SO_2 en el vino, en el instante en que se agrega el SO_4H_2 .

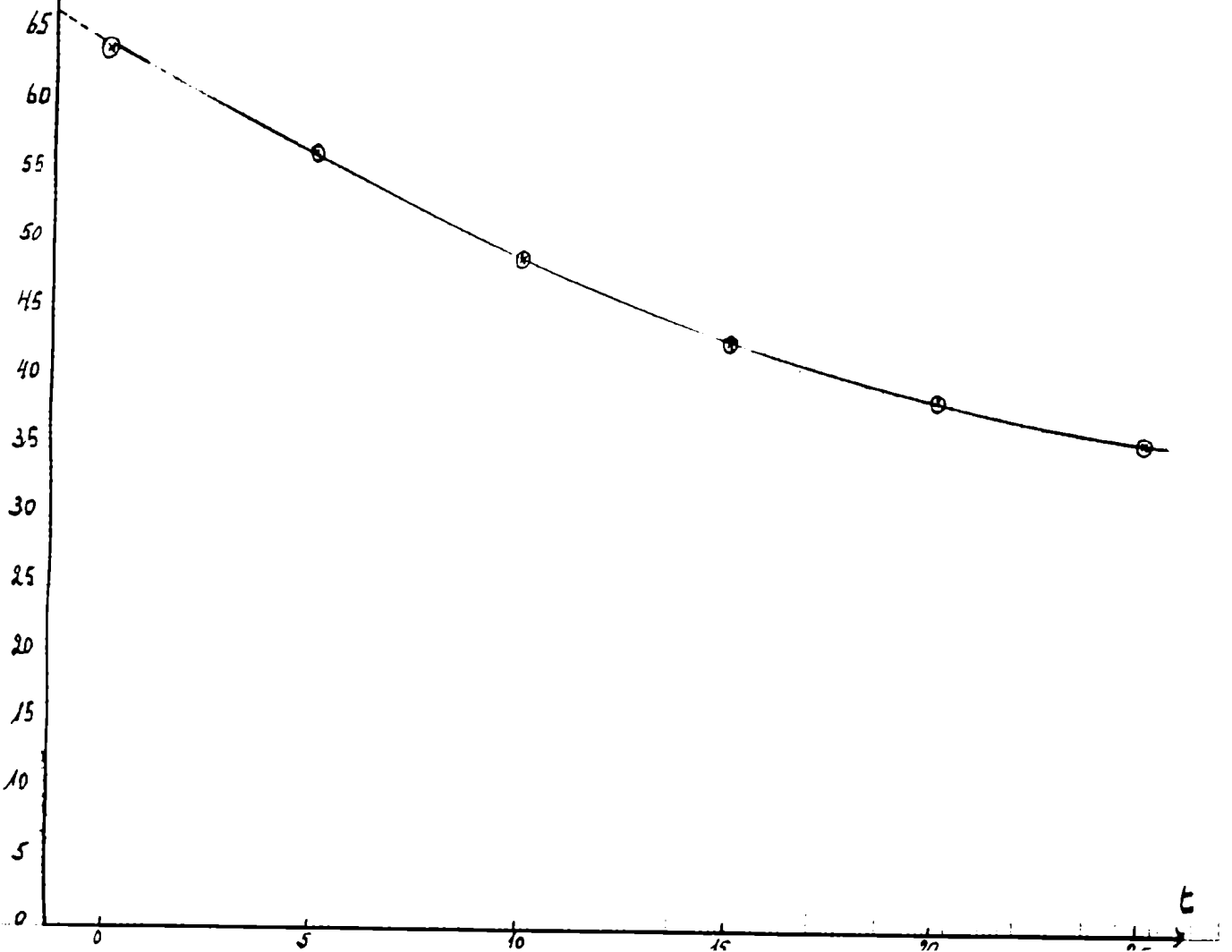
Determinaciones sobre vinos blancos cuyo tenor en SO_2 se desconocía;



SO₂ total mg/l



SO₂ total
mg/l



Muestra N° 1			Muestra N° 2		
Determinación	Tiempo en min.	mg/l de SO ₂	Determinación	Tiempo en min.	mg/l de SO ₂
1ra.	0	307	1ra.	0	378
2da.	10	264	2da.	5	332
3ra.	20	239	3ra.	10	310
4ta.	30	220	4ta.	15	298
5ta.	40	198	5ta.	20	235
6ta.	50	187			

Muestra N° 3			Muestra N° 4		
Determinación	Tiempo en min.	mg/l de SO ₂	Determinación	Tiempo en min.	mg/l de SO ₂
1ra.	0	142	1ra.	0	64
2da.	5	39	2da.	5	57
3ra.	10	30	3ra.	10	49
4ta.	15	29	4ta.	15	43
5ta.	20	26	5ta.	20	40
6ta.	25	23	6ta.	25	36

La muestra N° 3 consistía en una solución acuosa de almidón estándar 200 mg/l SO₂ 140 mg/l. La muestra N° 4 era una mezcla de la siguiente composición:

Almidón estándar 200 mg/l
 ácido acético 3 g/l
 ácido sulfúrico 10 mg/l
 ácido ascórbico 36 g/l

Con respecto al aumento de las errores al aumentar (oxidación del SO₂ en medio alcalino, por el oxígeno del aire), cabe decir que es citado por la literatura y tiene una razón teórica que lo fundamenta, cual es la mayor oxidabilidad del SO₂ por el oxígeno en medio alcalino que en medio ácido.

Sin embargo si esta oxidación ocurre, debe ser en

cantidades que se hallan por debajo de la sensibilidad del método, pues el suscripto experimentalmente no las pudo acusar, como lo demuestra el siguiente cuadro de valores:

1ra. Determinación	15'	en contacto con KOH	374 mg/l
2da. "	20'	" " " "	370 "
3ra. "	25'	" " " "	372 "
4ta. "	30'	" " " "	374 "
5ta. "	35'	" " " "	371 "
6ta. "	40'	" " " "	376 "

Estas determinaciones fueron practicadas sobre una muestra de vino blanco cuyo contenido en SO_2 se desconoce.

Finalmente con respecto al tercer motivo de error apuntado debe decirse que en el vino existe, sistemáticamente, un consumo de I_2 además del SO_2 .

Para comprobarlo hizo se elaborar vino, pues todo el del comercio contiene SO_2 (porque ya se lo agregan durante la elaboración); dicho vino se hizo con 4 Kg de uva americana, 2 Kg de uva de madroza y 0,5 Kg de azúcar común (escarosa), resultando con la siguiente composición:

Alcohol p en volumen	10,5
Extracto seco a 100°C	25,40 g/l
Acidez total en SO_4H_2	6,98 "

Con este vino se hicieron ensayos para comprobar si había consumo de I_2 y se obtuvieron los siguientes resultados:

1ra. determinación: se gastó 2,45 ml de solución I_2 N/50 (F=1,0147) que equivalen a 32 mg/l de SO_2 .

2da. determinación: se gastó 2,40 ml de soluc. I_2 N/50 (F=1,0147) que equivalen a 31 mg/l de SO_2 .

Como se puede ver el consumo es apreciable y representa en SO_2 aproximadamente el 10 % de la cantidad máxima admitida en los vinos comunes por el Superior Decreto N° 40.900 así 25 de abril de 1934.

d) Resultados experimentales:

A continuación se detallan algunos resultados obtenidos con el método oficial, dejándose constancia que siempre se tropezó con el inconveniente de no disponer de vinos exentos de SO_2 o con una cantidad exactamente conocida del mismo. Este inconveniente obligó a preparar muestras con los principales componentes del vino, por ejemplo:

Alcohol (en volumen)	15,0
Madurar invertido	100,0 mg/l
Acidez total (en $\text{SO}_2 \text{H}_2$)	5,0 "
Acidez volátil (CH_3COOH)	1,0 "
SO_2	1,0 "
Etanol	200 mg/l

A un litro de esta mezcla se le agregó 239 mg de SO_2 .

El SO_2 se agregó directamente en agua destilada, se partió de una solución de 7 g/l y se diluyó de manera de obtener una solución con 70 mg por cada 10 cc., la cantidad de SO_2 de esta solución se determinaba exactamente, de la siguiente forma; sobre 50 cc de una solución 1/100 de I_2 se agregaban 2 ml de la solución de SO_2 , con pipeta controlada y la punta de la misma sumergida en el I_2 , el exceso de I_2 se titulaba con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1/100, previamente titulado con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (anorg. Merck, pre-análisis, con certificado), secado en estufa a 100°C , durante cuatro horas.

El título de la solución de SO_2 se efectuaba antes y después de agregarlo a la muestra. En todo el presente trabajo el SO_2 fue agregado a las muestras en la forma indicada y titulado de la misma manera.

Muestra N° 1	Muestra N° 2	Muestra N° 3
Contenía: 239 mg/l	Contenía: 478 mg/l	Contenía: 150 mg/l
Hallado: 220 "	Hallado: 429 "	Hallado: 146 "
224 "	424 "	148 "
225 "	424 "	145 "
	415 "	

Sobre un vino blanco se determinó SO_2 y se halló, 1) 171 mg/l
2) 171 "

Se le agregó SO_2 hasta quedar con 342 mg/l

hallado, inmediatamente, 342 mg/l
2da. " " 348 "

2) DETERMINACION DE SO₂ TOTAL EN VINOS TIPOS:

a) Técnica:

Se colocan 100 cc. de vino en la balón que se halla unido a un refrigerante por una parte y por la otra a un productor de CO₂. Se hace pasar una corriente de dicho gas hasta conseguir una regeneración casi completa en el desprendimiento, después de lo cual se agrega 1 cc. de solución concentrada de ácido fórmico y se somete a una destilación prolongada recibiendo el producto destilado en un vaso que contenga 30 cc. de iodo N/10 y 30 cc. de agua destilada. Cuando se haya destilado más de la mitad del líquido se dará por terminada la destilación. Por medio de hiposulfito de sodio N/50 se titula el exceso de iodo, resultando de 10 al número de cc. que se han empleado de la solución de hiposulfito, este cifra multiplicada por 6,4 da en mg de SO₂ total por litro de vino.

b) Inconvenientes y posibles errores.

Las principales desventajas de este método son:

- 1) Tiempo que dura la destilación.
- 2) Continuo pasaje de CO₂.
- 3) Pérdidas de SO₂.
- 4) Consumo de I₂ por parte de sustancias que no son SO₂.

c) Consideraciones generales sobre los inconvenientes y errores y magnitud de los mismos:

Con respecto al tiempo que dura la destilación, cabe decir que resulta un inconveniente para el trabajo de rutina (es demasiado largo 40 a 60 minutos), si se considera que un técnico de la Sección Vinos debe practicar hasta cuatro determinaciones diarias, además del resto de las operaciones analíticas corrientes en muestras de vinos.

En lo que se refiere al continuo pasaje de CO₂ resulta molesto por requerir el uso de un tubo con CO₂ o un generador del mismo, además constituye un motivo de error por arrastrar iodo del receptor. Dicha pérdida se verificó colocando un frasco con solución de almidón y agua destilada a continuación del frasco con el iodo y se observó la aparición del color azul característico.

Ensayos cuantitativos demostraron que esta pérdida, para una operación llevada en la forma indicada en el método oficial, oscila entre 0,4 y 0,7 ml de solución N/50 de I_2 , que gravita por exceso sobre el dato final.

Esta pérdida de I_2 en la práctica, se compensa aproximadamente por la pérdida de CO_2 que escapa a la acción del I_2 . Esta pérdida se verificó colocando a continuación del recipiente con I_2 otro conteniendo 2 ml de solución N/50 de I_2 y 30 ml de agua destilada (a esta dilución puede considerarse despreciable la tensión de vapor del I_2 y por lo tanto insignificante el arrastre por el CO_2), y se constató un consumo de I_2 , a expensas del CO_2 que no reaccionaba en el primer recipiente.

Finalmente se comprobó que el alcohol o el acetaldehído, de las mezclas preparadas, al ser destilado sobre el I_2 lo afectaba parcialmente. Se destilaron 100 ml de una solución con 14 % de alcohol etílico y 0,2 % de etanal, recogiendo 59 ml sobre 20 ml de solución N/50 de iodo, diluidos, y se pudo apreciar un consumo de 2 ml de I_2 N/50.-

d) Resultados experimentales:

No obstante las deficiencias anotadas, como los errores que se cometen no modifican substancialmente el dato final y además lo hacen en forma constante, el método puede considerarse bueno, siendo la objeción principal que debe hacérsele de carácter práctico, pues el tiempo de destilación y lo engorroso de la misma no contemplan las necesidades de un laboratorio de control.

El siguiente cuadro muestra algunos resultados obtenidos por el presente método:

218 mg/l	435 mg/l	335 mg/l	239 mg/l	479 mg/l	146 mg/l	59 mg/l
220 mg/l	433 mg/l	335 mg/l	238 mg/l	444 mg/l	114 mg/l	54 mg/l
218 "	430 "	324 "	235 "	445 "	130 "	59 "
218 "		323 "	229 "	444 "	112 "	56 "
				442 "		

Los datos de la primera columna horizontal corresponden a la cantidad de SO_2 agregado. La primera columna vertical se refiere a determinaciones practicadas sobre soluciones acuosas puras de SO_2 . La segunda y tercera sobre mezclas de los principales constituyentes del vino, análogas a las utilizadas para el método anterior. La cuarta columna contiene datos obtenidos con vinos tintos comunes, a los cuales se le determinó previamente el SO_2 que contenían y luego se les agregó una cantidad conocida del mismo. La quinta, sexta y séptima sobre vinos blancos.

4) OTROS METODOS DE DETERMINACION DE SO_2 :

En general se fundan en la aislación del SO_2 por calentamiento en medio ácido y recolección del SO_2 sobre sustancias que permiten luego determinarlo ya sea gravimétricamente o titrimétricamente. El calentamiento puede efectuarse a reflujo o destilando, en el primer caso recibiendo sobre H_2O_2 puede valorarse por alcalimetría el SO_4H_2 formado, o bien precipitarlo como SO_4Ba y pesarlo. En el segundo caso se recoge sobre I_2 , como en el método oficial, o sobre agua de bromo o agua oxigenada y se precipita el SO_4H_2 con Cl_2Ba , no puede hacerse alcalimetría porque junto con el SO_2 destila ácido acético y otros ácidos volátiles del vino.-

Método de Monier-Williams

a) Técnica:

Consiste en calentar el vino en un balón Kjeldhal con refrigerante a reflujo, en medio HCl y corriente de CO_2 , por espacio de una hora, al cabo de la cual se cierra la entrada de agua al refrigerante hasta que el mismo se caliente. El SO_2 se recibe sobre agua oxigenada y se titula el sulfúrico formado con NaOH N/10 usando como indicador azul de bromo fenol. Requiere un ensayo en blanco y la titulación previa del NaOH con un ácido N/10 usando el mismo indicador. Este método ha sido preconizado por la Association of Official Agricultural Chemists para bebidas y frutos en general.

b) Inconvenientes y motivos de error:

Las principales desventajas de este método son:

- 1) tiempo que dura la destilación.
- 2) Incompleta liberación del SO_2 .
- 3) Naturaleza de los estabilizadores del vino.

c) Consideraciones generales sobre los inconvenientes y errores:

El tiempo que dura la destilación oscila entre 90 y 120 minutos. Se pueden aplicar las mismas consideraciones hechas al hablar del tiempo que requiere la destilación por el método oficial, siendo en este caso más molesta por su mayor duración.

Se ha podido comprobar que a pesar de destilar durante dos horas no es agotado todo el SO_2 de la muestra. Se ensayó después del tiempo mencionado, recibiendo sobre agua de bromo con Cl_2Ba y se observó la precipitación de SO_4Ba .

Pueden interferir los estabilizadores del agua oxigenada. Así por ejemplo, usando H_2O_2 Merck, 20 volúmenes, uso farmacéutico, se comprobó la formación de SH_2 , por el olfato y con papel impregnado en $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Con el H_2O_2 de Atanor S.A. (130 volúmenes), que contiene fosfatos como estabilizador, no se tuvo ese inconveniente.-

d) Resultados experimentales:

Con el presente método se han obtenido los siguientes resultados:

En una muestra de SO_3Na_2 con 41,13 g% de SO_2 se halló:	28,80 g%
" " solución " " " 17,40 g/l " " " "	25,30 mg/l
" " " " " 15,40 " " " "	30,40 "

Sobre mezclas análogas a las empleadas en los métodos anteriores:

Contenia 140 mg/l	Hallado: 128 mg/l
	136 "

Contenia 120 "	Hallado 97 "
----------------	--------------

Sobre vinos tintos comunes:

Después de determinarle la cantidad de SO_2 que contenía, se le agregó más SO_2

quedó con 59 mg/l	Hallado: 48 mg/l
	42 "
	39 "

quedó con 146 mg/l	Hallado: 94 mg/l
	105 "

Método de Haas:

Consiste en destilar el vino en medio ácido con o sin pasaje de CO_2 , no emplea refrigerante, sino un tubo de vidrio y recoge el destilado sobre un exceso de I_2 valorado, contenido en tubo de

Peligo_t sumergido en agua helada.

Este método no ha sido ensayado. Resulta cómodo por la rapidez con que puede efectuarse la destilación pero adolece de los mismos defectos que el método oficial por destilación, con el agravante que si no se vigila continuamente el baño que rodea el tubo de Peligo_t una elevación de la temperatura puede volatilizar cantidades apreciables de iodo y esa vigilancia no es siempre muy estricta cuando hay que trabajar en serie.

5) TECNICAS QUE SE PROPOEN PARA RESOLVER EL PROBLEMA

A poco que se analice el breve estudio efectuado sobre los métodos más conocidos para valoración de SO_2 en vinos se llegará a la conclusión de que ninguno es lo suficientemente rápido cómodo y exacto como para llenar las necesidades de un laboratorio de control.

El suscripto considera haber hallado dos técnicas que llenan las exigencias anotadas.

Una técnica es por destilación y la otra por titulación, que llamaremos inversa. Ambas técnicas pueden ser aplicadas a vinos blancos o tintos, vermouths, chichas y jugos de frutas fermentadas.-

TECNICA POR DESTILACION

El método se funda en la destilación de la muestra en medio ácido y oxidación del SO_2 recogido a SO_4H_2 , precipitación del $\text{SO}_4^{=}$ con un exceso de solución valorada de Cl_2Ba y titulación en medio hidroalcohólico del bario excedente con solución valorada de CrO_4K_2 , utilizando rojo de metilo como indicador.

Reactivos:

Solución de CrO_4K_2	0,1 N	H_2O_2	al 3 por ciento
" "	Cl_2Ba	0,1 N	Sol. alcohólica 0,2% de rojo de metilo.
" "	NaOH	0,1 N	CO_2H_2 sólido
" "	SO_4H_2	0,1 N	HCl concentrado y puro
" "	HCl	0,02 N	

Standardización de la solución N/10 de CrO_4K_2

Se toman 10 ml de SO_4H_2 N/10 exactamente titulado (por ejemplo con CO_3HNa , droga standar, calcinado, usando como indicador heliantina, Freadwell tomo 2do.), en un erlenmeyer de 250 ml y se agrega desde una bureta, agitando continuamente y en forma lenta 20 ml de solución N/10 de Cl_2Ba . Se agrega luego, por las paredes del erlenmeyer 20 ml de alcohol etílico en forma de arrastrar los restos de Cl_2Ba . Como se desarrolla calor debe enfriarse con el chorro de agua de la canilla. Se añaden 0,5 ml de rojo de metilo y se neutraliza con NaOH N/10 hasta color amarillo y luego con HCl N/50 se lleva a color rosado (con un poco de práctica se consigue detener el agregado de álcali en ese punto sin necesidad de recurrir a la posterior acidificación). En ese punto se titula con solución N/10 de CrO_4K_2 agregándolo desde una bureta de 50 ml graduada al 0,1 de ml, hasta la aparición de color amarillo-naranja persistente.

Antes de efectuar los cálculos necesitamos contrastar la solución de Cl_2Ba con la CrO_4K_2 , para lo cual se opera de la siguiente manera: en un erlenmeyer de 250 ml se colocan 20 ml de solución N/10 de Cl_2Ba y 20 ml de alcohol, se enfría, se agrega 0,5 ml de rojo de metilo y se titula con el CrO_4K_2 hasta color amarillo-naranja. Con los datos obtenidos y considerando a los 10 ml de SO_4H_2 N/10 como 10 ml de solución N/10 de SO_2 , se calcula las milligramos de SO_2 que corresponden a 1 ml de la solución N/10 de CrO_4K_2 . Las soluciones de cromato de potasio y cloruro de bario conviene verificarlas cada tres meses.

Ejemplo de cálculo:

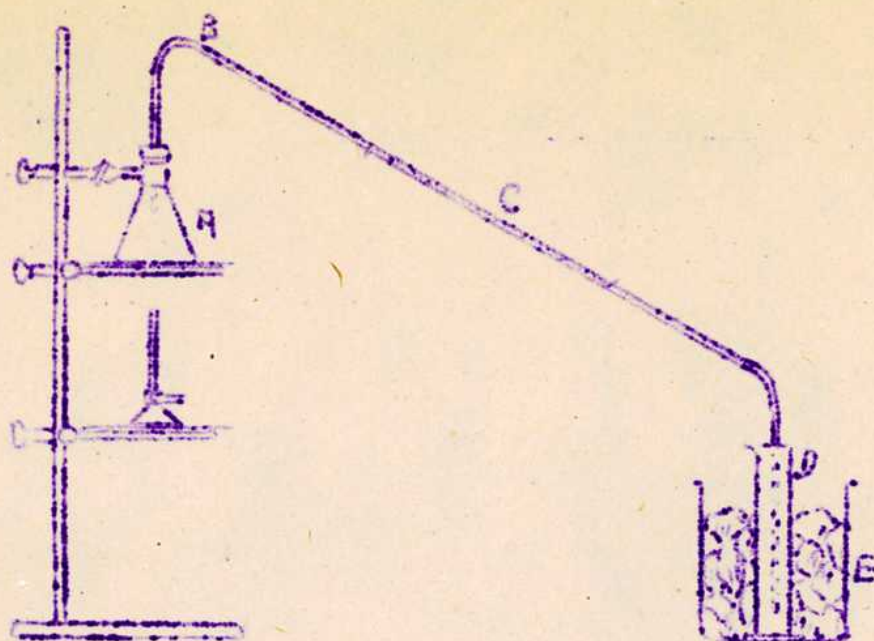
20 ml Cl_2Ba N/10 + 10 ml SO_4H_2 N/10 $F = 1,0236$

gastaron 10 ml CrO_4K_2 N/10

20 ml Cl_2Ba gastaron 20,5 ml CrO_4K_2 N/10

1 ml de CrO_4K_2 N/10 equivalen a: 3,134 mg de SO_2

aparato de destilación:



A = erlenmeyer de 250 ml, provisto de tapón de goma.

B = tubo de vidrio de 5-6 mm de diámetro interno, que pesca en D mediante una punta estirada a la llama.

D = probeta graduada de 50 ml.

E = vaso de precipitados de 600 ml.

C = papel de filtro, sujeto con piolines al tubo de vidrio.

Modo operatorio:

En el erlenmeyer A se colocan: 1 g de CO_3HNa , 100 cc de vino, un trozo de piedra pomez y 3 cc de HCl puro y concentrado, se ajusta el tapón de goma atravesado por el tubo de vidrio B, cuya extremidad estirada se sumerge en la probeta D, en la que previamente se han colocado 15 ml de H_2O_2 al 3%. Se coloca agua con hielo en el vaso E y se comienza el calentamiento, mojando de vez en cuando el papel de filtro C. Cuando se han recogido de 30 a 35 ml de destilado, operación que dura de 10 a 20 minutos, se retira la llama y se destapa rápidamente el erlenmeyer para evitar succiones, se lava el tubo B con piceta. Se trasvasa cuantitativamente el contenido de la probeta a un erlenmeyer de 250 ml y agitando continuamente se agrega en forma lenta 20 ml de Cl_2Ba N/10. Se agrega 30 ml de alcohol etílico tratando de lavar las paredes del erlenmeyer, luego

0,5 ml de rojo de metilo, se adiciona NaOH N/10 en la forma indicada para la standardización del cromato de potasio y luego se titula con solución N/10 de CrO_4K_2 hasta color amarillo-naranja.

Se hacen los cálculos de la siguiente manera:

Supongamos que se han gastado 9,4 ml de CrO_4K_2 , utilizando los datos del ejemplo de standardización del CrO_4K_2 tenemos:

20 ml Cl_2Ba corresponden a 20,5 ml de CrO_4K_2 menos 9,4 ml igual a 11,1 ml CrO_4K_2 que corresponden al SO_2 oxidado a SO_4H_2

1 ml CrO_4K_2 ----- 3,134 mg de SO_2

11,1 " ----- X = 34,79 mg SO_2 que corres-

ponden a los 100 ml de vino utilizado, multiplicando por 10 obtenemos el dato en miligramos por litro.

Conviene practicar un ensayo en blanco, no es necesario destilar, para verificar si hay consumo de Cl_2Ba por parte del agua oxigenada y luego tenerlo en cuenta en los cálculos anteriores.

Consideraciones técnicas sobre el método por destilación:

La destilación no requiere mayores comentarios pues la misma se interpreta fácilmente de acuerdo con lo expuesto al comienzo del trabajo.

En cuanto a la titulación del ácido sulfúrico, formado por oxidación del SO_2 , es una adaptación del método de Jellinek y Czerwinsky para determinación titrimétrica de ión bario con CrO_4K_2 . El método se funda en que si tenemos una solución de Cl_2Ba ligeramente ácida ($\text{pH} = 4$), y vamos agregando solución de CrO_4K_2 (por ejemplo N/10), mientras haya Ba^{++} presente no se modifica el pH fundamentalmente, pero cuando éste ha sido totalmente consumido, un ligero exceso de cromato cambia bruscamente el pH (llevándolo a 7,3), por lo tanto, con un indicador que vire entre 5 y 6 podremos apreciar el final de reacción. El colorante empleado es el dimetil anilina azo-orto benzoico (rojo de metilo), que vira en un intervalo de pH que va de 4,4 a 6,2.

Este método presenta un inconveniente de carácter práctico que lo hace largo y molesto. En efecto, si tomamos una solución de $\text{Cl}_2\text{Ba N/10}$ con rojo de metilo y una gota de HCl N/50 , la misma tomará color rojo, ahora bien, comenzamos a titular con solución N/10 de CrO_4K_2 y observamos que la primera gota de

cromato que cae sobre el cloruro de bario hace que la solución vire al amarillo como si hubiéramos pasado el punto estequiométrico, pero luego de una agitación que durará 10 segundos la solución recupera el color rojo (la coloración amarilla persiste más tiempo cuando la cantidad de cromato agregada es mayor), y así se sigue titulando hasta que por agitación prolongada el líquido permanece amarillo, este comportamiento de los reactivos y el indicador hacen que el método resulte largo y tedioso.

De lo expuesto se deduce que el rojo de metilo posee una gran sensibilidad que en este caso resulta molesta, por lo cual, se pensó en modificarla con el agregado de alcohol etílico, propiedad que es más o menos común a todos los indicadores, aunque no actúa sobre todos en el mismo sentido, mientras que sobre unos exalta la sensibilidad, sobre otros la disminuye. El mecanismo de este proceso aún se halla a oscuras, como lo expresa Kolthoff y Furman en su libro "Indicators". No obstante ello, hay abundante trabajos sobre la acción del alcohol sobre los indicadores, que representan una valiosa ayuda para resolver casos, como el presente, en que es posible transformar una técnica larga y molesta en otra rápida y cómoda o sea con los atributos que debe tener toda determinación volumétrica.

Resumiendo podemos decir que sobre el vino se practica una destilación de Heas, el sulfuroso se recoge sobre agua oxigenada, el sulfúrico formado se le agrega una cantidad medida de cloruro de bario y el exceso de éste que no reacciona se determina por el método de Dollind y Jzrwinsky, modificado por el agregado de alcohol etílico.

Crítica del método:

Inconvenientes:

a) El viraje del indicador requiere una cierta práctica para poder apreciarlo correctamente y ello es debido a la presencia del sulfato de bario blanco y del cromato de bario amarillo, formado este último a medida que progresa la titulación; estos dos colores diluyen un tanto al rojo característico del rojo de metilo en medio ácido y hacen que el pasaje al amarillo no sea tan nítido. Sin embargo considero y he podido comprobarlo, que con un poco de

práctica es posible ver el final de reacción en forma exacta.

Cabe dejar constancia, también, de otro detalle que nos permitirá reconocer que se acerca el punto estequiométrico y que puede apreciarse visualmente, dicho detalle es un aumento en la velocidad de sedimentación del precipitado. Este es un fenómeno general en las precipitaciones analíticas y cuya explicación referida a nuestro caso es que: las últimas porciones de Ba^{++} se hallan adsorbidas en la primera capa de adsorción del enrejado cristalino del CrO_4Ba y le comunican a la micela un potencial eléctrico lo suficientemente elevado como para que se repelan entre ellas y no precipiten, pero a medida que eliminamos ese Ba^{++} con el $CrO_4^{=}$ baja el potencial de las micelas y así pueden sedimentar.

b) También puede objetarse la abundancia de reactivos que deben utilizarse, así como también que la técnica consta de varias etapas, aunque todas ellas son de naturaleza sencilla y de corta duración.

c) Espero completar esta parte de la crítica, con las objeciones que formule la Dirección General de Oficinas Químicas Nacionales, pues esta técnica será ensayada por los laboratorios de la mencionada Repartición.

Ventajas:

a) Es un método específico, pues del vino no pueden destilar otras sustancias que reaccionen con el Cl_2Ba y que no sean SO_2 .

b) A pesar de la segunda objeción anotada, es un método bastante rápido pues la destilación dura unos 15 minutos y las otras operaciones 10 minutos.

c) Es un método bastante exacto, pues el error obtenido por el ensayo alcanzó a 2 mg por 100 mg/l de vino ensayado, en el peor de los casos.

d) Los datos se reproducen en forma constante, vale decir que todos están afectados por la misma magnitud de error y por lo tanto son comparables.-

Resultados experimentales:

A continuación detallo únicamente los resultados obtenidos después de ajustar en forma definitiva la técnica operatoria.

Solución acuosa de SO_2 que contenía; 66 mg/l Hallado; 66 mg/l
66 "
66 "

Mezcla de los principales componentes del vino, similar a las anteriores; Contenia 135 mg/l de SO_2

Hallado; 1ra.determinación; 137 mg/l 3ra.determinación; 132 mg/l
2da. " ; 135 " 4ta. " ; 137 "

Las determinaciones que siguen fueron hechas sobre muestras de bebidas, que corrientemente constituyen el trabajo de la Sección Vinos de la Ofic. Química Nacional, y con el siguiente criterio; primero determinaba el SO_2 que contenían de bodega, por la presente técnica, luego agregaba una cantidad conocida de SO_2 y volvía a hacer la determinación con un intervalo de 24 a 48 horas.

Vino tinto	Vino semillón	Vino tinto	Sidra	Vermouth
108	206	196	116	113
113	204	196	117	113
108	209	193	117	115
113	204	194	119	113
113	204	197		
	204			

Los datos de la primera línea corresponden a la cantidad de SO_2 que contenían los productos originariamente más la agregada, expresada en miligramos por litro.-

TECNICA POR TITULACION INVERSA

Habiendo establecido que la causa de mayores errores y de inconstancia de los mismos, en la titulación directa, es la recombinación del SO_2 con los aldehidos y su eliminación como gas, al acidificar el vino después de la alcalinización, se pensó que modificando la forma de empleo de los reactivos se eliminaría esta causa de error.-

En efecto, si colocamos el vino alcalinizado en la bureta y con él titulamos una cantidad conocida de solución valorada de I_2 , acidificada con SO_4H_2 , el SO_2-I_2 puesto en libertad reaccionará de inmediato con el I_2 y quedará eliminada la reacción con los aldenidos y la pérdida de SO_2 por pasaje al ambiente.

Reactivos:

- Solución N/50 de I_2
- " KOH al 14 %
- " almidón al 1%
- " SO_4H_2 (1:3)

Técnica para los vinos blancos:

En una probeta de 100 cc. se colocan 70 cc de vino y 10 cc de la solución de KOH y se mezcla suavemente, para lo cual basta tapar la probeta e invertirla. Hecho esto se carga una bureta de 50 cc con la mezcla, el vino y la KOH deben quedar en contacto por espacio de 10 a 15 minutos. Se toma un erlenmeyer de 250 cc y se colocan 10 ml de I_2 N/50, 2 ml de solución de almidón, 10 ml de SO_4H_2 (1:3) y se lavan las paredes del erlenmeyer con 10 a 20 ml de agua destilada. Terminada la espera de 15 minutos se titula el I_2 con el vino alcalinizado hasta desaparición del color azul del complejo de almidón, en forma rápida, de manera que la titulación sea breve.

Cálculos:

Los 10 ml de I_2 N/50 corresponden a 6,4 mg de SO_2 .
Si en la determinación gastamos X ml de vino alcalinizado, tendremos:

$$X \frac{20}{100} \text{ ----- } 6,4 \text{ mg de } SO_2$$

$$1000 \text{ ----- } Y = \frac{6,4 \times 1000}{X \frac{20}{100}} = \frac{6,4 \times 1000}{X 0,2} =$$

$$= \frac{32000}{X} = \text{mg/l de } SO_2$$

NOTA

Técnica para los vinos tintos.

Después de los resultados satisfactorios obtenidos, mediante la técnica por titulación inversa con los vinos blancos, se pensó extender la misma a los vinos tintos, subsanando el inconveniente que representa el color de los mismos efectuando diluciones, la técnica es análoga a la anterior con ligeras modificaciones.

El erlenmeyer que contiene el I_2 , almidón y SO_4H_2 debe ser de 500 cc y se le agregan 200 ml de agua destilada. La titulación debe hacerse teniendo a la vista un testigo, preparado así: en un erlenmeyer de 500 cc se colocan 30 ml del vino a analizar, 10 ml de SO_4H_2 (1:3) y 200 ml de agua destilada; suponiendo que en la titulación sólo gastáramos 15 ml del vino alcalinizado, debemos reducir la concentración del vino en el testigo, a la mitad, para mejor apreciar el punto de reacción y en general según lo gastado debemos de modificar la concentración del vino en el testigo.

Consideraciones generales sobre la técnica de titulación inversa

Su fundamento teórico es el mismo que el del método oficial, para determinaciones de SO_2 total en vinos blancos y sólo difiere del mismo en detalles de orden práctico.

La modificación introducida es lógica y anula los motivos de error que más gravitan sobre los resultados que se obtienen con el método oficial. Esta afirmación ha tenido su comprobación práctica y posee su razón teórica. En efecto, el SO_2 en el vino alcalinizado se halla como SO_3K_2 , al caer sobre el I_2 ácido se oxida inmediatamente a SO_4^{2-} por ser esa una reacción iónica y por lo tanto instantánea. Probablemente la primera reacción que ocurre es: $SO_3K_2 + SO_4H_2 \rightarrow SO_3H_2$ y esta SO_3H_2 tiene tres alternativas: oxidarse con el I_2 , reorganizarse con el etanol o pasar al ambiente, la primera es reacción iónica y las otras dos molecular y por lo tanto más lentas.

Crítica del método:

Inconvenientes:

a) No es un método específico, porque en el vino existen normalmente sustancias que consumen I_2 . En este sentido se le debe formular la misma objeción que al método oficial para vinos blancos.

Se determinó la magnitud de este error con el vino hecho en el laboratorio y se obtuvieron los siguientes resultados:
 Para 2 ml de soluc. N/50 de I_2 (F=1,0147) se gastaron 59,2 ml de vino alcalinizado, que equivalen a 24 mg/l de SO_2
 Para 1 ml de soluc. N/50 del mismo I_2 se gastaron 28 ml de vino alcalinizado, que equivalen a 25 mg/l de SO_2 .

También se hizo el siguiente experimento: se hirvieron 100 ml de vino más 2 ml de HCl concentrado y puro hasta reducirlos a 50 ml, se llevó a volumen con agua destilada y se observó que:

Para 1 ml de I_2 N/50 se gastaron 30,5 ml de vino alcalinizado que equivalen a 23 mg/l de SO_2 .

Se repitieron los ensayos sobre el vino hecho en el laboratorio un mes después que los anteriores y se pudo apreciar una disminución en la concentración de las sustancias que consumen I_2 :

Para 1 ml de I_2 N/50 (F=1,0037) se gastaron 40,5 ml de vino alcalin. que equivalen a 17 mg/l de SO_2

Para 1 ml de I_2 N/50 (F=1,0037) se gastaron 41,5 ml de vino alcalin. que equivalen a 17 mg/l de SO_2

Habiendo determinado la cantidad de I_2 que consume el vino sin SO_2 se procedió a preparar muestras con cantidades conocidas del mismo, obteniéndose los siguientes resultados:

		1ra. determ.	139 mg/l
Agregado: 131 mg/l	Hallado:	2da. "	135 "
		1ra. "	262 "
Agregado: 262 "	Hallado:	2da. "	264 "

Se solicitó la cooperación de varias Seccionales de las Oficinas Químicas Nacionales, del interior de la República, en el senti

de de que enviaran muestras de vinos elaborados sin SO_2 , recibien-
do tras de la Oficina de Mendoza, una de San Rafael y una de San
Juan.

Se procedió al análisis de las mismas con los
siguientes resultados: (el I_2 era N/50 $N=1,0259$)

Muestra N° 1 de Mendoza (tinto)

1ra. determ.	para 1 ml I_2	: 9,2 ml vino que equiv.a	78 mg/l SO_2
2da.	" " 1 " "	: 9,2 " " " "	" 78 " "
3ra.	" " 1 " "	: 10 " " " "	" 72 " "
4ta.	" " 1 " "	: 9,2 " " " "	" 78 " "
5ta.	" " 1 " "	: 9,8 " " " "	" 73 " "

Muestra N° 2 de Mendoza (tinto)

1ra.	" " 1 " "	: 12,6 " " " "	" 56 " "
2da.	" " 1 " "	: 12,6 " " " "	" 56 " "

Muestra N° 3 de Mendoza (blanco)

1ra.	" " 1 " "	: 57,5" " " "	" 13 " "
2da.	" " 1 " "	: 72 " " " "	" 10 " "

Muestra N° 4 de San Rafael (clarete)

1ra.	" " 1 " "	: 34,5" " " "	" 21 " "
2da.	" " 1 " "	: 38 " " " "	" 19 " "

Muestra N° 5 de San Juan (blanco)

1ra.	" " 1 " "	: 31 " " " "	" 9 " "
2da.	" " 1 " "	: 30 " " " "	" 9 " "

Debe hacer notar que la muestra N° 1 era un
vino tinto de los más oscuros que se hallan en el comercio, la
N° 2 un tinto de intensidad de coloración media y la N° 4 un
clarete.

Llamó la atención el hecho de que cuanto menor era la
intensidad del color del vino, menor era el consumo de I_2 , por
lo que se pensó que posiblemente la materia colorante desem-
peñara un papel activo en el consumo de I_2 . Esta idea fué
confirmada mediante un ensayo, en la siguiente forma:

Se decoloró con carbón activado una cantidad de vino de la muestra N° 1 y se verificó el consumo de I_2 con los siguientes resultados:

1ra. determ. para 1 ml de I_2 N/50 (F=1,0259); 45 ml vino alcalin.
que equivalen a : 16 mg/l de SO_2

2da. determ. para 1 ml de I_2 N/50 (F=1,0259); 46 ml vino alcalin.
que equivalen a : 15 mg/l de SO_2

Paralelamente se filtró otra porción del mismo vino sin carbón, para verificar si la operación de filtrado introducía alguna variación, porque como se trata de vino recién elaborado y por lo tanto saturado de CO_2 , al gotear durante la filtración podría oxidarse parte del colorante, por eliminación de CO_2 y acción del O_2 del aire, pero no ocurrió tal cosa como lo demuestran los siguientes datos:

1ra. determ. para 1 ml I_2 : 9,8 ml equival. a 73 mg/l de SO_2
2da. " " 1 " " : 10 " " " 72 " " "

Los resultados obtenidos permiten afirmar, entonces, que la materia colorante de los vinos, juega un rol muy importante en el consumo de I_2 por parte de sustancias que no son SO_2 .

Monier-Williams, en su folleto ya citado, manifiesta que el tanino que contienen los vinos consume I_2 , pero el suscripto hizo un ensayo con una solución de tanino de 3 g o/oo (que es aproximadamente la proporción en que se halla en los vinos), y 80 ml de esa solución no consumieron I_2 .

Los ensayos efectuados sobre el vino elaborado en este laboratorio, parecerían demostrar que el poder de consumir I_2 por el vino varía con el transcurso del tiempo, pues recién hecho consumió I_2 por un equivalente a 24 mg/l de SO_2 y al cabo de un mes sólo lo hizo por un equivalente a 17 mg/l. Es sabido que el colorante del vino sufre oxidaciones con el transcurso del tiempo y este, posiblemente, sea el motivo de las diferencias anotadas.

Este consumo de I_2 por parte de sustancias que no son SO_2 y la magnitud del mismo, sobre todo en vinos tintos,

harían pensar que el método debe desecharse, sin embargo la experiencia indica lo contrario, como lo demuestra el siguiente ensayo:

A la muestra de vino tinto N° 1 se le agregó SO_2 en la proporción de 263 mg/l y luego se determinó el mismo por la presente técnica, hallándose:

1ra. determinación : 291 mg/l (A)

2da. " : 290 " (B)

Estos resultados parecen indicar que a pesar de la no especificidad del método este puede ser útil; sin embargo quedaría por explicar el hecho de que el vino sin SO_2 consume una cierta cantidad de I_2 y luego de agregar SO_2 este consumo es notablemente menor.

Se pensó que entre las varias razones que podrían explicar esta anomalía, la más simple y probable era que el I_2 en presencia de SO_2 y de las demás sustancias propias del vino que con él reaccionan, se combinaría en primer término con el SO_2 y sólo en muy pequeña proporción con las demás sustancias.

A efectos de verificar esta hipótesis, se practicó el siguiente ensayo:

Cuando se llegó al punto final de la segunda valoración arriba mencionada, se agregaron

2 ml de I_2 N/50 (F= 1,0259)

y se dejó en reposo por dos horas, al cabo de las cuales se agregaron solución N/50 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ hasta desaparición del color azul. se gastaron 0,33 ml de tiosulfato N/50

vale decir, que después del punto estequiométrico de la valoración (B) el vino consumió : 1,67 ml de I_2 .

Ahora bien, como en la determinación (B) se gastaron 24,9 ml de vino, éstos sin SO_2 deberían consumir:

2,60 ml de I_2 N/50 (F=1,0259);

tomando en cuenta que se hallaron 22 mg/l de SO_2 además de lo agregado (290 mg/l en vez de 263 mg/l), para los 24,9 ml de vino le corresponderían 0,55 mg de SO_2 que equivalen a

0,85 ml de I_2 N/50 (F=1,0259)

que sumados a los 1,67 ml dan como resultado 2,52 ml de I_2 contra 2,60 ml que debió consumir, según nuestros cálculos.

Resumiendo diremos que:

- 1) En el vino existen sustancias propias del mismo, que consumen I_2 (principalmente la materia colorante);
- 2) En presencia de SO_2 y titulando rápidamente, dichas sustancias no afectan o sólo aumentan ligeramente el dato de SO_2 ;
- 3) Esto se atribuye a que existiendo SO_2 , éste reacciona en forma preferente con el I_2 ;
- 4) Las sustancias propias del vino que consumen I_2 no son afectadas por el SO_2 , puesto que luego de desaparecido éste pueden ser revelables por I_2 .

De estas diversas experiencias se deduce que la técnica propuesta, si bien en general da valores ligeramente superiores al contenido real de SO_2 , es aceptable como método de rutina, en atención a su simplicidad y a la rapidez con que puede ser ejecutado.

Ventajas:

Es un método cómodo, rápido y exento de errores notables, obteniéndose con el mismo datos constantes y comparables.

Trabajando con vinos sulfitados y agregándoles luego una cantidad conocida de SO_2 , los errores que se obtienen no pasan de los 3 mg por 100 mg/l.

Considero que esta técnica, más que la anterior, llena las necesidades del trabajo diario de las Oficinas Químicas Nacionales. Este método también será ensayado por la Repartición nombrada y su aplicación dirá de las fallas que han escapado a mi observación.

Resultados experimentales:

A continuación se detallan los resultados obtenidos por aplicación de la presente técnica.

150	406	362	401	564	384	180	360
148	403	365	396	564	383	180	366
150	403	363	399	555	387	178	365
			399	564	387	182	367
						176	367

Los números indicados en la primera columna horizontal corresponden a los mg/l de SO₂ agregado. La primera columna vertical se refiere a determinaciones practicadas sobre muestras preparadas con los principales componentes del vino, análogas a las demás usadas en el presente trabajo. La segunda y cuarta a vinos clarates, la tercera y quinta a vinos tintos; la sexta a vinos blanco y las dos últimas al vino preparado en el laboratorio.-

6) BIBLIOGRAFIA:

Volumetric Analysis. Kolthoff and Furman (tomo I y II) 1929.
 Indicators. Kolthoff and Furman. 1926
 Trattato completo di Enologia. Antonio Sannino. 1920
 Methods of Analysis. Association of Official Agricultural Chemists 1935
 Ulaas Hordh. El sulfitado en los productos alimenticios.
 Industria y Química 5,4,1943.
 Norberto A. Espinosa. Empleo del anh. sulfuroso en Enologia.
 Boletín Informativo. Junta Reguladora de Vinos. Abril 30/943.
 Duperial Bs. Aires. Equilibrio del SO₂ en los vinos y la Ley de Vinos. 1940.-
 K. Jellinek and J. Czerwinsky. Zeitschrift für anorganische und
 allgemeine Chemie. Leipzig. 130,253 (1913).
 G. V. Monier-Williams. The determination of sulphur dioxide in Foods
 Ministry of Health. London 1927. Folleto Nº 43.
 V. Kerp. Journal of the Chemical Society 1904, 86, 636.-
 V. Kerp and E. Baar. J. Chem. Soc. 1907, 92, 1010.-
 B. Haas. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
 1882, 15, 154.
 A. Socques. Journal de Pharmacie et de Chimie. 1898, 7, 605.
 Formas de interpretación y clasificación de los productos regidos
 por las leyes de Aduana y de Impuestos Internos. Ministerio de
 Hacienda. 1919.-
 Leyes, Decretos y Resoluciones. Ministerio de Hacienda. Dirección
 General de Oficinas Químicas Nacionales.

FOFNA

El presente trabajo ha sido realizado en las dependencias del Laboratorio Central de la Dirección General de Oficinas Químicas Nacionales, a cuyo personal pertenezco.

Deseo dejar constancia de mi agradecimiento: al Dr. Felipe A. Justo, Director General de las Ofic. Quím. Nacionales, por haberme permitido presentar como tesis este trabajo, realizado dentro del horario de oficina; al Dr. Alfredo Iacobacci, Jefe del mencionado laboratorio, por las útiles indicaciones que me hiciera y al Dr. Arnoldo Gasparini por su actuación de padrino del presente estudio.-

Buenos Aires, Setiembre de 1945.-



-----0-----

-

FORMA

S. Aires, 29 sept. 1940.

Recibida en la oficina. (C. S. V.)

J. M. [Signature]

S. Aires, 1º de Octubre 1940

Tras a la vez conser-
va en el archivo del Grupo XXIII la
presente copia del expediente a del
Decreto de Excepción, con
sus partes de la, para su conser-
vación.

J. M. [Signature]

[Signature]

[Signature]
