

Tesis de Posgrado

El fósforo y el calcio en los vinos del Valle del Río Negro

Puelles, Gabino F.

1939

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Puelles, Gabino F.. (1939). El fósforo y el calcio en los vinos del Valle del Río Negro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0245_Puelles.pdf

Cita tipo Chicago:

Puelles, Gabino F.. "El fósforo y el calcio en los vinos del Valle del Río Negro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1939.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0245_Puelles.pdf

EL FOSFORO Y EL CALCIO EN LOS VINOS

DEL

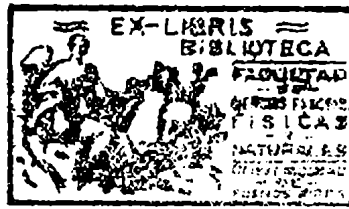
VALLE DEL RIO NEGRO

GABINO F. PUELLES

F. 245



AL PROFESOR DOCTOR TOMAS J. RUMI



EL FOSFORO Y EL CALCIO EN LOS VINOS DEL VALLE

DEL RIO NEGRO - R.A.

- 1.- Finalidad.-
- 2.- El fósforo y el calcio en el vino.-
- 3.- El fósforo y el calcio en la vinificación.-
- 4.- Determinación del calcio en vinos, a) métodos empleados.-
- 5.- Datos obtenidos del calcio, a) comparativos, b) locales.-
- 6.- Determinación de fosfatos en vinos, a) métodos empleados.-
- 7.- Datos obtenidos del fósforo, a) comparativos, b) locales.-
- 8.- Determinación del fósforo y el calcio en mostos.-
- 9.- Conclusiones.-
- 10.- Bibliografía.-

El presente trabajo insinuado por el Profesor Doctor Tomás J. Ruzi, como tema de tesis, tiene la finalidad de determinar el contenido normal de fósforo y de calcio, expresados en anhídrido fosfórico y óxido de calcio en los vinos del Vallo del Río Negro.

No se conocen antecedentes sobre dichas determinaciones salvo aquellas aisladas efectuadas por las oficinas químicas nacionales.

No ocurre lo mismo en los vinos de Cuyo, que han sido objeto de estudios prolijos al respecto.

EL FOSFORO Y EL CALCIO EN EL VINO

El fósforo y el calcio son elementos de indiscutible valor en la alimentación humana; desde un principio preocupé a los estudiosos su valoración en los distintos alimentos.- Los vinos no escaparon a su determinación cuantitativa para poder considerarlos como factores indispensables en la alimentación, con su aporte de calcio y fósforo.

Así se encontró que el fósforo en el vino se presenta en combinaciones inorgánicas al estado de fosfatos, y en combinaciones orgánicas cuya naturaleza no está aún del todo aclarada.

Weinrich y Ortlieb, suponían que fuese en forma de lecitina, atribuyendo a esta sustancia ser el componente más importante del vino.

Ventre, sostiene, que debe encontrarse en forma de ácido dietilfosfórico y glicero fosfórico; y Seave, como un ácido más ó menos complejo.

Lo indiscutible es que, en forma de combinaciones orgánicas se encuentra en pequeña cantidad tal como lo comprobamos por separación del fósforo inorgánico al precipitar este con citrato amónico magnésico.- Determinada la presencia del fósforo en el vino, algunos quisieron ver en su cantidad, no ya un valor alimenticio, sino un grado de fineza en el mismo; entre ellos Paturel, que estudiando los vinos de Borgoña, encontró que los mejores son justamente los más ricos en fósforo, (Traité de Vinification tome

1, 6 y 26. Ventre, sin desconocer el valor que tiene el fósforo en la alimentación, discute lo anterior y sostiene que la fineza de un vino no debe juzgarse por su cantidad de fósforo ya que su proporción en los mismos está regulada por muchos factores tales como:

SUELO: de donde la vid saca directamente las sustancias minerales que estarán luego presentes en el vino.-

NATURALEZA DE LA CEPA: comprobando que en ciertos casos, cepas que producen vinos de calidad mediocre contienen más fósforo que los vinos provenientes de cepas productoras de vinos de calidad superior.-

CLIMATERICO: aparte del ya propio de cada región, tiene en cuenta las variaciones atmosféricas que pueden presentarse antes de la vendimia (como ser: grado excesivo de humedad), comprobando con análisis efectuados en 1926 sobre uvas que tenían 0,112 grs. de fosfatos por 1000, que después de 15 días de humedad excesiva llegaban a tener hasta 0,640 grs. de fosfatos por 1000.- En análisis efectuados en años anteriores con una humedad mínima, también fué mínimo en aumentos de fosfatos.-

FORMA DE VINIFICAR: como los análisis de hollejos de uvas negras dan 19% de fosfatos y las uvas blancas un 15%, una mayor maceración implicaría un aumento de fosfatos, (Ventre Traité de Vinification, Tomo I, Pág. 5).-

Los vinos tintos serían más ricos en fosfórico que los claretes y los blancos; y entre los tintos aquellos que provienen de uvas que tengan hollejos de gran tamaño.- Actualmente tenemos que manifestar, como muy bien lo dicen los Ingenieros Testa y Paso en su trabajo sobre la: Importancia de las aplicaciones físico-químicas en la Enología Moderna, pag. 4, que los caracteres organolépticos propios de cada vino, son la resultante en parte de la materia prima, en parte de la microflora que actúa durante la fermentación, y en parte también del sistema de vinificación y de conservación.-

Obtenidos separadamente los datos analíticos, en nuestro caso

el fósforo y el calcio, nada podemos opinar sobre la estructura de esta bebida ni tampoco podemos emitir juicio sobre la bondad del producto, de cuyo conjunto se desprende esa armonía que constituye (expresándonos en un término corriente), el "sello" inconfundible de cada vino.-

EL FOSFORO Y EL CALCIO EN LA VINIFICACION

En todas las teorías modernas de interpretación de la fermentación alcohólica, el P ocupa un lugar privilegiado. Interviene directamente en el fenómeno químico de la transformación de los azúcares en alcohol, pasando del estado de fosfatos inorgánicos a combinaciones orgánicas para volver a su estado primitivo. Comprueba este Mensio, (Met. Ferment. Enología Edición 1928, pág. 139), Haciendo una solución de glucosa, fructosa o manosa, y colocándola en condiciones fermentescibles, agregándole levadura y más tarde un fosfato soluble, observando que la intensidad de la fermentación aumenta rápidamente hasta hacerse veinte veces mayor; la fermentación continúa con tal rapidez por un cierto tiempo, disminuyendo después a un valor aproximadamente igual al que tenía primitivamente. Examinado el líquido en fermentación y a determinados intervalos de tiempo, valora la cantidad de fosfatos inorgánicos presentes.-

1º.- Durante el período inicial de aceleración de la fermentación que sigue al agregado de fosfato, la concentración del fósforo inorgánico disminuye rápidamente.-

2º.- Al fin de este período la cantidad de fósforo inorgánico presente es muy pequeña; no cambia la proporción mientras dura la fermentación activa.-

3º.- Cuando la fermentación activa disminuye, la cantidad de fósforo inorgánico aumenta a expensas del fósforo al estado de combinación orgánica.-

No es de extrañar que se usaran en la vinificación fosfatos como medios de evitar la fermentación y alimentos de levaduras.-

(Hensio-Morti-Enología, pag. 365.Ej.1928). Hensio cita al fosfato de amonio

la sal más activa, dando una fermentación energética y rápida, aconsejándola en la proporción de 50 a 100 grs. por Hectólitro; o bien el fosfato de potasio y calcio (mejor la mezcla de ambos), a razón de 200 a 300 grs. por hectólitro. Prácticamente que se obtiene un aumento de la acidez y alcohólica, pudiéndose clarificar mejor y conservándose más tiempo.

Además que el agregado de fosfato de cal al mosto practica benéfica reportando innumerables ventajas desde el punto de vista enológico valiendo enriquecidos los vinos en P y Ca, elementos necesarios para el ser humano.

Trabajos efectuados en el laboratorio Magarh (Crétes) Añia les falsifications ts des Fraudes Año 1932, pág. 353, sobre el agregado de fosfato de amonio dieron como resultado que la parte fosforada no tiene tanta influencia de acción como la nitrogenada, ya que los mostos con una cantidad suficiente de P como para asegurar el desenvolvimiento normal de las levaduras.-

El agregado de sales fosfatadas comenzó en distintos países no solamente con el fin de favorecer la fermentación sino para reemplazar otra práctica enológica muy antigua a la que la ley empezaba a poner trabas: EL EFELADO.- Consiste esta operación en agregar a los caldos nuevos de uvas con poca acidez, una cierta cantidad de yeso, combinándose el sulfato de calcio en parte con el crenor tártrico produciendo tartrato de calcio, sulfato de potasio y ácido tártrico, corrigiéndose así la falta de acidez y obteniéndose otras ventajas enológicas ; esto naturalmente trae como consecuencia la introducción de un ácido mineral como es el ácido sulfúrico, un aumento de sales de calcio que se agregan al ya tartrato de calcio natural de los vinos, este irá precipitando entonces poco a poco a medida que aumenta la proporción de alcohol juntamente con el bitartrato de potasio, con el cual se encuentra mezclado en razón de un 5 a 10%.-

Otra práctica enológica que implica un aumento de calcio en los vinos es la que pretende disminuir la acidez volátil empleando sulfitos

y carbonatos de calcio, con el propósito de agregar al vino anhídrido sulfuroso, ó encubrir sus defectos neutralizando en parte la acidez volátil.

Es frecuente leer en algunos tratados de enología que dan esta operación para disminuir la acidez. Para otros (Pelagio Camus, Revista Bolson Agrícola de Mendoza Marzo 1936) esto no pasa de ser un paliativo, sinó del todo ineficaz, por lo menos de resultados muy relativos, pues por su relación básica, obra casi exclusivamente sobre los ácidos orgánicos más estables del vino, que constituyen precisamente su acidez fija; solo neutraliza los ácidos volátiles en mínima proporción tando en consecuencia que para obtener una disminución apreciable de la acidez volátil necesitamos agregar una cantidad tal de cal que habrá neutralizado en su mayor parte la acidez fija, alterando por completo la composición del vino, que adquiriendo el característico sabor alcalino terroso, queda desnaturalizado en sus caracteres organolépticos, agravante de que el carbonato adicionado no es óptico para la prevención microbiana siga su curso.-

Queda todavía otra causa que trae un aumento de Ca en los vinos pero ya no previene de ninguna corrección enológica: es el consumo de piletas de cemento que reemplazan las cubas de madera en el envejecimiento de los vinos. Cuando éstas son nuevas si previamente no han sido depuradas en una solución ácida, los ácidos propios del vino se encargan en esta operación saturándose del cal. Se continúa esta operación hasta que, como consecuencia de la reacción misma de las paredes, se recubren estas de una buena capa de tártaro que obra como materia aislante.

Como decíamos antes, empezaron a poner cal en los vinos envejecidos. La Academia de Medicina de París fué la primera que tomó intervención y dijo que este producto era nocivo para la salud pues tiene un efecto más que laxante. Se llegó a establecer que se podía usar pero no pasar de 2 grs por 1000 de sulfatos. Luego los demás países copiaron el sistema ó límite adoptado por el gobierno francés.

El enyesado tuvo su período álgido hasta hace 40 años, pero

hoy día debido a las leyes que lo limitan , ha caído en desuso. Hugonnenq, profesor de Lyon, recomendó usar el fosfato ácido de calcio en reemplazo del sulfato de calcio en la proporción de 250 grs. por Hectólitro para obtener análogas ventajas. Desde el punto de vista higiénico las reacciones sulfónicas sales nocivas como el sulfato de potasio, sino por el contrario resultan fosfatos que pueden ser útiles. Para Venard no se recomienda el uso de fosfatos perseguido desde el punto de vista técnico, pues si bien hay un aumento de acidez total, existe una disminución de la acidez real (pH) trayendo como consecuencia una predisposición del vino a enfermarse.

H. Mahe, (Annales des Falsifications et des Fraudes año 1934, pág. 555), llega a la conclusión de que los vinos fosfatados parecen tener una propensión mas grande a ser atacados por fermentos acéticos.- Hoy día existe otra práctica muy usada que trae un aumento de P en los vinos: es el agregado de soluciones nutritivas en los mostos provenientes de uvas no muy maduras con el fin de tonificar las levaduras. En Francia han sido llamadas sales vinificadoras y son sustancias a base de fosfatos de amonio, glicerofosfatados con SO_2 .- Hay distintos preparados de los mismos conocidos en el comercio con el nombre de sulfofosfato siendo objeto de una gran propaganda comercial, generalizándose su empleo en nuestro país desde hace algunos años, notándose que su uso está tomando mayor incremento, tal como se desprende de un artículo en el Boletín Agrícola de 1938 (Enero, Febrero, Marzo); debido a Ramieri Mariani, sobre el empleo del sulfofosfato en la elaboración de vinos tintos, recomendándolo en proporciones tales que reconoce en el análisis de fosfatos un aumento de 0,060 grs. por 1000 de P_2O_5 en la cantidad normal.- Es de utilidad para el país estudiar los vinos que todavía no tienen bien determinadas sus cantidades normales de P_2O_5 y CaO .- Contribuye a ello, este trabajo de tesis que efectuaré sobre los vinos de Río Negro, comprendidos en la región del Sud o Patagónica, región que produce el vino más nuevo de la República, estando constituido su cepaje por viduños franceses llevados de Guye. Representan el 3,1% del vitivino argentino. Comprende la zona vitivinícola del Sud o Patagónica, tres sub-regiones:

1a.- Bahía Blanca y los viñedos de Villarino, Argerich, Mascota y localidades adyacentes.-

2a.- El Valle inferior del Río Negro con la altiplanicie de Patagones,

Viedma y las islas al otro margen del Río Negro y Neuquén.-

3a.- El superior del Río Negro y Neuquén con los centros de Roca, Allen y Cipolletti.-

DETERMINACION DEL CALCIO

Efectuamos el dosaje del calcio en cenizas de vino, por a) Gravimetría, b) Volumetría. c) Colorimetría.-

GRAVIMETRIA:

Se precipita el calcio con oxalato de amonio; este ppdo. se lo lleva al estado de sulfato de calcio calcinándolo, y finalmente se lo pesa expresando los resultados en óxido de calcio.- Se efectuaron 42 determinaciones que sirvieron de control para las de volumetría y colorimetría.

VOLUMETRIA:

Revisados los métodos de valoración de calcio por volumetría, adoptamos en nuestro caso, con algunas modificaciones, el descripto en el "Official and Tentative Methods of The Association of Official Agricultural Chemists, pág. 123", para determinar calcio en cenizas de vegetales, siendo el principio del método el siguiente: el calcio se ppta. de la solución clorhídrica de las cenizas, con oxalato de amonio; este ppdo. centrifugado y lavado es determinado por manganimetría. La técnica seguida por nosotros fue la siguiente:

Se disuelven en ácido clorhídrico (1/4) las cenizas de 10 centímetros cúbicos de vino, recogiendo en un tubo de centrifuga de 15 cc.- Como la solución contiene fosfatos, conviene efectuar la precipitación en solución acética pH 5.- Se agregan 2cc. de solución de oxalato de amonio y dos gotas de rojo de metilo. Rotar el tubo y agitar con varillita de vidrio. Neutralizar con NH_4OH diluido hasta coloración amarilla. Agregar ácido acético hasta coloración rosa, pH 5.- Calentar en bañomaria 10 minutos; dejar reposar 4 horas; centrifugar 15 minutos a 10.000 revoluciones por minuto. Decantar el líquido sobrenadante con un tubo especial. Lavar el precipitado con agua destilada, volver a centrifugar y se repiten estas operaciones dos veces más. Disolver el precipitado con ácido sulfúrico aproximadamente normal, calentando en bañomaria a 70 ó 80 grados. Titular con permanganato de potasio 0,01 N, cuyo título se determina previamente. La titulación se efectúa con microbureta, acompañando a dicha determinación un ensayo en blanco, tratándolo con duplicado de muestra. Promediando su resultado final, nos dió

excelentes resultados.-

VENTAJAS: Trabajando con cenizas de 10 cc. de vino, se hace más rápido que el método gravimétrico (40 cc.).- La precipitación y titulación se efectúan dentro del tubo de centrifuga. Dicho método fué adoptado para nuestras determinaciones en 110 ocasiones.

COLORIMETRICA:

El método colorimétrico elegido fué uno que está actualmente en desuso en análisis biológicos.

PRINCIPIO DEL METODO: El calcio separado al estado de oxalato y luego éste transformado en alizarinato de calcio por el agregado de un exceso de alizarina en ciertas condiciones.- El alizarinato de calcio es separado y descompuesto por el ácido oxálico. La alizarina es disuelta en alcohol y llevada a volúmen alcalinizada con amoníaco.-

La solución resultante de alizarinato de amonio es comparada con una solución tipo.-

Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios siendo en todos los casos, altos, abandonándose por tal motivo el método.-

DATOS COMPARATIVOS OCa.gr. por ‰.

<u>Nº de Análisis</u>	<u>Met. Gravimétrico</u>	<u>Met. Volunétr.</u>	<u>Diferencia</u>
5738	0,036	0,097	0,009
5768	0,090	0,097	0,001
5788	0,092	0,090	0,002
5787	0,084	0,080	0,004
5980	0,075	0,073	-.---
5790	0,102	0,099	0,003
5137	0,070	0,072	0,002
4992	0,072	0,070	0,002
5399	0,066	0,067	0,001
4906	0,065	0,063	0,002
5235	0,077	0,078	0,001
4810	0,031	0,037	0,006
5087	0,093	0,098	0,005
5002	0,071	0,070	0,001
4914	0,034	0,037	0,003
4917	0,072	0,067	0,005
5941	0,079	0,080	0,001
5529	0,094	0,095	0,001
5776	0,085	0,090	0,005
5928	0,107	0,108	0,001
4918	0,057	0,060	0,003
4789	0,119	0,117	0,002
5791	0,032	0,033	0,001
5930	0,074	0,075	0,002
DIFERENCIA MAXIMA en más 0,009			
id.	id.	en menos	0,004
TERMINO MEDIO: Diferencia en más 0,002			
id.	id.	id en menos	0,002

<u>Localidad</u>	<u>N° de Análisis</u>	<u>M. Gravimétrico</u>	<u>M. Volunétrico</u>
ALLEN. OQN.BE	5738 - Vino tinto	0,088	0,097
	5768 - " blanco	0,096	0,097
	5788 - " "	0,082	0,090
	5787 - " clarete	0,084	0,080
	5980 - " blanco	0,075	0,073
	5695 - " clarete	0,064	-.---
	5712 - " tinto	0,065	-.---
	5317 - " "	0,082	-.---
	5142 - " clarete	-.---	0,063
	4907 - " "	-.---	0,078
	4872 - " tinto	-.---	0,092
	5122 - " "	-.---	0,073
	5378 - " clarete	-.---	0,056
	5983 - " blanco	-.---	0,098
	Máximo: 0Ca.g. por 1000.....	0,098	(Vino blanco)
	Mínimo:	0,056	(" clarete)
T. Medio:"	0,082		
CERVANTES:	5790 - Vino clarete	0,102	0,099
	5051 - " "	0,087	-.---
	5801 - " blanco	-.---	0,096
	5811 - " tinto	-.---	0,085
	5815 - " "	-.---	0,076
	5889 - " clarete	-.---	0,101
	5990 - " blanco	-.---	0,112
	Máximo: 0Ca.g. por 1000.....	0,112	(Vino blanco)
Mínimo:	0,057	(" clarete)	
T. Medio:" " " "	0,086		
CIPOLLETTI:	4922 - Vino tinto	0,072	0,070
	5329 - clarete	0,066	0,067
	5714 - " blanco	0,063	-.---
	5786 - " tinto	0,102	-.---
	5076 - " clarete	-.---	0,079
	5075 - tinto	-.---	0,081
	5150 - " "	-.---	0,057

Localidad	Nº. de Análisis O.Q.N.-B.B.	M. Gravimétrico	M. Volumétrico
<u>CIPOLLETTI:</u>	5139-V. tinto	..---	0,084
	5058-"	..---	0,066
	5160-"	..---	0,066
	5161-" blanco	..---	0,066
	5257-" tinto	..---	0,046
	5491-"	..---	0,033
	5274-" blanco	..---	0,062
	5272-"	..---	0,052
	5273-" tinto	..---	0,098
	Máximo: 0Ca.g. por 1000.....	0,102 (Vino tinto)	
	Mínimo: " "	0,046 (Vino tinto)	
	Término medio:	0,070	
<u>Choele-Choele:</u>	4906- V. Clarete	0,065	0,065
	5255.. "	0,077	0,076
	4877- " blanco	0,087	..---
	5217- " tinto	..---	0,055
	5514- " blanco	..---	0,089
	Máximo: 0Ca. g. por 1000	0,089 (Vino blanco)	
	Mínimo: " "	0,055 (Vino tinto)	
	Término medio: " "	0,076	
<u>Grl. Roca:</u>	5710-" tinto	a) 0,030 b) 0,082 t.m 0,081	..---
	5087-" "	0,093	0,098
	5002-" "	0,071	0,070
	4914)" blanco	0,084	0,087
	4917-" clarete	0,072	0,067
	5941-" blanco	0,079	0,080
	5529-" tinto	0,094	0,095
	5799-" blanco	..---	0,073
	5795-" tinto	..---	0,078

Localidad	Nº de Análisis O.Q.N.-B.B.	M. Gravimétrico	M. Volumétrico
Gri. Roa:	5797- V. clarete	0,080	0,080
	5812- " blanco	0,073	0,073
	5044- " blanco	0,085	0,085
	5057- " clarete	0,093	0,093
	5167- " blanco	0,067	0,067
	4909- " tinto	0,033	0,033
	5932- " rosado	0,094	0,094
	5940- " blanco	0,060	0,060
	4957- "	0,064	0,064
	5969- " "	0,088	0,088
	5576- " tinto	0,066	0,066
	5979- " clarete	0,075	0,075
	5354- " "	0,072	0,072
	5517- " tinto	0,092	0,092
	5341- " blanco	0,078	0,078
	5991- " "	0,086	0,086
	5992- " clarete	0,070	0,070
	5993- " tinto	0,098	0,098
	5215- " "	0,047	0,047
	5327- " clarete	0,065	0,065
	5284- " tinto	0,053	0,053
	5283- " blanco	0,063	0,063
	5290- " "	0,098	0,098
	5214- " "	0,064	0,064
	4956- " "	0,045	0,045

Máximo: 00, g. por 1000 0,098 (Vinos blanco y

tintos)

Mínimo: 0C. g. por 1000 0,045 (Vino blanco)
 T. Medio: " " " " 0,075

Localidad	Nº de Análisis O.Q.N.-B.B.	M. Gravimétrico	M. Volumétrico
Villa Regina:	4918-V. blanco	0,057	0,060
	5789-"	0,119	0,117
	4919-" tinto	---	0,092
	5931-" q	---	0,093
	5269-"		0,061
	5982-"	---	0,093
	5305-"	---	0,052
	5278-" blanco	---	0,099
	5279-" tinto	---	0,049
	Máximo: 0Ca. g. por 1000.....	0,118	(Vino blanco)
	Mínimo: " " " ".....	0,049	(" tinto)
	T. Medio: " " " ".....	0,076	

Grl. Fernández Oro:

	4901- V. clarete	0,065	---
	5137- " blanco	0,070	0,072
	5244-" tinto	---	0,053
	5555-" "	---	0,064
	Máximo: 0Ca. g. por 1000.....	0,072	(Vino blanco)
	Mínimo: " " " ".....	0,053	(" tinto)
	T. Medio: " " " ".....	0,063	

Cinco Saltos:

	5260-" tinto	0,062	---
	5928-" blanco	0,107	0,108
	5130-" tinto	---	0,101
	5287-" "	---	0,086
	5237-" blanco	---	0,081

Localidad	Nº de Análisis O.Q.N.-B.B.	M. Gravimétrico	M. Volumétrico
Cinco Saltos:	5994- V. tinto	0,075	0,075
	5271- " blanco	0,074	0,074
	Máximo: OCa. g. por 1000	0,108	
	Mínimo: " " " "	0,062	
	T. Medio: " " " "	0,081	
<u>Ing. Huergo:</u>	5791-V. clareto	0,082	0,083
	5202-" blanco	0,053	0,053
	5965-" "	0,077	0,077
	5794-" clareto	0,072	0,072
	5966-" tinto	0,066	0,066
	5977-" blanco	0,080	0,080
	5512-" clareto	0,095	0,095
	5573-" blanco	0,092	0,092
	Máximo: OCa. g. por 1000	0,095 (Vino clareto)	
	Mínimo: " " " "	0,053 (" blanco)	
	T. Medio: " "	0,078	
<u>Neuquén:</u>	5259-V. Clareto	0,075	0,075
<u>Chinpay:</u>	4810-" tinto	0,061	0,067
	5072-" "	0,065	0,065
<u>Grl.E. Godoy:</u>	5930-" "	0,074	0,076
<u>Luis Beltrán:</u>	5575-" "	0,077	0,077
<u>Igarzabal:</u>	5589-" blanco	0,064	0,064
<u>Mainqué:</u>	5511-" tinto	0,075	0,075
	5968-" "	0,0664	0,0664

DETERMINACION DE FOSFATOS EN VINOS

El P. como habíamos dicho anteriormente existe en combinaciones inorgánicas y orgánicas. En combinaciones inorgánicas en forma de fosfatos de Ca, K Mg. etc.- En combinaciones orgánicas las más probable según se acepta actualmente, como glicero-fosfatos de potasio y calcio, esta cantidad es muy pequeña.

Determinación del fósforo total:

Como pirofosfato de Mg.: El procedimiento está basado en la oxidación de la sustancia orgánica del vino mediante ácido nítrico y en la valoración del P. como pirofosfato.

Como Fosfomolibdato de amonio: Se precipita el fósforo como molibdato de amonio de la solución nítrica de las cenizas, pesando el pp. obtenido al estado de fosfo-molibdato de amonio.

Ensayados los dos métodos resultó más cómodo el segundo debido a la forma de operar en la oxidación de la sustancia orgánica, mientras el primero oxida con ácido nítrico al vino, y el segundo opera sobre las cenizas; siendo más rápido este último y obtenidos resultados concordantes con el anterior fué adoptado en once determinaciones.

Determinación del fósforo inorgánico:

Método de Philipps M. Duperthius.

El método consiste en pp. el P. inorgánico con hidróxido de bario, disolviendo este y valorando el P. por un método gravimétrico sobre el líquido filtrado determina el P. inorgánico.

Con licor de Joulic.

Se basa el pp. de los fosfatos inorgánicos con citrato amónico magnésico, el pp. lavado y calcinado se pesa al estado de pirofosfato. Ensayados ambos, los resultados del segundo fueron más satisfactorios, por tal motivo lo adoptamos en 17 determinaciones.

Métodos colorimétricos:

Los métodos de microdeterminación de P. por vía colorimétrica están todos basados en la coloración azul que produce el reactivo sulfomolibdico agregado a una solución de fosfatos en presencia de sustancias reductoras. El dosaje del ión PO_4 en los vinos y mostos por vía colorimétrica fué estudiado detenidamente por Doniges. Su método está comprendido en las consideraciones anteriores.

consideraciones anteriores.)

Una solución hidrosulfúrica de molibdato de amonio es reducida parcialmente con Cu metálico formándose Bióxido de Molibdeno. La mezcla calentada a ebullición durante 15 segundos en presencia del ión PO_4 forma un compuesto de color azul.

Siendo la intensidad del color proporcional a la cantidad del P. presente, permite comparar con soluciones tipos (Annales des Falsifications et des Fraudes, año 1928, pág. 136).-

Cv Heide e K Hening aplican el método de Deniges en sangre, orina, agua etc. obteniendo óptimos resultados. Otros autores lo modifican reemplazando la sustancia reductora (sales de cobre, estaño, sulfitos, hidroquinona etc.), utilizando para comparar la intensidad colorante el colorímetro, tubos de colorimetría o el fotómetro Pulfrich. Mario Salvarezza, utiliza este último encontrando datos exactos entre ciertos límites que considera de una exactitud suficientemente satisfactoria. (Anuario R. Stazioni Enológica Sperimentale Asti (Italia) 1935-37, págs. 49. Micro determinación del fósforo nei mosti e nei vini col fotómetro.

El Doctor Espinosa, Jefe de la Oficina Química Nacional de Mendoza, nos envió su método para determinar fosfatos en vinos, basados en los principios anteriores utilizando como el de Bell y Doisy en Análisis Biológicos, hidroquinona como sustancia reductora.

Determinación de fosfatos en vinos.-

Método colorimétrico con hidroquinona (Según Dr. Espinosa)

.- Preparación de los reactivos:

- 1.- Solución H_2SO_4 . Se agregan 65 cm.³ de H_2SO_4 puro concentrado a 200 cm.³ de agua destilada. Se llevan a 300 cm.
- 2.- Solución Molibdaica (a) se disuelve sin calentar 12,5g de molibdato de amonio puro en unos 300 cm.³ de agua destilada y se agregan 100 cm.³ de una solución de H_2SO_4 al 7,5 % en vol, luego se completa a 500 cm.³.-
- 3.- Solución de Hidroquinona. Se disuelven 2,5g en 1000 cm.³ de agua y se agrega 0,2 cm.³ de H_2SO_4 conc. Es necesario que la hidroquinona este completamente disuelta antes de agregar el ácido a fin de evitar coloración pardusca.

4.- Solución de Bisulfito y Carbonato. Se disuelven en 500 cm.³ de agua destilada, 100 g. de carbonato de sodio anhidro y 12 g. de sulfito ácido de sodio seco.

5.- Suspensión de carbón. (b) Se hace una suspensión en agua de carbón en polvo, exento de fosfatos (1:10)

a) Deberá guardarse en frasco color caramelo y renovarse a los 30 días, pues la solución toma color azul.

b) No es necesario que el carbón esté completamente exento de fosfato; basta que en un ensayo en blanco, de acuerdo a la técnica prescrita no de reacción.

B.- Preparación de las soluciones tipo.- Se prepara una solución madre que contiene por litro 5.042g. de fosfato disódico puro, ó sea un mg. de P₂O₅ por cm.³. Con esta solución diluyendo convenientemente se obtienen las soluciones tipos que contienen: 5-6,25-7,50-8,75-10,0-11,25-12,50-13,75-15,0-16,25 mg. de P₂O₅ por litro. Se debe agregar a estas soluciones un trocito de alcanfor para conservarlas al abrigo de levaduras. Se guardan en frascos rotulados de 1 al 10.

Preparación de la muestra.- En un matraz aforado de 50 cm.³. se colocan 2,5 cm.³ de vino en ensayo, se agregan 10 gotas si se trata de vino blanco, ó 20 gotas si se trata de vino tinto, de la suspensión de carbón previamente agitada, se completan 50 cm.³ con agua, se agita y filtra.

D.- Práctica del dosaje.- En tubos de ensayos de 10 cm.³ de diámetro y 10-20 cm. de altura, numerados 1 al 10, se colocan 5 cm.³ de soluciones correspondientes y en otra serie de tubos 5 cm.³ de diluciones preparadas de las muestras (es conveniente emplear esos tubos para facilitar la agitación a causa del desprendimiento gaseoso. A cada tubo y en el orden indicado se agregan 1 cm.³ de las soluciones 1) de H₂SO₄, 2) de ácido bórico y 3) de hidruquinona.- Después de agregar cada reactivo agitar los tubos en el orden que han sido agregados. Se deja reposar 5 minutos y se agregan con buretas 2 cm.³ de la solución 4) de bisulfito carbonato, se agitan fuertemente para facilitar el desprendimiento gaseoso y se pasan los productos de reacción a otros tubos de vidrio incoloro, especiales para colorimetría, de 1,2 cm.³ de diámetro por 15 cm. de altura. Debe compararse su igualdad en el calibre para lo cual se introducen 10 cm.³ de agua que debe elevarse en todos los tubos al mismo nivel.

Luego se efectúa la confrontación colorimétrica de las muestras con los tipos de la escala. Esta comparación se hará por el eje del tubo entre los 5 y 30 minutos después del agregado del último reactivo y de asegurarse que los líquidos tipo forman escala de intensidad gradual y creciente. Para conocer la cantidad de P_2O_5 por litro contenida en la muestra se multiplicarán por 20 los miligramos por 1000 contenidos en la solución tipo correspondiente. El método fué seguido introduciendo algunas pequeñas variantes que convenían a nuestras valoraciones. Ampliamos la escala y la comparación colorimétrica, la efectuamos con el colorímetro Dubouq resultándonos eficaz en valores superiores al tubo N° 6 de la escala que corresponde a 225 mg. de P_2O_5 por litro.

VALORACION DEL METODO COLORIMETRICO EMPLEADO

N° OQN.	Análisis - B. B.	Cantidad Norm. P_2O_5 g litro.	P_2O_5 Agregados	hallado	Diferencia
5930	- Vino tinto	0,477	0,400	0,868	0,069
5931	"	0,373	0,400	0,712	0,001
5932	rosada	0,432	0,200	0,671	0,009
<u>Ensayo de un vino tinto de merlotza.-</u>					
a)		0,242	0,200	0,431	0,010
b)		0,242	0,200	0,431	0,010
c)		0,237	0,200	0,431	0,008

La comparación colorimétrica la efectuamos con el colorímetro Dubouq: aplicando la fórmula $\frac{T}{D} \cdot 20$. T igual mg de P_2O_5 por litro, en la que T y D , representan, respectivamente las lecturas del tipo y de la muestra en el exámen y m el contenido de P_2O_5 del tipo empleado en mg/litro.

El procedimiento seguido por nosotros tiene el carácter de oficial para aplicarse en las Oficinas Químicas Nacionales.

Resolución N° 201 de Junio 13 de 1939: fijando método para determinar cuantitativamente. Fosfatos en Vino.

Leyes - Decretos y Resoluciones: Series cuarta fascículo I.

Ministerio de Hacienda. Dirección General de Oficinas Químicas. Nacionales.

Localidad	Nº Análisis O.Q.N.-B.D.	Canti- dad en Lts.	Densidad	Alcohol % en volumen	Extracción en %	Composición %	Azúcar Red. %	Acidez Total %	Acidez Volátil %	Enyesado	P205 %	
Almona	5122-V	tinto	30.000	0,993	13,30	21,11	2,10	3,23	0,79	id.	0,577	
	5278-V	clarete	30.000	0,995	13,20	22,81	2,19	4,20	0,81	id.	0,360	
	4672-V	tinto	50.000	0,993	11,00	27,69	3,02	3,92	0,96	id.	0,496	
	4097-V	clarete	30.000	0,992	13,50	22,21	2,10	3,92	0,72	id.	0,274	
	5217-V	tinto	10.000	0,993	13,70	21,71	2,09	3,10	0,99	id.	0,339	
	5980-V	blanco	60.000	0,990	12,70	17,61	2,00	3,82	0,81	id.	0,409	
	5900-V	blanco	10.000	0,991	12,80	16,30	1,00	3,82	1,15	id.	0,403	
	6042-V	clarete	70.000	0,994	13,20	21,19	2,10	3,82	0,62	id.	0,389	
	Vignolet 31	5638-V	tinto	50.000	0,997	13,20	31,13	3,10	4,41	0,81	id.	0,303
		5664-V	"	60.000	0,997	11,50	25,00	2,70	3,99	0,79	id.	0,395
5640-V		"	200.000	0,997	12,50	27,90	3,02	3,37	0,81	id.	0,372	
5646-V		"	50.000	0,995	12,50	25,10	2,60	3,52	0,99	id.	0,375	
5647-V		clarete	40.000	0,995	12,40	24,80	2,40	3,69	0,80	id.	0,370	
5257-V		tinto	100.000	0,996	12,60	27,50	3,00	3,60	1,01	id.	0,360	
5491-V		"	40.000	0,993	12,80	23,32	2,90	3,48	0,88	id.	0,360	
5474-V		blanco	5.200	0,993	12,30	19,86	2,02	3,91	0,88	id.	0,477	
5073-V		tinto	10.000	0,996	13,90	31,14	3,00	3,53	0,81	id.	0,323	
5093-V		"	20.000	0,995	12,20	24,60	2,65	3,52	1,11	id.	0,300	
Capeo Salinos	5110-V	"	15.000	0,997	13,00	29,06	3,00	3,67	0,78	id.	0,426	
	5376-V	clarete	25.000	0,995	11,80	21,86	2,50	3,97	0,81	id.	0,312	
	5398-V	tinto	190.000	0,995	13,90	29,22	2,40	3,62	0,98	id.	0,367	
	5401-V	"	9.700	0,993	14,90	28,70	2,80	3,79	0,79	id.	0,413	
	6048-V	"	60.000	0,995	12,00	24,00	2,70	3,53	0,79	id.	0,321	
	Capeo Salinos	5237-V	"	10.000	0,995	13,30	27,14	3,00	4,32	1,13	id.	0,533
		5237-V	blanco	10.000	0,993	14,30	23,26	2,50	3,81	1,13	id.	0,513
		5271-V	"	10.000	0,994	13,80	21,04	2,35	3,29	1,01	id.	0,378
		5928-V	"	50.000	0,992	13,90	23,26	2,70	4,42	0,86	id.	0,362
		5994-V	tinto	30000	0,994	13,90	24,10	3,00	3,31	1,11	id.	0,343
6043-V		"	20.000	0,993	13,60	23,52	2,42	3,52	0,85	id.	0,444	
Capeo Salinos		5382-V	"	25.000	0,996	12,90	27,76	3,01	5,40	0,88	id.	0,522
		5383-V	blanco	3.300	0,993	13,20	21,88	2,65	4,63	0,88	id.	0,449
		5397-V	tinto	45.000	0,995	12,80	24,46	3,00	4,20	0,95	id.	0,389
		5417-V	blanco	30.000	0,994	12,30	19,70	2,40	3,75	1,21	id.	0,330
	6034-V	tinto	15.000	0,999	12,90	36,40	3,10	4,62	0,74	id.	0,640	
	5215-V	"	50.000	0,994	13,10	21,66	2,60	3,19	0,88	id.	0,562	
	5327-V	clarete	30.000	0,994	13,00	19,90	2,78	3,68	1,13	id.	0,468	
	5284-V	tinto	48.000	0,995	12,50	25,28	3,00	3,91	0,76	id.	0,459	

Localidad	Nº de Análisis	Cantidad	Densidad	Alcohol % en Vol	Extracción to %	Grasas %	Azúcar %	Acidez % Vol	Acidez % Vol	Envasado	P. C. %
Ing. Huergo.-	5965-V	blanco	30.000	0,991	13,20	20,00	2,82	3,87	0,81	-	0,754
	5966-	tinto	60.000	0,992	12,60	21,25	2,80	3,21	0,86	ca	0,753
	5990-	blanco	5.000	0,992	13,60	24,30	2,79	4,12	0,74	"	0,634
	5997-	clarate	22.000	0,994	13,30	22,80	2,40	4,12	0,62	"	0,432
	5801-	blanco	8.000	0,990	13,50	20,00	2,86	4,51	0,95	"	0,522
	4810-	tinto	15.000	0,992	13,10	20,00	2,70	3,58	1,16	"	0,301
Chimpay.-	5930-	"	5.000	0,995	13,70	21,02	2,60	4,12	1,11	"	0,477
G. Godoy.-	5511-	"	20.000	0,996	13,40	20,50	2,75	3,33	0,65	"	0,466
Mainque.-	5968-	"	20.000	0,994	13,20	28,00	2,00	3,92	1,08	"	0,566
Nequén.-	5669-	clarate	10.000	0,995	11,40	17,20	2,59	3,77	1,19	"	0,450
	5252-	"	800	0,996	10,30	19,14	2,14	3,81	1,26	"	0,571
	5077-	blanco	30.000	0,995	12,50	21,66	2,68	3,66	0,81	"	0,396
	4933-	"	10.000	0,995	12,60	21,11	2,69	3,81	1,01	"	0,374
Plotter.-	4933-	"								"	
San Carlos de											
Bariloche.-	5678-	tinto	800	1,005	12,70	44,00	2,70	3,62	0,79	"	0,359
Villa Regina.-											
	5567-	"	150.000	0,995	12,70	20,10	2,90	3,42	0,81	"	0,395
	5368-	blanco	20.000	0,992	12,70	16,60	2,51	3,20	0,81	"	0,397
	5279-	tinto	25.000	0,995	13,50	24,00	2,00	3,22	0,76	"	0,639
	5305-	"	20.000	0,994	13,00	22,10	2,00	3,70	0,86	"	0,630
	5278-	blanco	30.000	0,994	13,60	22,20	2,50	3,61	0,65	"	0,767
	4919-	tinto	10.000	0,993	12,90	21,30	2,65	3,14	0,84	"	0,448
	5054-	"	60.000	0,995	12,50	20,20	2,70	3,14	0,84	"	0,448
	4913-	blanco	10.000	0,993	12,40	22,90	2,45	3,72	0,85	"	0,390
	5931-	tinto	2.000	0,996	11,00	21,72	2,20	3,11	1,11	"	0,373
	5982-	"	100.000	0,995	12,30	22,60	2,60	3,62	0,72	"	0,420
	5531-	clarate	20.000	0,990	12,70	22,50	2,00	3,76	0,72	"	0,202
	5744-	tinto	200.000	0,995	12,60	24,50	2,80	3,52	0,98	"	0,358
	3908-	blanco	20.000	0,992	12,90	18,20	2,40	3,88	1,01	"	0,313
Cipolletti.-	5272-	"	1.000	0,996	11,90	22,36	2,10	3,52	0,98	"	0,499
Alien.-	5981-	tinto	20.000	0,994	12,50	26,80	2,50	3,10	0,90	"	0,535
Ing. Huergo.-	5996-	"	10.000	0,994	12,90	24,56	2,55	3,72	0,74	"	0,432

23
DATOS COMPARATIVOS

<u>Localidad</u>	Nº de análisis O.Q.N. - B.B.	a) g. litro	b) g. litro	c) g. litro
Mal. Roca	5382 - Vino tinto	0,540	1) 0,512 2) 0,518	0,524 0,528
	5383 - blanco	0,444	1) 0,415 2) 0,425	0,450 0,449
	5397 - tinto	0,368	0,347	1) 0,372 2) 0,367
	5417 - blanco	0,342	0,339	0,350
	5034 - clarato	-----	0,674	0,640
	Hipolletti	5638 - tinto	-----	0,362
5664 - "		0,370	0,372	0,375
5640 - "		0,389	0,381	1) 0,400 2) 0,398
6046 - "		-----	0,450	0,445
6047 - clarato		-----	0,480	0,465
Villa Regina		5367 - tinto	1) 0,381 2) 0,384	0,372
	5368 - blanco	0,336	1) 0,320 2) 0,320	0,340 0,335
Ing. Huergo	5397 -	0,321	0,330	1) 0,335 2) 0,333
Neuquén	5669 - clarato	0,445	0,435	0,450

- a) Método como Fosfo-Molibdato de Amonio. Fósforo total
 b) " con Licor de Joulie. Fósforo inorgánico.
 c) " Colorimétrico Oficial.

Obtenidos resultados anteriores y luego de compararlos entre sí, resolvimos adoptar el método Oficial en los vinos correspondientes a la cosecha de 1938, provenientes del Valle de Río Negro, con los resultados siguientes:

<u>Localidad</u>	<u>Vino tinto</u>	<u>Vino blanco</u>
Allen.-	Máximo: 0,577	0,409
	Mínimo: 0,336	0,283
	T. medio: 0,456	0,346
Hipolletti.-	Máximo: 0,670	0,499
	Mínimo: 0,321	0,394
	T. medio: 0,463	0,446
Vinco saltos.-	Máximo: 0,535	0,513

	<u>Vino tinto</u>	<u>Vino blanco</u>
	Mínimo: 0,343	0,362
	T. medio: 0,439	0,437
Cervantes.-	Máximo: 0,499	0,634
	Mínimo -----	0,552
	T. medio 0,439	-----
G. Godoy	Máximo: 0,477	-----
	Mínimo -----	-----
	T. medio: 0,477	-----
Gral. Roca.-	Máximo: 0,648	0,459
	Mínimo 0,333	0,292
	T. medio: 0,490	0,375
Fernández Oro.-	Máximo: 0,499	0,343
	Mínimo: 0,422	0,323
	T. medio: 0,463	0,333
Ing. Huergo.-	Máximo: 0,535	0,450
	Mínimo: 0,450	0,290
	T. medio: 0,517	0,370
Chimpay.-	Máximo: 0,301	-----
	Mínimo: 0,301	-----
	T. medio: 0,301	-----
Choele-Choele.-	Máximo: 0,571	0,562
	Mínimo: 0,357	0,309
	T. medio 0,469	0,435
Mainqué.-	Máximo: 0,508	0,396
	Mínimo: 0,450	-----
	T. medio: 0,500	0,396
Neuquén.-	Máximo: 0,571	-----
	Mínimo: 0,450	0,396
	T. medio: 0,510	-----
Plottier.-	Máximo: 0,314	-----
	Mínimo: -----	-----
	T. medio: 0,314	-----
San Carlos de Bariloche.-	Máximo: -----	0,359
	Mínimo: -----	-----
	T. medio: -----	-----

<u>Localidad</u>	<u>Vino tinto</u>	<u>Vino blanco</u>
Villa Regina.-	Máximo: 0,369	0,367
	Mínimo: 0,282	0,313
	T. medio: 0,460	0,340

Nos fué posible también poder determinar el Oca. y P_2O_5 de cinco muestras de mostos correspondientes a la cosecha de 1939, debido a la gentileza de los Doctores Andrés Corso y Raúl Selva.

Aplicamos en la determinación de Oca. el método gravimétrico anteriormente citado y, en la P_2O_5 el método Oficial.

<u>Localidad</u>	<u>g. OCa %</u>	<u>g. P_2O_5 %</u>
Villa Regina.-		
Mosto Malvacia	0,080	0,300
" Senilasa	0,084	0,360
" Moscatel Rosado	0,073	0,325
Allen.-	" Malbeck	0,076
Cinco Saltos.-	" Malbeck	0,076
		0,330

C O N C L U S I O N E S

- 1).- El contenido de Oca. hallado en los vinos de la cosecha 1938, tintos y blancos, corresponde a un promedio de 0,076 g. % en volúmen.
- 2).- El promedio de P_2O_5 en los vinos tintos, cosecha 1938, corresponde 0,450 g % en volúmen, y a los blancos 0,400 g % en volúmen.
- 3).- El método volumétrico adoptado en la determinación de Oca. es suficientemente exacto.
- 4).- El método oficial para determinar fosfatos en vinos nos dió resultados satisfactorios.

Solo me queda agradecer al Doctor Raúl Selva Jefe interino en el año 1938, de la O.Q.N. de Bahía Blanca, la colaboración y el apoyo que en todo momento me dispense.

BIBLIOGRAFIA

Annales des Falsifications et des Fraudes

- Año 1928, página 156. Método de Deniges
- " 1929, " 192. Adición de PC_4H_3
- " 1932, " 353. Vin zonal de Grinoa
- " 1934, " 557. M. Mahe-Tesis
- " 1930, " 47. Sur l'analyse de Phosphates

Anuario R. Stazioni Enológica Sperimentale. Asti (Italia) 1935-37

Página 49, Mario Salvatorezza. Micro-determinación del fósforo nei mosti e nei vini col fotómetro.

Die Chemie des mostes und Weines W. Seifert. Páginas 33 y 314.

Analytical Chemistry Treadwel Hall año 1935, páginas 85, 663 y 390.

Análisis Químico Cuantitativo. H. Willard y H.H. Furman 1935, páginas 257, 309, 317 y 313.

Enologías.-

Monsio Forti, páginas 139, 237, 246 y 341.

Antonio Sannino.-

Ventre-Jules Traite de Vinification, tomos primero y segundo.

Importancia de las aplicaciones físico-químicas en la enología moderna, José Testa y J. Paso.

Revista.- Boletín Agrícola de Mendoza, marzo 1936, enero, febrero y marzo 1938. Ranieri Mariani y Pelagio Carras.

Scott Stands Methods, The Chemical Analysis, página 116.

Official And Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, página 123.

Text book Quantitativo Inorganic Analysis M. Kolthoff and E.B. Sandell, páginas 367, 371, 368 y 323.

Chemia - mayo-junio 1923, página 90. Micrométodo para valorar pequeñas cantidades en sangre. de Ca.

The Biochemical-Journal Vol. XVI, N° 4, año 1922, página 494.

Villavecchia. Quimica Analitica aplicada pg 283-285