Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Algunos métodos para el dosaje de SO2 en vinos blancos argentinos

Lazaro, María Mercedes

1943

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:
Lazaro, María Mercedes. (1943). Algunos métodos para el dosaje de SO2 en vinos blancos argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0339_Lazaro.pdf

Cita tipo Chicago:
Lazaro, María Mercedes. "Algunos métodos para el dosaje de SO2 en vinos blancos argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0339_Lazaro.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

10-05-22

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

339

FCEFN-BA

ALGUNOS METODOS PARA EL DOSAJE DE SO_2 EN VINOS BLANCOS ARGENTINOS

Tesis para optar al título de Doctor en Química
presentada por

Tesis 339

MARIA MERCEDES LAZARO

Año 1943.

TELA

Señores Consejeros,

Señores Profesores.

Tengo el honor de someter a la consideración de los señores profesores el presente estudio sobre "Algunos métodos para el dosaje de SO_2 en vinos blancos argentinos", que me fuera sugerido por el extinto profesor Dr. Carlos Guerrero Estrella, y cuya realización ha sido dirigida por el Dr. Reinaldo Vanossi.

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. Vanossi y a quienes supieron alentarme en todo momento.

A mis padres

FCEFN-BA.

ESTUDIO DE ALGUNOS METODOS PARA EL DOSAJE DE SO_2 EN VINOS

= = =

Entre los conservadores empleados para los mostos de uva, vinos blancos, frutas secas, etc. es el anhidrido sulfuroso el más frecuente y el de uso más antiguo. Además de impedir el desarrollo de microorganismos patógenos del vino, impide la refermentación del vino dulce.

La presencia del mismo en estos productos es permitida entre ciertos límites, por las legislaciones de distintos países... Así, entre las consultadas, la legislación italiana permite un límite máximo de 150 mg. de SO_2 total y 15 mg. de SO_2 libre en los vinos.

En nuestro país un decreto del Poder Ejecutivo de fecha 28 de Abril de 1934 establece:

Artículo 1º: Queda prohibido expender y tener en el comercio vinos que contengan más de 320 mg. de anhidrido sulfuroso total, con una tolerancia de 10% para compensar errores de dosificación en la escala industrial.

En los vinos clasificados "Sauterne" o "Tipo Sauterne" por las Oficinas Químicas Nacionales se admitirá hasta 450 mg. de anhidrido sulfuroso total.

= = =

Estas concentraciones deberían ser suficientes para impedir la fermentación del vino.

En los líquidos fermentados actúan conjuntamente como antisépticos el SO_2 adicionado y el alcohol de manera que las concentraciones expresadas anteriormente resultarían suficientes, mientras que para los mostos se hace necesa-

rio emplear cantidades más elevadas para detener la fermentación.

La acción paralizante del anhidrido sulfuroso depende de muchos factores: naturaleza del mosto, concentración de azúcar, grado de acidez, temperatura, clarificación, naturaleza de los fermentos y productos de combinación del SO_2.

Se ha demostrado que éste se combina en su mayor parte con los azúcares, con el tanino, con las materias colorantes y con todas las substancias de función aldehídica o cetónica presentes en los vinos siendo estas últimas combinaciones las más frecuentes. Se separa rápidamente de sus compuestos por adición de álcali y más o menos lentamente por adición de ácidos.

Se estableció también que el gas es mucho menos activo fisiológicamente en combinación que al estado libre.

El SO_2 se emplea en solución acuosa, al estado gaseoso o bien como sulfito o bisulfito. Las soluciones de SO_2 contienen la mayor parte del gas simplemente disuelto en el disolvente y sólo una pequeña porción combinada químicamente con el agua como H_2SO_3 que es un ácido bibásico débil

$$K_1 = 1,7 \times 10^{-2} \quad - \quad K_2 = 5 \times 10^{-6}$$

La porción del gas que ejerce acción antiséptica mas intensa es la que se encuentra como ácido sulfuroso y anhidrido sulfuroso disuelto.

Las dos formas pueden dosarse por los distintos métodos de análisis. La dificultad en la determinación de anhidrido sulfuroso reside en la diferenciación entre SO_2, libre y combinado.

La legislación argentina no establece distinción entre ambos de manera que el problema se simplifica grandemente.

Un inconveniente serio para el analista consiste en

las pérdidas progresivas y variables que ocurren por oxidación y volatilización del gas las que determinan distintos resultados en los análisis practicados sobre las mismas muestras.

Se ha comprobado que las soluciones neutras o alcalinas se alteran mas rápido que las ácidas. Esto a temperatura ambiente: alrededor de 100 grados las soluciones neutras se oxidan rápidamente al aire y posiblemente las ácidas se comporten de manera semejante.

Este problema se atenúa grandemente trabajando en atmósfera inerte.: CO_2 o N_2.

El anhidrido carbónico se emplea generalmente, si bien no impide completamente la oxidación porque rara vez está exento de aire.

Para el dosaje de anhidrido sulfuroso en vinos existen varios métodos todos los cuales aprovechan las propiedades reductoras del mismo.

Dichos médodos se dividen en dos grupos:
1) Métodos de dosaje directo.
2) " por destilación.

Entre los primeros el de Rippert es el más empleado. Sirve para el dosaje de anhidrido sulfuroso total.

Su principio es el siguiente: producir la hidrólisis de los sulfitos presentes en el vino por digestión en frío durante 15 minutos con hidróxido de sodio o de potasio seguido de fuerte acidificación, con lo que la recombinación del SO_2 con los aldehidos del vino se retarda lo suficiente para permitir la titulación con I_2.

Para los trabajos comunes de laboratorio este método es de suficiente, precisión pero es muy probable que en él se produzca compensación de errores.

La primera objeción que se hace a este método es que existe en los vinos absorción de I_2 por otras substancias reductoras presentes en el mismo de donde se obtendrían valores anormalmente altos (errores por exceso).

Por otra parte la experiencia comprueba que la adición

de soluciones de I_2 a soluciones de sulfito da resultados más bajos que los obtenidos adicionando sulfito al I_2. Esto se debe a varias causas como oxidación y volatilidad del anhidrido sulfuroso y por otra parte reducción del contenido del anhidrido sulfuroso por el ácido iodhídrico formado durante la titulación.

Ecuación de la reacción:

$$SO_3^{--} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{--} + 2\ I^- + 2H^+.$$

Los resultados indican que el ácido iodhídrico formado durante una titulación con I_2 sobre un sulfito no disminuye la concentración del anhidrido sulfuroso en medio neutro pero creciendo la acidez de la solución se facilitan las pérdidas del gas por volatilización. Se calcula que el acido iodhídrico es responsable del 70 % de pérdida.

Los métodos por destilación ofrecen sobre la valoración directa la ventaja de que evitan los errores por exceso debido que la titulación se efectúa previa separación del anhidrido sulfuroso de la muestra original.

En los métodos por destilación el principio es el siguiente: Separación del anhidrido sulfuroso del vino por destilación en medio ácido con lo cual se lo libera de sus combinaciones, dosándose así el anhidrido sulfuroso total, fijación del mismo por un oxidante adecuado y titulación del gas fijado.

Estos métodos son también empleados para el dosaje de SO_2 en otros alimentos, eliminando el inconveniente de los métodos directos, que pueden dosar también otros compuestos reductores de S (sulfuros, etc.).

Los distintos métodos se diferencian por la naturaleza del oxidante empleado.

A) <u>Método de Mönier Williams</u>: <u>Desplazamiento con H Cl</u> del SO_3H_2 y destilación en corriente de CO_2, oxidación del destilado con solución de agua oxigenada con lo que los sulfitos pasan a sulfatos. Desde este punto el método presenta dos modificaciones.

1) Volumetría: Dosaje de los sulfatos por alcalimetría.

2) Gravimetría: Precipitación como sulfato de bario.

B) Método original de Hass (1882): Desplazamiento del SO_3H_2 con H_3PO_4, destilación en corriente de CO_2, oxidación del destilado con I_2 y valoración por:

1) Volumetría con tiosulfato.

2) Gravimetría: Precipitación como sulfato de bario.

C) Método por desplazamiento del SO_3H_2 con H_3PO_4 destilación en corriente de CO_2, oxidación del destilado con uno de los siguientes oxidantes:

ClO_3K (Gurevitz y Krakowskaja)
IO_3K (Schumacher y Feder).
MnO_4K (alcalino (I.M. Kolthoff),

y luego gravimetría como sulfato de bario o como sulfato de benzidina.

El inconveniente de los métodos por destilación es que si el desprendimientos del SO_3H_2 de la muestra es lento ocurren pérdidas del mismo por oxidación y si es demasiado rápido éstas se deben a que el SO_2 atraviesa la solución oxidante con excesiva velocidad impidiendo un íntimo contacto con la misma.

Las determinaciones gravimétricas son las más exactas pero su técnica exige mucho tiempo.

Todos los métodos por destilación efectúan ésta en atmósfera de CO_2 para atenuar la oxidación producida por el oxígeno del aire.

Los autores establecen que en algunos casos se obtenían erróneos resultados con los métodos volumétricos (iodométricos) debido a la oxidación de SO_2 en el frasco de destilación y al escape de I_2 en el frasco receptor.

Utilizando CO_2 el peligro del segundo error crece y tiende a neutralizar los errores debidos a la primera causa.

Cualquier oxidación en el frasco que contiene la muestra puede evitarse o reducirse al mínimo calentando el contenido a ebullición muy rápido y destilando rápidamente.

Por otra parte la eliminación del SO_2 se efectúa en corto tiempo de calentamiento en la mayor parte de los alimentos y en el caso de los vinos bastan diez minutos de ebullición.

Con la mayor parte de los materiales alimenticios hay en la destilación con ácido un continuo aunque pequeño desprendimiento de substancias que decoloran el I_2 aún cuando no haya SO_2 presente. Es por lo tanto necesario limitar el tiempo de destilación aparte de la ventaja de destilar rápidamente, evitando las oxidaciones.

Generalmente alrededor del 90 % de SO_2 se elimina en el primer desprendimiento de gas y sólo trazas después de 5 minutos de ebullición.

En el método de Haas usando I_2 o Br2 como oxidantes se obtuvieron buenos resultados en general con todos los alimentos excepto aquellos en que el destilado contiene apreciable cantidad de compuestos volátiles de S. En estos casos se aplica el método de Monier Williams que permite una distinción estricta entre SO_2 y otros compuestos volátiles de S incluyendo sulfuros.

Se ha comprobado que la acetaldehida en cantidades en que normalmente se halla presente en los vinos no afecta los resultados y el acido clorhídrico, benzoico, salicílico, acético y cinámico no son arrastrados en el destilado.

Un tratamiento previo con álcali (CO_3NaH, CO_3Na ó HOK) en presencia de CO_2 ha sido recomendado pero no ejerce efectos apreciables cuando se emplea HCl en lugar de H_3PO_4.

En cuanto al método gravimétrico es el que ofrece menos errores dando resultados exactos en casi todos los casos. Su inconveniente es que exige un tiempo considerable.

——— o.o ———

PARTE EXPERIMENTAL

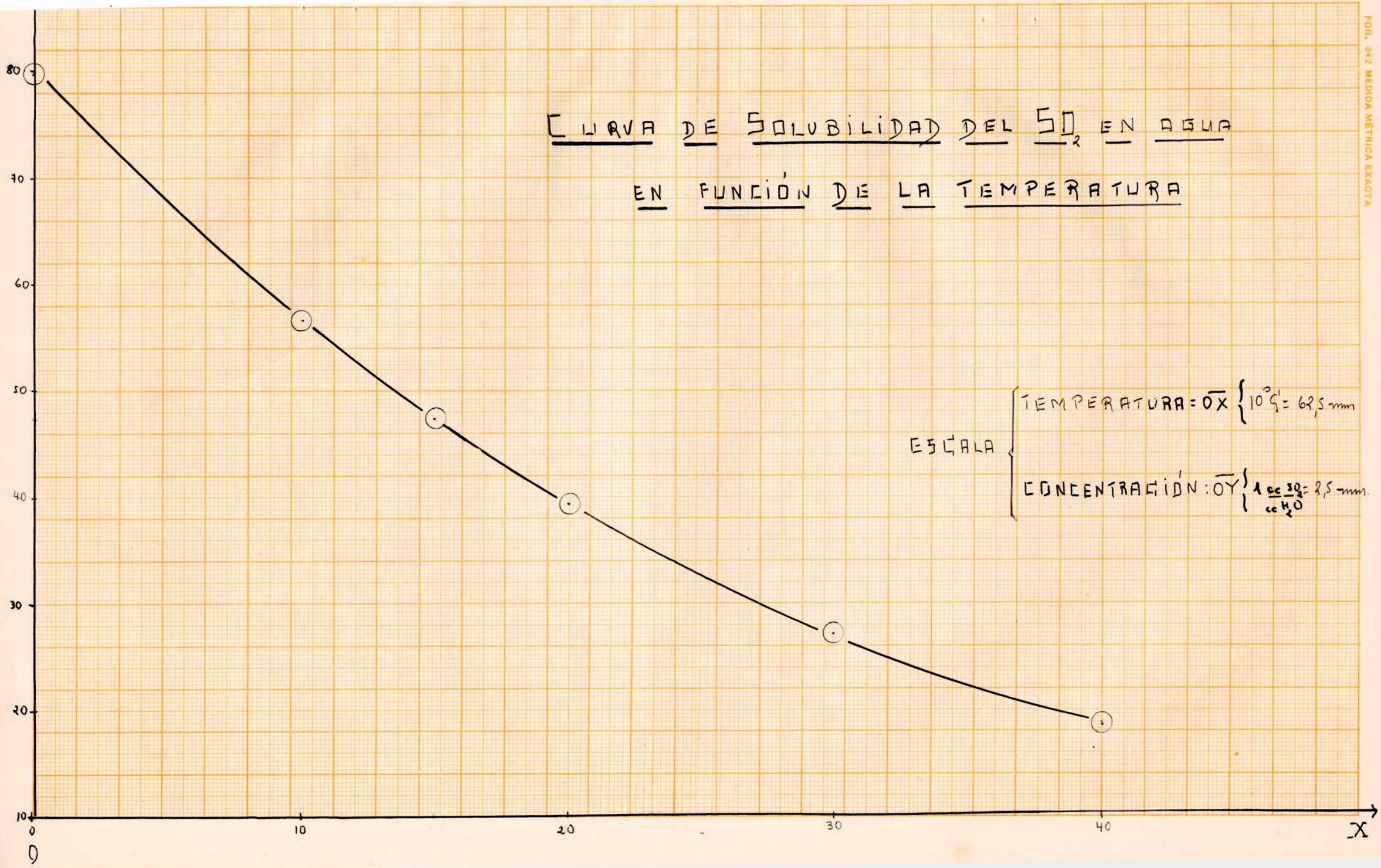
En el presente trabajo se ha efectuado una comparación de los siguientes métodos:

I) Iodometría directa.

VULCANO MARCA REG. C. 20040

FOR. 342 MEDIDA MÉTRICA EXACTA

CURVA DE SOLUBILIDAD DEL SO_2 EN AGUA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA



2) Destilación y iodometría del destilado.

3) Destilación y alcalimetría del destilado.

4) Gravimetría.

en soluciones acuosas de SO_2.

Luego se efectuó una observación de la oxidación del SO_2 en función de tiempo y finalmente el dosaje de anhidrido sulfuroso en distintas muestras de vinos blancos argentinos.

Método por Iodometría Directa.

1) Para el primer método se procedió de la siguiente forma: se preparó una solución de SO_2 (obtenida por acción de HCl sobre solución de sulfito de sodio) en agua destilada recientemente hervida y enfriada para evitar las pérdidas por oxidación debido al oxígeno disuelto. Se hizo burbujear el SO_2 un intervalo de tiempo suficiente para saturar la solución. Se tomó la presión atmosférica y la temperatura de la solución. Se tomó $1cm^3$ de esta solución, se adicionó agua destilada y hervida y tituló rápidamente con solución 0,1 N de I_2 empleando solución de almidón como indicador.

Cálculo de la concentración de SO_2 disuelto (teórico) en equivalentes gramos.

Conociendo la solubilidad del SO_2 a distintas temperaturas (datos de las tablas) se construyó la curva correspondiente. (gráfico I).

Aplicando la Ecuación General del Estado Gaseoso:

$$\frac{PoVo}{To} = \frac{P\ V}{T}$$

Conociendo P presión atmosférica.
T: temperatura de la solución en grados absolutos

se calcula el volumen molar del gas a la temperatura T.

Conociendo la solubilidad del gas a la temperatura T en CC, se calculan los moles de SO_2 disueltos (cantidad teórica).

Así:

Temperatura de la solución: 33°C.

Presión atmosférica: 760, 1 mm. de Hg.

Solubilidad del SO_2 a 33^0C.: 24,6 cc./cc H_2O (de las tablas).

$$\frac{Po\ Vo}{To} = \frac{P\ V}{T} \qquad T: 273 + 33 = 306$$

$$\frac{760\ .\ 22414}{\cancel{763}\ 273} = \frac{760,I\ .\ X}{306}$$

X: Volumen molar a 33°C = 25123 cc.

$$\frac{cc.\ 25123}{Imol} = \frac{24,6\ cc.}{X}$$

X = moles contenidos en 24,6 cc. de SO2 = 0,000979.
Equivalentes gramos = 0,001958 = 0,00196

Se requieren 19,6 cc de I_2 0,I N para oxidar 1cc de solución saturada de SO_2.

En la práctica se emplearon 17,9 cc de solución 0,IN de I_2.

Error: 19,6 cc.- 17,9 cc. = 1,7 cc. - Error % = 8,7.

- - - - - -

Se efectuaron varias series de determinaciones a distintas temperaturas calculando los errores correspondientes.

I) Temperatura de la solución: 32°C.
Presión atmosférica: 755 mm.de Hg.

Solubilidad del SO_2 (32°): 25,5 cc/cc H_2O (de las tablas)

Equivalentes gramos contenidos en Icc de sol. saturada= 0,001998 - (valor teórico).

Cm^3 de sol. 0,I N de I_2 necesarios para Icc de sol. = 20 cc.

CC/ I_2 0,IN gastados	Errores
17,7	2,3
17,9	2,1
18,1	1,9
18	2,0
18	2,0
18,3	1,7
18,1	1,9
18,3	1,7

Valor más probable = $\frac{\Sigma m}{n}$ = 18,05 = 18,1 cc. m=valor de °/determinación.

Error medio = $\left(\frac{\Sigma x_i^2}{n-1}\right)^{\frac{1}{2}}$ = 2,09 - x_i = error de °/determinación
n = nº de determinaciones

Error % = 10,45

2) Temperatura de la solución: 30°C.

Presión atmosférica: 756,5mm. Hg.

Solubilidad del SO_2 a 30°C = 27,3 cc./ccH_2O.

Equivalentes gramos contenidos en 1cc desol.saturada: 0,002150 (valor teórico).

Cm^3 de sol 0,1 N de I_2 necesarios para 1cc desol.= 21,5 c

Cc sol 0,1 N gastados	Error
18,7	2,8
18,6	2,9
19,0	2,5
18,7	2,8
19,8	1,7
20,7	0,8
19,1	2,4

Valor más probable = 19,5
Error medio = 2,6
Error % = 12.

3) Temperatura de la solución: 30°C.

Presión atmosférica = 753,2 mm. Hg.

Solubilidad del SO_2 a 30°C = 27,2 cc/cc H_2O

Equivalentes gramos contenidos en 1cc de sol.saturada: 0,002144 (valor teórico)

Cc. de sol. 0,1N de I_2 necesarios para 1cc de sol=21,5

Cc I_2 0,IN Gastados	Error	Cc. I_2 0,IN Gastados	Error	Cc. I_2 0,IN Gastados	Error
19,6	1,8	19	2,4	18,5	2,9
19,5	1,9	18,9	2,5	19,3	2,1
19,3	2,1	18,7	2,7	19,6	1,8
18,6	2,8	18,9	2,5	20,1	1,3
19,1	2,3	18,7	2,7	18,9	2,5
19,5	1,9	19,2	2,2	19,3	2,1
19,4	2,0	19,1	2,3	18,8	2,6
19,6	1,8	19,2	2,2	19,3	2,1

Valor más probable: 19,2
Error medio : 2,3
Error % : 10,5

Temperatura de la solución: 31°C.
Presión atmosférica: 750 mm.Hg.
Solubilidad del SO_2 a 31°C: 26,3 cc/cc H_2O.
Equivalentes gramos contenidos en 1cc.de sol.saturada 0,002106 (valor teórico).

CC. de sol 0,IN necesarios para 1cc. de sol. = 21 cc.

N°	cc sol I_2 0,1N	Error	cc sol $I_2$0,IN	Error
1	18,4	2,6	18,2	2,8
2	18,6	2,4	18,9	2,1
3	18,1	2,9	18,6	2,4
4	18,6	2,4	18,9	2,1
5	18,8	2,2	18,3	2,7
			18,9	2,1

Valor más probable: 18,6
Error medio: 2,5
Error %: 11,4

Resumiendo: En varias series de determinacionse se halló con el método de iodometría directa un error de 10%, calculado con respecto a los datos de las tablas.

- - - - o - - - -

Como los errores obtenidos eran demasiado elevados se supuso que la solución de SO_2 empleada no estaba saturada, con lo que la concentración de SO_2 disuelto en el agua sería menor a lo indicado en las tablas.

Entonces se procedió en la siguiente forma: se obtuvo una solución de SO_2 en agua y se efectuaron en la misma solución determinaciones volumétricas y gravimétricas cada una sobre Icc.

Se efectuaron 3 series de determinaciones cuyos resultados figuran a continuación

Icc. de solución 0,1N de I_2 corresponde a 0.0032 g.de SO_2 y esta cantidad equivale a 0,011668 g. de SO_4Ba.

1)

	cc. sol 0,1N I_2 gastados	Gramos de SO_4Ba.
	5.9	0.06884
	5.8	0.06767
	6.0	0.07001
	5.9	0.06884
Volumetría	5.9	0.06884
	6.0	0.06884
	5.8	0.06767
	6.0	0.07001
	5.9	0.06884

Valor más probable = $\frac{\Sigma m}{n}$ = 0.06884

	Gramos de SO_4Ba
	0.0708
	0.0712
	0,0702
	0,0710
Gravimetría	0.0700
	0.0696
	0.0710
	0.0684
	0.0714

Valor más probable: 0.0704

Error % del método Iodométrico: 2,3.

2)

	cc. sol I_2 0,IN gastados	g. de SO_4Ba.
	14.5	0.1652
	14.5	0.1652
Volumetría	14.4	0.1680
	14.5	0.1682
	14.4	0.1680

Valor más probable: $\frac{\Sigma m}{n}$ = 0.1687 y SO_4Ba.

	g. SO_4Ba
	0.1714
	0.1716
Gravimetría	0.1716
	0.1714
	0.1714

Valor más probable = $\frac{\Sigma m}{n}$ = 0.1715.

Error % del método iodométrico = 1.7

- - - - o - - - -

3)

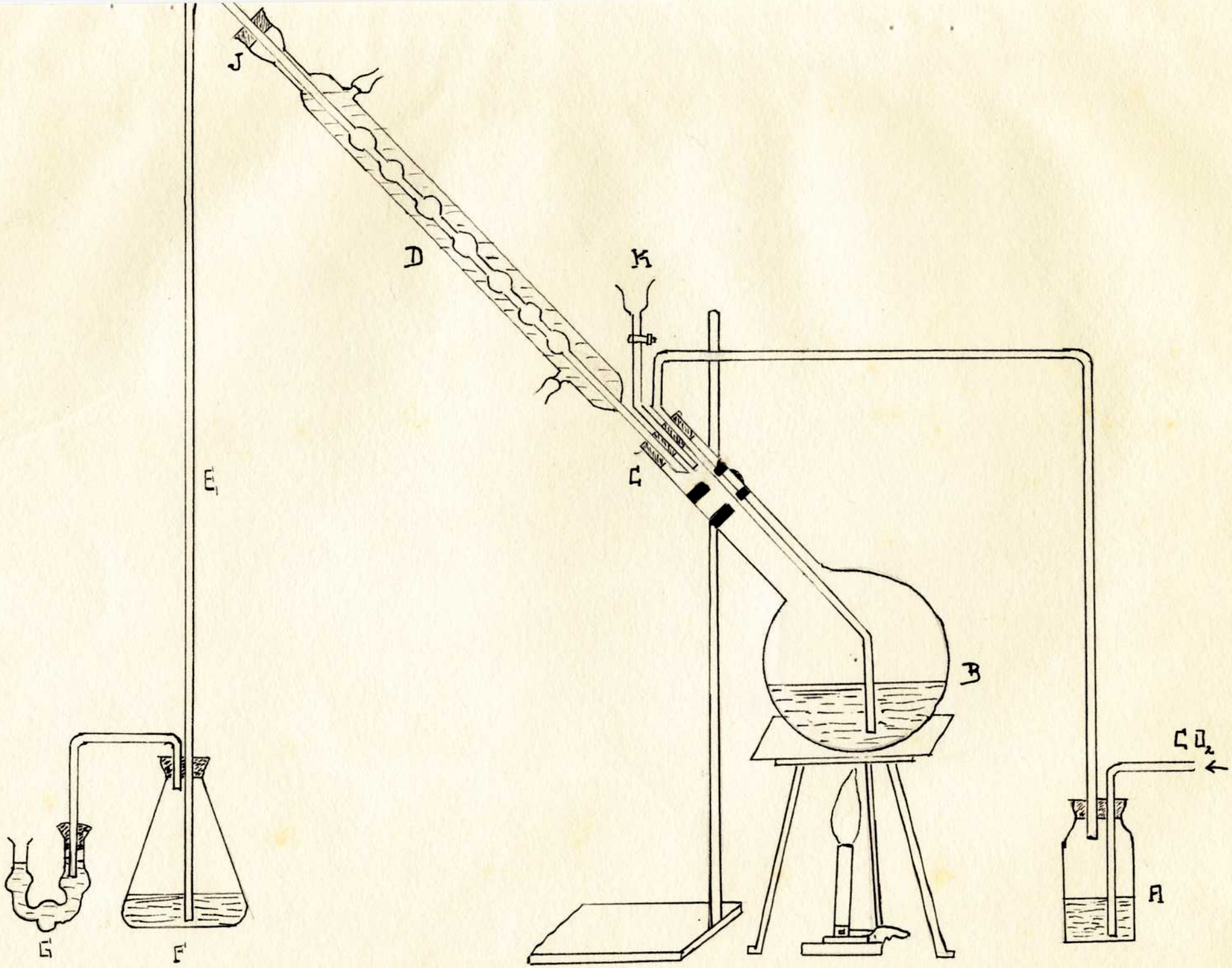
	cc. sol 0,IN gastados	g. SO_4Ba.
	18,3	0.2135
	18,2	0.2123
Volumetría	18,3	0.2135
	18,3	0.2135
	18,3	0.2135

Valor más probable = 0.2133 g. SO_4Ba.

	g. SO_4Ba.
	0.2174
	0.2172
GRAVIMETRIA	0.2174
	0.2176
	0.2164

Valor más probable = $\frac{\Sigma m}{n}$ = 0.2172 g. SO_4Ba.

Error % del método iodométrico = 1.8.


J
D
K
E
C
B
CO_2
A
G
F

Los errores obtenidos se calcularon con respecto a los valores dados por el método gravimétrico.

Estos datos confirman la suposición de que no se trabajaba con soluciones saturadas.

2°.- METODO POR DESTILACION Y IODOMETRIA DEL DESTILADO.

Se procedió en forma semejante al caso anterior tomando 1cc. de solución de SO_2 adicionando más agua y se introdujo en el balón del aparato de destilación (figura I).

Descripción del aparato y técnica seguida: Conectar a un balón de 750 cc. un refrigerante de reflujo inclinado, cuyo extremo inferior es cortado en ángulo. Pasar CO_2 de un generador a través de una solución de CO_3Na_2 para eliminar Cl_2. Conectar un tubo de seguridad (K) al balón (B) por el tapón con tres perforaciones.

Por medio del tubo (E) se conecta el extremo superior del condensador a un frasco de Erlenmeyer de 250 cc. el cual va seguido de un tubo de Péligot.

El tubo (E) se extiende hasta el fondo del recipiente. El tubo de Péligot es suficiente para absorber las pequeñas trazas de SO_2 que escapan a través del frasco (F). Se emplearon tapones de goma. El frasco (F) contenía 30 cc. de solución 0,1N de I_2 y el tubo de Péligot 5cc. de la misma solución.

Conectado el aparato se hace pasar CO_2 para expulsar el aire contenido en él. Luego se introduce la muestra por el tubo de seguridad; se regula la corriente de CO_2 cuidando que no sea demasiado rápida y se hierve el contenido del balón durante 5 a 10 minutos.

Se detiene la corriente de agua en el refrigerante justo antes de terminar la destilación con lo que el refrigerante se calienta y elimina cualquier traza de gas retenida. Cuando el tubo (E) se calienta en la parte superior se saca el tapón (J) inmediatamente. Lavar el tubo (E) y el tubo de Péligot con agua destilada y el contenido llevarlo a (F) donde se titula con solución de tiosulfato de sodio 0,1N, utilizando so-

lución de almidón como indicador.

Al mismo tiempo que se efectuaron las determinaciones por este método se procedió por iodometría directa para establecer una comparación entre los dos métodos.

Resultados obtenidos:

Nº	Iodometría directa	Iodometría por destilación	Error %.
	cc.sol 0,1N I_2	cc. sol 0,1N I_2	
1)	19,3	18,6	4.7
2)	20,0	19,4	3.0
3)	21,2	20,5	3.3
4)	21,2	19,1	9.9
5)	22,1	21,3	3.6
6)	21,2	19,6	7.6
7)	21,0	20,3	3.4
8)	23,0	22,4	2.6
9)	26,0	25,7	1.2
10)	20,2	18,9	6.4
11)	21,9	20,8	5.1
12)	22,0	21,3	3.2
13)	20,3	19,8	2.5
14)	22,6	21,2	6.2
15)	21,8	21,6	1.0
16)	21,3	20,5	3.8
17)	20,8	20,1	3.4
18)	19,2	18,0	6.3
19)	19,9	19,2	3.6
20)	24,1	23,7	1.7
21)	18,0	17,3	4.0
22)	19,9	19,4	2.6

Los errores se han calculado con respecto al método iodométrico directo.

3°.- METODO POR DESTILACION SOBRE AGUA OXIGENADA Y VALORACION DE LOS SULFATOS FORMADOS CON HIDROXIDO DE SODIO.

Se efectuó a continuación una comparación de los dos métodos iodométricos anteriores y del método por destilación sobre agua oxigenada y valoración de los sulfatos formados con HONa (método volumétrico de Monier Williams).

Para este último se empleó el mismo aparato anterior (figura 1), reemplazando la solución de I_2 por solución de H_2O_2 al 3% previamente neutralizada empleando azul de bromo-fenol como indicador cuyo intervalo de cambio de color oscila entre ph3,0 (amarillo) y ph.4,5 (púrpura). Los sulfatos formados se titularon con solución 0,1N de HONa, en presencia del mismo indicador.

N°	Iodometría directa	Iodometría por destilación	Alcalimetría	Error % (por exceso)
1	21,8	20,8	23,9	+ 9
2	20,3	19,6	22,8	+ 11
3	21,0	20,1	23,9	+ 12
4	19,2	18,5	21,9	+ 12.4
5	18,5	17,7	21,4	+ 13.8
6	19,3	18,5	22,0	+ 12.3
7	22,1	20,9	25,3	+ 12.8
8	21,3	20,4	24,0	+ 11.4
9	23,3	22,7	26,8	+ 13.2
10	24,5	23,4	27,4	+ 10.5

Los errores se han calculado con respecto al método iodométrico directo.

Método Gravimétrico

Se efectuaron también determinaciones por este método.

Técnica seguida: En forma análoga a los métodos anteriores se partió de 1cc. de solución saturada de SO_2, adicionó más agua, se oxidó con H_2O_2 al 3%, se acidificó con HCl, hirvió durante unos minutos y se agregó gota a gota 10 cc. de solución al 10% de Cl_2Ba hirviendo luego la solución durante 5 minutos. Lue-

go se mantuvo el precipitado durante dos horas en digestión con una pequeña llama. Se enfrió y filtró lavando con agua caliente. Luego se secó, calcinó y pesó el precipitado.

Temperatura de la solución: 29°C.
Presión atmosférica: 756 mm. de Hg.
Solubilidad del SO_2 a 29°C. = 28 cc./cc H_2O.

Moles de SO_2 contenidos en 1 cc. de solución saturada (valor teórico) = 0,00112.

Imol gramo de SO_4Ba pesa 233,36
0,00112 moles pesan 0,2567 gramos.

Pesadas de SO_4Ba obtenidas	Errores
0,2546 gramos	0,0021
0,2523 "	0,0044
0,2539 "	0,0026
0,2549 "	0,0018
0,2553 "	0,0014
0,2519 "	0,0048
0,2544 "	0,0023
0,2538 "	0,0029
0,2539 "	0,0028
0,2532 "	0,0035
0,2540 "	0,0027
0,2556 "	0,0011

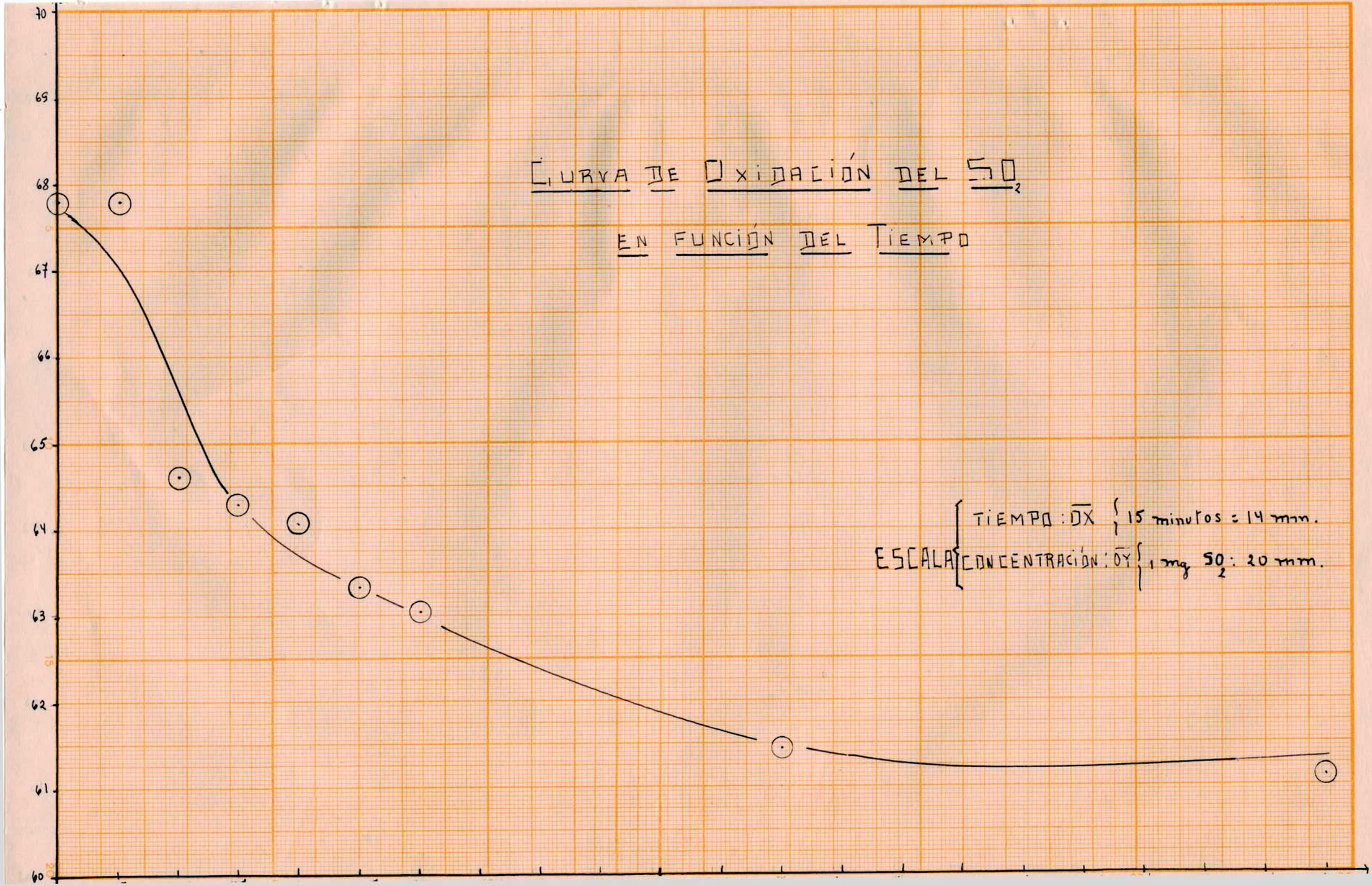
Valor más probable: 0,2540
Error medio : 0,0025
Error %: 0,97.

- - - - o - - - -

Oxidación del SO_2 en función del tiempo

Se estudió también la variación del contenido de SO_2 por oxidación, en solución acuosa, procediendo sobre una solución saturada de este gas. Se tomó a intervalos regulares de tiempo 1cc de dicha solución y se determinó por iodometría directa su contenido en SO_2.

Los resultados se expresan a continuación:


CURVA DE OXIDACIÓN DEL SO_2
EN FUNCIÓN DEL TIEMPO
ESCALA
TIEMPO: $\overline{OX}$ { 15 minutos = 14 mm.
CONCENTRACIÓN: $\overline{OY}$ { 1 mg SO_2: 20 mm.
70
69
68
67
66
65
64
63
62
61
60

Tiempo	Cc. de sol. 0,1N	de I_2 gastados.
0^m	21,8 cc. -	21,8 cc.
15^m	21,2 cc. -	21,3 cc.
30^m	20,2 cc. -	20,2 cc.
45^m	20,2 cc. -	20,1 cc.
1^h	20 cc. -	19,9 cc.
1^h15^m	19,8 cc. -	19,8 cc.
1^h30^m	19,7 cc. -	19,5 cc.
3^h	19,2 cc. -	-
5^h15^m	19,1 cc. -	19,0 cc.

Con estos datos se construyó la curva correspondiente. (gráfico 2).

- - - - o - - - -

DOSAJE DE ANHIDRIDO SULFUROSO EN VINOS BLANCOS ARGENTINOS.

Se efectuó por iodometría directa y por iodometría en el destilado. En el primer caso se siguió el método de Rippert cuya técnica se establece a continuación:

Técnica: En un Erlenmeyer de 200 cc. se introducen 25 cc. de una solución N/I de HOK y 50 cc. de vino. Durante la introducción de este último la extremidad de la pipeta debe estar sumergida en la solución alcalina. Se deja actuar la potasa sobre el vino durante 15 minutos. Se agregan 10 cc. de H_2SO_4. diluído (1:3) y 3 cc. de engrudo de almidón al 1%, y se titula con I_2 N/10.

Multiplicando el número de cc. de I_2 empleados por 32 se tendrá expresada en mg. la cantidad de anhidrido sulfuroso total existente en 1 litro de vino.

Para el segundo método se procedió como se indica en la página 13 se hizo pasar una corriente de CO_2 por el aparato y luego se diluyeron 100ml. de vino con 200 de agua destilada hervida y enfriada, y se agregó la mezcla al balón por medio de la ampolla, seguida de 20 ml. de HCl concentrado.

Luego se hirvió durante 10 minutos aproximadamente regulando la corriente de CO_2.

Se recibió el destilado en 15 cc. de sol. 0,1N de I_2, valorando el exceso del mismo por retorno con sol. 0,1N de $S_2O_3Na_2$.

Multiplicando el número de cc. de I_2 gastados por 32 se tiene el contenido de SO_2 expresado en miligramos, por litro de vino.

Nº	Procedencia	Iodometría directa	Iodometría destilado
1	Mendoza	262,4 mg./litro	243 mg./litro
2	"	169,6 " "	147,2 " "
3	"	310,4 " "	300,8 " "
4	"	336 " "	352 "
5	"	358,4 " "	320 " "
6	"	153,6 " "	137,6 " "
7	"	214,4 " "	179,2 " "
8	"	214,4 " "	208 " "
9	"	259,2 " "	240 " "
10	"	243,2 " "	224 " "
11	San Juan	208 " "	188,8 " "
12	" "	176 " "	169,6 " "
13	" "	137,6 " "	128,0 " "
14	" "	195,2 " "	195,2 " "
15	" " (Sauternes)	227,2 " "	211 " "
16	San Juan (Sauternes)	339,2 " "	313,6 "

- - - - o - - - -

Comparación de los métodos por destilación, alcalimétrico e iodométrico

Para el primero se siguió la técnica descripta en la página 15.

Nº	Procedencia	Iodometría	Alcalimetría.
1	Mendoza	246,4 mg./l.	246,4 mg./l.
2	"	150,4 " "	204,8 " "
3	"	352,0 " "	425,6 " "
4	"	137,6 " "	156,8 " "
5	"	179,2 " "	208,0 " "
6	"	307,2 " "	291,2 " "

Nº	Procedencia	Iodometría	Alcalimetría.
7	Mendoza	208,0 mg./l.	243,6 mg./l.
8	"	240,0 " "	272,0 " "
9	"	224 " "	249,6 " "
10	San Juan	179,2 " "	204,8 " "
11	" "	313,6 " "	313,6 " "
12	" "	169,6 " "	211,2 " "
13	" "	137,6 " "	208,0 " "
14	" "	195,2 " "	204,8 " "
15	" "	220 " "	294,4 " "

- - - - o - - - -

Investigación de posibles fijadores de sulfito en los vinos blancos

Para determinar la posible existencia en los vinos blancos de sustancias capaces de fijar el SO_2, formando com puestos no destilables en las condiciones en que se efectúa la valoración de dicho conservador, se siguió el siguiente procedimiento:

A) Destilación de 100 cc. de vino en atmósfera inerte (CO_2) sobre 100 cc. solución al 3% de H_2O, cuyo título de sulfatos se ha determinado previamente. Acidificando el medio se precipitan los sulfatos con Cl_2Ba. Por lo tanto se tiene así una determinación muy aproximada del contenido de sulfitos en el vino.

B) Se prepara una solución acuosa de sulfito, se toma una cantidad determinada (10cc.) y destila en atmósfera de CO_2 recogiendo sobre I_2 y valorando por retorno con sol. $S_2O_3Na_2$.

C) Otros 100cc. de vino mas la misma cantidad de sulfito empleada en B se someten a destilación en las mismas condiciones que en los casos anteriores recogiendo sobre I_2 y valorando por retorno con $S_2O_3Na_2$.

La cantidad de SO_2 hallada en el ensayo A más la cantidad hallada en B será el contenido de SO_2 del ensayo C.

Si en la práctica el ensayo C revelara un contenido menor que la suma de A y B, ésto indicaría que parte del SO_2 se ha fijado.

Nº	Procedencia	Gravimetría	Iodometría (destilación) A 100cc.Vino	B 10cc.sulfito	C 100 Vino + sulfito	Diferencia (A + B) - C
1	Mendoza	418 mg./l.	352 mg./l.	35 mg. %	380 mg./l.	7,0 mg./l.
2	San Juan (Sauternes)	386 "	313 "	383 "	684 "	12 "
3	San Juan	200,8 "	169,6 "	372 "	528 "	13,6 "
4	Mendoza	215,0 "	156,0 "	353 "	492 "	17,0 "
5	San Juan	234,0 "	198,4 "	252,8 mg.	428,8 "	22,4 "
6	" "	-	195,2 "	435 "	563,2 "	67,0 "
7	Mendoza	206,0 "	175,2 "	176 "	352 "	3,2 "
8	"	-	208,0 "	156,6 "	364,8 "	0,2 "
9	"	239,3 "	220,0 "	92 "	313 "	1 "
10	"	213,0 "	204,0 "	188 "	403,2 "	11,2 "
11	San Juan	304,0 "	272 "	58 "	314 "	16 "
12	" "	219,0 "	178 "	123 "	307 "	34 "

La diferencia de (A + B) - C es prácticamente despreciable.

- - - - o - - - -

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

De los ensayos efectuados en soluciones acuosas de SO_2 se deduce que el error del método iodométrico directo oscila alrededor del 1,9 % (error por defecto); en el método por destilación e iodometría se observaron errores del 4,3 % también por defecto. En el método por destilación y alcalimetría, por el contrario se obtuvieron resultados anormalmente altos (error por exceso 11,8%). Estos valores tan elevados obedecen a la dificultad de observar el viraje del indicador azul de bromofenol al pasar del color ácido al alcalino.

En cuanto al método gravimétrico es el mas exacto; en las determinaciones efectuadas se halló un error de 0,95%.

Realizados los ensayos en vinos se obtuvieron análogos resultados. Los mejores datos corresponden al método gravimétrico, cuyo inconveniente es requerir demasiado tiempo, en segundo lugar al iodométrico directo y por último a los métodos por destilación en el orden siguiente: iodométrico y alcalimétrico.

En la experiencia efectuada para investigar la presencia de fijadores de sulfito en los vinos se observó que no se hallan en ellos tales substancias que en el medio ácido en que se efectúa la destilación sean causa de errores en su dosaje.

- - - - - -

María Wanades Frágas
3/11/43

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

1 - Official and Tentative Methods of Analysis of the A.O.A.C. 1940.

2 - Annali di Chimica Applicata. Volumen 27 (1937).

3 - Annali di Chimica Applicata. Volumen 29 (1937).

4 - The Analyst. 53 (1928).

5 - The Analyst 52 (1927).

6 - Industria y Química N° 2 (1935).

7 - Journal of the Association of Official. Agricultural Chemi sts. Mayo (1940).

8 - Journal of the Association of Official. Agricultural Chemi 42 (1939).

9 - Journal of the Association of Official. Agricultural Chemi 22 (1939).

10 - Zeitschrift für Analytische Chemie (1933).

11 - Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittell (1940).

12 - Handboock of Chemistry and Physics.

13 - Enciclopedia de Química Industrial. Musprat (tomo XI).

14 - Traité de Chimie Minerale - Pascal (tomo II).

- - - - - -