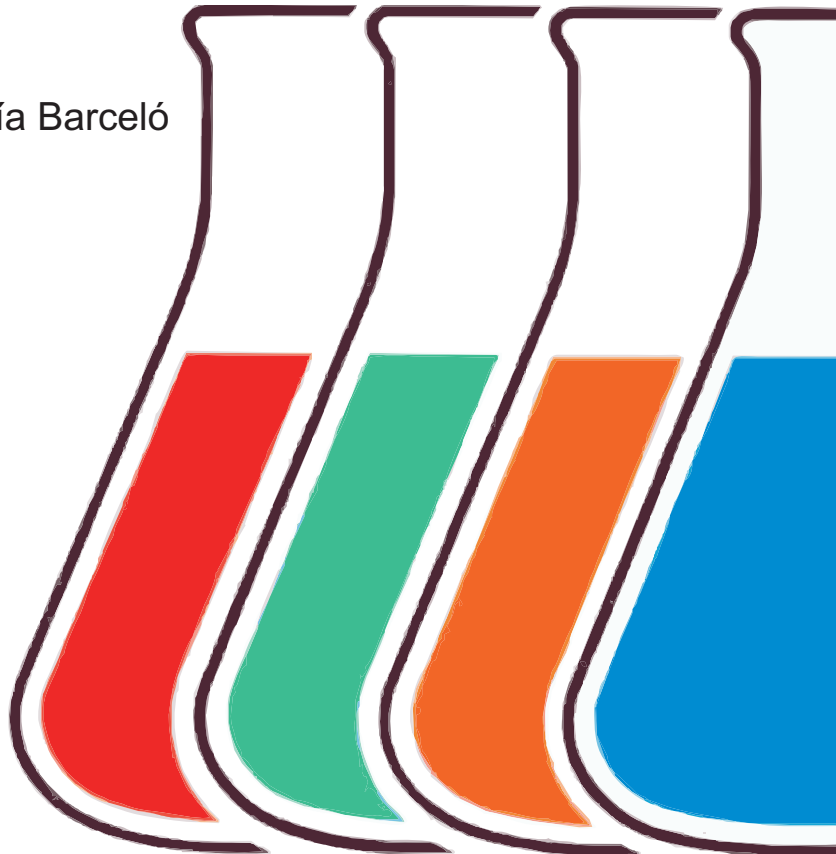


TECNICAS ANALITICAS PARA VINOS

Juan García Barceló



TECNICAS ANALITICAS PARA VINOS

TECNICAS ANALITICAS PARA VINOS

Juan García Barceló



Presentación

Todas las obras deben ser fruto de una experiencia, de un conocimiento y de una reflexión. En esta ocasión el lector tiene en sus manos un libro que reúne los tres requisitos apuntados. Además tiene como mérito que ha sido elaborado para servir a un profesional que hace de su quehacer diario un arte: el enólogo.

Con el interés, por consiguiente, que fuera útil en la bodega, este libro posee la ventaja de haber sido escrito por un enólogo que ha prestado servicio a un buen número de bodegas, que ha vivido vendimias y vinificaciones, y conocido la utilidad del control analítico sobre un producto en periodo de evolución.

Una obra como esta, no se escribe sin un buen bagaje de conocimientos. El autor que ha desarrollado sus conocimientos como técnico analista durante muchos años, en una Estación de Viticultura y Enología, concretamente en la de Vilafranca del Penedès, es claro ejemplo del servicio que estas instituciones, repartidas por todo el territorio español, ofrecen al sector vitivinícola.

En las Estaciones Enológicas la función de los técnicos, como el autor, no se circunscribe tan solo en realizar su trabajo de analista, debe también ejercer otras funciones: estar debidamente informado de las novedades analíticas, de los problemas que vive el sector y de sus posibles soluciones, transmitir la información a la institución, colaborar en los proyectos de investigación o experimentación y también, en la medida de lo posible, crear escuela.

Publicado por:
GAB
C/ Sant Jordi, 30 - Tel. (+34) 93 817 18 42 - Fax. (+34) 93 817 14 36
08734 MOJA-OLÈRDOLA (Barcelona)

1ª Edición - Octubre 1990
ISBN 84-404-7827-5
Depósito Legal B-36.850/90

Diseño:
NEXOS I. &S.

Fotocomposición y montaje:
Penedès Edicions, S.A. - Vilafranca del Penedès

Impreso por:
Romanyà/Valls, S.A. - Capellades

La personalidad del autor de este libro, le ha permitido cumplir con creces muchos de estos encargos tácitos, siendo además evidente su inquietud por ampliar conocimientos y transmitirlos, hecho que todos los que con él nos relacionamos podemos constatar.

Este minucioso trabajo es también consecuencia de la reflexión que conlleva el conocer, profundamente, a quién va dirigido. Es fácil localizar en la memoria del lector, tres obras de este autor que han formado parte de la biblioteca de numerosos laboratorios enológicos. Debe hacerse mención también que esta obra adquiere un nivel óptimo, en cuanto a metodologías actuales en análisis de control rutinario y de investigación. Es decir sirve al enólogo en su labor diaria y permite, a él y a otros estudiosos, penetrar en trabajos de control mucho más sofisticados y con técnicas más fiables.

Se recogen en esta obra, los métodos analíticos de la mayoría de compuestos que pueden formar parte de una caracterización enológica, tanto aquellos que se encuentran tras un proceso normal de vinificación como aquellos que son contaminantes, bien sean accidentales (estireno, residuos antocriptogámicos, etc.) o voluntarios (ácido salicílico, edulcorantes sintéticos, etc.).

No están contemplados todos los componentes del vino porque ello supondría entrar dentro del ámbito de la investigación, utilizando el análisis como finalidad más que como herramienta para el apoyo a la producción. Aunque la componente práctica de la obra resalta en cualquiera de sus páginas, hace despertar en las personas más receptivas, la inquietud hacia el mundo de la enología y les introduce en la complejidad de los productos vitivinícolas, cuyo máximo exponente es el vino, y siempre en constante evolución bioquímica.

Con relación a sus trabajos anteriores el autor en esta obra da entrada a métodos instrumentales: cromatografía de gases, espectrofotometría de absorción atómica, espectrofotometría visible y ultravioleta, etc. Es decir, aquellas metodologías que ya comienzan a estar presentes en laboratorios de grandes empresas y de todos los centros oficiales. Otras técnicas, incluida la cromatografía líquida de alta resolución, espectrofotometría de infrarrojo, etc. han sido soslayadas por el autor y límites de esta obra.

La situación política en la que está inmersa nuestra comunidad vitivinícola, hace que las referencias a los métodos oficiales, deban surgir de su misma organización. Por ello, todo tratado como éste, que

se precie de actual, debe recoger la metodología analítica de la Comunidad Económica Europea, cuyos métodos son en su mayor parte propuestos o aprobados por la Oficina Internacional de la Viña y el Vino (O.I.V.).

Como toda obra de éste carácter es difícil decir que un trabajo ha salido a la luz totalmente a gusto del autor y actualizado al máximo. Sin embargo, este libro aporta una de las recopilaciones más exhaustivas que sobre análisis de productos vinícolas se han realizado en los últimos tiempos. Es a mi modo de entender un buen trabajo, un buen servicio a la enología y a la analítica y un magnífico nexo de unión entre ambas.

Santiago Mínguez Sanz
Estación de Viticultura y Enología
Institut Català de la Vinya i el Vi

Vilafranca del Penedès, mayo de 1990.

Introducción

Este libro pretende ser una ayuda al analista de vinos, enólogo y bodeguero, al presentar una serie de metódicas que han sido escogidas, de las múltiples que existen, pensando en la exactitud y sencillez de trabajo. Se ha procurado evitar las técnicas instrumentales más complejas, como: Resonancia Magnética Nuclear, Espectrofotometría en Infrarrojo, Radioquímica y en ella se incluirían las técnicas con el carbono radioactivo (C_{14}), etc. A pesar de ello, es de esperar que cumpla con la idea en la que fue concebido este libro: ser útil.

La disposición de los capítulos se ha efectuado por orden alfabético de temas globales de análisis. En cada uno de ellos se describen varias técnicas analíticas que pueden ser aplicadas según las disponibilidades de equipo y personal.

En cuanto se refiere a la distribución de cada análisis, se ha procurado separar perfectamente el principio del método, los reactivos necesarios, la técnica operativa y los cálculos. En algunas técnicas, se ha introducido un apartado de comentarios, para ampliar el tema tratado. También se resumen algunas notas aclaratorias del autor, en el apartado de observaciones.

En lo referente a reactivos, los productos que se indican deberán ser de la calidad: reactivo para análisis. Cuando se hace referencia al agua, para diluciones u otras aplicaciones, siempre se refiere a: agua destilada.

Todos los volúmenes que deben medirse con exactitud, en el libro se expresan con dos decimales, por ejemplo: 10.00 mL.

Al final del texto, se recogen una serie de tablas que pueden ser de gran ayuda para el lector.

He de agradecer, sobremanera, a D. Santiago Minguez Sanz, Doctor Ingeniero Agrónomo, Director de la Estación de Viticultura y Enología de Vilafranca del Penedès, el aceptar presentar esta humilde aportación, a la ardua labor del analista.

El Autor

INDICE GENERAL

ACIDEZ	CAPITULO 1
ACIDOS	CAPITULO 2
ADITIVOS QUIMICOS	CAPITULO 3
ALCOHOLES	CAPITULO 4
AZUCARES	CAPITULO 5
CARACTERISTICAS CROMATICAS	CAPITULO 6
COMPUESTOS CARBONILICOS	CAPITULO 7
COMPUESTOS FENOLICOS	CAPITULO 8
COMPUESTOS NITROGENADOS	CAPITULO 9
ESTERES	CAPITULO 10
GASES	CAPITULO 11
METALES	CAPITULO 12
OTROS COMPUESTOS	CAPITULO 13
REGLAS ENOQUIMICAS	CAPITULO 14
SOLIDOS SOLUBLES	CAPITULO 15
UNIDADES INTERNACIONALES	CAPITULO 16
PESTICIDAS Y FUNGICIDAS	CAPITULO 17
TABLAS	

13. OTROS COMPUESTOS

CENIZAS	13.5
METODO C.E.E	13.6
METODO CONDUCTOMETRICO	13.7
ALCALINIDAD DE LAS CENIZAS	13.10
METODO C.E.E	13.10
ALCALINIDAD TOTAL	13.10
ALCALINIDAD PARCIAL	13.11
FLUORUROS	13.13
METODO ELECTRODO ION-ESPECIFICO	13.13
METODO HALLER Y JUNGE	13.15
METODO GARINO-CANINA	13.16
BROMUROS	13.18
METODO O.I.V	13.18
METODO ELECTRODO ION-ESPECIFICO	13.21
CLORUROS	13.23
METODO CUNHARAMOS	13.23
METODO O.I.V.Aj15	13.26
METODO SENCILLO	13.28
METODO POR ABSORCION ATOMICA	13.29
SULFATOS	13.31
METODO O.I.V. Aai14	13.31
METODO ALEMAN	13.33
METODO RAPIDO	13.35
FOSFATOS	13.37
METODO O.I.V. Ah16	13.37
METODO USUAL 1, O.I.V	13.40
METODO USUAL 2, O.I.V	13.42
METODO RAPIDO O.I.V	13.44

Cenizas

COMENTARIOS

Las cenizas son las materias inorgánicas que permanecen después de la evaporación e incineración del mosto o vino, y que contienen la totalidad de los cationes (con la excepción del amonio), bajo forma de carbonato u otros minerales anhidros.

Aproximadamente puede indicarse, de forma general, que el contenido en cenizas es el 10% del extracto no reductor de un vino. Su determinación es de mucha ayuda para detectar el aguado, la adición de azúcar o alcoholización de un vino.

La temperatura de incineración, no debe exceder los 550 °C, pues habría pérdida de cloruros.

Basándose en la conductividad eléctrica, se han hallado fórmulas que relacionan este dato con las cenizas. Desde hace tiempo, Dutoit y Duboux¹ y más modernamente Ferenci y Tuzson², han determinado las cenizas, midiendo la conductividad del vino, hallando un error, respecto al de calcinación, de solo ≤ 0.1 gramos por litro.

1. P. Dutoit y M. Duboux, *L'analyse des vins par volumetrie physico-chimique*, Lausanne, (1912).

2. S. Ferenci y I. Tuzson, *Borgazdasag*, 17 87-89, (1969).

METODO C.E.E. _____

Principio del método

Incineración del extracto de un vino o mosto, llevada a cabo entre 500 y 550 °C, hasta completa combustión del carbón (cenizas blancas).

La cantidad de cenizas halladas se expresarán en gramos por litro, con una precisión de 0.03 gramos.

Técnica operativa

1. Se colocan 20.00 mL de la muestra a analizar en una cápsula de platino de 70 mm de diámetro y 25 mm de altura, de fondo plano, previamente tarada en balanza con sensibilidad de 0.1 mg.
2. La cápsula se coloca sobre un baño maría y se evapora con precaución.
3. Calentar el residuo a una temperatura moderada, durante unos 30 minutos, sobre una placa refractaria o bajo evaporados de infrarrojo, hasta carbonización.
4. Cuando ya no se desprenden vapores, colocar la cápsula en un horno eléctrico, que tenga aireación continua y calentar hasta 525 °C ± 25 °C.
5. Después de 5 minutos de carbonización completa, se retira la cápsula, a la que se añaden 5 mL de agua destilada.
6. Se evapora el agua, en baño maría o infrarrojo y de nuevo se coloca en el horno y se calienta de nuevo a 525 °C.
7. Si la combustión de las partículas carbonadas no se ha terminado en quince minutos, repetir la adición de agua, evaporación de la misma y nueva calcinación.
8. Se coloca la cápsula en un desecador para que se enfríe.
9. Cuando fría, proceder a la pesada, con gran precisión.
10. El peso de las cenizas, multiplicado por 50 nos dará el contenido en gramos por litro.

Observaciones

Para los vinos ricos en azúcar, es importante añadir al extracto, algunas gotas de aceite vegetal puro, antes de la primera calcinación, para evitar el desbordamiento de la muestra. Será necesario, en este caso, efectuar la primera calcinación durante 15 minutos.

METODO CONDUCTOMETRICO _____

Principio del método

Fueron los químicos suizos Dutoit y Duboux³, en 1912, quienes utilizaron la conductividad eléctrica para efectuar distintas determinaciones en los vinos, entre ellas cabe destacar la determinación de las cenizas, ya que es un proceso muy exacto y preciso. Metódica que con los medios instrumentales actuales, es digna de tener en cuenta.

Las constantes que se emplean en la fórmula, fueron halladas después de una gran labor por parte de los autores del método. Se realizaron más de trescientos análisis, en vinos normales y los resultados fueron comparados con las técnicas por calcinación, dando cantidades extremadamente concordantes, particularmente en vinos cuyo extracto seco no sea superior a 30 gramos por litro, tanto en vinos blancos, como tintos.

Técnica operativa

1. Se dispondrá de un conductímetro que incorpore un termómetro compensador, con el fin de que la medida de la conductividad, sea lo más exacta posible.
2. La célula de medición deberá tener una constante adecuada a las mediciones que deben realizarse en los vinos (1 .0 a 5.0 mSiemens).

3. P. Dutoit y M. Duboux, *L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique*, Capit, III, págs. 152-160, Lausanne, (1912).

3. Se mide la conductividad específica del vino a 25 °C, con la máxima precisión, se asigna como *H*.

4. Deberá determinarse el grado alcohólico a 20 °C.

Cálculos

Con los datos de conductividad específica y el porcentaje de alcohol, se calcula el contenido de cenizas, por la siguiente fórmula:

$$\text{Cenizas g/L} = \frac{(H \times 100 + B) \times (A + 20)}{3340}$$

en donde:

H = Conductividad del vino a 25 °C.

B = Factor de corrección.

A = Porcentaje de alcohol en volumen, del vino.

El factor de corrección *B* se halla en la siguiente tabla:

<u><i>mS</i></u>	<u><i>B</i></u>
1.25 a 1.49	3
1.50 a 1.74	6
1.75 a 1.99	9
2.00 a 2.24	12
2.25 a 2.49	15
2.50 a 2.74	18
2.75 a 2.99	22
3.00 a 3.24	26
3.25 a 3.49	30
3.50 a 3.74	34
3.75 a 3.99	38
4.00 a 4.24	42
4.25 a 4.49	46
4.50 a 4.74	50

La constante numérica, 3340, fue hallada después de un gran número de análisis, obtenidos en vinos de distintas procedencias y caracteres muy diferentes.

Para vinos ricos en extracto seco, existe una cierta desviación en los resultados obtenidos, pero siempre constante en defecto. Los autores pudieron hallar un término corrector, que siempre hay que sumar al resultado hallado. Las cifras son las siguientes:

	para vinos con	30 a 34	g/L de extracto
0.05 g	Id	35 a 39	id
0.10 g	Id	40 a 44	id
0.15 g	Id	45 a 49	id
0.20 g	Id	50 a 54	id
0.25 g	Id	55 a 59	id
0.30 g	Id		

Observaciones

a) Esta metódica, permite calcular las materias minerales de un vino, con una precisión de 0.05 a 0.1 g/L.

b) La técnica aplicada, proporciona mayor exactitud, que la calcinación por separado de las materias minerales, solubles e insolubles.

Alcalinidad de las cenizas

METODO C.E.E. _____

Definición

Se denomina *alcalinidad total de las cenizas*, la suma de los cationes, excepto el amonio, combinados con los ácidos orgánicos del vino. Se define *la alcalinidad parcial de las cenizas* a la alcalinidad debida solamente a los carbonatos, óxidos y silicatos contenidos en las cenizas.

La alcalinidad de un gramo de cenizas (o cifra de alcalinidad), se calcula por el cociente entre la alcalinidad total, expresada en gramos de carbonato potásico y el peso de las cenizas.

ALCALINIDAD TOTAL _____

Principio del método

Valoración con ácido sulfúrico, cuyo exceso es valorado por retorno, después de un calentamiento, con el empleo de anaranjado de metilo como indicador, eventualmente adicionado de una gota de azul de metileno.

13.10

Reactivos

ACIDO SULFURICO 0.05 M.

HIDROXIDO SODICO 0.1 M.

SOLUCION ANARANJADO DE METILO, 1 gramo por litro.

Técnica operativa

1. Se utiliza el residuo de la determinación del extracto seco.
2. Después de pesar las cenizas, contenidas en la cápsula, se añaden 10.00 mL de ácido sulfúrico 0.05 M.
3. Colocar la cápsula en un baño maría hirviente, durante 15 minutos, frotando el fondo de la cápsula con una varilla de vidrio, para acelerar la disolución de las partículas difícilmente solubles.
4. Añadir, de inmediato, 2 gotas de la solución de indicador.
5. Valorar el exceso de ácido sulfúrico, con hidróxido sódico 0.1 M, hasta viraje del indicador a color amarillo.
6. Sean el volumen en mililitros del hidróxido sódico gastado.

Cálculos

La alcalinidad de las cenizas es igual a:

- 1) En miliequivalente/L = $5(10-n)$.
- 2) En g carbonato potásico/L = $0.345(10-n)$.
- 3) Cifra de alcalinidad = valor hallado anteriormente, dividido por el peso de las cenizas.

ALCALINIDAD PARCIAL _____

Principio del método

El ácido sulfúrico en exceso se valora en presencia de una ligera cantidad de iones cerio, con un indicador de viraje a pH 4.5.

13.11

Reactivos

SOLUCION INDICADORA, preparada por disolución de 0.04 g de anaranjado de metilo, disueltos en 20 mL de agua destilada; mientras, se disuelven 0.2 g de verde de bromocresol y 0.04 g de rojo de metilo en 80 mL de etanol. Se mezclan las dos soluciones. El viraje de color a gris, tiene lugar a pH 4.5.

SOLUCION DE CLORURO DE CERIO, se prepara por disolución de 10 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, con agua destilada, para obtener un volumen final de 12.5 mL, efectuado en una probeta.

ACIDO SULFURICO 0.05 M.

HIDROXIDO SODICO 0.1 M.

Técnica operativa

1. Se disuelven las cenizas de 20.00 mL de vino, en 10.00 mL de ácido sulfúrico 0.05 M.
2. Se lleva a ebullición para eliminar el dióxido de carbono.
3. Después de frío, se añaden 2 gotas del indicador y 2 gotas (4 en el caso de vinos ricos en fosfatos) de la solución de cloruro de cerio.
4. Se valora con hidróxido sódico 0.1 M, hasta viraje al gris, del indicador.
5. Para comprobar si la adición de cloruro de cerio es suficiente, se añade una gota de esta solución.
6. Si el indicador vira al rojo anaranjado, añadir de nuevo hidróxido sódico, hasta el viraje al gris.
7. Se asigna por n el volumen gastado de solución de hidróxido sódico 0.1 M.

Cálculos

Los mismos y la misma fórmula, que los empleados en el anterior análisis, para la determinación de la alcalinidad total.

Observaciones

Expresión de los resultados. La alcalinidad de las cenizas se expresará, o bien en miliequivalentes por litro o bien en gramos de carbonato potásico por litro de vino.

Fluoruros

COMENTARIOS

El flúor presente en el vino, normalmente, no es superior a 0.5 mg/L. La presencia de cantidades superiores puede ser por contaminación o por adición fraudulenta de antifermos.⁴

METODO ELECTRODO ION-ESPECIFICO⁵ _____

Principio del método

Mediante el empleo de un electrodo de ión específico, puede determinarse el flúor, directamente en el vino. Con objeto de eliminar interferencias, se añade ácido fosfórico, que elimina los complejos que pueden formar ciertos iones del vino con el flúor.

4. G. De Bains y otros, *J. Pharm. Belg.*, 28(2) 188, (1973)

5. D. Martin y S. Brun, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 29(3), 161, (1969)

Aparatos

Electrodo de ión específico del flúor.

Electrodo de referencia.

Medidor de pH, provisto de escala para medir milivoltios, con precisión de 1 mV.

Agitador magnético.

Reactivos

SOLUCION DE FLUORURO SODICO, 10^{-3} M, que contenga 19 mg de flúor por litro. Se prepara diluyendo diez veces una solución de fluoruro sódico de 0.420 g/L.

ACIDO FOSFORICO 0.75M, preparada utilizando ácido fosfórico del 85%. Para ello se miden 51 mL del ácido y se colocan en un matraz aforado de un litro, completando el volumen con agua destilada.

Técnica operativa

1. Preparar el aparato de medición, así como sus electrodos.
2. En un vaso de plástico de 100 mL, se introducen 50.00 mL del vino a analizar.
3. Se coloca el vaso con su varilla agitadora en el interior, sobre el agitador magnético.
4. Introducir los electrodos, y transcurridos dos o tres minutos, se lee el potencial.
5. Esta primera lectura de milivoltios es indicativa de la concentración en flúor.
6. Si el potencial leído es inferior a 140 mV, es necesario diluir el vino diez veces.
7. A continuación se efectúa la lectura propiamente dicha, sobre el vino sin diluir o diluido, según la lectura de mV hallada en la operación anterior.
8. De nuevo se colocan en un vaso de plástico, limpio, 50.00 mL de la muestra, y 10 mL de ácido fosfórico.
9. Se agita y al cabo de 2 ó 3 minutos, se toma lectura de mV.

13.14

10. Para el cálculo, se compara el valor de milivoltios leídos en 9), con la gráfica preparada con soluciones patrón analizadas de la misma forma.

11. La gráfica se prepara, por diluciones sucesivas del patrón de flúor, de forma que se tengan concentraciones de: 1.9, 0.19 y 0.019 mg de flúor por litro.

Observaciones

a) Para preparar la gráfica patrón, se utilizará papel semi-logarítmico, anotando los valores de milivoltios en la escala lineal y las concentraciones de flúor, en la escala logarítmica.

b) En las determinaciones de concentraciones débiles de flúor, hay que emplear agua destilada muy buena, cuya resistividad debería ser del orden de 20 megaohmios.

c) Para las mediciones de volumen de la operación 8), deberán utilizarse pipetas de clase A.

METODO HALLER Y JUNGE⁶

Principio del método

Debido a que en el método anterior no se elimina totalmente la interferencia del aluminio y del hierro férrico, se ha presentado éste, que resuelve la problemática citada.

El vino se diluye 1/1 con una solución tampón que contiene acetato, citrato y nitrato sódicos, además de ácido clorhídrico. El flúor presente en forma libre en esta solución, se determina con un electrodo de ión específico.

6. H.E. Haller y C. Junge, *FV/439*, (1973).

13.15

Reactivos

SOLUCION TAMPON. Se prepara de forma para obtener una solución acuosa que contenga las concentraciones siguientes: Acetato sódico 1 M; citrato sódico 0.05 M; nitrato sódico 0.1 M, y ácido clorhídrico para que el pH alcance el valor de 5.5 aproximadamente.

Técnica operativa

1. Se diluye el vino a volúmenes iguales con la solución tampón.
2. Se coloca en el vaso y se somete a agitación.
3. Sumergir los electrodos y tomar la lectura cuando haya estabilización de la misma.
4. Deberá prepararse una gráfica, como en el análisis anterior.

Observaciones

Este método es prácticamente igual al precedente, pero con el empleo del tampón indicado, se evita la interferencia del aluminio y hierro férrico.

METODO GARINO-CANINA

Principio del método

Es un método sencillo, pero bastante aproximado, ya que la sensibilidad alcanza solamente a 0.2 mg de flúor en la muestra empleada en el análisis. La formación de fluosilicato de bario modifica la tensión superficial de la solución, provocando un fenómeno que es apreciable a simple vista.

Reactivos

CARBONATO SODICO cristalizado.

SOLUCION DE CLORURO DE BARIO, al 10^o%.

SOLUCION DE SULFATO SODICO, saturada.

ACIDO SULFURICO, concentrado.

DICROMATO POTASICO, cristalino.

Técnica operativa

1. En un vaso de precipitados de 250 mL, se colocan 100.00 mL del vino a analizar, medidos exactamente con una pipeta.
2. Se neutraliza con unos cristales de carbonato sódico.
3. A continuación se añaden 10 mL de la solución de cloruro bórico y 1 mL de la solución de sulfato sódico. Se agita.
4. Se deja en reposo durante unas tres horas, para que la precipitación sea completa.
 1. En un embudo, se coloca un papel de filtro sin pliegues y sin cenizas.
 2. Se filtra, recogiendo todo el precipitado en el papel de filtro.
 7. El residuo y el papel, se incineran en una cápsula de platino.
 8. Las cenizas secas se pasan a un tubo de ensayo limpio y seco.
 9. Se añaden algunos cristales de dicromato potásico y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado.
 10. Se calienta suavemente, durante unos cinco minutos.
11. La presencia de fluoruros se caracteriza por la formación de fluosilicato de bario, que por un fenómeno de tensión superficial evita que el vidrio del tubo de ensayo sea mojado por el líquido.

Observaciones

a) Es necesario dejar transcurrir el tiempo indicado en la operación 4), pues de lo contrario no se realizaría la precipitación total y la reacción no sería tan clara.

b) Cuando se agita el tubo después de las adiciones efectuadas en la operación 9), el ácido sulfúrico cae por las paredes del tubo en forma de lágrimas.

c) La reacción es sensible con 0.2 mg en la toma de muestra, o sea 2 miligramos de flúor por litro de vino.

Bromuros

COMENTARIOS

Los vinos no suelen contener bromo en cantidades superiores a 1 miligramo por litro. El límite legal permitido internacionalmente no puede superar la cantidad indicada anteriormente.

El bromo presente, varía según la constitución del terreno, y se ha comprobado que en suelos con alto contenido de cloruros son, también, a menudo, altos en bromuros.

METODO O.I.V. _____

Principio del método

Se basa en una metódica de Jaulmes⁷. Después de la saponificación del bromo orgánico combinado, y posterior calcinación de la muestra. El bromo se libera por acción del ácido hipocloroso. En pre

7. C. Junge, FV/435, (1973).

sencia de fenolsulfonftaleína, origina el componente tetrabromofenolsulfonftaleína, coloreado en azul, que se determina espectrofotométricamente a 590 nm de longitud de onda.

Reactivos

SOLUCION DE FENOLSULFONFTALEINA, preparada con 0.24 g de fenolsulfonftaleína (rojo de fenol), se disuelven en 24 mL de hidróxido sódico 0.1 M y se completa a volumen de un litro con agua destilada.

SOLUCION TAMPON de pH 4.65, obtenida por mezcla de 500 mL de ácido acético 2 M, 250 mL de hidróxido sódico 2 M y 250 mL de agua destilada.

SOLUCION OXIDANTE, preparada con 2 g de cloramina T disueltos en agua destilada y volumen a un litro. Es necesario preparar esta solución 48 horas antes del análisis.

SOLUCION REDUCTORA, disolver 25 g de tiosulfato sódico en agua destilada y completar a volumen de 1 L.

HIDROXIDO SODICO 2.5 M.

ACIDO SULFURICO 1.25 M.

BROMURO POTASICO.

SOLUCION PATRON stock. Se prepara disolviendo en un matraz aforado de 1 litro, 1.489 g de bromuro potásico y completando a volumen con agua destilada.

Técnica operativa

1. En una cápsula de cuarzo o platino, se colocan 100.00 mL de vino.
2. Se añade hidróxido sódico 2.5 M, hasta pH 10, se tapa con un vidrio de reloj y se deja en reposo durante 24 horas.
3. Se evapora el líquido a sequedad, sobre un baño maría, con la ayuda de una corriente de aire para acelerar la evaporación.
4. Introducir la cápsula con el residuo, en un horno, y se incinera a 550 °C.
5. Después de fría, se añade una pequeña cantidad de agua destilada, se evapora ésta y se calcina de nuevo a la misma temperatura.

6. La operación anterior se repite, hasta lograr unas cenizas de color blanco-grisáceo.
7. Se toma el residuo, después de la calcinación, con 5 mL de agua destilada caliente y se lleva a un pH entre 3 y 4, con ácido sulfúrico 1.25 M, añadidos de una bureta.
8. Se travasa cuantitativamente la solución anterior a un matraz aforado de 25 mL y se comprueba, después de 10 minutos, si el pH es aproximadamente de 4.
9. Completar a volumen con agua y se filtra.
10. En un vaso de 50 mL se colocan 10.00 mL de la solución filtrada. Se coloca sobre un agitador magnético, con una agitación lenta.
11. Se añaden 0.5 mL de la solución tampón y se determina el pH, que puede ser igual a 5.
12. A continuación se añaden 0.5 mL de la solución de rojo de fenol y 0.5 mL de la solución oxidante.
13. Exactamente después de un minuto (medido con cronómetro), se añaden 0.5 mL de la solución reductora.
14. Se agita durante un minuto y se mide en cubeta de 50 mm de paso de luz la coloración azul formada.
15. Debe prepararse una gráfica con el empleo de unas soluciones patrón.
16. A partir de la solución stock y por sucesivas diluciones, se preparan soluciones que contengan: 0.063, 0.125, 0.250, 0.375 y 0.500 miligramos de bromo por litro y sobre ellas se efectúa la determinación colorimétrica.
17. De los valores de absorbancia leídos, se prepara la gráfica que servirá para comparar la lectura de la muestra de vino.

13.20

METODO ELECTRODO ION-ESPECIFICO⁸ _____

Principio del método

Se determina directamente el bromo total, por potenciometría, utilizando un electrodo de ión específico.

Para eliminar posibles interferencias, se le añade a la muestra ácido fosfórico.

Reactivos

ACIDO FOSFORICO 3.75M. Se prepara disolviendo 256 mL del ácido al 85% con agua destilada hasta un litro.

SOLUCION SULFATO CUPRICO 1 M. Disolver 25 g de sulfato de cobre pentahidrato con agua hasta 100 mL.

SOLUCION NITRATO POTASICO saturada En un erlenmeyer, colocar 100 g de nitrato potásico y añadirle 250 mL de agua destilada. Agitar durante 45 minutos y dejar reposar una noche antes del uso.

SOLUCION PATRON DE BROMURO 0.1 M.

SOLUCION PATRON BROMURO 500 mg/L. Diluir 12.5 mL de la solución 0.1 M a 200 mL con agua destilada.

SOLUCION ETANOL al 12% v/v.

Técnica operativa

Comprobación de la pendiente

1. En un vaso de 150 mL, se vierten 100 mL de etanol diluido, 4 mL de ácido fosfórico, 4 mL solución nitrato potásico y 4 mL de solución de sulfato de cobre.
2. Sumergir los electrodos y conectar el medidor.
3. Iniciar la agitación. Añadir 100 microlitros del patrón de 500 mg/L y esperar la estabilidad de la lectura, para tomar nota de ella.

8. J.E. Graf, T.E. Vaughn y W.H. Kipp, *J.A.O.A.C.*, 59(1), páginas 53.55, (1976).

13.21

- Continuar efectuando adiciones como en el paso anterior, hasta 10 análisis y anotar en un papel semilogarítmico los volúmenes añadidos y las lecturas de mV.
- Se prepara la gráfica, que sensiblemente será una línea recta. La pendiente será aproximadamente de 59 mV, si el electrodo está correcto.

Medición de la muestra

- En un vaso de 100 ó 150 mL se vierten 50.00 mL de la muestra de vino.
- Se añaden 2 mL de cada una de las soluciones de fosfórico, nitrato potásico y sulfato de cobre.
- Iniciar la lenta agitación y después de 5-10 minutos se sumergen los electrodos.
- Cuando la lectura sea estable, se toma nota de los milivoltios y se añaden 100 microlitros del patrón de 500 mg/L.
- Esperar a la estabilización y tomar la lectura.
- Anotar la diferencia de milivoltios leídos en las dos lecturas.

Cálculos

Para hallar la concentración de bromuro, el dato de la diferencia en milivoltios, llevado a la gráfica, nos dará la cantidad presente en la muestra en mg/L.

Cloruros

METODO CUNHA RAMOS¹

Principio del método

Defecación del vino, en condiciones determinadas, mediante nitrato de cadmio. Los cloruros se valoran con solución de nitrato mercúrico en medio alcohólico, empleando como indicador interno la difenilcarbazona.

Reactivos

SOLUCION DE NITRATO DE CADMIO, a 20 g /100 mL.

HIDROXIDO SODICO 1 M.

ACIDO NITRICO, al 20% en volumen.

SOLUCION PERMANGANATO POTASICO, saturada.

SOLUCION DE AZUL DE BROMOFENOL, preparada disolviendo 0.4 g del indicador en un litro de agua destilada que contenga 59.6 mL de hidróxido sódico 0.01 M.

ALCOHOL ETILICO 96%.

SOLUCION DE DIFENILCARBAZONA, al 0.1% en alcohol.

9. M. Cunha Ramos y L Guedes Gomes, FV/411, (1972).

SOLUCION 0.07 M DE NITRATO MERCURICO, En un litro de ácido nítrico 1 M, se disuelven 2.166 g de óxido mercuríco rojo. La equivalencia es: 1 mL igual a 1.169 mg de cloruro sódico.

Técnica operativa

Comprobar el título de la solución mercúrica

1. En un vaso o erlenmeyer de 500 mL, se colocan 10.00 mL de cloruro potásico 0.01 M y 90 mL de agua destilada.
2. Con ácido nítrico 0.5 M, se modifica el pH hasta el valor de 3.5 utilizando azul de bromofenol como indicador.
3. Añadir 1 mL más de ácido nítrico 0.5 M.
4. A la mezcla se añaden 100 mL de alcohol etílico de 96%, manteniendo inalterable el pH.
5. Se añaden 5 mL de la solución de difenilcarbazona.
6. Se valora con la solución mercúrica, hasta color rosa.
7. Sea n el volumen de reactivo gastado.
8. El título de la solución, expresado en mg de cloruro de sodio por mL, se calcula por la siguiente fórmula:

$$\text{mg/mL} = 5.845/n$$

Análisis de la muestra

1. En un matraz aforado de 200 mL de capacidad, se colocan 100.00 mL de vino.
2. Se añaden 20 mL de solución de nitrato de cadmio. Agitar y dejar reposar unos minutos.
3. Añadir hidróxido sódico 1 M, hasta llevar el pH al valor de 10-11, comprobado con papel indicador universal. La adición debe hacerse en pequeñas cantidades, agitando constantemente y esperando unos minutos de una adición a la otra.
4. Se deja reposar unos 10 minutos y se completa a volumen con agua destilada y agitar bien unos minutos.
5. Dejar en reposo hasta que el precipitado no flocule al agitarlo.

6. En un vaso de unas 300 mL, se colocan 100.00, 50.00 ó 25.00 mL del líquido.
7. Añadir ácido nítrico al 20% hasta alcanzar el valor de pH de 1.5 a 2.0.
8. Se añaden unas gotas de solución de permanganato potásico, para oxidar el dióxido de azufre eventualmente presente.
9. En el caso de tener un líquido coloreado, añadir de nuevo 2-3 gotas de permanganato, hasta obtener una solución clara o ligeramente amarilla.
10. Añadir 100 mL de alcohol, y si es necesario, ácido nítrico al 20%, para mantener el valor del pH entre 3 y 3.5.
11. Valorar inmediatamente después de haber añadido 5 mL del indicador de difenilcarbazona hasta coloración rosa. Sea n' el reactivo gastado.

Cálculos

Sea n el volumen de solución de nitrato mercuríco obtenido en la operación 8). El valor de n' es el que corresponde a 50.00 mL de vino analizado. La cantidad de cloruro sódico será:

$$0.04 \times \frac{5 n'}{n} \text{ en miliequivalente/L}$$

$$0.2338 \times \frac{5 n'}{n} \text{ en g cloruro sódico/L}$$

Cuando se emplea otro volumen de vino, se multiplicará por el factor correspondiente.

METODO O.I.V. Aj15

Principio del método

Determinación directa de los cloruros, mediante potenciometría, con el empleo de un electrodo de plata/cloruro de plata.

Aparatos

Un medidor de pH que permita apreciar 1 mV.
Agitador magnético.

Electrodo de Ag/AgCl, con puente líquido de solución saturada de nitrato potásico como electrolito.

Micro bureta, graduada en 1/100 de mL.

Reactivos

ACIDO NITRICO concentrado.

CLORURO POTASICO.

NITRATO DE PLATA.

SOLUCION PATRON DE CLORUROS. Se disuelven 2.1027 g de cloruro potásico (máximo 0.005% de bromo) previamente desecado, en agua destilada hasta un litro. Un mL de esta solución contiene 1 mg de cloro.

SOLUCION NITRATO DE PLATA. Disolver 4.7912 g de nitrato de plata en una solución acuosa al 10% de alcohol etílico, hasta un volumen de un litro. Un mL de esta solución corresponde a 1 mg de ión cloro.

Técnica operativa

Determinación del potencial del punto de equivalencia

1. En un vaso de 200 mL, se colocan 5.00 mL de la solución patrón de cloruros.
2. Se añade agua destilada hasta un volumen aproximado de 100 mL.
3. A continuación se vierte 1 mL de ácido nítrico concentrado.

4. Introducir los electrodos.
5. Añadir 10.00 mL de la solución de nitrato de plata, en fracciones tal como se indica a continuación:
6. Se adiciona 1 mL del nitrato de plata y se toma la lectura de mV. Se repite esta operación hasta los 4 primeros mililitros.
7. Se efectúan adiciones de 0.2 mL, como anteriormente, hasta haber añadido 2 mL.
8. Se continúa la adición en fracciones de 1 mL, hasta haber completado el volumen de 10.00 mL.
9. Después de cada adición, esperar unos 30 segundos antes de hacer la correspondiente lectura de mV.
10. Los valores de tensión leídos, se llevan a las ordenadas de un papel milimetrado, colocando como abscisas los volúmenes de nitrato de plata.
11. A partir del punto singular de la gráfica obtenida, se determina el potencial del punto de equivalencia.
12. Para comprobar el potencial del punto de equivalencia, colocar en un vaso de 200 mL, 5.00 mL de la solución patrón de cloruros, 95 mL de agua destilada y 1 mL de ácido nítrico concentrado.
13. Introducir los electrodos.
14. Se valora, con agitación, hasta justamente el potencial del punto de equivalencia.
15. Esta operación se repite hasta obtener una buena concordancia de resultados. Este control se efectúa antes de realizar una serie analítica de muestras.

Determinación analítica

1. En un vaso de 250 mL, se colocan 50.00 mL de vino.
2. Añadir 50 mL de agua destilada y 1 mL de ácido nítrico concentrado.
3. Seguidamente valorar, de acuerdo a lo procedido anteriormente, hasta alcanzar el potencial del punto de equivalencia.

4. Se asigna como n el volumen de reactivo gastado en la operación anterior.

Cálculos

El contenido en cloruros en la muestra se halla de acuerdo con la siguiente fórmula:

Expresado en g de ión cloro = $0.02 \times n$
Miliequivalentes /L de cloro = $0.5633 \times n$
En g cloruro sódico por litro = $0.0329 \times n$

METODO SENCILLO

Principio del método

Es un método aproximado, pero se realiza con suma sencillez. Se fundamenta en la formación de cromato de plata, de color rojo ladrillo, cuando este ión está en exceso después de haber precipitado el cloruro de plata.

Reactivos

CARBON DECOLORANTE

HIDROXIDO SODICO 0.1 M.

SOLUCION CROMATO POTASICO, saturada.

SOLUCION DE NITRATO DE PLATA. Se prepara disolviendo 2.906 g de dicha sal, para análisis, con agua destilada hasta un volumen de un litro. Esta solución está preparada de tal forma que, operando sobre 10.00 mL de la muestra de vino, cada 10.00 mL de reactivo gastado, corresponden a un gramo de cloruro sódico por litro. Cada mililitro equivale a 0.1 gramo.

Técnica operativa

1. En un vaso de precipitados de 100 mL, se colocan unos 50 mL de vino.

2. Se decoloran con carbón y se filtra.
3. Del filtrado anterior, se toman 10.00 mL y se colocan en un vaso de 100 mL.
4. Se neutraliza la acidez del vino con hidróxido sódico 0.1 M. Es importante dejar el vino exactamente neutralizado, sin excederse.
5. A continuación se añaden 3 a 4 gotas de la solución de cromato potásico. El líquido adquirirá una coloración amarilla.
6. Se valora, desde una bureta, con la solución de nitrato de plata, agitando, hasta que una última gota produzca un ligero color rojo-ladrillo.
7. Sea n el número de mililitros gastados.
8. El volumen gastado en la operación anterior dividido por 10, nos dará la concentración de cloruros expresada en cloruro sódico por litro de vino.

Observaciones

a) Una alcalinización excesiva dará lugar a virajes de color muy imprecisos.

b) Es condición fundamental que tanto el carbón decolorante como los demás reactivos que se empleen estén exentos de cloruros.

METODO POR ABSORCION ATOMICA¹⁰

Principio del método

Se basa en la determinación de la plata residual, de la solución de nitrato de plata, después de la reacción con los cloruros del vino.

10. M.D. Garrido, C. Llaguno y J. Garrido, *Am. J. Enol. Vitic.*, 22, 44-46, (1971).

Reactivos

ACIDO NITRICO DILUIDO, solución acuosa 1/5.

NITRATO DE PLATA 0.1 M.

ACIDO NITRICO al 10%.

Técnica operativa

1. En un erlenmeyer de 250 mL, se colocan 50.00 mL de vino.
2. Se añaden 20 mL de ácido nítrico al 1/5.
3. A continuación se adicionan 10.00 mL de solución de nitrato de plata 0.1 M.
4. Se mezcla bien y se deja en reposo 5 minutos, en la oscuridad.
5. A través de un filtro Gooch, se filtra el contenido del erlenmeyer, sobre un matraz aforado de 200 mL.
6. Se lava varias veces el precipitado, con ácido nítrico al 10%.
7. Se completa a volumen con el ácido nítrico diluido.
8. El líquido del matraz, se somete al análisis de la plata, por absorción atómica.
9. A partir de la plata hallada, se calculan los cloruros presentes en el vino.

13.30

Sulfatos

COMENTARIOS

En el vino se hallan pequeñas cantidades de sulfatos, su cantidad depende principalmente del suelo en donde se cultive la uva. Durante la fermentación, los sulfatos sufren ligeras modificaciones, transformándose en sulfuro o dióxido de azufre. Este último es posible, en algunas circunstancias, que se oxide y se transforme en sulfatos. El límite legal es de 2 g/L, expresado como sulfato potásico.

METODO O.I.V. Aai14

Principio del método

Precipitación del sulfato de bario en el vino, previamente desprovisto del dióxido de azufre, por ebullición al abrigo del aire.

Reactivos

ACIDO CLORHIDRICO concentrado.

ACIDO CLORHIDRICO 2 M.

13.31

SOLUCION DE CLORURO DE BARIO, solución acuosa de 200 g de cloruro bórico 2 hidrato, en un litro.

Técnica operativa

1. Preparar un erlenmeyer de 500 mL provisto con un tapón de goma con dos orificios, por los cuales pasa un tubo para desprendimiento del vapor y en el otro un embudo de decantación de 100 mL.
2. Se introducen en el erlenmeyer 50 mL de agua destilada y 1 mL de ácido clorhídrico concentrado.
3. Se coloca el erlenmeyer sobre una placa calefactora y hervir hasta la eliminación del aire.
4. La ebullición debe ser fuerte y mientras, se introducen por el embudo de decantación 100.00 mL de vino, procurando que no se detenga la ebullición.
5. Proseguir el calentamiento hasta que el volumen interior sea aproximadamente de 100 mL. En este punto puede considerarse eliminado todo el dióxido de azufre.
6. Se traspasa este líquido a un vaso de unos 400 mL de cabida, enjuagando el erlenmeyer con agua destilada, varias veces, reuniendo todos los enjuagues en el vaso, hasta conseguir unos 200 mL.
7. Añadir 5 mL de ácido clorhídrico 2 M y llevar a ebullición.
8. Adicionar, gota a gota, 10 mL de la solución de cloruro de bario, procurando que no se detenga la ebullición.
9. Se deja en estufa a 50 °C, durante cuatro horas, o bien en baña maría hirviente, durante 2 horas.
10. Si la cantidad de precipitado es pequeña, se recomienda un reposo durante una noche, en frío.
11. Filtrar sobre filtro sin cenizas, lavando repetidamente el vaso con agua destilada caliente, hasta reacción negativa de cloruros.
12. Se deseca el filtro y precipitado, se calcina en horno a 500 °C, se enfría en desecador y se pesa.

Cálculos

Supuesto que el peso de sulfato de bario ha sido de P , se calcula el contenido de sulfatos, según:

$P \times 86.68$ en miliequivalentes por litro.

$P \times 7.465$ en g de sulfato potásico por litro.

Observaciones

a) En el caso excepcional de que el vino no contenga dióxido de azufre, bastará con colocar en el vaso 100.00 mL del vino, añadir 100 mL de agua destilada, 10 mL de ácido clorhídrico 2 M, llevar a ebullición y efectuar la precipitación como se ha indicado antes.

b) En vinos dulces o mostos, debe diluirse de forma tal que la concentración de azúcares sea inferior a 100 g/L.

METODO ALEMAN¹¹

Principio del método

El fundamento es la precipitación de los sulfatos bajo forma de sulfato de bario.

Reactivos

ACIDO CLORHIDRICO 2 M.

SOLUCION CLORURO DE BARIO, de 200 g de cloruro de bario 2 hidrato, en un litro de agua destilada.

Técnica operativa

1. En un tubo de centrifuga de 50 mL de cabida, se colocan 40.00 mL de la muestra a analizar.
2. Se añaden 2 mL de ácido clorhídrico y 2 mL de la solución de sulfato de bario.

11. Laboratorio de Química del Estado de Würzburg (R.F.D.), *Meth. Anal.* n ° 321, 1969.

3. Agitar con una varilla de vidrio, y retirarla previo enjuague con agua destilada.
4. Dejar en reposo 5 minutos.
5. Centrifugar durante 5 minutos, para poder decantar, con cuidado, el líquido sobrenadante.
6. Lavar el precipitado con agua destilada, de la siguiente forma: dirigir el chorro de agua destilada contenida en una pipeta de 10 mL, por las paredes del tubo, girándolo al propio tiempo.
7. Agitar con una varilla, para poner en suspensión el precipitado.
8. Añadir 5 mL de agua destilada, agitar y centrifugar durante 5 minutos.
9. Lavar de nuevo, si es necesario, en el caso de que el líquido no esté límpido.
10. Trasvasar el precipitado con agua destilada a una cápsula de platino, tarada. Debe evitarse pérdida alguna del precipitado.
11. Colocar la cápsula sobre un baño maría hirviendo hasta evaporación y luego calcinar en horno.
12. Después de frío, se pesa, asignándolo como *P*.

Cálculos

La cantidad de sulfato se halla por:

$P \times 214.2$ miliequivalentes por litro.

$P \times 18.65$ gramos sulfato potásico por litro.

Observaciones

Se puede aumentar la rapidez del análisis, con el empleo de embudo con vidrio fritado número 4. Se recoge el precipitado y después de secado, se pesa el sulfato de bario.

METODO RAPIDO

Principio del método

Precipitación de los sulfatos con el cloruro de bario y comprobación visual, de la turbidez del tubo que sobrepasa el límite que se ha prefijado.

Reactivos

SOLUCION DE CLORURO DE BARIO, preparada por disolución de 14 gramos de cloruro de bario 2 hidrato, en agua contenida en un matraz de un litro, al que se añaden 50 mL de ácido clorhídrico concentrado. Esta solución, operando con 10 mL de muestra de vino, cada mililitro equivale a un gramo de sulfato potásico por litro de vino.

Técnica operativa

1. Se prepara una gradilla con 10 tubos de ensayo, de una capacidad aproximada de 25 mL.
2. A cinco de ellos se les coloca un pequeño embudo de vidrio, provisto de papel de filtro tupido.
3. En cada uno de los tubos sin embudo, se colocan 10.00 mL de vino.
4. Al primer tubo se añaden 0.5 mL, 1.0 mL al segundo, 1.5, 2.0 y 2.5 mL a los siguientes.
5. Agítase cada uno de los tubos y dejar reposar unos momentos.
6. Cada tubo se filtra sobre el embudo, situado en la parte posterior de la gradilla.
7. Cuando los líquidos filtrados en los tubos, se hallen límpidos, se adiciona a cada uno, dos o tres gotas de solución de cloruro de bario.
8. Obsérvese cuál es el primer tubo que se halla turbio.
9. La cantidad de sulfatos estará comprendida entre el tubo anterior, que será claro, y el primer tubo turbio.

10. Si se desea mayor precisión, puede efectuarse un nuevo análisis, entre los límites hallados, pero efectuando las adiciones de solución de cloruro de bario en fracciones de 0.1 mL.

Observaciones

Un ejemplo es: supuesto que el primer tubo turbio es el cuarto, indica que el contenido en sulfatos está comprendido entre 1.5 y 2.0 g de sulfato potásico por litro.

Fosfatos

COMENTARIOS

Los fosfatos están presentes en forma de sales orgánicas e inorgánicas. El contenido de fosfatos del vino, es prácticamente el mismo que el presente en el mosto de que proviene. Ocasionalmente, se añade fosfato amónico a los mostos para facilitar la fermentación. Las diferencias de concentraciones en distintos vinos, es consecuencia de los diferentes suelos en que se ha cultivado la uva.

La cantidad de fosfato presente en los vinos es muy variable, oscilando entre cantidades mínimas de 50 mg/L y hasta valores de 900 mg/L, expresados como PO_4 . La presencia de fosfato, es significativa para la formación de la «casse blanca», debido al fosfato férrico precipitado.

METODO O.I.V. Ah 16

Principio del método

Después de la oxidación nítrica, se procede a la incineración e insolubilización de la sílice. El ácido fosfórico se precipita bajo la for-

ma de fosfomolibdato de quinolina. Este precipitado se seca y pesa con precisión.

Reactivos

ACIDO CLORHIDRICO concentrado.

ACIDO CLORHIDRICO 3M aproximadamente, se mezcla un volumen de ácido concentrado con 3 volúmenes de agua destilada.

ACIDO NITRICO concentrado.

REACTIVO DE PRECIPITACION, molibdato de quinolina.

SOLUCION a), en un vaso de 400 mL, se disuelve 70 g de molibdato amónico monohidrato, con 150 mL de agua destilada.

SOLUCION b), se disuelve en un vaso de un litro, 60 g de ácido cítrico monohidrato en 150 mL de agua destilada y añadir posteriormente 85 mL de ácido nítrico concentrado.

SOLUCION c), se añade la solución a) a la solución b).

SOLUCION d). A la solución c) se añaden 100 mL de agua destilada, 35 mL de ácido nítrico concentrado y después 5 mL de quinolina pura recién destilada. Mezclar y dejar reposar una noche. Filtrar sobre filtro poroso n° 4, sin adición de agua. Repasar la filtración hasta que el filtrado sea perfectamente límpido.

SOLUCION FINAL, se coloca la solución d) en un matraz aforado de 1000 mL, se añaden 280 mL de acetona y se completa a volumen con agua destilada. Esta solución se conserva durante un mes en la oscuridad y nevera.

Técnica operativa

1. La cantidad de P_2O_5 presente en la toma de muestra debe estar comprendida entre 9 y 21 miligramos. Si el contenido es inferior a 180 mg/L, emplear mayor muestra, si es superior a 420 mg/L, disminuir el volumen.
2. En una cápsula de platino o cuarzo, se colocan 50.00 mL del vino.

3. Se evapora sobre baño maría hirviente, y cuando el residuo está casi seco, se añaden 2 mL de ácido nítrico.
4. Colocar la cápsula, durante una hora, sobre una placa caliente, para evaporar.
5. Se calcina a temperatura de 600-650 °C en un horno, hasta obtener unas cenizas blancas.
6. Se añaden a las cenizas, 2 mL de ácido nítrico, se coloca en la placa caliente y se vuelven a incinerar. Esto tiene por finalidad insolubilizar la sílice.
7. A la cápsula se añaden 10 mL de ácido clorhídrico 3 M, calentando ligeramente.
8. Filtrar sobre filtro sin cenizas y de filtraje lento.
9. Lavar cápsula y filtro con 75 mL de agua destilada, recogiendo el filtrado y aguas de lavado en un vaso de 500 mL.
10. Verter, sin agitación, 50 mL del reactivo de precipitación.
11. Colocar el vaso sobre una placa calefactora (no usar nunca calefacción con llama) y calentar hasta 75 °C, que se mantendrá durante unos segundos.
12. Retirar y dejar enfriar durante 30 minutos, agitando 3 ó 4 veces durante el enfriamiento.
13. Lavar el precipitado 4 ó 5 veces con 20 mL de agua destilada fría, para cada lavado.
14. Se filtra el precipitado, a través de un embudo de vidrio poroso n° 4, previamente tarado y se lava con agua.
15. Colocar el embudo con el precipitado, en una estufa a 250 °C, durante una hora.
16. Se deja enfriar en desecador y se pesa el precipitado. Sea *P* el peso hallado.

Cálculos

Para el cálculo debe tenerse en cuenta que un gramo de fosfomolibdato de quinolina $(C_9H_7N)_3 PO_4(MoO_3)_{12}$, corresponde a 0.032073 gramos de P_2O_5 .

P x 27.10 miliequivalentes por litro.

P x 0.64146 gramos de P_2O_5 por litro.

METODO USUAL 1, O.I.V. _____

Principio del método

Oxidación nítrica del vino, evaporación y calcinación. Precipitación del ácido fosfórico, en medio nítrico, al estado de fosfomolibdato amónico. Esta sal se disuelve por un exceso de hidróxido sódico 0.5 M, en presencia de formaldehído. Se valora el exceso de hidróxido sódico con ácido clorhídrico 0.5 M, empleando como indicador la fenolftaleína.

Reactivos

ACIDO NITRICO al 25%. En un matraz aforado de 1000 mL, se colocan 440 mL de ácido nítrico concentrado y se añade agua hasta completar el volumen.

SOLUCION DE NITRATO AMONICO, preparada con 340 g de nitrato amónico disueltos en agua hasta 1000 mL.

SOLUCION DE MOLIBDATO AMONICO, en un matraz de 1000 mL se disuelven 30 g de molibdato amónico con agua destilada hasta volumen.

LIQUIDO DE LAVADO, se disuelven en un matraz de un litro, 50 g de nitrato amónico, 40 mL de ácido nítrico al 25% y se completa con agua destilada.

FORMALDEHIDO neutralizado, en presencia de fenolftaleína.

HIDROXIDO SODICO 0.5 M.

ACIDO CLORHIDRICO 0.5 M.

Técnica operativa

1. En un cápsula de cuarzo de unos 70 mm de diámetro, se evaporan 100.00 mL de vino, añadidos en sucesivas adiciones.

2. Se añaden 2 mL de ácido nítrico concentrado.
3. Se calienta a baño maría hasta evaporación, para insolubilizar la sílice.
4. Colocar en el horno para la calcinación.
5. Retirar la cápsula y una vez fría, se añaden 2 mL de ácido nítrico y se repite la operación.
6. Añadir 10 mL de ácido nítrico al 25%.
7. Filtrar, lavar la cápsula y filtro con 5 mL del mismo ácido y 20-30 mL de agua.
8. El filtrado, se recoge en un erlenmeyer de 500 mL, al que se adicionan 25 mL de solución de nitrato amónico y se agita.
9. Se añaden de una vez, 80 mL de solución de molibdato amónico y se agita mecánicamente durante 12 minutos a razón de 200 sacudidas por minuto.
10. Decantar y filtrar sobre papel.
11. Se lava el precipitado con 75 mL del líquido de lavado, dos veces.
12. Cada lavado no debe durar más de 10 minutos.
13. Lavar 8 veces más con agua destilada.
14. Colocar el filtro y el precipitado en un vaso con 50.00 mL de hidróxido sódico 0.5 M.
15. Se añaden 12.5 mL de formaldehído neutralizado, para disolver el precipitado de fosfomolibdato.
16. Escurrir el filtro y extender sobre la pared del vaso, por encima del líquido de la solución.
17. Valorar el exceso de hidróxido sódico, con ácido clorhídrico de la misma molaridad, hasta decoloración de la fenolftaleína.
18. Al final de la valoración se sumerge el papel de filtro en el líquido, para terminar la valoración. El volumen de ácido gastado, se asigna como V.

Cálculos

Para calcular el contenido en fosfatos, se emplean los siguientes factores:

$(50-V) \times 0.577$ miliequivalentes de ácido fosfórico.

$(50-V) \times 0.01364$ gramos de P_2O_5 por litro.

METODO USUAL 2 O.I.V. _____

Principio del método

De la solución de las cenizas nítricas del vino, se precipita el fosfato de cerio, a pH 4.6, con un exceso de cloruro de cerio. La acidez liberada se valora con una solución de hidróxido sódico.

Reactivos

CAMBIADOR DE CATIONES, muy ácido, forma H^+ , como la Amberlite IR 120, Dowex 50, etc. La cantidad indicada se refiere al peso seco.

INDICADOR MIXTO, disolver 0.04 g de anaranjado de metilo en 20 mL de agua. Aparte disolver 0.20 g de verde de bromocresol y 0.04 g de rojo de metilo en 80 mL de alcohol etílico. Mezclar las soluciones. Este indicador es de color anaranjado oscuro en medio ácido y verde-azul a pH superior a 4.5. En el valor de 4.5 es de color gris.

SOLUCION DE CLORURO DE CERIO III se prepara disolviendo 10 g de cloruro de cerio $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, en agua destilada hasta un volumen de 12.5 mL.

ACIDO CLORHIDRICO 2 M.

HIDROXIDO POTASICO 1 M.

HIDROXIDO POTASICO 0.1 M.

ACIDO NITRICO concentrado.

Técnica operativa

1. En un erlenmeyer de 100 mL, se colocan las cenizas nítricas de 25.00 mL de vino.
2. Se añaden 0.5 mL de ácido clorhídrico 2 M y un poco de agua destilada.
3. Añadir 0.15 g de resina cambiadora catiónica (destinada a bloquear el hierro y aluminio).
4. Llevar a ebullición unos momento y filtrar, recogiendo el líquido en un vaso de 200 mL.
5. Lavar dos veces el filtro con agua destilada.
6. Se añaden 2 gotas del indicador mixto y se neutraliza con 0.5 mL de solución 1 M de hidróxido potásico y luego con solución 0.1 M de hidróxido potásico, hasta viraje de color gris del indicador.
7. A continuación se añaden 2 gotas de solución de cloruro de cerio (1 gota para 0.2 g/L de P_2O_5).
8. Volver al color gris, con la adición de hidróxido potásico 0.1 M, cuyo volumen se asigna como m mL.
9. De nuevo, añadir una gota de cloruro de cerio; si el color vira al anaranjado proseguir la adición de solución de hidróxido potásico 0.1 M, hasta el viraje al gris. Si permanece inalterable el color, es indicación de que la dosis de cerio es suficiente.

Cálculos

La cantidad de fosfato se calcula según:

$n \times 6$ miliequivalentes de ácido fosfórico por litro,

$n \times 0.142$ gramos de P_2O_5 por litro.

$n \times 0.196$ gramos de ácido fosfórico por litro.

Observaciones

Si la cantidad de fosfatos presente en la muestra, es muy baja, se emplearán 50.00 mL de vino. Doblar la cantidad de reactivos empleados y dividir por 2 el coeficiente para los cálculos.

METODO RAPIDO O.I.V. _____

Principio del método

El ácido fosfórico se analiza colorimétricamente, mediante el reactivo vanadomolibdico, sobre la solución clorhídrica de las cenizas nítricas del vino.

Reactivos

ACIDO NITRICO concentrado.

ACIDO CLORHIDRICO 3M aproximadamente, 1 volumen de ácido concentrado y 3 volúmenes de agua destilada.

SOLUCION a), preparada disolviendo 40 g de molibdato amónico en 400 mL de agua destilada.

SOLUCION b), disolver 19 de vanadato amónico en 300 mL de agua destilada, añadir 200 mL de ácido nítrico concentrado y dejar enfriar.

SOLUCION FINAL, en un matraz aforado de 1000 mL, se vierte en primer lugar la solución b) y a continuación la solución a), completar el volumen con agua y dejar reposar 8 días antes del uso.

SOLUCION PATRON stock de 1 g/L P₂O₅, disolver 2.454 gramos de fosfato dipotásico K₂HPO₄ en 1000 mL de agua destilada.

SOLUCION PATRON DE 0.1 g/L, diluir diez veces la solución anterior.

Técnica operativa

1. Evaporar 5.00 mL de vino en una cápsula de cuarzo o platino, sobre baño maría hirviente.
2. Cuando el residuo esté seco, se añade 1 mL de ácido nítrico.
3. Colocar la cápsula sobre una placa caliente, durante una hora.
4. Después se coloca en un horno a temperatura de 600-650 °C, hasta obtener cenizas blancas.
5. Se toman las cenizas con 5 mL de ácido clorhídrico 3 M.

6. La solución obtenida se vierte en un matraz aforado de 100 mL.
7. Lavar la cápsula con 50 mL de agua destilada, vertiéndola en el matraz.
8. Añadir 25.00 mL exactos del reactivo vanadomolibdico y agitar.
9. Dejar en reposo durante 15-20 minutos para que aparezca el color.
10. Completar al volumen de 100 mL, con agua destilada.
11. Leer la absorción óptica en el espectrofotómetro a 425 nm de longitud de onda y cubeta de 10 mm de paso de luz.
12. Al propio tiempo se preparan las soluciones de tarado.
13. En cinco matraces de 100 mL, se colocan 5.00, 10.00, 15.00, 20.00 y 25.00 mL de la solución patrón de 0.1 g/L.
14. Añadir a cada matraz, agua destilada hasta un volumen aproximado de 50 mL y a continuación 25 mL del reactivo vanadomolibdico.
15. Dejar en reposo unos 15 minutos, para que aparezca el color.
16. Completar el volumen con agua destilada.
17. En el espectrofotómetro y a la longitud de onda de 425 nm, leer la absorbancia óptica.
18. A partir de los datos anteriores se dibuja una gráfica, que servirá para cada análisis que se realice.

Observaciones

a) Partiendo de una muestra de 5.00 mL de vino, este método es válido para concentraciones de P₂O₅ comprendidas entre 100 y 500 mg/L.

b) En el caso, excepcional, de que el vino estuviera fuera de los límites indicados anteriormente, se aumentará o disminuirá el volumen de muestra.

14. REGLAS ENOQUIMICAS

REGLAS ENOQUIMICAS	14.5
AGUADO DE LOS VINOS	14.6
REGLA GAUTIER	14.7
REGLA HALPHEN	14.8
REGLA BLAREZ	14.9
REGLA ROOS	14.10
REGLA DE FONZES-DIACON	14.11
REGLA SLIZEWICZ	14.12
ALCOHOLIZACION DE LOS VINOS	14.14
RELACION ALCOHOL/EXTRACTO	14.14
RELACION GLICEROL/ALCOHOL	14.16
SUMA ACIDEZ TOTAL + ALCOHOL	14.16
AZUCARADO DE LOS VINOS	14.17
VINO DE HECES	14.18
RELACION P/α	14.19
CONTENIDO CALORICO DEL VINO	14.21

Reglas enoquímicas

COMENTARIOS

A título informativo, se presentan algunas reglas que sirven para identificar la genuinidad de un vino. Tales reglas se refieren a relaciones o sumas entre algunos valores determinados analíticamente.

Los primeros en proponer y aplicar tales reglas fueron los enólogos franceses, para investigar la alcoholización o aguado fraudulento de los vinos.

Aguado de los vinos

COMENTARIOS

Para establecer que un vino ha sido sometido a un aguado, son válidas las siguientes reglas o normas:

Regla Gautier.

Relación acidez fija/ácido tartárico.

Regla Halphen.

Regla Blarez.

Regla Roos.

Regla Fonzes-Diacon o índice de tartrato.

Cabe destacar que las reglas Gautier, Blarez y Halphen expresan el mismo resultado analítico, bajo formas diferentes.

Los resultados obtenidos no pueden fijar con exactitud el que un vino haya sido aguado o no. Según los tipos de vinos pueden deducirse opiniones diferentes. En el caso de la mezcla de dos vinos pobres, sin cuerpo, según la regla Halphen es un vino aguado, según la regla Gautier, no aguado. Se hace necesario el empleo de un factor para cada tipo de vino.

14.6

REGLA GAUTIER

Principio del método

Corresponde a la constancia relativa del porcentaje de alcohol, más la acidez total expresada en ácido sulfúrico por litro. Según Gautier: para los vinos no adicionados de agua, el valor de esta suma oscila entre 13 y 17. Es una regla muy general, y solamente en casos muy excepcionales da resultados diferentes a los indicados.

Los límites fijados pueden ser ampliados para muchos tipos de vino, hasta los siguientes: 12.5 a 19. Si en lugar de expresar la acidez en ácido sulfúrico, quiere expresarse en tartárico, la suma varía entre 14 y 23.

Técnica operativa

1. Determinar el grado alcohólico del vino.
2. Determinar la acidez total, expresada en ácido sulfúrico.
3. Del valor anterior, deducir la acidez volátil, también expresada en ácido sulfúrico.
4. Restar 0.2 g por cada gramo de sulfato potásico, que exceda de 1 gramo/L.
5. Deducir el valor en sulfúrico, del ácido tartárico libre, superior a 0.5 g para tintos y 1 g para los blancos.
6. Deducir también la acidez correspondiente al dióxido de azufre.

Observaciones

En vinos procedentes de uvas verdes, puede inducir al error de creer en un aguado, sin ser realidad.

14.7

REGLA HALPHEN

Principio del método

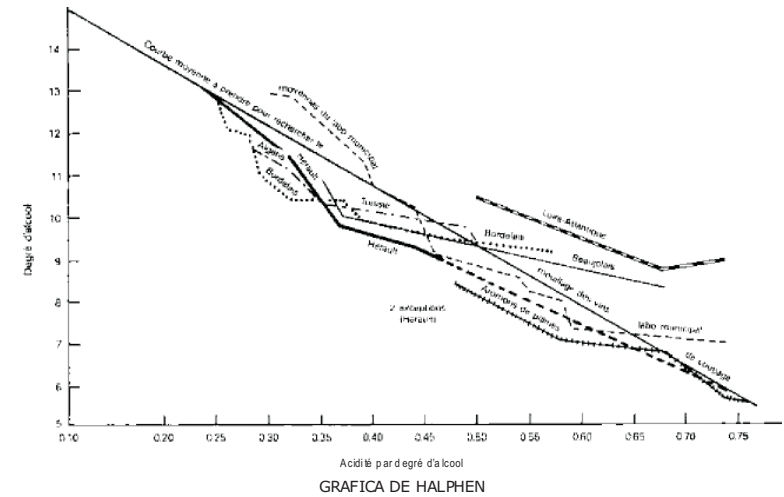
El fundamento de esta regla se apoya en que un vino proveniente de uvas maduras tiene una graduación alcohólica alta y una acidez baja, mientras que en uvas verdes el caso es a la inversa. Si el agua-do no ha sido hecho con agua acidulada, la relación entre acidez y alcohol es inferior a un vino genuino.

Técnica operativa

1. Se determina la acidez total del vino y el resultado se expresa en ácido sulfúrico.
2. Se determina la acidez volátil y también se expresa en ácido sulfúrico.
3. Si la acidez volátil no excede de 0.70 g/ L, la acidez total hallada es la que servirá de base para el cálculo. Si es superior, se deducirá de la acidez total el valor de la volátil, y la diferencia será la acidez fija.
4. Determinése el grado alcohólico total.
5. Si se divide la acidez total por el grado alcohólico total, el cociente debe ser igual o mayor que: $1.16 - (0.07 \times \text{grado alcohol})$.
6. En el caso de ser inferior, el vino es sospechoso de aguado.

Observaciones

a) Según Jaulmes, esta relación se aparta más de la realidad que la de Gautier.



b) En la tabla VIII, se relacionan el coeficiente hallado por el cociente entre la acidez total y el grado alcohólico.

REGLA BLAREZ

Principio del método

Blarez propone dos reglas, que se refiere una a la suma acidez más alcohol y otra, a la relación entre el alcohol y la acidez fija.

Técnica operativa

1. En aplicación a la primera regla de Blarez, la suma de la acidez total sulfúrica del vino y el grado alcohólico, no debe ser inferior a la que se indica en la tabla IX.

- Referente a la segunda regla de Blarez, el cociente entre el grado de alcohol y la acidez fija, expresada en sulfúrico, no debe ser mayor que los valores indicados en la 4ª columna de la tabla IX, correspondiente al grado alcohólico de la 1ª columna.

Observaciones

Estas reglas son aplicables, principalmente, a vinos franceses.

REGLA ROOS

Principio del método

Se fundamenta en una relación entre la suma acidez fija y alcohol y la relación alcohol extracto.

Técnica operativa

- En primer lugar determinar el grado alcohólico.
- Determinar la acidez total, en sulfúrico.
- Se analiza la acidez volátil, en sulfúrico.
- Determinar la acidez fija, por diferencia entre el análisis del paso 2) menos el paso 3).
- Analizar el extracto a 100 °C.
- Hallar la relación entre el alcohol y el extracto seco.
- Efectuar la división entre el resultado del paso 4) y el del paso 6).

Observaciones

a) En los vinos tintos normales, el cociente hallado en la operación 7), debe ser igual o superior a 3.1, con una tolerancia de 0.2, en casos especiales.

- En vinos blancos, el límite mínimo es de 2.4.
- Cifras inferiores a las indicadas, hacen presumir la adición de agua al vino.

REGLA DE FONZES-DIACON

Principio del método

Si se aplican las reglas anteriores, algunos vinos se presentan como aguados, cuando en realidad no lo son. Tales casos pueden suceder en el caso de uvas que en el momento de la cosecha, han existido unas lluvias intensas, después de un verano seco. Este aguado natural, representa un aumento del contenido en potasio. El vino es poco ácido. No hay que confundir este vino «anormal» con un vino aguado.

Técnica operativa

Según los autores, los vinos anormales presentan los caracteres siguientes:

- La suma de la acidez fija más el grado alcohólico, es inferior a 12.
- El índice de tartrato, igual al cociente ácido tartárico/potasio total, es inferior a 1. Debe expresarse el ácido tartárico en tartrato ácido de potasio y el potasio también igual.
- El potasio total, expresado en gramos de tartrato ácido de potasio, es inferior a 4 gramos por litro.
- La acidez volátil es inferior a 0.70 g/L, expresada en ácido sulfúrico.

Observaciones

a) Según Fonzes-Diacon, un vino que presente los tres primeros caracteres y tenga la acidez volátil superior a 1 gramo, es un vino

atacado de «vuelta» o «tourne», ya que los microorganismos de esta enfermedad, consumen ácido tartárico, formando ácido acético.

b) Han sido comprobadas excepciones a esta regla.

REGLA SLIZEWICZ

Principio del método

Esta regla, contempla las observaciones de Fonzes-Diacon y clasifica los vinos en dos categorías:

1° *Vinos normales*. Son los vinos que tienen el índice de tartrato superior a 0.8, según la regla anterior.

El grado alcohólico mínimo A se halla según la fórmula siguiente, teniendo en cuenta la relación entre la acidez fija y el grado alcohólico hallado R :

$$A = 2.3 + \frac{4}{R + 0.22}$$

en donde R es el cociente de dividir la acidez fija por el alcohol.

2° *Vinos potásicos*. Estos son los vinos anteriormente llamados «anormales» y caracterizados por un índice de tartrato inferior a 0.8.

El grado alcohólico mínimo se halla:

$$A = 1 + \frac{4}{R + 0.22}$$

Para aplicar esta regla, se calcula el índice de tartrato del vino, para conocer de antemano en qué categoría, de las dos anteriores, hay que clasificarlo. Luego se determina la relación de acidez fija y alcohol y finalmente el alcohol mínimo A . Si este último dato es superior al grado alcohólico, hallado por análisis, puede pensarse en una aguado.

Observaciones

En esta regla, la acidez fija se obtiene por diferencia entre la acidez total y la volátil, expresadas en bitartrato potásico. No se efectuará corrección alguna por el dióxido de azufre presente y la acidez total se efectuará con viraje a la fenolftaleína (pH=8.5).

Alcoholización de los vinos

COMENTARIOS

La adición de alcohol etílico al mosto o al vino está prohibida para los vinos normales. Esta adición provoca la disminución de la densidad, aunque ello no es suficiente para afirmar la alcoholización.

Para enjuiciar si un vino ha sido adicionado de alcohol, pueden aplicarse unas reglas, como en el caso del aguado, que pueden orientar para tener una opinión más exacta, del caso de la posible alcoholización.

RELACION ALCOHOL/EXTRACTO _____

Principio del método

La adición de alcohol al vino, entraña un desequilibrio de los componentes del mismo. Las sales tartáricas (tartrato y tartrato ácido de potasio), y materias mucilaginosas, son menos solubles a medida que el porcentaje de alcohol aumenta. También se aumenta la relación alcohol/extracto.

Técnica operativa

1. Determinar el grado de alcohol total. Es la suma del grado real, más el grado en potencia.
2. El resultado se multiplica por 8, y se tendrá el alcohol en peso por litro.
3. Se determina el extracto por evaporación a 100 °C, hasta peso constante. Al valor hallado habrá que restarle:
 1. El peso de azúcares reductores, que excedan de 1 g/L. (El contenido de azúcares reductores menos uno).
 2. El peso de sulfato potásico, superior a 1 g/L.
 3. El peso de ácido tartárico libre, mayor de un gramo por litro para vinos blancos y 0.5 para vinos tintos.

Cálculos

Para conocer la proporción de alcohol añadido, puede hacerse uso de las siguientes fórmulas:

$$A = At - E \times 0.575 \text{ para los vinos tintos}$$

$$A = At - E \times 0.8125 \text{ para los vinos blancos}$$

Observaciones

a) El máximo admitido para dicha relación, es de 4.5 para los vinos tintos, con tolerancia de 1/10, y de 6.5 para los blancos. Cuando dichas relaciones sean mayores, se dice que el vino ha sido alcoholizado.

b) Para la determinación de la relación alcohol/extracto, no puede emplearse el dato del extracto obtenido por el método indirecto, debe efectuarse el método por evaporación a 100 °C.

c) En los vinos acetificados, debe hacerse la corrección del alcohol, aumentado éste en una décima por cada gramo de acidez volátil, expresada en ácido sulfúrico, superior al gramo por litro, salvo que se haya neutralizado el vino antes de la destilación.

d) Estos valores son relativos para los vinos españoles, ya que los datos anteriores son para vinos franceses. Los resultados se deben aceptar, solo a título orientativo.

RELACION GLICEROL/ALCOHOL _____

Observaciones

a) En un litro de vino la cantidad de glicerol por 100 g de alcohol, varía entre 5 y 14 gramos. Es un valor muy relativo para distinguir, con garantía, la alcoholización.

b) En general, un contenido de glicerol del orden de 7 g por 100 g de alcohol en peso, es indicio de alcoholización.

SUMA ACIDEZ TOTAL + ALCOHOL _____

Observaciones

a) La acidez total se expresa en gramos de ácido sulfúrico por litro.

b) Si el resultado de la suma es superior o entorno a 19, es probable la adición de alcohol, supuesto que el vino sea considerado como normal.

Azucarado de los vinos

Observaciones

a) Si la adición de azúcares es sacarosa, puede realizarse un análisis polarimétrico. Después de la inversión, tendrá una desviación a la izquierda, supuesto que todavía queden residuos sin fermentar.

b) La adición de sacarosa, al mosto o durante la fermentación, puede identificarse mediante el análisis de la *betaina*, en el vino. Este es un método de gran exactitud.

Vino de heces

Principio del método

Reacción de identificación de Traut¹.

Reactivos

SOLUCION DE SULFATO DE COBRE 1 M.
CARBONACTIVO DECOLORANTE.

Técnica operativa

1. Se toman unos 100 mL de vino y se decoloran con carbón activo.
2. A 10.00 mL del vino decolorado, se añaden 2 mL de la solución de sulfato de cobre.
3. Si se produce una coloración azul-violeta o bien rojo-violeta, es indicativo de que el vino proviene de heces.

1. J. Traut, *Zeitschrift für Lebensmittel, Unters. und Forschung*, 91, 350, (1951).

Relación P/α

Principio del método

Conociendo la cantidad total de azúcares reductores P , de un vino y la desviación sacarimétrica a 20 °C, se puede hallar las proporciones respectivas de glucosa y levulosa.

Técnica operativa

1. Se necesitará disponer de un polarímetro, con luz monocromática amarilla y un tubo para dicho aparato de 200 mm de longitud.
2. Se determinan los azúcares reductores de la muestra.
3. Verificar el ajuste del polarímetro, de forma que se vea un campo uniforme, en el valor cero.
4. Al llenar el tubo del polarímetro con la muestra, hay que evitar la existencia de burbujas.
5. Efectuar las lecturas de la desviación polarimétrica, varias veces sucesivas, tomando la media de los resultados obtenidos.

Cálculos

Para hallar el poder rotatorio, a 20 °C, se utiliza la siguiente fórmula:

$$\alpha = \alpha_t + \alpha_t (t - 20) \times K$$

La relación P/α se halla, según los datos relacionados a continuación:

P = azúcares reductores en g/L.

α_t = poder rotatorio en divisiones sacarimétricas a t °C (1 grado polarimétrico es igual a 4.615 divisiones saca-rimétricas).

α_{20} = poder rotatorio a 20 °C.

t = temperatura de la muestra.

K = Coeficiente variable con la naturaleza de los azúcares, indicado en la tabla X.

Contenido calórico del vino¹

COMENTARIOS

Puede calcularse el contenido calórico del vino, conociendo algunos de sus parámetros analíticos y aplicando la siguiente fórmula:

$$K_{\text{calorías}} = 6.9 \times 0.794 \times (\% \text{ alcohol vol.}) + 4 \times (\text{g/azúcar por 100 mL}) + 2.4 \times (\text{gramos de extracto sin azúcar/100 mL}).$$

de donde:

6.9 = calorías por gramo de alcohol.

0.794 = densidad del alcohol.

4 = calorías por gramo de azúcar.

2.4 = calorías/gramo de extracto seco sin azúcar.

2. Official Methods of Analysis, J.A.O.A.C., 26, página 276, (1979).

15. SOLIDOS SOLUBLES

DENSIDAD	15.5
METODO CEE	15.6
PICNOMETRIA	15.6
METODO O.I.V.A. 1	15.10
METODO AREOMETRICO C.E.E	15.12
DENSIMETRO PAAR	15.13
REFRACTOMETRIA	15.14
PECTINAS	15.15
METODO SOLMS	15.15
EXTRACTO SECO TOTAL	15.19
METODO C.E.E	15.19
METODO A.O.A.C. núm. 920.62 (b)	15.21
CONDUCTIVIDAD	15.23
METODO R. VIADER	15.24

Densidad

COMENTARIOS

Un conocimiento de los sólidos solubles en el mosto, nos indicará la madurez de la uva, y con ello sabremos cual es el momento adecuado para la cosecha. También, en buena aproximación, nos indicará la cantidad de alcohol probable que se obtendrá en el vino.

La temperatura utilizada internacionalmente para referirse a la densidad o masa volúmica, es la de 20 °C.

La *masa volúmica* es la relación entre la masa de un cierto volumen de vino o mosto a 20 °C y este volumen. Se expresa en gramos por mililitro.

Se define como *densidad relativa*, el cociente, expresado en números decimales, entre la masa volúmica del vino o mosto y la masa volúmica del agua a la misma temperatura.

Convencionalmente, la masa volúmica y la densidad deben ser corregidas de la acción del dióxido de azufre y del antiséptico eventualmente añadido, en el momento de la toma de muestra, para estabilizar el vino o mosto.

Varios son los métodos para esta determinación, algunos muy laboriosos, pero de gran precisión. El picnométrico es el que primero se empleó y en la actualidad continúa siendo uno de los más utilizados, cuando se desea precisión.

METODO C.E.E. _____

Principio del método

El método de referencia utiliza el picnómetro y se obtienen resultados con una precisión de 0.00001.

Como método usual se recomienda la areometría, con precisión del orden de 0.00003.

Tratamiento preliminar

Si el vino o mosto contiene cantidad apreciable de dióxido de carbono, eliminar la mayor parte posible, agitando 250 mL de vino en un matraz de 1000 mL o por filtración sobre 2 gramos de algodón hidrófilo, colocado en un embudo.

En el caso de que el mosto o el vino sean turbios, filtrar 250 mL sobre un papel de filtro rápido, plegado, y recogido en un matraz de 250 mL. Esta operación deberá constar en el certificado de análisis.

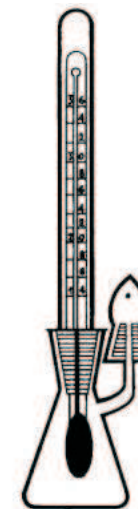
PICNOMETRIA _____

Aparato

Se utiliza un picnómetro de vidrio Pyrex, de aproximadamente 100 mL de capacidad, con un termómetro de tapón esmerilado, graduado en décimas de grado, entre 10 y 30 °C.

Este aparato tiene un tubo lateral de 15 mm de longitud y de 1 mm de diámetro interior como máximo, que termina en una punta esmerilada. A este tubo lateral se le puede colocar un tapón, también esmerilado, con la parte terminal afilada. Este tapón sirve de cámara de dilatación. El termómetro debe estar perfectamente contrastado y con los esmerilados perfectos. Deberán engrasarse ligeramente con grasa de silicona.

Como tara se emplea un recipiente del mismo volumen exterior que el picnómetro. Se introduce una solución de cloruro sódico, cromato potásico, etc. hasta casi dejarlo lleno. La densidad debe ser tal,



que la masa de esta tara sea igual a la masa del picnómetro lleno de un líquido de densidad 1.01.

El picnómetro así tarado, está dispuesto para medir densidades inferiores o ligeramente superiores a la del agua, como la densidad de los destilados de vinos secos.

Para líquidos de densidad claramente superiores a 1, como los vinos dulces o mostos, se empleará la misma tara aumentada con un peso de latón de 20 g. El volumen de este sobrepeso es pequeño y las variaciones de la presión del aire sobre dicho peso, son despreciables. En el caso de estos líquidos, la masa volúmica no es necesaria medirla con tanta precisión, como en el caso del destilado hidroalcohólico.

El recipiente de tara se suelda a la llama. Su capacidad exterior debe ser igual a la capacidad exterior del picnómetro lleno a falta de 1 mL aproximadamente.

Tarado del picnómetro

El tarado del picnómetro vacío, se efectúa sobre el plato de una balanza de precisión, sensible a la décima de miligramo y de peso máximo de 200 g. Se suma al peso hallado p' la masa del aire que contiene. Así se obtiene la tara correcta del picnómetro.

Para el cálculo de la masa m del aire contenida en el picnómetro, se puede adoptar como 1.2 g/L como masa volúmica del aire¹. La masa m del aire contenido en el aparato, se obtiene multiplicando el volumen del picnómetro en mL por 0.0012. Ya que no es necesario conocer m con mayor precisión que 0.5 de mg, este volumen es numéricamente igual a $p-p'$ (siendo p' el peso del picnómetro lleno de agua).

Seguidamente se tara el picnómetro lleno de agua a t °C, leyendo la temperatura con precisión, sea p' su peso.

Se calcula el volumen del picnómetro a 20 °C, multiplicando el peso del agua a t por un factor F que se indica en la tabla XI, esta tabla presenta las inversas de la masa volúmica del agua a t corregida la dilatación del picnómetro pyrex entre t y 20 °C. El conocer este volumen es necesario para la medida de las masas volúmicas de los líquidos.

Cuando se desea la densidad en relación con el agua a 20 °C, es necesario conocer la masa del agua a esa temperatura contenida en el picnómetro a 20 °C. Ello se obtiene multiplicando el volumen a 20 °C por 0.998203, masa volúmica del agua a 20 °C.

Se recomienda efectuar la operación de tarado tres veces seguidas, para evitar que exista error en esta operación básica.

La tara del picnómetro vacío, el volumen a 20 °C (y accesoriamente la masa del agua a 20 °C), son las características del aparato. Gracias a utilizar una tara del mismo volumen que el picnómetro lleno, no es necesario efectuar ninguna otra medida. Es conveniente verificarla periódicamente, por ejemplo una vez al año.

Técnica operativa

1. Se llena con precaución el picnómetro, con el vino, a la temperatura ambiente.
2. Se coloca el picnómetro en un ambiente térmicamente aislado.

¹ En rigor, debería tenerse en cuenta la temperatura y presión atmosférica del aire, para calcular la masa volúmica en estas condiciones. Prácticamente sólo cuando se trabaja en lugares de altura superior a los 1400 m y temperatura superior a los 30 °C, es necesario efectuar este cálculo. En efecto, una variación del 10% sobre la masa volúmica del aire, se traduce en la densidad de un destilado de vino, en un error de 0.000005, que representa un error en el grado alcohólico de 0.005% como máximo.

3. Agitar dos o tres veces, hasta leer una temperatura constante en el termómetro.
4. El líquido que rebosa por el tubo lateral, se seca cuidadosamente. Se tapa con el tapón correspondiente.
5. Leer la temperatura del termómetro, con la máxima precisión posible, asignada como t .
6. Se seca el picnómetro exteriormente.
7. Se pesa con precisión en una balanza, anotando la décima de miligramo. Sea p'' el peso hallado.
8. La diferencia entre la tara corregida y el peso leído en la operación 7), representa la masa del líquido contenido en el picnómetro.
9. Se calcula la masa volúmica aparente a t , dividiendo esta masa por el volumen a 20 °C.
10. La densidad aparente d_{20}^t , se halla por el cociente entre esta misma masa y la masa del agua contenida a 20 °C en el picnómetro.

Corrección de la temperatura

Se corrige la masa volúmica a t y la densidad a t respectivamente a 20 °C, con la ayuda de las tablas, según la naturaleza del vino. Para vinos secos se emplea la tabla XII, mosto natural o concentrado la tabla XIII; vino dulce la tabla XIV; para el residuo sin alcohol (vino resultante de la destilación alcohólica y reconstituido el volumen con agua destilada) la tabla XII. Para la confección de estas tablas se ha tenido en cuenta la dilatación del líquido y del aparato entre t y 20 °C.

Correcciones necesarias en presencia de antisépticos

La masa volúmica debe corregirse, dada la acción del dióxido de azufre, utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{masa volúmica corregida} = \text{masa volúmica hallada} - 0.0006 S$$

S corresponde a la cantidad de dióxido de azufre total en g/L.

METODO 0.I.V. Ac1

Principio del método

La técnica descrita anteriormente, es un método de referencia, pero con una laboriosidad relativamente grande y por tanto comporta bastante tiempo en su realización. Además se necesita un picnómetro con termómetro y una tara preparada adecuadamente. El método que se indica a continuación, utilizando también el picnómetro, es más simple que el anterior.

Aparatos y material

Picnómetro de vidrio de 50.00 mL de capacidad, cuello con diámetro interior de 3.5 mm. Embudo y sifón para picnómetro.

Termómetro contrastado, con escala en décimas entre 10 y 30 °C.

Baño termostático regulado a 20 °C ± 0.2 °C.

Balanza monoplato, con sensibilidad de 0.1 miligramo.

Técnica operativa

1. Después de lavado perfectamente el picnómetro, enjuagarlo con alcohol y éter.
2. Secar con corriente de aire seco, su interior.
3. Secarlo exteriormente, taparlo y dejarlo en la caja de la balanza durante 30 minutos.
4. Pesar el picnómetro vacío, sea p el peso hallado.
5. Llenar con agua destilada, recién hervida, y a 20 °C. Evitar burbujas en el interior.
6. Sumergir el aparato en el baño termostático, durante 30 minutos.
7. Enrasar con agua hasta la señal de enrase. Seguir los detalles de la operación 3).
8. Pesar el picnómetro con agua, asignando como p' el peso hallado.

9. Vaciar el picnómetro y enjuagar con el vino varias veces. Llenarlo con el vino, siguiendo las precauciones indicadas en 5).
10. Proceder según las mismas operaciones 6) y 7).
11. Pesar el picnómetro con el vino, anotando como p'' el peso hallado.

Cálculos

El dato de la densidad relativa se halla por la siguiente fórmula.

$$\text{densidad relativa} = \frac{p'' - p}{p' - p}$$

Para calcular la masa volúmica, deberá multiplicarse la densidad relativa hallada por el factor 0.998203.

Observaciones

a) Si se trata de vinos jóvenes, el enturbiamiento debido a la levadura en suspensión, deberá eliminarse dejándolo en reposo para que decante, o bien por centrifugación.

b) En el caso de vinos cuyo enturbiamiento pueda ser eliminado por filtración, se acudirá a esta operación.

c) Vinos espumosos o gasificados: deberá eliminarse el gas agitando un volumen de vino en un erlenmeyer, ayudados por una trompa de agua.

Observaciones a la picnometría

a) Para la determinación de la densidad en vinos y mostos, no se considera necesaria la utilización del picnómetro para su determinación, ya que a pesar de la exactitud elevada del método, no justifica la utilización de métodos tan laboriosos.

b) Los métodos más comúnmente utilizados son la areometría y la refractometría, suficientes en la analítica enológica.

c) Técnica muy precisa y rápida, es la que hace uso del densímetro de Paar², metódica que se describirá en este mismo capítulo.

d) También el índice de refracción de los mostos, es útil para la determinación de los sólidos solubles, ya que la mayor parte de los ingredientes que tienen influencia en el índice de refracción, son azúcares.

2. H.W. van Gend y P.P. van Leyenhorst, Z. Lbenesm. Unters. Forsch., ^{163,8-10}5(1977)

METODO AREOMETRICO C.E.E. _____

Principio del método

El areómetro, hidrómetro o densímetro, flota en el líquido a analizar, leyéndose en el vástago en el que figura la escala, el valor de la masa volúmica.

Aparatos

Los areómetros deben responder a las prescripciones de la I.S.O., que se refieren a sus dimensiones y graduación. Se ajustarán a las características siguientes:

Tener un cuerpo cilíndrico y un vástago de 3 mm de diámetro, como mínimo.

Para vinos secos, deben estar graduados entre 0.983 y 1.003 en milésimas y medias milésimas. Cada milésima debe estar separada de la siguiente o anterior por 5 mm como mínimo. Para la medida de la densidad de los vinos desalcoholizados, los vinos dulces y los mostos, será necesario un juego de cinco areómetros, graduados de: 1.000-1.030; 1.030-1.060; 1.060-1.090; 1.090-1.120; 1.120-1.150.

Estos aparatos deben estar graduados en masas volúmicas a 20 °C al menos en milésimas y medias milésimas, cada milésima separada de la siguiente 3 mm por lo menos.

Los areómetros deben estar graduados de forma para ser leídos por «encima del menisco». Su control debe ser efectuado por un organismo estatal y a ser posible por un servicio internacional.

El resultado se expresará con cuatro decimales, ± 0.0003 .

El termómetro será contrastado y por lo menos con divisiones de 0.5 °C.

Las probetas serán cilíndricas y tendrán las dimensiones de: 36 mm de diámetro interior y 320 mm de altura.

Técnica operativa

1. Sobre una plataforma niveladora, se coloca la probeta que contenga 250 mL de vino o mosto.
2. Se introduce un aerómetro bien limpio y desengrasado

3. El termómetro se sumerge y se agita, para uniformar la temperatura.
4. Después de un minuto, se lee la temperatura y se retira el termómetro.
5. Se lee la masa volúmica aparente, a la temperatura anotada, sobre el vástago del aerómetro cuando se halle totalmente en reposo.
6. La lectura debe efectuarse por la *parte superior del menisco*.
7. Se hará uso de las tablas para vinos secos (tabla XII), para mostos (tabla XIII), y para vinos dulces (tabla XIV).
8. El factor de corrección *C* se tomará con un solo decimal.

DENSIMETRO PAAR _____

Principio del método

La teoría de este aparato comporta el desarrollo y solución de una ecuación que describe el movimiento armónico simple. Esta teoría es aplicable a un tubo en U, que contiene el líquido a analizar. Este tubo se le fuerza, electromagnéticamente, a vibrar a su frecuencia natural. La densidad del líquido que se analiza, es proporcional al cambio de la frecuencia de vibración del tubo.

La fórmula que define la densidad, es la siguiente:

$$d = A (T^2 - B)$$

Los factores *A* y *B*, son características propias del aparato. La única variable a determinar es el período de oscilación *T*, o sea una medida de tiempo, que se efectúa electrónicamente y con gran precisión.

El instrumento es igual o mejor al picnómetro para la determinación de densidades en mostos o vinos, según Scheyder y otros³. El

3. J. Schneyder, *Mitt. Hoerharen Bundeslehr-Versuchsanst. Wein, Obstbau*, 24, 48-56, (1974).

M. Perscheid y F. Zürn, *Wein-Wissenschaft*, 31, 32-44, (1976).

G. Henning y E. Hieke, *Z. Anal. Chem.*, 265, 97-104, (1973).

tiempo requerido para efectuar una medición, no llega a los cinco minutos.

REFRACTOMETRIA

COMENTARIOS

Una técnica muy fácil y de buen resultado para medir la madurez de las uvas, es la medición del contenido de sólidos solubles, mediante el índice de refracción. Ya que prácticamente puede considerarse que el 90% de los sólidos solubles son azúcares, no es erróneo emplear este sistema de medición.

Es aplicable solamente a mostos sin fermentar, ya que el alcohol interfiere en la lectura del índice de refracción.

Técnica operativa

1. Para la lectura, no es necesario que el mosto esté clarificado.
2. Comprobar el cero del refractómetro, con agua destilada.
3. Colocar unas gotas del mosto en el prisma, con cuidado, para evitar rayarlo.
4. Se cierra la tapa y se lee la cifra que representa, en general, el grado Brix o porcentaje de sacarosa.
5. Leer la temperatura en el refractómetro y corregir, si es necesario, según la tabla XV.
6. La lectura corregida, se lee en la Tabla XVI y de ella se deduce el grado probable.
7. Es necesario limpiar bien el prisma y secarlo antes de una nueva lectura.
8. Seguir siempre las instrucciones que acompañan al refractómetro.

Pectinas

COMENTARIOS

Las pectinas y gomas contenidas en los mostos, son las causantes de la mayor o menor dificultad para obtener jugos clarificados. Si a un mosto se le añade alcohol suficiente, hasta alcanzar un porcentaje del 80%, se formará un precipitado. Este precipitado está formado por materia coloidal, conocida como pectina y ácidos pécticos.

Según Usseglio Tomasset⁴, las pectinas están formadas por ácido galacturónico y esteres metílicos de dicho ácido, cuyas cadenas son de longitud indeterminada.

METODO SOLMS⁵

Principio del método

Es un método específico de pectinas, ya que distingue la pectina

4. L. Usseglio-Tomasset, *Ann. Accad. Agric., (Torino)*, 118, 259-284, (1976).

5. J. Solms, W. Buchi y H. Deuel, *Mitt. Geb. Lebensm. Hyg.*, 42, 303-307, (1952).

pura, de las gomas. Además indica el porcentaje de esterificación de las pectinas.

Reactivos

ETANOL al 96% en volumen.

ETANOL al 85% en volumen.

ACIDO CLORHIDRICO diluido 1 + 2.5 v/v.

HIDROXIDO SODICO al 1 % en agua.

HIDROXIDO SODICO 0.7 M.

ACIDO SULFURICO 0.05 M.

Técnica operativa

Acido péctico

1. Reducir el volumen de 100 mL de vino o mosto a 25 mL (si el vino es seco, se añaden 8 a 12 gramos de sacarosa).
2. Enfriar y añadir 200 mL de alcohol de 96%.
3. Cuando el precipitado se haya sedimentado, filtrar a través de un papel de filtro y lavar bien el residuo con etanol de 85%.
4. Volver el precipitado cuantitativamente al recipiente de origen, con agua destilada hirviendo.
5. Evaporar hasta un volumen aproximado de 40 mL.
6. Si durante la evaporación se separa algún material insoluble, añadir, si es necesario, unas gotas de ácido clorhídrico diluido.
7. Enfriar y añadir, 50 mL de hidróxido sódico al 1 %. Cuanto más pequeño sea el volumen del precipitado, menor será la cantidad de NaOH necesaria.
8. Se deja en reposo 15 minutos y añadir a continuación 40 mL de agua y 10 mL de ácido clorhídrico diluido.
9. Hervir durante 5 minutos. Filtrar y lavar el ácido péctico precipitado, con agua destilada caliente.
10. Esta filtración debe ser rápida y el filtrado estar perfectamente claro.

11. Si el filtrado es turbio, la saponificación no ha sido completa o bien la temperatura es alta, o las dos cosas a la vez, debe repetirse el análisis.
12. El precipitado de ácido péctico se coloca en una cápsula de platino y se deseca sobre un baño maría. Puede colocarse en una estufa y mantenerlo hasta hallar una constancia de peso.
13. Una vez pesado, se incinera y vuelve a pesarse de nuevo. La diferencia de peso corresponde al ácido péctico.

Observaciones

Debe ponerse especial cuidado en el trasvase de líquidos y precipitados, para evitar toda pérdida del mismo. Ya que el material péctico es casi incoloro, requiere una manipulación muy meticulosa.

Reactivos

LIQUIDO DE LAVADO, preparado con 100 mL de alcohol del 85% y 5 mL de ácido clorhídrico concentrado.

Técnica operativa

Pectina pura

1. Si se analiza mosto, deberá hervirse previamente para destruir las enzimas pécticas presentes.
2. Filtrar 100 mL de muestra, con ayuda de un coadyuvante de filtración, para acelerar la filtración.
3. Añadir 500 mL de etanol 96%, al líquido filtrado y déjese en reposo para la sedimentación del precipitado.
4. Decantar y filtrar el residuo a través de un embudo Büchner, lavando con la mezcla de ácido y alcohol.
5. A continuación se lava con etanol al 85%, hasta que el filtrado esté exento de iones cloruro.
6. Pasar el precipitado con 50 mL de agua destilada al envase donde se efectuó la precipitación.
7. Se valora hasta pH 7, con hidróxido sódico 0.1 M empleando un medidor de pH para la valoración.

8. A continuación añadir el doble del volumen gastado en la valoración con NaOH 0.1 M, y se deja en reposo durante una hora.

9. Valorar de nuevo con ácido sulfúrico 0.05 M.

Cálculos

La siguiente fórmula sirve para hallar la cantidad de pectina:

$$\text{Pectina en g/100} = 0.0176X + 0.01904 Y$$

en donde: X = volumen de NaOH 0.1 M en mL.

Y = volumen de NaOH que ha reaccionado, en mL.

El porcentaje de pectina esterificada se halla:

$$\% \text{ pectina esterificada} = \frac{100 Y}{X + Y}$$

El contenido de pectina pura en los mostos, varía entre 0.5 y 3.5 g/L. El porcentaje de esterificación se sitúa entre los niveles de 20 al 50%.

Observaciones

Las sustancias pécticas pueden ser fraccionadas y determinadas, por un procedimiento puesto en práctica por Roberston⁶. Las metoxipectinas de alto peso molecular se separan como sólidos insolubles en alcohol. Las de bajo peso molecular, se obtienen por extracción con oxalato amónico y las protopectinas se solubilizan con álcali en frío.

6. G.L. Roberston, *Am. J. Enol. Vitic.*, 30. páginas 182-186, (1979).

Extracto seco total

METODO C.E.E.

Definición

El extracto seco total o materias secas totales es el conjunto de todas las sustancias que, en determinadas condiciones físicas, no se volatilizan. Estas condiciones físicas deben ser fijadas de tal forma, que las sustancias componentes de este extracto sufran una mínima alteración.

El extracto seco no reductor, se define como la diferencia entre el extracto seco total y los azúcares totales.

El extracto reducido, es el extracto seco total, disminuido por los azúcares totales excedentes de 1 g/L, el sulfato potásico excedente de 1 g/L, del manitol (si existe) y de todas las sustancias químicas eventualmente añadidas al vino.

El resto de extracto, es el extracto no reductor, disminuido por la acidez fija, expresada en ácido tartárico.

El extracto se expresa en gramos por litro, con una aproximación de 0.5 gramos.

Principio del método

El extracto seco total es determinado por densimetría, y calcula

do indirectamente, sobre el valor de la densidad del residuo exento de alcohol.

Este extracto seco es expresado como: la cantidad de sacarosa, que disuelta en una cantidad de agua suficiente para tener un volumen de un litro, da una solución de la misma densidad que el residuo sin alcohol. Esta cantidad se encuentra en la tabla XVII.

Técnica operativa

1. Se determinará el grado alcohólico del vino a 20 °C, por destilación.
2. Se lee la densidad a 20 °C, del vino. Cálculos

La densidad relativa a 20 °C del residuo sin alcohol, se calcula por la fórmula de Tabarié:

$$d_r = dV - d_a + 1.000$$

en donde:

d_v es igual a la densidad relativa del vino a 20 °C, en relación con el agua a 20 °C (corregida la acidez volátil por la fórmula: $d_v =$ densidad del vino - 0.000000086 x acidez volátil en miliequivalentes por litro).

d_a es igual a la densidad relativa a 20 °C de la mezcla hidroalcohólica del mismo grado alcohólico que el vino, en relación con el agua a 20 °C.

Igualmente se puede calcular d_r , a partir de las masas volúmicas a la temperatura de 20 °C del vino y de la mezcla hidroalcohólica.

Se emplea, para el cálculo del extracto seco total, según la densidad d_r , la tabla XVII.

Para mostos, el extracto seco se calcula con el empleo de la misma tabla anterior.

METODO A.O.A.C. núm. 920.62 (b) _____

Principio del método

Es un método por evaporación a 100 °C, durante un cierto tiempo, en una cápsula de platino.

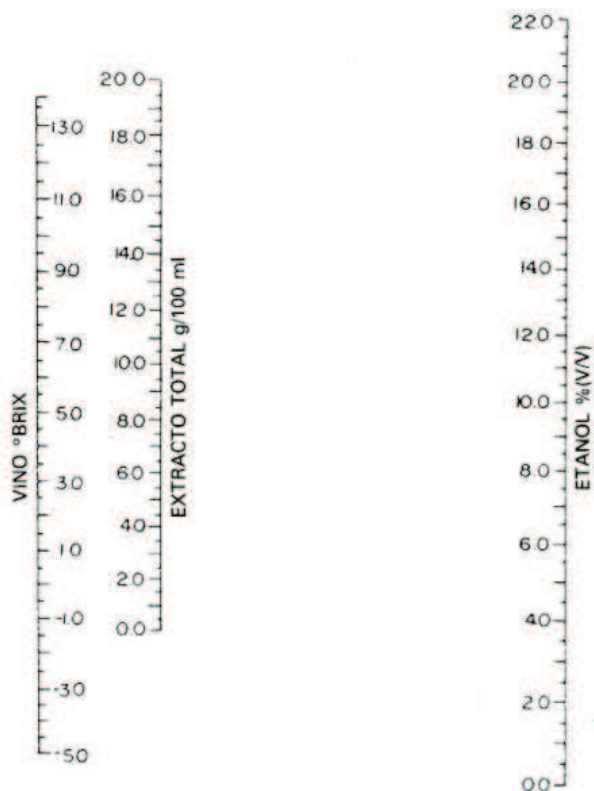
Técnica operativa

1. Aplicable a vinos secos, cuyo extracto sea menor de 30 g/L.
2. En una cápsula de platino de 75 mL de cabida y 85 mm de diámetro, se colocan 50.00 mL del vino.
3. La cápsula con el vino, se coloca sobre un baño maría y se evapora hasta consistencia siruposa.
4. Colocar luego la cápsula en estufa a 100 °C, durante cuatro a cinco horas.
5. Transcurrido el tiempo, enfriar en un desecador.
6. Pesar tan pronto esté a la temperatura ambiente.
7. El resultado se expresa en gramos por litro.
8. Para vinos dulces, cuyo contenido en extracto sea superior a 30 g/L, se emplean 25.00 mL de la muestra.

Observaciones

En caso de no disponer de cápsulas de platino, pueden utilizarse de cuarzo fundido transparente o de cristal, cuyas dimensiones sean las indicadas.

Conductividad



Nomograma que relaciona: grados Brix, extracto y alcohol en vinos dulces y aperitivos.

Principio del método

Es la medida de la conductividad eléctrica de una columna de líquido, delimitada por dos electrodos de platino, mantenidos paralelos y formando parte de una de las ramas de un puente de Weatstone. La conductividad varía con la temperatura. Los valores de conductividad se referirán siempre a 20 °C⁷.

Aparatos

Conductímetro que permita leer los valores dentro de un margen de 1 a 1000 microsiemens por cm.

Baño de agua termostatzado, que permita mantener la temperatura de las muestras a 20 °C, (± 2 °C).

Reactivos

AGUA DESMINERALIZADA, de conductividad específica, inferior a 2 microsiemens por cm a 20 °C.

SOLUCION DE CLORURO POTASICO referencia, disolver 0.581 g de cloruro potásico, previamente desecado hasta peso constante a la temperatura de 105 °C, disuelto en agua desmineralizada y completar a un litro con la misma agua.

7. Datos tomados de la CEE.

Esta solución tiene una conductividad de 1000 microsiemens por cm a 20 °C. La conservación de esta solución está limitada a tres meses.

Técnica operativa

1. Se coloca la muestra en un vaso y éste a su vez dentro del baño de agua termostatzado.
2. La temperatura de la muestra será controlada de forma de tener una variación de 0.1 °C.
3. Lavar la célula de medida del conductímetro, dos veces, con la solución a medir.
4. Cuando la temperatura esté estable, se lee la conductividad en el aparato.

Cálculos

Si el aparato no está provisto de compensador de temperatura, corregir la conductividad medida por medio de la tabla XVIII. Si la temperatura es inferior a 20 °C, la corrección será a sumar y si es superior, la corrección será a restar.

La conductividad se expresará en microsiemens por cm a 20 °C, sin decimales.

METODO R. VIADER (precipitación)⁸ _____

Principio del método

La conductividad eléctrica del vino depende de la constitución del mismo, es decir, de la cantidad de sustancias disueltas. Cada sustancia conduce más o menos la corriente cuando está en disolución, en función de su estructura química.

El ácido tartárico es el componente que tiene mayor conductivi-

⁸ R. Viader Guixá, Congreso Internacional Vinemba. Barcelona, marzo 1983.

dad específica, es decir, que a igual concentración es el que más corriente deja circular. También tienen conductividad específica elevada los iones potasio y calcio. Bastante menos los polifenoles. El azúcar actúa de forma contraria. La conductividad del vino desciende proporcionalmente y de forma lineal, cuanto mayor sea la concentración de azúcar.

La medida de la conductividad eléctrica, en vinos secos (menos de 5 gramos de azúcar por litro), nos da una idea de su grado de estabilidad al frío (precipitación de bitartratos). Sustituye, con ventaja, a las engorrosas y no tan sencillas determinaciones de ácido tartárico, potasio y calcio. Las supera en fiabilidad, puesto que la interpretación conjunta de los tres parámetros, más el alcohol, por medio de las tablas Dalcin, no proporcionan la seguridad exigida.

Aparatos

Conductímetro con la célula correspondiente, para poder leer valores entre 1 y 4 milisiemens (mS).

Técnica operativa

1. La medida de la conductividad se realizará preferiblemente a 20 °C (antes 25 °C).
2. El patrón empleado para calibrar el aparato es una solución 0.01 M de cloruro potásico.
3. En un vaso de precipitados de 250 mL se colocan unos 100-150 mL de vino y se sumerge la célula de medición y un termómetro.
4. Cuando la temperatura se halle estable, y lo más cerca posible a los 20 °C, se toma la lectura de la conductividad.
5. Los conductímetros que posean compensador de temperatura, evitan las correcciones de la misma. El mando de corrección del coeficiente de temperatura (% / °C), debe estar situado entre 1.5 y 2.

Interpretación de los resultados

Los vinos blancos y los rosados, se considerarán estables frente a posibles precipitaciones de bitartratos, si la conductividad está comprendida entre 1.30 y 1.40 mS. Valores superiores a 1.40 entrañan

un serio riesgo. Valores por debajo de 1.30, si bien confieren estabilidad al vino, éste resultará excesivamente tratado por el frío con la consiguiente pérdida de extracto y de características organolépticas.

Para vinos tintos, es conveniente fijar los límites para cada caso, puesto que los diferentes contenidos de polifenoles hacen variar sensiblemente los valores. A título indicativo, los límites ideales se encuentran entre 1.57 y 1.76 milisiemens.

16. UNIDADES INTERNACIONALES

UNIDADES INTERNACIONALES
Unidades SI básicas
Unidades SI derivadas

16.5
16.5
16.7

Unidades internacionales

COMENTARIOS

Hemos considerado interesante, transcribir las principales unidades del Sistema Internacional (SI), dada su actualidad en el contexto técnico actual. Todos los datos han sido tomados del Boletín Oficial del Estado, número 264 de noviembre de 1989.

Unidades SI básicas

Magnitud	Nombre	Símbolo
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	kg
Tiempo	Segundo	s
Intensidad corriente eléctrica	Ampere	A
Temperatura termodinámica	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol (M)
Intensidad luminosa	Candela	cd

Las definiciones de las unidades SI, básicas, son las siguientes.

Unidad de longitud: metro (m).- El metro es la longitud del trayecto recorrido en el vacío por la luz, durante un tiempo de 1/299 792 458 de segundo.

Unidad de masa: kilogramo (kg).- El kilogramo es la unidad de masa. Es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo.

Unidad de tiempo: segundo (s).- El segundo es la duración de 9 192 631 770 períodos de la radiación correspondiente a la transición entre dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio 133.

Unidad de intensidad de corriente eléctrica: ampere (A).- El ampere es la intensidad de una corriente constante que, manteniéndose en dos conductores paralelos, rectilíneos, de longitud infinita, de sección circular despreciable y situados a una distancia de 1 metro uno de otro, en el vacío, produciría entre estos conductores una fuerza igual a 2×10^{-7} Newton por metro de longitud.

Unidad de temperatura termodinámica: kelvin (K).- El kelvin, unidad de temperatura termodinámica, es la fracción $1/273.16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. Además de la temperatura termodinámica, expresada en kelvins, se utiliza también la temperatura Celsius, definida por la ecuación: $^{\circ}\text{C} = \text{K} - T_0$, en donde $T_0 = 273.16 \text{ K}$ por definición.

Unidad de cantidad de sustancia: mol (mol) o (M).- El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kilogramos de carbono 12. Cuando se emplea el mol, deben especificarse las entidades elementales, que pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones u otras partículas o grupos especificados de tales partículas. En la definición del mol se entiende que se refiere a átomos de carbono 12 no ligados, en reposo y en su estado fundamental.

Unidad de intensidad luminosa: candela (cd).- La candela es la intensidad luminosa, en una dirección dada, de una fuente que emite una radiación monocromática de frecuencia 540×10^{12} hertz y cuya intensidad energética en dicha dirección es $1/683$ watt por estereoradián.

Unidades SI derivadas

Magnitud	Nombre	Símbolo
Superficie	metro cuadrado	m ²
Volumen	metro cúbico	m ³
Velocidad	metro por segundo	m/s
Aceleración	metro por segundo cuadrado	m/s ²
Número de ondas	metro a la potencia menos uno	m ⁻¹
Masa en volumen	kilogramo por metro cúbico	kg /m ³
Caudal en volumen	metro cúbico por segundo	m ³ /s
Caudal másico	kilogramo por segundo	kg/s
Velocidad angular	radián por segundo	rad/s
Aceleración angular	radián por segundo cuadrado	rad/s ²

Para las definiciones de las unidades SI derivadas, remitimos al lector al BOE referenciado.

A continuación representamos otras unidades SI derivadas:

Magnitud	Nombre	Símbolo	Expresión
Frecuencia	hertz	Hz	s ⁻¹
Fuerza	new ton	N	m.kg.s ⁻²
Presión, tensión	pascal	Pa	m ⁻¹ .kg.s ⁻²
Energía, trabajo, cantidad de calor	joule	J	m ² .kg.s ²
Potencia, flujo radiante	w att	W	m ² .kg.s ⁻³
Cantidad de electricidad, carga eléctrica	coulomb	C	s.A
Tensión eléctrica, potencial eléctrico, fuerza electromotriz	volt	V	m ⁻² .kg.s ⁻³ .A ⁻¹
Resistencia eléctrica	ohm	Ω	m ² .kg.s ⁻³ .A ⁻²
Conductancia eléctrica	siemens	S	m ⁻² .kg ⁻¹ .s ³ .A ²
Capacidad eléctrica	farad	F	m ⁻² .kg ⁻¹ .s ⁴ .A ²
Flujo magnético, flujo de inducción magnética	w eber	Wb	m ² .kg.s ⁻² .A ⁻¹
Inducción magnética, densidad de flujo magnético	tesla	T	kg .s ⁻² .A ⁻¹
Inductancia	henry	H	m ² .kg.s ⁻² .A ⁻²
Flujo luminoso	lumen	lm	cd.sr
Iluminancia	lux	Lx	M.cd.sr
Actividad (de un radionucleido)	becquerel	Bq	S ⁻¹

Dosis absorbida, energía comunicada másica, kerma, índice de dosis absorbida	gray	Gy	m2.s-2
dosis equivalente, índice de dosis equivalente, índice de	sievert	Sv	m2.s-2

17. PESTICIDAS Y FUNGICIDAS

SUMISCLEX	17.5
METODO MOLINARI Y DEL RE	17.5
PROCIMIDONA	17.8
METODO INCAVI	17.8
DITIOCARBAMATOS	17.10
METODO COLORIMETRICO	17.10
BIBLIOGRAFIA	17.13

Sumisclex

COMENTARIOS

Este producto, es un eficaz fungicida contra la *botritis* o podredumbre. Se utiliza con frecuencia y es un posible contaminante de la uva, mosto y vino, por ello el interés de su análisis.

Tanto este producto como otros también empleados en los tratamientos de las viñas, tendrán un pequeño espacio en este capítulo, con objeto de mantener actualizado el tema analítico de los vinos dado el interés del control contaminante del medio ambiente.

METODO MOLINARI Y DEL RE¹ _____

Principio del método

Se somete a extracción la muestra, con benceno que contenga 4,4'-diclorodifenilo como standard interno, reduciendo con sulfato sódico anhidro, la actividad del agua. El extracto desecado se inyecta en

1. G.P. Molinari y Attilio del Re, *La chimica e l'Industria*, 61, 2, páginas 98-100,(1979).

el cromatógrafo sin purificación ni derivatización preliminar. En el margen de 0.1 a 20 mg/L la recuperación del producto es del 99.0% ± 2.6. El límite de detección es de 0.05 mg/L.

Reactivos

SUMISCLEX constituido por cristales blancos (punto de fusión = 160 °C), extraído del producto técnico «Procymidox», recristalizado en benceno/exano dos veces. La pureza del producto se controla por espectrometría de masa (pico M+ y distribución isotópica a 283 y 284 m/e, otros picos a 96, 67 y 53 m/e).

SOLUCION PATRON DE SUMISCLEX en benceno a 100 µg/mL, obtenida pesando exactamente 10 mg de Sumisclex colocados en un matraz de 100 mL y completando a volumen con benceno. Por dilución de este patrón se preparan soluciones que contengan: 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.5, 0.75, 1.00, 1.25, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50, 15.00, 18.00, 20.00 y 22.00 µg/mL.

4,4'-DICLORODIFENILO

BENCENO, que contenga 4 µg/mL de 4,4'-diclorodifenilo como patrón interno.

SULFA TO SODICO ANHIDRO.

Aparatos

Cromatógrafo de gas con detector de captura de electrones con Ni₆₃, programador de temperatura y columna de vidrio de 2 m de longitud y 1/4" de diámetro, rellena del 5% de QF-1 sobre Chromosorb W, AW-DMCS de 80-100 mallas.

Agitador magnético y homogenizador.

Técnica operativa

1. Parámetros de trabajo del cromatógrafo: Temperaturas del inyector 200 °C, columna 190 °C y detector 260 °C. Gas portador nitrógeno a 60 mL/minuto.
2. En un embudo de decantación, se colocan 10 mL de la muestra y 10 mL de benceno con el patrón interno incorporado. Se agita 3 minutos y se deja en reposo.

3. Para separar la capa bencénica, se centrifuga y se decanta a un tubo que contenga sulfato sódico anhidro, para desecar.
4. El volumen a inyectar en el cromatógrafo, es de 1 microlitro si la concentración del componente a analizar es mayor de 0.5 µg/mL (0.5 mg/L). Si la cantidad es menor, se inyectan 5 microlitros.
5. La gráfica de tarado se obtiene en los siguientes intervalos de concentración: 0.06-0.12, 0.5-1.25, 5.00-15.00 y 15.00-22.00 microgramos/mL.
6. La cantidad de producto en la muestra se halla por comparación con la gráfica de tarado y corrigiendo la concentración de acuerdo con la recuperación del patrón interno.
7. Se aconseja pasar los patrones al comienzo y al final de la jornada de análisis.
8. Los tiempos de retención de los distintos productos que son analizados por este método y en las condiciones indicadas aquí, son los siguientes:

4,4'-diclorodifenol	1.0 minutos
Vinclozolin	3.5 id
Diclofluanid	4.0 id
Folpet	5.0 id
Captan	5.6 id
Sumisclex	8.1 id
Captafol	14.1 id

Observaciones

Con esta técnica analítica es posible determinar varios pesticidas y fungicidas a la vez. En lo que se refiere al Sumisclex el límite de detección es de 0.05 mg/L. Esta metodología permite preparar, de forma sencilla y rápida, la extracción de los componentes que interesan, sin interferencias y sin degradación de la fase estacionaria de la columna.

Procimidona

METODO INCAVI²

COMENTARIOS

Es un producto anti *botritis* que se emplea frecuentemente y, como todos los pesticidas y fungicidas, contaminan la uva, mosto y finalmente el vino. De hecho este producto, químicamente, es el mismo que el anterior, también se le conoce como *diciclyna*. INCAVI en Vilafranca del Penedès ha modificado la metodología de cromatografía de gas, procurando mejorarla tanto en sensibilidad de detección, como en facilidad de trabajo, por ello ha sido incluida en este capítulo.

Principio del método

Emplea la extracción con ciclohexano, desecación con sulfato sódico, e inyección en el cromatógrafo, equipado con detector de captura de electrones con Ni₆₃. Gas portador argón/metano.

Aparato y columna

Cromatógrafo de gas, provisto de detector de captura electrónica con Ni₆₃. Columna de tubo de níquel de 1 m longitud y 2 mm de

2. INCAVI, *Estació Viticultura i Enologia de Vilafranca del Penedès*, marzo, 1990.

diámetro interior. Fase estacionaria 3% silicona OV-225 sobre Supelcoport de 80/100 mallas.

Reactivos

CICLOHEXANO.

SULFATO SODICO ANHIDRO.

PROCIMIDONA de la firma Fluka, para patrón. Se prepara pesando 84.843 miligramos del producto sólido y se disuelve en un litro de acetonitrilo. Se efectúa una dilución de 10 mL a 250 mL con el mismo disolvente (concentración de 3.39372 mg/L). De esta solución se toman los 50 µL para añadir a 10 mL de vino (concentración de 17 µg/L).

Técnica operativa

1. Los parámetros de trabajo del cromatógrafo, son: Temperatura del inyector 220 °C, detector 250 °C y la columna a 195 °C. El gas portador es la mezcla de argón con 5% de metano a un flujo de 60 mL por minuto.
2. En un tubo de vidrio de 16 x 160 mm, de unos 20 mL de capacidad provisto de tapón, se colocan 10 mL de la muestra, 50 microlitros de la solución patrón y 5 mL de ciclohexano. Se agita.
3. Paralelamente se prepara otro tubo en iguales condiciones, sin la adición del patrón de procimidona.
4. Para separar la capa de disolvente, se centrifuga. Este se deseca con sulfato sódico anhidro.
5. Inyectar en el cromatógrafo 1 microlitro de la muestra con el patrón añadido, o sea el líquido del paso 2).
6. Una vez terminada la primera inyección se procede a inyectar 1 microlitro del extracto sin patrón. Líquido del paso 3).
7. El tiempo de retención en las condiciones fijadas anteriormente, es de 4.6 minutos.

Cálculos

La diferencia de áreas, halladas por las dos inyecciones, es la que corresponde a la cantidad presente en el vino.

Ditiocarbamatos

una ligera aspiración, con una trompa de agua. (Aparato muy semejante al descrito en el análisis del dióxido de carbono).

Reactivos

ACIDO SULFURICO 2 N.

ALCOHOL ETILICO ABSOLUTO.

SOLUCION SULFURO DE CARBONO al 0.01 %, preparada por pesada de 1 g de sulfuro de carbono disuelto en 100 mL de alcohol absoluto. Esta solución se diluye 100 veces.

SOLUCION ACETATO DE CINCO al 20%. Se pesan 20 g y se disuelven con agua destilada hasta 100 mL.

CROMOGENO. En un matraz aforado de 250 mL se disuelven 0.004 g de acetato de cobre monohidrato, 25 g de dietanolamina y alcohol absoluto, hasta completar el volumen.

METODO COLORIMETRICO³

Principio del método

Con esta técnica pueden determinarse los productos *Zineb*, *Maneb* y *Nabam*. Después de la hidrólisis ácida, el sulfuro de carbono liberado del ditiocarbamato, se absorbe en una solución alcohólica de acetato de cobre y dietanolamina. La coloración que se obtiene se mide en el espectrofotómetro a 435 nm.

La reacción colorimétrica es sensible a 0.01 mg de sulfuro de carbono, que equivale a 0.018 mg de zineb, 0.017 mg de maneb y 0.016 mg de nabam. Efectuado el análisis a partir de 100 mL de muestra, el método permite hallar concentraciones superiores a 0.21 mg/L.

Aparatos

Espectrofotómetro en el rango visible.

Destilador formado por: matraz de fondo esférico, con tubuladura lateral que llega hasta el fondo del matraz, refrigerante vertical sobre el mismo y unido a dos borboteadores de 30 mL de capacidad. En estos borboteadores penetran en su interior tubos que llegan casi al fondo con la punta afilada. Desde el último borboteador se efectúa

Técnica operativa

1. En el matraz de destilación indicado, se colocan 100 mL de vino y 15 mL de ácido sulfúrico 2 N.
2. En el primer borboteador se colocan, 15 mL de acetato de cinc al 20%. Tiene por finalidad eliminar el sulfuro que pueda interferir en el análisis.
3. En el segundo borboteador, se colocan 12.5 mL de cromógeno.
4. Llevar a ebullición lenta y con la trompa de vacío efectuar una ligera succión.
5. Mantener la ebullición y la aspiración, durante 45 minutos.
6. Transcurrido el tiempo, se retira el segundo borboteador y se traspasa el líquido a un matraz de 25 mL enjuagando el borboteador con alcohol absoluto y completando a volumen.
7. Preparar el espectrofotómetro a la longitud de onda de 435 nm y las cubetas de paso de luz de 10 mm.
8. Mezclar bien y medir la densidad óptica, después de transcurridos 15 minutos.
9. El blanco es una mezcla a partes iguales de cromógeno y alcohol absoluto.

3. P.G. Garoglio, *Enciclopedia Vitivinícola Mondiale*, vol., 6, páginas 192-193, (1973).

10. Preparar la gráfica con el empleo de la solución patrón, tomando 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 y 2.00 mL, más 12.5 mL de cromógeno y la cantidad necesaria de alcohol absoluto, para completar el volumen de 25 mL.

Cálculos

Se puede calcular la concentración según la fórmula siguiente: $0.34 \times \text{absorbancia}$ en mg de sulfuro de carbono en el volumen del análisis.

Observaciones

La técnica anterior, permite investigar los ditiocarbamatos a través de la liberación del sulfuro de carbono. El método no es específico de un ditiocarbamato en particular. El resultado se expresa en sulfuro de carbono y prácticamente la mitad de ésta cantidad será la concentración del ditiocarbamato metálico presente en la muestra.

Bibliografía

Remitimos al lector a la siguiente bibliografía, para la analítica de pesticidas y fungicidas.

Una metodología que recomendamos, es la contenida en la 15ª edición de 1990, de la A.O.A.C. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, tomo I. Concretamente en los capítulos 7 y 10.

Los métodos colorimétricos y gascromatográficos para distintos productos utilizados en la viticultura, pueden hallarse en: ENCICLOPEDIA VITIVINICOLA MONDIALE de Pier Giovanni Garoglio, Edizioni Scientifiche UIV, Milano, 1973, volumen 6, en el capítulo Metodi internazionali di analisi proposti per gli antiparassitari, páginas 173 a 199.

Técnicas más sofisticadas y de gran sensibilidad, son las enzimáticas. Se recomienda consultar la bibliografía existente en este campo y en particular la obra de H.U. Bergmeyer, titulada METHODS OF ENZYMATIC ANALYSIS, de la editorial Verlag Chemie, 1983, páginas 404 a 464.