

NOTA DE LABORATÓRIO

DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO DIÓXIDO DE ENXOFRE EM VINAGRES OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERATÓRIAS

A. S. CURVELO-GARCIA e M. CARMO GODINHO
(Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos. Portugal)

RESUMO

Procedeu-se a uma optimização das condições operatórias do método iodométrico para a determinação do dióxido de enxofre dos vinagres, designadamente no que se refere à necessária alcalinização do meio para a determinação da sua fracção combinada e na conseqüente acidificação para a operação de titulação iodométrica.

INTRODUÇÃO

O método proposto pela «Comission du Codex Alimentarius» (OMS, 1982) para a determinação do dióxido de enxofre (total, e fracções livre e combinada) em vinagres coloca alguns problemas na sua aplicabilidade. Trata-se do método iodométrico proposto pelo OIV (Anónimo, 1978), como método rápido para o doseamento do dióxido de enxofre em vinhos (e também o método oficial português e da CEE aplicável a vinhos), com uma única diferença: na primeira operação de alcalinização, para determinação da fracção combinada do dióxido de enxofre, o volume da solução de hidróxido de sódio 1M utilizado é de 17 cm³ (e não de 8 cm³, conforme o método descrito para vinhos).

A principal dificuldade reside no facto de se verificar uma assinalável imprecisão na determinação do ponto final da titulação iodométrica correspondente ao doseamento da fracção combinada do dióxido de enxofre, muito em especial no que se refere à determinação após a primeira alcalinização e em vinagres tintos; essa imprecisão resulta essencialmente de uma

grande fugacidade da coloração azulada obtida na fase final da oxidação iodométrica.

Há também a referir que, comparativamente com o método iodo-amperométrico (Barrère *et al.*, 1980; Pontallier *et al.*, 1982; Curvelo-Garcia e San Romão, 1985), adaptado à acidez dos vinagres (aumentando em 50 % o volume da solução de hidróxido de sódio utilizada na alcalinização do meio para a análise da fracção combinada), o método em estudo (da «Com. Codex Alimentarius») conduz a resultados mais elevados para a fracção combinada do dióxido de enxofre, tal como se verifica no caso dos vinhos, por razões que julgamos explicáveis (Curvelo-Garcia e San Romão, 1985).

No sentido de resolver as dificuldades expostas, foi realizado o trabalho a que se refere a presente Nota, por solicitação da Comissão Técnica Portuguesa de Normalização CT-83, visando uma optimização das condições operatórias de análise.

MATERIAL E MÉTODOS

Seguiu-se a evolução do pH do meio em análise, para dois vinagres (branco e tinto), aplicando o método iodométrico proposto pela «Com. Codex Alimentarius», comparativamente com a evolução do pH do método descrito para vinhos (Anónimo, 1978).

Com base nos resultados obtidos, optimizou-se as condições operatórias na sequência das operações de alcalinização e de acidificação do meio.

O método analítico, melhorado com os elementos recolhidos nessa optimização de condições operatórias, foi aplicado a quatro vinagres comerciais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro I, indica-se a evolução do pH do meio em análise, ao longo do processo de determinação analítica das fracções livre e combinada do dióxido de enxofre, por titulação iodométrica, em vinhos (por recurso ao método rápido do OIV — Anónimo, 1978) e em vinagres (por recurso ao método proposto pela «Com. Codex Alimentarius»); os valores apresentados para o caso da análise em vinhos correspondem ao máximo e mínimo

QUADRO I

Evolução do pH do meio durante a determinação das fracções livre e combinada do SO₂, por titulação iodométrica, em vinhos e vinagres
Evolution du pH du milieu pendant la détermination du SO₂ libre et combiné, par titration iodométrique, dans les vins et les vinaigres

Amostra	Etapa na determinação analítica				
	Acidificação p/ determ. SO ₂ livre	1. ^a alcalinização	Acidificação após 1. ^a alcalinização	2. ^a alcalinização	Acidificação após 2. ^a alcalinização
Vinhos	0.85-1.15	11.0-13.0	1.1-1.2	12.0-13.0	0.9-1.1
Vinagre branco	1.13	6.42	3.96	13.50	1.75
Vinagre tinto	1.12	6.68	3.97	13.57	1.72

encontrados para diversos tipos de vinho e diversas condições analíticas.

Da análise dos resultados expressos no Quadro I, conclui-se de imediato verificar-se uma insuficiente alcalinização do meio, durante a primeira fase da determinação da fracção combinada do SO₂ em vinagres (método da «Com. Codex Alimentarius»), bem como uma insuficiente acidificação do meio na etapa seguinte. Estes dados justificam plenamente o que anteriormente foi referido quanto à imprecisão verificada na determinação do ponto final da titulação iodométrica correspondente ao doseamento da fracção combinada do dióxido de enxofre, especialmente no que diz respeito à primeira operação de alcalinização em vinagres tintos. Na verdade, e em primeiro lugar, uma insuficiente alcalinização do meio muito dificilmente se traduzirá por uma operação de descombinação do SO₂ quantitativamente válida. Por outro lado, o que será certamente ainda mais importante, uma insuficiente acidificação do meio para a determinação iodométrica do SO₂ descombinado não garante que a reacção de oxidação iodométrica seja quantitativa (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982), para além do facto de se verificar uma oxidação dos polifenóis do meio pelo iodo.

Com os vinagres em estudo, verificámos que o pH óptimo após a primeira alcalinização se atinge com um volume de

hidróxido de sódio 4M pouco superior ao referido pelo método da «Com. Codex Alimentarius»: 18 cm³ originam um pH = 12.0. Por outro lado, para se atingir um pH próximo de 1,0, verificámos a necessidade de recorrer a um volume de ácido sulfúrico (1:10) de 17 cm³ (muito superior aos 10 cm³ indicados no método da «Com. Codex Alimentarius»).

Com estas condições, verifica-se que a determinação do ponto final da titulação iodométrica correspondente ao doseamento da fracção combinada do dióxido de enxofre apresenta uma precisão idêntica à verificada no caso dos vinhos, com uma muito nítida persistência da coloração azulada.

A aplicação do método, assim modificado, a quatro vinagres comerciais, evidencia características perfeitamente dentro dos limites estabelecidos para os vinhos: determinação a ± 3 mg/dm³, referindo o método do OIV (Anónimo, 1978) ± 10 mg/dm³.

CONCLUSÕES

Verificou-se que a aplicabilidade do método proposto pela «Com. Codex Alimentarius» ao doseamento do dióxido de enxofre em vinagres deverá ser modificado na sua técnica analítica: recurso a uma maior alcalinização na primeira operação de determinação da fracção combinada (18 cm³ da solução hidróxido de sódio 4M) e uma muito maior acidificação no passo imediato (17 cm³ de solução de ácido sulfúrico 1:10).

Nestas condições, o método apresenta características dentro dos limites apresentados pelo OIV para o caso dos vinhos.

Refere-se contudo que a optimização proposta se refere às características dos vinagres ensaiados: como conclusão mais geral, é de salientar a necessidade de, na determinação do dióxido de enxofre combinado, se proceder a uma alcalinização suficientemente forte (pH \sim 12,0), realizando-se a titulação iodométrica num meio com pH próximo de 1,0.

RÉSUMÉ

Détermination analytique du dioxyde de soufre dans les vinaigres — optimisation des conditions opératoires

Les auteurs ont fait l'étude des conditions opératoires de la méthode iodométrique pour la détermination du dioxyde de soufre des vinaigres, particulièrement à ce qui concerne l'alcalinisation et l'acidification consécutive du milieu, pour la détermination du SO_2 combiné.

SUMMARY

Determination method of sulfur dioxide in vinegars — the best operating conditions

It was studied the best operating conditions for the sulfur dioxide determination in vinegars by the iodometric method, namely the alkalinization and acidification process for the combined fraction determination of SO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anónimo
1978 Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins, OIV, Paris.
- Barrère, C., M. Ducasse e M. Inquimbert
1980 L'Anhydride sulfureux dans les vins. Technique nouvelle de dosage. *Vignes et Vins*, **295**: 49-50.
- Curvelo-Garcia, A. S. e M. V. San Romão
1985 O anidrido sulfuroso em mostos e vinhos. Estudo comparativo de métodos de análise. *Ciência Téc. Vitiv.*, **4** (1): 5-19.
- Pontallier, P., J. Callède e P. Ribéreau-Gayon
1982 Dosage de SO_2 libre dans les vins rouges par titrage potentiométrique automatique. Mis en évidence d'un comportement spécifique dans les vins jeunes. *Sci. Aliments*, **2** (3): 329-339.
- Ribéreau-Gayon, J., E. Peynaud, P. Sudraud e P. Ribéreau-Gayon
1982 Sciences et techniques du Vin. Tome 1 — Analyse et Contrôle des Vins. Dunod, Paris.

