

UM MÉTODO VOLUMÉTRICO  
PARA A DETERMINAÇÃO DOS CLORETOS  
NOS VINHOS (1)

POR

MÁRIO DA CUNHA RAMOS

E

LOURDES GUEDES GOMES

Instituto do Vinho do Porto

INTRODUÇÃO

**D**EPOIS de averiguarmos o comportamento de alguns nitratos metálicos como agentes de defecação dos vinhos, pareceu-nos vantajoso dedicar uma atenção particular ao nitrato de cádmio.

Verificámos que o cádmio reage com substâncias tânicas e proteicas, assim como origina, em presença de cloretos, em determinadas condições hidrogeniónicas, a formação de complexos de cloretos de cádmio.

Se provocarmos a precipitação do cádmio no estado de hidróxido, com adsorção das substâncias corantes do vinho, obtém-se um filtrado incolor ou quase incolor, sem perdas de cloretos.

Estes, sequentemente, prestam-se, duma maneira muito favorável, à titulação nitromercúrica, usando, como indicador interno, a difenilcarbazona.

Alguns dos aspectos descritos são comuns a outros sais de cádmio. O emprego do acetato de cádmio pode ser consi-

(1) Recebido para publicação em 13/1/1966.

derado como uma variante ao método estandardizado de que nos ocupamos.

Verificou-se, também, que a incorporação de tanino ao vinho, em certos casos, favorece a defecação.

A determinação dos cloretos de inúmeros produtos de origem vegetal e animal, por intermédio das suas cinzas, demanda tempo e precauções especiais que, desprezadas, podem conduzir a erros graves, como adiante se demonstra.

O método estudado é simples, rápido e exacto <sup>(1)</sup>.

Não é do nosso conhecimento, através de qualquer publicação, o processo de defecação que preconizamos, quer a título genérico, quer na sua aplicação a vinhos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### MÉTODO

#### *Reagentes*

- 1) Solução a 20 % de nitrato de cádmio
- 2) OH Na N/1
- 3) NO<sub>3</sub>H a 20 %
- 4) Solução saturada de Mn O<sub>4</sub>K
- 5) NO<sub>3</sub>H N/2
- 6) Solução aquosa de azul de bromofenol a 0,4 ‰, contendo 59,6 ml de OH Na N/100
- 7) Álcool a 96°
- 8) Solução alcoólica de difenilcarbazona a 0,1 %
- 9) Solução a 0,028 N de nitrato de mercúrio (3,054 g de óxido vermelho de mercúrio são dissolvidos num litro de NO<sub>3</sub>H N; 1 ml desta solução corresponde a 1 mg de Cl).

#### *Verificação do título*

A 10 ml duma solução de Cl K N/100 adicionam-se 90 ml de OH<sub>2</sub>, ajustando o pH a 3,5 com NO<sub>3</sub>H N/2, na presença do azul de bromofenol; depois de se juntar 100 ml de álcool — continuando-se a manter o mesmo pH — e 5 ml do indicador de

---

<sup>(1)</sup> O nitrato de cádmio pode, também, empregar-se como defecante do leite, sumos e concentrados de fruta, e doutras substâncias alimentares.

difenilcarbazona, titula-se com a solução de nitrato mercúrico até viragem para vermelho.

$$\text{Título (em mg de Cl)} = \frac{3,55}{n}$$

### *Defecação*

Num balão marcado de 200 ml medem-se 100 ml de vinho do Porto; adicionam-se 4 g de nitrato de cádmio aos vinhos tintos e 2 g aos vinhos brancos (ou o seu equivalente numa solução a 20 % do mesmo composto). Agita-se e adicionam-se, seguidamente, 25-30 ml ou 15 ml de OH Na N, conforme se empregaram 4 ou 2 g de nitrato de cádmio, e de maneira que o pH do meio atinja o valor 9-10.

Esta adição deve efectuar-se a pouco e pouco, com agitação constante, continuando depois a agitar a balão por 5 minutos, aproximadamente. Deixa-se repousar algum tempo e completa-se o volume com água destilada. Agita-se novamente, por minutos. Deixa-se em repouso 20-30 minutos, com agitação ocasional.

Após o floculação do precipitado, filtra-se por um filtro de pregas.

Medem-se 100 ml do líquido defecado para um matrás de 300 ml e adicionam-se 2 ml de NO<sub>3</sub>H a 20 %. (O meio deve ficar a pH = 2-2,5).

Em vinhos pouco carregados de cor, a acidificação é suficiente para a descoloração; caso contrário, vai-se adicionando, gota a gota, a solução saturada de Mn O<sub>4</sub>K até se obter um líquido incolor. O permanganato deve actuar, pelo menos, durante meia hora.

### *Titulação*

Ao líquido incolor, ou muito levemente amarelado, adicionam-se 5 gotas da solução do azul de bromofenol e o necessário da solução de OH Na até à viragem do indicador para uma cor azulada; seguidamente, NO<sub>3</sub>H N/2 até nova viragem para amarelo. Adicionar mais 1 ml de NO<sub>3</sub>H N/2, para obter um pH = 3,5.

(Deve notar-se que, nos ensaios em que houve adição de Mn O<sub>4</sub>K, a viragem do azul de bromofenol é difícil de observar. Com um excesso de OH Na dá-se uma precipitação provocada

pela presença do manganês. Evitam-se os dois factos pela neutralização prévia até  $\text{pH} = 4$ , adicionando só nesta altura o azul de bromofenol e fazendo o ajustamento do  $\text{pH}$  a 3,5 com  $\text{NO}_3\text{H}$   $N/2$ , como atrás se indica).

Adicionam-se ainda 100-120 ml de álcool, o que torna mais nítida a viragem — conservando-se o  $\text{pH} = 3,5$  — e 5 ml de solução alcoólica a 0,1 % de difenilcarbazona. Titula-se com a solução de nitrato mercúrico até passagem da cor amarelo-acastanhada para rósea, numa sequência rápida.

$$\text{Cl (mg } \frac{\text{‰}}{\text{‰}}) = n \times T \times \frac{1000}{v}$$

$n$  = número de ml da solução de  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$  gastos na titulação

$T$  = título da solução mercúrica

$v$  = volume do vinho utilizado

Em vinhos muito carregados podem-se tomar 50 ml de vinho, inicialmente, o que implica, na titulação final, operar-se sobre o que representa 25 ml da amostragem. Isto, para evitar um excesso de  $\text{Mn O}_4\text{K}$ .

Nos vinhos de pasto tintos proceder-se-á como nos Vinhos do Porto tintos, tendo o cuidado de adicionar mais soda normal, visto a sua acidez ser mais alta.

Incorporando 4 g de nitrato de cádmio, 35 ml de soda normal são, geralmente, suficientes. O  $\text{pH}$  final, para a defecação, será de 10.

Querendo, pode proceder-se a uma neutralização do vinho, antes da adição do nitrato de cádmio e estabelecer o  $\text{pH}$  indicado após a introdução daquele sal.

Igualmente, em vinhos muito carregados, podem tomar-se 50 ml de vinho (em balão de 200 ml) e pipetar 100 ml de filtrado, ou 50 em 100 e pipetar 50 ml.

Os resultados, titulando 25 ml de vinho, são, igualmente, exactos. Deste modo, reduz-se o quantitativo de  $\text{Mn O}_4\text{K}$  a utilizar.

Nos vinhos de pasto brancos empregam-se 2 g de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$  e 20 ml de soda normal para 100 ml de vinho. Verifique-se que a floculação se processe a  $\text{pH} = 10$ .

Ao filtrado destes vinhos, mesmo incolor, adicionam-se algumas gotas de solução saturada de  $MnO_4K$ , para oxidar o anidrido sulfuroso muito provávelmente existente e que prejudicaria a sensibilidade do indicador interno.

A oxidação permangânica deve efectuar-se a  $pH = 2-2,5$ , o que, por vezes, nos vinhos de consumo, exige a adição de 3 ml de  $NO_3H$  a 20 %.

A aplicação aos vinagres do método que tratamos exige algumas precauções.

Préviamente, toma-se nota da acidez do vinagre; a 50 ml deste adicionam-se 2 g de nitrato de cádmio, agita-se, e, seguidamente, o volume de soda normal requerido para neutralizar a acidez, mais 15 ml da mesma solução ( $pH$  final = 10).

Segue-se a marcha analítica já mencionada. A oxidação permangânica é indispensável pelo facto de todos os vinagres — pelo menos os tipos comerciais — apresentarem teores altos de anidrido sulfuroso.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificação do método em causa recorreremos a dois sistemas, normalmente utilizados: por contraprova do elemento cloro, introduzido em quantitativo fixado, e por comparação com método analítico de sólida reputação.

No Quadro I estão sumariados alguns ensaios de recuperação. Há que admitir serem muito satisfatórios.

QUADRO I — *Ensaio de recuperação*

Vinhos	Cl, mg $\frac{0}{00}$ Teórico	Cl, mg $\frac{0}{00}$ Determina- ção directa	Recuperação %
$V_1 + 3,55$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (28,8 + 3,55) . .	32,35	32,4	100,15
$V_1 + 7,1$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (28,8 + 7,1) . .	35,9	36,0	100,27
$V_1 + 10,65$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (28,8 + 10,65) . .	39,45	37,6	95,31
$V_2 + 3,55$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (27,0 + 3,55) . .	30,55	30,6	100,16
$V_2 + 7,1$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (27,0 + 7,1) . .	34,1	34,2	100,29
$V_3 + 17,75$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (25,9 + 17,75) . .	43,65	42,1	96,45
$V_3 + 35,5$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (25,9 + 35,5) . .	61,4	58,3	94,95
$V_4 + 17,75$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (38,8 + 17,75) . .	56,55	58,3	103,10
$V_4 + 35,5$ mg Cl $\frac{0}{00}$ (38,8 + 35,5) . .	74,3	68,1	91,65

Para método analítico comparativo escolheu-se o de Charpentier-Volhard: nas cinzas de vinhos devidamente alcalinizados; no líquido resultante da oxidação nítrica dos mesmos vinhos (oxidação por via húmida).

Pareceu-nos instrutivo fazer figurar os resultados obtidos com as cinzas dos vinhos sem alcalinização prévia a par dos valores alcançados pelas outras modalidades já referidas (Quadro II).

QUADRO II — *Resultados comparativos dos valores dos cloretos obtidos por quatro processos (Cl, mg ‰)*

Vinhos	Processos			
	Directo	Oxidação nítrica	Cinzas, com alcalinização prévia	Cinzas, sem alcalinização prévia
1	29,0	32,0	—	30,2
2	40,3	39,1	33,7	22,4
3	27,9	28,4	—	14,2
4	27,9	24,9	24,9	—
5	59,5	53,2	—	31,9
6	130,2	127,8	132,0	71,4
7	42,2	42,6	35,5	—
8	40,3	—	42,6	24,8
9	46,1	—	42,6	24,8
10	51,8	—	46,6	14,2
11	63,4	—	60,4	42,6
12	67,2	—	66,6	49,7
13	65,3	—	63,9	42,6
14	57,6	—	56,8	40,8

Do cotejo de todos os resultados sobressai, sem dúvida, a paridade dos valores oferecidos pelo método directo, a oxidação nítrica e as cinzas dos vinhos alcalinizados; em relação a estas últimas, num nível menos favorável.

Os resultados incertos que se nos depararam, a partir das cinzas obtidas por carbonização lenta e incineração a 480-500°

de vinhos sem prévia alcalinização (Quadro III), embora não constituíssem surpresa, levaram-nos a estudar o assunto mais estreitamente.

QUADRO III — Cloretos determinados directamente nos vinhos e nas cinzas dos mesmos não alcalinizados (Cl, mg %<sub>00</sub>)

Vinhos	Directo	Nas cinzas	Vinhos	Directo	Nas cinzas
1	28,8	28,4	14	48,3	26,6
2	29,7	30,2	15	43,7	26,6
3	25,2	25,0	16	40,9	17,8
4	30,6	30,2	17	34,6	19,5
5	27,0	25,0	18	30,7	10,6
6	25,9	24,9	19	36,5	17,7
7	25,2	24,9	20	40,3	24,8
8	38,8	35,5	21	46,1	24,8
9	21,1	19,5	22	51,8	14,2
10	32,4	32,0	23	63,4	42,6
11	27,9	14,2	24	67,2	49,7
12	59,5	31,9	25	65,3	42,6
13	130,2	71,4	26	57,6	40,8

Depois de bastantes ensaios, chegou-se à conclusão — aliás de acordo com factos já conhecidos — que a presença de magnésio, e, secundariamente, de cálcio, em desproporção com o sódio e o potássio, provoca perdas de cloretos que chegam a ser substanciais, aquando da carbonização e incineração de mostos e vinhos.

É possível que a matéria orgânica concorra para essa perda. Há, pois, absoluta necessidade de alcalinização dos mostos e vinhos antes de iniciar a sua carbonização.

Para evidenciar a interferência do magnésio na perda dos cloretos, resumimos no Quadro IV os ensaios realizados.

No Quadro V encontram-se reunidos alguns valores de cloretos existentes em mostos e no Vinho do Porto.

QUADRO IV — *Perdas de cloretos devidas à presença do magnésio*

Vinhos	Cl, mg ‰ Determinação directa	Cl, mg ‰ Determinação nas cinzas sem alcalini- zação prévia	Perdas ‰
Vinho testemunha . . . . .	30,2	30,2	—
V. T. + 37 mg ‰ de Cl e 12,6 mg ‰ de Mg (Cl <sub>2</sub> Mg) . . .	(teórico) <sup>(1)</sup> 67,2	41,1	38,9
V. T. + 74 mg ‰ de Cl e 25,3 mg ‰ de Mg (Cl <sub>2</sub> Mg) . . .	104,2	69,2	33,5
V. T. + 100 mg ‰ de Mg (SO <sub>4</sub> Mg)	30,2	21,3	29,4
V. T. + 120 mg ‰ de Mg (SO <sub>4</sub> Mg)	30,2	21,3	29,4

<sup>(1)</sup> Ensaiou-se um vinho que dera o mesmo teor de Cl determinado directamente e nas cinzas sem alcalinização prévia. Como se partiu da hipótese que o valor teórico dos cloretos do vinho com incorporação de magnésio seria igual ao determinado directamente, prescindiu-se desta determinação; nesses vinhos, os cloretos valorizaram-se todos nas cinzas, sem neutralização ou alcalinização prévia.

### RESUMO

Apresenta-se um método volumétrico de determinação dos cloretos nos mostos, vinhos e vinagres, baseado no poder de defecação do nitrato de cádmio, em condições devidamente fixadas, e usando o nitrato de mercúrio para a titulação, em meio alcoolizado, sendo a difenilcarbazona o indicador interno.

Os valores obtidos por este método foram iguais àqueles que ofereceu o método de Charpentier-Volhard incidindo sobre o líquido resultante da oxidação por via húmida das substâncias em análise.

O método que estudamos tem incontestáveis vantagens sobre qualquer outro que utilize as cinzas. É mais simples, mais rápido e mais exacto.



QUADRO V — *Mosto e Vinho do Porto*

(Cloretos pelo método do nitrato de cádmio-nitrato de mercúrio)

Vinhos	mg de Cl ‰	Vinhos	mg de Cl ‰	Mostos virgens	mg de Cl ‰
1	38,4	31	47,0	1	55,7
2	46,1	32	44,1	2	32,6
3	61,4	33	76,8	3	62,4
4	42,2	34	28,8	4	65,3
5	40,3	35	42,2	5	38,4
6	29,0	36	48,0	6	44,2
7	36,5	37	44,1		
8	69,1	38	27,8		
9	51,8	39	40,3		
10	61,4	40	48,4		
11	51,8	41	43,7		
12	53,7	42	53,2		
13	49,9	43	40,9		
14	34,6	44	36,5		
15	46,0	45	34,6		
16	39,9	46	34,6		
17	42,2	47	59,2		
18	65,3	48	57,6		
19	65,3	49	53,8		
20	76,8	50	32,6		
21	48,0	51	38,4		
22	30,7	52	30,7		
23	34,6	53	36,5		
24	36,5	54	57,6		
25	36,5	55	27,9		
26	36,5	56	38,4		
27	48,0	57	36,5		
28	40,1	58	57,6		
29	40,1	59	57,6		
30	47,0	60	53,8		

  

				Mostos concentrados	p/p
				1	134,4
				2	130,6
				3	130,6
				4	153,6
				5	145,9
				6	130,6
				7	107,5
				8	99,8
				9	126,7
				10	145,9
				11	99,8
				12	107,5

## RÉSUMÉ

### Méthode volumétrique pour la détermination des chlorures dans les vins

On présente une méthode pour la détermination volumétrique des chlorures dans les moûts, vins et vinaigres basée dans le pouvoir de défécation du nitrate de cadmium — en conditions dûment établies — en employant la diphenylcarbazone comme indicateur interne pour le titrage avec le nitrate mercurique dans un milieu hydroalcoolique.

Les valeurs obtenues par cette méthode ont été les mêmes que celles du procédé de Charpentier-Volhard appliqué au liquide d'oxydation nitrique des substances en analyse (oxydation par voie humide).

Cette méthode est plus avantageuse qu'une quelconque où les cendres soient utilisées; elle est d'une plus grande simplicité, plus rapide et de résultats plus exacts.

DE VINEA ET VINO PORTUGALLÆ DOCUMENTA

Abrev: *Vin. Port. Doc.*

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME III

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Lefèvre, Pedro Manso* — Determinação do diglucosido-malvosido em vinhos.
- 2 . *Ramos, Mário da Cunha e Gomes, Lourdes Guedes* — Um método volumétrico para a determinação dos cloretos nos vinhos.

---

PARA OS ASSUNTOS RESPEITANTES A ESTA PUBLICAÇÃO DIRIJA-SE A:	POUR LES SUJETS CONCERNANT CETTE PUBLICATION S'ADRESSER À:	FOR ALL THE MATTERS CONCERNING THIS PUBLICATION ADDRESS TO:
--	--	---

CENTRO NACIONAL DE ESTUDOS VITIVINÍCOLAS  
Rua Capitão Renato Baptista, 94-1.º  
LISBOA-1 — PORTUGAL

---

*Distribuidor:*

LIVRARIA PORTUGAL  
Rua do Carmo, 70-74  
LISBOA - 2 - Portugal

*Edit. SERVIÇO DE INFORMAÇÃO AGRÍCOLA*

*Tip. Alcobacense, Lt. — Alcobaca*

MINISTÉRIO DA ECONOMIA

✻

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA

DIRECÇÃO-GERAL DOS SERVIÇOS AGRÍCOLAS