

UM MÉTODO COLORIMÉTRICO  
PARA A DETERMINAÇÃO DO MANGANÊS  
NO VINHO <sup>(1)</sup>

POR

MÁRIO DA CUNHA RAMOS

E

LOURDES GUEDES GOMES

Instituto do Vinho do Porto

INTRODUÇÃO

*A* S formas de combinação do manganês no vinho revestem-se duma estabilidade digna de registo. É possível eliminar uma parte importante de matérias corantes, e doutras substâncias da composição do vinho, sem interferir com o manganês.

Tivemos ensejo, no seguimento da nossa investigação sobre o poder defecante dos sais de cádmio no vinho, de estudar um processo de avaliação espectrofotométrica do manganês, sem recorrer às cinzas — duma maneira original, supomos.

Quando se faz a eliminação das substâncias orgânicas, quer por via seca quer por via húmida, servimo-nos, habitualmente, e em seguida, de um composto permangânico para avaliar a riqueza em manganês do produto.

Este método é geralmente considerado como um método seguro. Embora recomendável por muitos motivos, não é inteiramente livre de crítica.

A cinética da formação permangânica mostra algumas cau-

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em 14/12/966.

sas de variação impendentes (STRICKLAND & SPICER, 1949). É, também, um pouco moroso, e a sua sensibilidade não é das mais elevadas.

Estes factos obrigaram-nos a resolver a questão pondo de parte as cinzas e adoptando um método colorimétrico mais vantajoso. Fixamo-nos naquele que se baseia na acção da formaldoxima.

Sobre as operações a que se deveria submeter o vinho, sem perdas de manganês, para se trabalhar com uma solução incolor, facultaram-nos muitas possibilidades os conhecimentos adquiridos num trabalho anterior a respeito dos cloretos (CUNHA RAMOS & GOMES, LOURDES, 1966).

Embora o nitrato e o acetato de cádmio se prestem à defecação do vinho para a determinação colorimétrica do manganês pela formaldoxima, estudos vários levaram-nos a preferir o sulfato de cádmio. É conhecida a acção diferenciada exercida pelos aniões como participantes nos fenómenos de floculação.

Averiguámos que a um pH entre 6 e 6,5 o sulfato de cádmio, nas condições estabelecidas, respeita integralmente o manganês existente no vinho e não reage com a formaldoxima. Como o filtrado, após a defecação, não é perfeitamente incolor, levantava-se o problema da sua descoloração. Lançámos mão de vários processos complementares para esse desiderato. Decidimo-nos por um carvão activado e lavado por ácido. Além das suas qualidades distintas para a função a exercer, encontra-se isento de ferro, manganês e fosfatos, susceptíveis de interferência no processo analítico em causa. Os fosfatos ocasionam turvações ao pH exigido pelo desenvolvimento da cor da combinação manganês-formaldoxima, e o ferro provoca o aparecimento duma cor violácea com o mesmo reagente.

Ainda que se possam reduzir a proporções insignificantes, por vários meios, estes óbices, pareceu-nos mais vantajoso não complicar o processual analítico e eliminar na origem essas inquinações, pela forma apontada.

Quisemos averiguar, nas condições estandardizadas do método, a influência do ferro normalmente existente no vinho, ou a ele propositadamente incorporado num estado idêntico de solubilização, sobre os valores espectrofotométricos do manganês.

Para isso, deixámos em contacto com Vinho do Porto ferro reduzido, em pó, numa proporção de um grama por litro. O vinho,

filtrado, conservava-se perfeitamente límpido, sem a menor sedimentação, e acusava um teor de 400 mg de Fe por mil. Fixámos, para a nossa experimentação, várias riquezas de ferro em lotes com esse vinho, obtendo os resultados que se seguem:

Fe mg ‰	Vinho testemunha	Fe incorporado							
	2,5	5	10	15	20	25	50	75	100
Mn mg ‰	4,30	4,30	4,05	4,30	4,30	4,40	4,45	4,65	4,40

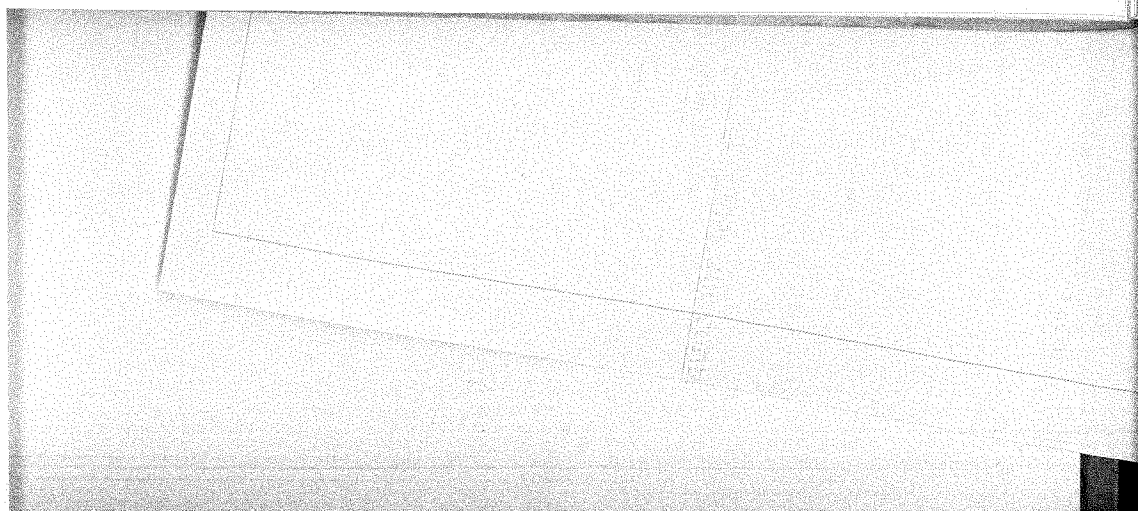
Pode-se verificar que a presença de ferro no vinho não influi na determinação do manganês, mesmo quando atinge o valor excepcionalmente elevado de 100 mg ‰.

Deve-se acrescentar, para completa elucidação do caso, que o ferro é quase completamente precipitado aquando da defecação do vinho pelo sulfato de cádmio. O filtrado do vinho testemunha e o deste último enriquecido de 100 mg de Fe acusavam simplesmente 0,25 mg ‰ de ferro, o que corresponderia a 0,5 ‰ no vinho antes de defecado. O teor de 0,25 mg ‰ de ferro, no líquido de ensaio, não tem, experimentalmente, qualquer interferência na avaliação do manganês, o que se deve poder explicar pela acção conjunta do cloridrato de hidroxilamina e do tartarato de amónio.

A presença de cobre no vinho, nos teores normais, não compromete também a determinação do manganês. Um autor (KNIPHORST, 1947) fala até da acção catalítica favorável desse catião no desenvolvimento da cor da combinação manganês/formal-doxima.

Directamente adicionado ao filtrado, o cobre (em sulfato de cobre) pelo menos até 10 mg/litro, não altera os valores espectrofotométricos do manganês. A combinação cobre/formal-doxima deverá ser destruída durante o tempo (30 minutos) que se aguarda para a observação no espectrofotómetro.

Anàlogamente ao que acontece com o ferro, verificou-se que o cobre é eliminado em largas proporções na presença do sulfato de cádmio, e em meio de pH 6 a 6,5.



Um vinho com o teor de 2 ‰ de Cu, e adicionado de 10 mg do mesmo catião, acusava, depois de defecado, simplesmente 2,5 mg.

Arredados estes elementos interferentes, normais no vinho, era lógico que a determinação do manganês se efectuasse sem inconvenientes, como de facto se verificou.

Tivemos também oportunidade de realizar alguns ensaios de recuperação do mesmo catião, que reunimos no quadro a seguir.

	Vinho testemunha 1	Vinho testemunha 1 adicionado de Mn				
		1 mg ‰	2 mg ‰	3 mg ‰	4 mg ‰	5 mg ‰
Valor teórico		3,10	4,10	5,10	6,10	7,10
Valor determinado	2,10	3,10	4,20	4,85	6,05	6,95
Recuperação %		100	102	95	99	98
	Vinho testemunha 2	Vinho testemunha 2 adicionado de Mn				
		0,5 mg ‰	1,5 mg ‰	2 mg ‰	3 mg ‰	4 mg ‰
Valor teórico		2,80	3,80	4,30	5,30	6,30
Valor determinado	2,3	2,85	3,60	4,40	5,15	6,20
Recuperação %		102	95	102	97	98

A média das recuperações foi de 98,8 %, valor que traduz bem a idoneidade do processo analítico.

Deve-se particularizar que a incorporação do manganês efectuou-se no vinho antes da defecação, e não no filtrado.

Tendo em vista a comparação do método que se preconiza com o que se baseia na colorimetria permangânica, a partir das cinzas, realizaram-se numerosos ensaios.

Em 30 determinações paralelas de Mn, em vinhos diferentes, pelos dois referidos métodos, encontrámos os seguintes valores estatísticos:

$$s^2 = 0,003713$$

$$s = 0,0609$$

$$t = 0,134$$

O valor crítico de  $t$ , ao nível 5 %, para  $gl = 29$ , expressa-se por 2,045, muito mais alto que o valor calculado para  $t$ . Este não é, pois, significativo e os dois métodos encontram-se a um mesmo nível de eficiência.

O processo, que apresentamos de determinação do manganês no Vinho do Porto, pode-se aplicar a qualquer tipo de vinho licoroso ou de pasto e aos vinagres. É mister, simplesmente, ter em conta a acidez total do produto a analisar, o que exigirá quantitativos variáveis de licor normal de soda para se obter um pH 6/6,5.

A colorimetria do manganês pela aldoxima é considerada cinco vezes mais sensível que a obtida com o permanganato.

#### MÉTODO

##### *Reagentes*

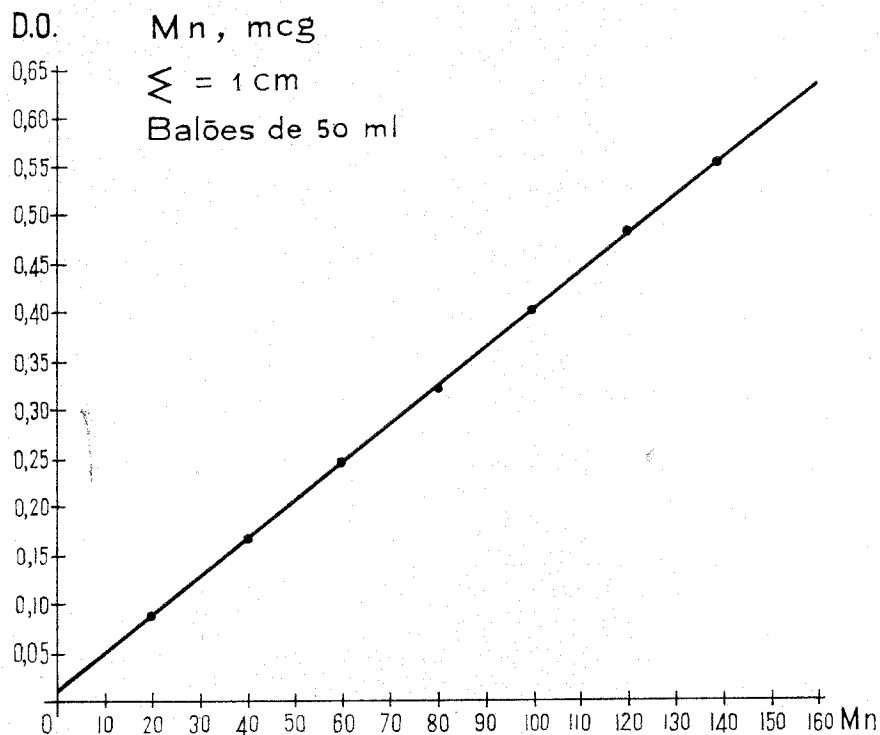
- 1) Sulfato de manganês
- 2) Solução de cloridrato de hidroxilamina a 5 %
- 3) Aldeído fórmico a 40 %
- 4) Solução de tartarato de amónio a 20 %
- 5) Solução de sulfato de cádmio a 20 %
- 6) Na.OH, N
- 7) Solução de aldoxima: 4 g de cloridrato de hidroxilamina e 4 g de aldeído fórmico; completar o volume de 100 ml com  $H_2O$
- 8) Carvão activado (Activated Charcoal Powder, For Decolorising Purposes. B. D. H.) e levada pelo ácido clorídrico.

##### *Estabelecimento da curva padrão*

Partindo duma solução-mãe de sulfato de manganês, fizeram-se as diluições convenientes para se obterem teores de Mn de 0,02 a 0,14 mg em 50 ml do ensaio, assim escalonados: 0,02 — 0,04 — 0,06 — 0,08 — 0,10 — 0,12 — 0,14.

As observações efectuaram-se, indiferentemente, num espectrofotómetro Hitachi-Perkin e num Unicam 600, com leituras iguais, no comprimento de onda de 450 m $\mu$ .

A solução requerida de sulfato de manganês foi medida para um balão aferido de 50 ml, adicionada de 2 ml da solução de



cloridrato de hidroxilamina, de 1 ml da solução de tartarato de amónio, de 2 ml da solução de aldoxima e, finalmente, de 6-7 ml de Na.OH, N.

Antes de incorporar a formaldoxima homogeneiza-se o líquido. Depois da adição da formaldoxima, agita-se bem e perfaz-se o volume de 50 ml. Aguardam-se 30 minutos para o desenvolvimento da cor.

A observação espectrofotométrica fez-se em células de 1 cm de espessura, servindo a água destilada para o ensaio em branco. A curva padrão obedece à Lei de Beer, conforme o diagrama junto.

### *Modo operatório*

Num balão aferido de 100 ml deitam-se 50 ml de vinho e 5 ml da solução de  $\text{Cd SO}_4$  a 20 %. Mistura-se bem e adicionam-se 4 ml de Na OH, N; agita-se, completa-se o volume de 100 ml, e volta-se a agitar cuidadosamente.

Filtra-se por um filtro de pregas.

O filtrado, mais ou menos amarelado, é completamente descolorizado pela adição de 0,4 a 0,8 g de carvão activado lavado por ácido. O contacto do carvão faz-se durante 15-20 segundos, com agitação.

Há certos vinhos que exigem uma dose mais elevada de carvão, sem influência na determinação do manganês.

Medem-se 20 ml do filtrado para um balão de 50 ml e vão-se incorporando os reagentes conforme as normas já fixadas para as soluções-padrões.

Quando se realizam determinações em série deve-se ter em conta a necessidade da alcalinização do meio não demorar mais do que dois minutos após a incorporação da formaldoxima.

Os valores encontrados de Mn, multiplicados por 100, dão-nos o teor do catião, mg em 1000 ml de vinho.

### RESUMO

Estabeleceu-se um método colorimétrico para a determinação do manganês no vinho, dispensando-se o recurso às cinzas; assenta na reacção corada entre a formaldoxima e o manganês, depois do vinho defecado pelo sulfato de cádmio a um pH definido (6-6,5), e sujeito a um complemento descolorizante pelo carvão activado lavado por ácido.

A valorização em Mn do líquido corado é feita por espectrofotometria a um comprimento de onda de 450  $m\mu$ .

### RÉSUMÉ

#### *Une méthode colorimétrique pour le dosage du Mn dans le vin*

La réaction entre la formaldoxime et le Mn permet le dosage de ce dernier, dans le vin, par colorimétrie, sans l'emploi de cendres.

La défécation du vin par le sulfate de cadmium et le charbon activé est parfaite et donne la possibilité d'opérer directement dans le filtrat.

L'observation spectrophotométrique s'exécute dans la longueur d'onde de 450 m $\mu$ .

La méthode est aussi exacte que celle qu'emploie la colorimétrie permanganique.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

CUNHA RAMOS, M. & GOMES, LOURDES G.

1966 Um método volumétrico para a determinação dos cloretos nos vinhos. *Vin. Port. Doc.*, 3 (2).

KNIPHORST, L. C. E.

1947 Colorimetric determination of Iron and Manganese in Foods. *Analyst*, 72 (859), 446.

STRICKLAND, J. D. H. & SPICER, G.

1949 An investigation of the kinetics of the formation of permanganate from divalent manganese using periodic acid as oxidant. *Analyt. Chim. Acta*, 3, 517.