

A DETERMINAÇÃO,
POR ELECTROTITULAÇÃO, DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS
DOS MOSTOS, DOS SARROS E DOS VINHOS

POR

MANUEL AUGUSTO DA SILVA PATO,
(Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas)

MARIA HELENA M. L. SERRA DA SILVA PATO
(Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas)

e

MARIA EMÍLIA FERREIRA
(Junta Nacional do Vinho)

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	2
1 — OS ÁCIDOS TARTÁRICO E MÁLICO, NOS MOSTOS	3
1.1 — Generalidades	3
1.2 — Fundamentos teóricos	3
1.3 — Sistema resolvente	5
1.4 — Cálculo dos $\Delta\Delta \beta\beta$ e dos $\Delta\Delta HH$	5
1.5 — Equações resolventes	6
2 — OS ÁCIDOS TARTÁRICO, MÁLICO, LÁCTICO E SUCCÍNICO NOS VINHOS	7
2.1 — Generalidades	7
2.2 — Definição dos intervalos de electrotitulação e cál- culos dos $\Delta\Delta \beta\beta$ e $\Delta\Delta HH$	7
2.3 — Sistema resolvente	7
2.4 — Características especiais do sistema resolvente. Equações gerais	8
2.5 — Determinação do ácido láctico	8
3 — MATERIAL E MÉTODOS	9
3.1.1 — Material empregado	9

Recebido para publicação em 27/4/71.

3.1.2 — Reagentes utilizados	10
3.2 — Método operatório	11
3.2.1 — Nos mostos	10
3.2.2 — Nos sarros	10
3.2.3 — Nos vinhos	10
RESUMO	14
RÉSUMÉ	14
BIBLIOGRAFIA	15

INTRODUÇÃO

A dificuldade que caracteriza a determinação analítica dos ácidos orgânicos dos mostos e dos vinhos, e, em particular, a avaliação dos teores dos ácidos málico, láctico e succínico, levou-nos, por volta de 1952, a encarar a possibilidade da sua avaliação poder ser feita através de uma curva de electrotilução.

Em 1959-1960, ao concorrer ao lugar de director do laboratório da J. N. V., aproveitámos a ocasião para precisar as condições de electrotilução dos ácidos orgânicos dos mostos e dos vinhos. No trabalho que então apresentámos (PATO, M. A. S., 1960), afirmámos que a possibilidade desta electrotilução dependia fundamentalmente de 3 condições:

- a) redução de todos os vinhos (por diluição apropriada, a uma pré-estabelecida curva de titulação, com o objectivo de eliminar, tanto quanto possível, a variação introduzida pela força iónica;
- b) estabelecimento de relações apropriadas entre os valores das constantes de ionização e os respectivos valores de força iónica, calculada por métodos aproximados, para cada ponto da curva de titulação;
- c) da possibilidade de estabelecer um método analítico que permita extrair da curva assim obtida, os valores das concentrações dos respectivos ácidos que para ela contribuíram».

E mais adiante:

«A linearidade de

$$b_s - a_s + H - OH = a \cdot f(H,K) = \sum a \beta_j, \text{ com } \beta_j = \frac{f_j(H,K)}{f(H,K)}$$

e tendo em consideração que os β_j são conhecidos para cada valor H (na curva de titulação pré-estabelecida) sugere o método de resolução por um sistema linear de n equações a n incógnitas

E a prova disso é que é perfeitamente possível resolver por este sistema soluções de 2 a 3 ácidos, desde que estes sejam escolhidos de forma a apresentarem características tampão apreciavelmente diferenciadas no intervalo de titulação».

PATO, C. M. & M. S. HOLSTEIN BECK (1963) confirmaram esta asserção, determinando, por este meio, os ácidos tartárico e málico dos mostos.

Estes autores introduziram, contudo, uma simplificação de grande interesse prático: substituíram a curva de força iónica variável pré-determinada, por uma força iónica praticamente constante, tamponizando o meio em CINA. Deixaram contudo uma fonte de perturbação: a presença dos ácidos fosfórico e sulfúrico, os quais, para incremento da precisão do rigor do método convirá eliminar por uma precipitação prévia.

1 — OS ÁCIDOS TARTÁRICOS E MÁLICO NOS MOSTOS

1 — 1 — Considerações gerais

A aplicação da electrotilução à determinação dos ácidos tartárico e málico nos mostos, torna-se fácil desde que eliminemos previamente os ácidos sulfúrico e fosfórico, o que se consegue, precipitando-os sobre a forma de sais de bário e dissolvendo, do precipitado global, os ácidos tartárico e málico. Em solução, vem-nos também um pouco de ácido cítrico, o qual, por existir, em geral, em pequena quantidade, não vem afectar, decisivamente, os resultados da electrotilução.

1 — 2 — Fundamentos teóricos

A equação fundamental (RICCI, J. E., 1952 & PATO, M. A. S., 1966, 1970), válida para a zona ácida

$$(1) \quad b_s = \sum a \beta + Cl - H$$

e, considerando que Cl não intervém na titulação, pode ser escrita da forma:

$$(2) \quad b_s + H = \sum a \beta$$

Dividindo a curva de titulação em intervalos, podemos pôr, para o i° intervalo

$$(2) \quad \Delta b_{s_i} + \Delta H_i = \sum a_j \Delta \beta_{ji} = a_1 \Delta \beta_{1i} + a_2 \Delta \beta_{2i} + \dots + a_n \Delta \beta_{ni}$$

Para dois ácidos e para os intervalos i e k,

$$(4) \quad \begin{aligned} a_1 \Delta \beta_{1i} + a_2 \Delta \beta_{2i} &= Y_i \\ a_1 \Delta \beta_{1k} + a_2 \Delta \beta_{2k} &= Y_k \end{aligned}$$

$$\text{com} \quad Y_i = \Delta b_{s_i} + \Delta H_i \quad \text{e} \quad Y_k = \Delta b_{s_k} + \Delta H_k$$

onde Δb_{s_i} e Δb_{s_k} representam a fracção de base forte b_s gasta, respectivamente, nos intervalos de titulação i e k. ΔH_i e ΔH_k representam a variação, nos mesmos intervalos, da concentração hidrogeniônica, ou melhor, tendo em consideração a força iónica, da «actividade dos hidrogeniões».

Aplicando ao caso particular dos mostos, onde $a_1 \equiv T$ e $a_2 \equiv M$, sendo T e M as concentrações em milimoles por litro dos ácidos tartárico e málico, e definindo ainda os intervalos 1 e 2 da curva de titulação,

$$(5) \quad \begin{cases} Y_1 = T \Delta \beta_{11} + M \Delta \beta_{21} \\ Y_2 = T \Delta \beta_{12} + M \Delta \beta_{22} \end{cases}$$

$$\text{com} \quad Y_1 = \Delta b_{s_1} + \Delta H_1 \quad \text{e} \quad Y_2 = \Delta b_{s_2} + \Delta H_2$$

onde Δb_{s_1} e Δb_{s_2} — representam a base forte b_s gastas, respectivamente, na electrotitulação dos intervalos 1 e 2.

ΔH_1 e ΔH_2 — representam a variação da concentração hidrogeniônica, ou, melhor, da «actividade hidrogeniônica» quando a electrotitulação faz variar o pH, do início ao fim, do 1.° e 2.° intervalos de titulação.

$\Delta \beta_{11}$ e $\Delta \beta_{12}$ — são a diferença dos coeficientes de carga, do ácido tartárico, nos respectivos intervalos.

$\Delta \beta_{21}$ e $\Delta \beta_{22}$ — têm o mesmo significado, mas para o ácido málico.

1-3 - Sistema resolvente

De (5) obtemos o seguinte sistema resolvente.

$$(6) \quad \begin{aligned} T &= \frac{1}{\delta} \begin{vmatrix} Y_1 \Delta \beta_{21} \\ Y_2 \Delta \beta_{22} \end{vmatrix} = \frac{1}{\delta} \Delta \beta_{22} Y_1 - \frac{1}{\delta} \Delta \beta_{21} Y_2 \\ M &= \frac{1}{\delta} \begin{vmatrix} \Delta \beta_{11} Y_1 \\ \Delta \beta_{12} Y_2 \end{vmatrix} = -\frac{1}{\delta} \Delta \beta_{12} Y_1 + \frac{1}{\delta} \Delta \beta_{11} Y_2 \end{aligned}$$

$$\text{com (7)} \quad \delta = \begin{vmatrix} \Delta \beta_{11} & \Delta \beta_{21} \\ \Delta \beta_{12} & \Delta \beta_{22} \end{vmatrix}$$

A determinação do sistema será tanto melhor quanto maior for o valor absoluto de δ . Dentro destas condições foram seleccionados os valores dos $\Delta \Delta \beta \beta$, e assim foram definidos os intervalos de titulação:

Intervalo 1 — de pH 3,3 a pH 4,0

Intervalo 2 — de pH 4,0 a pH 6,0

Os limites, superior e inferior, da curva de titulação foram fixadas em:

Limite superior pH 6,0 — para evitar a acção do CO_2

Limite inferior pH 3,3 — para evitar erros devido ao alto valor relativo dos $\Delta \Delta \text{HH}$, em relação aos $\Delta \Delta \beta \beta$

1-4 - Determinação dos $\Delta \Delta \text{HH}$ e dos $\Delta \Delta \beta \beta$

Em (5) e (6) temos, como vimos

$$\begin{aligned} Y_1 &= \Delta b_{s_1} + \Delta H_1 \\ Y_2 &= \Delta b_{s_2} + \Delta H_2 \end{aligned}$$

Os valores de Δb_{s_1} e Δb_{s_2} são lidos na bureta, pois representam o volume do titulante dispendido no 1.° e no 2.° intervalo de titulação. ΔH_1 e ΔH_2 têm de ser determinados previamente para cada intervalo.

Esta determinação pode fazer-se com um ácido forte (o ácido clorídrico, por ex.) e tomando, dentro de cada inter-

valo $\Delta a_{si} = \Delta H_i$, onde Δa_{si} é a concentração do ácido forte, gasta na titulação no intervalo i, de água descarbonicada e tamponizada com ClNa, nas mesmas condições da electrotitulação dos ácidos dos mostos. Ou, como fizemos, levando o pH a tomar um valor inferior ao de pH 3,3 com uma quantidade suficiente de a_s (ácido forte-clorídrico) e depois, titulando, dentro de cada intervalo, com b_s (base forte, OHNa, no caso presente) e tomando $\Delta b_{si} = \Delta H_i$.

Para calcular os valores dos $\Delta\Delta\beta\beta$ dos ácidos, fizemos, de cada um, 3 soluções, de concentração diferente (10-25-50 mM/l).

Para o 1.º intervalo, obtivemos por titulação, para o ácido tartárico, por ex.:

$$(8) \quad \begin{aligned} \Delta b_{s_{111}} + \Delta H_1 &= T_1 \Delta \beta_{11} \\ \Delta b_{s_{112}} + \Delta H_1 &= T_2 \Delta \beta_{11} \\ \Delta b_{s_{113}} + \Delta H_1 &= T_3 \Delta \beta_{11} \end{aligned}$$

donde

$$(9) \quad \Delta \beta_{11} = \frac{\Delta b_{s_{111}} + \Delta H_1}{T_1} = \frac{\Delta b_{s_{112}} + \Delta H_1}{T_2} = \frac{\Delta b_{s_{113}} + \Delta H_1}{T_3}$$

Anàlogamente obtivemos para o 2.º intervalo

$$(10) \quad \beta_{12} = \frac{\Delta b_{s_{121}} + \Delta H_2}{T_1} = \frac{\Delta b_{s_{122}} + \Delta H_2}{T_2} = \frac{\Delta b_{s_{123}} + \Delta H_2}{T_3}$$

onde os índices dos $\Delta\Delta b_s b_s$ representam, da esquerda para a direita, respectivamente, o ácido i, o intervalo j e a concentração r do ácido; T_1 , T_2 e T_3 são as três concentrações diferentes do ácido tartárico.

Da mesma forma se procedeu para os restantes ácidos.

1-5 — Equações resolventes

Determinados os $\Delta\Delta HH$ e os $\Delta\Delta\beta\beta$, e entrando com os valores obtidos em (6) e (7), achamos as fórmulas, válidas para as condições definidas no método operatório.

$$(11) \quad \begin{aligned} a) \quad T &= 8,58 Y_1 - 5,53 Y_2 \\ b) \quad M &= 3,06 Y_1 - 5,38 Y_2 \end{aligned}$$

$$(12) \quad \begin{aligned} Y_1 &= \Delta b_{s_1} - 2,30 \\ \text{com} \quad Y_2 &= \Delta b_{s_2} - 1,16 \end{aligned}$$

onde T e M vêm expressos em mM/l.

II — OS ÁCIDOS TARTÁRICO, MÁLICO, LÁCTICO E SUCCÍNICO, NOS VINHOS

2-1 — Noções gerais

Nos vinhos a determinação dos ácidos orgânicos é mais complexa, devido à existência de 4 ácidos orgânicos de ppKK muito próximos. Torna-se pois necessário separá-los de forma a não ficarem mais de 3 em solução.

O ácido láctico pode ser separado dos restantes pela solubilidade do lactato de bário em solução alcoólica, neutralizada, enquanto que os restantes ácidos fixos dão sais insolúveis com este catião, nas mesmas condições.

Destes precipitados, são solúveis em água fria, os dos ácidos tartárico, málico e succínico, enquanto que os fosfatos, sulfatos e tanatos, permanecem insolúveis.

Assim é possível obter, de cada vinho:

- uma solução aquosa de ácido láctico;
- uma solução aquosa dos ácidos tartárico, málico e succínico.

2-2 — Definição dos intervalos e cálculo dos $\Delta\Delta HH$ e dos $\Delta\Delta\beta\beta$

A determinação dos $\Delta\Delta HH$ e dos $\Delta\Delta\beta\beta$ foi efectuada da mesma forma que no caso dos mostos. Conhecidos os possíveis $\Delta\Delta\beta\beta$ foram seleccionados os valores que tornam o sistema mais bem determinado. Assim foram definidos os 3 intervalos de titulação:

- 1.º intervalo — pH 3,3 a pH 4,0
- 2.º intervalo — pH 4,0 a pH 4,8
- 3.º intervalo — pH 4,8 a pH 6,0

onde $\Delta H_1 = -2,30$, $\Delta H_2 = -0,56$ e $\Delta H_3 = -0,60$.

2-3 — Sistema resolvente, no caso dos vinhos

Da mesma forma que no caso dos mostos, podemos pôr, respectivamente, para o 1.º, 2.º e 3.º intervalos:

$$(13) \quad \begin{aligned} T \Delta \beta_{11} + M \Delta \beta_{21} + S \Delta \beta_{31} &= X_1 \\ T \Delta \beta_{12} + M \Delta \beta_{22} + S \Delta \beta_{32} &= X_2 \\ T \Delta \beta_{13} + M \Delta \beta_{23} + S \Delta \beta_{33} &= X_3 \end{aligned}$$

com (14)

$$\begin{aligned} X_1 &= \Delta b_{s_1} + \Delta H_1 = \Delta b_{s_1} - 2,30 \\ X_2 &= \Delta b_{s_2} + \Delta H_2 = \Delta b_{s_2} - 0,56 \\ X_3 &= \Delta b_{s_3} + \Delta H_3 = \Delta b_{s_3} - 0,60 \end{aligned}$$

e (15)

$$\delta = \begin{vmatrix} \Delta \beta_{11} & \Delta \beta_{21} & \Delta \beta_{31} \\ \Delta \beta_{12} & \Delta \beta_{22} & \Delta \beta_{32} \\ \Delta \beta_{13} & \Delta \beta_{23} & \Delta \beta_{33} \end{vmatrix}$$

2 — 4 — Características especiais do sistema resolvente

Equações gerais

Devido ao baixo valor do determinante, as soluções isoladas do ácido tartárico e málico são pouco precisas. Pelo contrário, são razoavelmente bem determinados o ácido succínico e as somas «tartárico+málico» e «tartárico+málico+succínico».

Estas determinações, só por si, são já de grande interesse na caracterização de tipos de vinhos. Contudo, associadas a uma determinação por outro método, do ácido tartárico, permitem resolver, satisfatoriamente a determinação dos ácidos orgânicos dos vinhos.

De (13) e (14), obtemos.

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{\delta} \left\{ \begin{vmatrix} \Delta \beta_{22} & \Delta \beta_{32} \\ \Delta \beta_{23} & \Delta \beta_{33} \end{vmatrix} X_1 - \begin{vmatrix} \Delta \beta_{21} & \Delta \beta_{31} \\ \Delta \beta_{23} & \Delta \beta_{33} \end{vmatrix} X_2 + \begin{vmatrix} \Delta \beta_{21} & \Delta \beta_{31} \\ \Delta \beta_{22} & \Delta \beta_{32} \end{vmatrix} X_3 \right\} \\ (16) \quad M &= \frac{1}{\delta} \left\{ \begin{vmatrix} \Delta \beta_{12} & \Delta \beta_{32} \\ \Delta \beta_{13} & \Delta \beta_{33} \end{vmatrix} X_1 + \begin{vmatrix} \Delta \beta_{11} & \Delta \beta_{31} \\ \Delta \beta_{13} & \Delta \beta_{31} \end{vmatrix} X_2 - \begin{vmatrix} \Delta \beta_{11} & \Delta \beta_{31} \\ \Delta \beta_{12} & \Delta \beta_{32} \end{vmatrix} X_3 \right\} \\ S &= \frac{1}{\delta} \left\{ \begin{vmatrix} \Delta \beta_{12} & \Delta \beta_{22} \\ \Delta \beta_{13} & \Delta \beta_{23} \end{vmatrix} X_1 - \begin{vmatrix} \Delta \beta_{11} & \Delta \beta_{21} \\ \Delta \beta_{13} & \Delta \beta_{23} \end{vmatrix} X_2 + \begin{vmatrix} \Delta \beta_{11} & \Delta \beta_{21} \\ \Delta \beta_{12} & \Delta \beta_{22} \end{vmatrix} X_3 \right\} \end{aligned}$$

Donde, substituindo as letras pelos valores e somando, obtemos, em mM/l,

$$(17) \quad S = 2,068 X_1 - 8,143 X_2 + 12,254 X_3$$

$$(18) \quad T + M = 3,693 X_1 + 7,135 X_2 - 11,105 X_3$$

$$(19) \quad T + M + S = 5,761 X_1 - 1,008 X_2 + 1,149 X_3$$

2 — 5 — Determinação do ácido láctico

O ácido láctico é separado dos ácidos voláteis por uma prévia evaporação destes, e em seguida, dos ácidos fixos, pela solubilidade, em meio alcoólico e neutralizado, dos seus sais de bário. Fica-nos pois uma solução de ácido láctico a qual é titulada entre pH 3,3 e pH 6,0.

Determinado o $\Delta\beta$ entre estes valores e tendo em conta que

$$\begin{aligned} \Delta H_{(pH3,3 - pH6,0)} &= \Delta H_1 (pH3,3 - pH4,0) + \Delta H_2 (pH4,0 - pH4,8) + \\ &+ \Delta H_3 (pH4,8 - pH6,0) = -3,46 \end{aligned}$$

obtemos a equação resolvente para o ácido láctico, em mM/l

$$(20) \quad L = 5,68 (\Delta b_s(3,3 - 6,0) - 3,46)$$

III — MATERIAL E MÉTODOS

3 — 1 — Material utilizado

3.1.1 — Equipamento

Nestes trabalhos utilizámos o seguinte material de electrotitulação, da marca Radiometer:

- 1 — Potenciómetro mod. pH M26.
- 2 — Autobureta mod. ABU₁₂, equipada com uma bureta de 2,5 ml.
- 3 — Electrotitulador, mod. TTA₃, com copos de 200 ml.
- 4 — Eléctrodo de vidro tipo 202-B.
- 5 — Eléctrodo de calomelanos, tipo 401.

E ainda:

- Conta-gotas de 100 ml de përa.
- Provetas de 100 ml, graduadas.
- Balões aferidos de 100 ml.
- Balões de Erlenmeyer, de 250 ml c/ rolha esmerilada.
- Pipetas de 10 ml, aferidas.
- Pipetas de 50 ml, aferidas.
- Trompa de água, ou uma bomba de vácuo de 0,01-0,005 Tor.

3.1.2 — Reagentes

- 1 — Solução padrão de Michaelis (pH 4,62).
- 2 — Solução padrão de Sorënsen (pH 5,85).
- 3 — Solução de Cl₂Ba a 10 %.
- 4 — Solução de ClH N.
- 5 — Solução de ClH N/10.

- 8 — Solução de OHNa N
- 9 — Solução de OHNa N/10.
- 10 — Álcool a 95°.
- 11 — Álcool a 66°.
- 12 — Álcool a 95° Merck (isento de ácidos voláteis).
- 13 — Álcool a 66° Merck (isento de ácidos voláteis).

3 — 2 — *Método operatório*

3.2.1 — *Determinação dos ácidos tartárico e málico, em mostos*

Baseia-se na insolubilidade, em solução alcoólica, dos sulfatos e fosfatos de bário e na solubilidade, em solução aquosa, dos correspondentes sais dos ácidos tartárico e málico.

Para um balão aferido de 100 ml tomam-se 10 ml de mosto. Neutraliza-se com soda ± N e junta-se-lhe 2,5 ml da solução de Cl₂Ba a 10 % e 70 ml de álcool a 95°. Completa-se o volume, com água destilada, ao traço, homogeniza-se e deixa-se em repouso 1/2 hora.

Filtra-se, lava-se o precipitado com álcool a 66°.

Dissolvem-se os ácidos tartárico e málico com água destilada, a 10° C, para uma proveta de 100 ml, furando o filtro e arrastando todo o precipitado, mas de forma a não exceder na proveta as divisões de 95 a 98 ml.

Filtra-se para um balão aferido de 100 ml, onde se deitou previamente 1 ml de ClH ± N. Completa-se o volume ao traço. O ácido ClH N destina-se a decompor CO³Ba, e possibilitar a extracção do CO². Deve levar a solução dos ácidos a um pH próximo de pH 3,3.

Passar para um balão de Erlenmeyer, de 250 ml da rolha esmerilhada. Descarboxiar à trompa ou a uma bomba de vácuo. Levar a 20° C. Tomar 50 ml para um copo de electrotitulação e adicionar 50 ml da solução de ClNa 2M. Coloque o copo a 20° C e proceda à electrotitulação, verificando a leitura, exactamente nos pontos pH 3,3, pH 4,0 e pH 6,0.

Aplique as fórmulas resolventes (11) e (12).

3.2.2 — *Determinação do ácido tartárico nos sarros*

Pesar 6 gramas de sarro e digeri-lo durante 10 minutos com ClH, densidade 1,1. Juntar 200 ml de água. Transferir para

um balão aferido de 1 litro de capacidade, filtrando por filtro de pregas de 24 cm de diâmetro. Completar ao traço e homogeneizar.

Para um balão de 100 ml, retire 10 ml da solução anterior, 50 ml de ClNa 2M e complete ao traço. Descarboxique, coloque à temperatura de 20° C, e proceda à electrotitulação como em 3.2.1 e aplique as fórmulas resolventes (11-a) e (12). Em gramas/100, teremos T % = 2,5 T

3.2.3 — *Nos vinhos*

3.2.3.1 — *Cálculo das somas*

$$(T + M) \rightarrow \text{Tartárico} + \text{málico}.$$

$$(T + M + S) \rightarrow \text{Tartárico} + \text{málico} + \text{succínico}.$$

e de $S \rightarrow \text{Succínico}.$

Tomar 10 ml de vinho. Destilar no volatímetro de Mathieu, como se fosse para determinar a acidez volátil. Passar quantitativamente o resíduo da destilação para um balão aferido de 100 ml, com 10 ml de álcool a 95°, isento de ácidos voláteis. Neutralizar à fenolftaleína com uma solução saturada de (OH)₂Ba, juntar 2 ml de Cl₂Ba a 10 %. Completar ao traço com álcool a 95° isento de ácidos voláteis (álcool Merck). Agitar e deixar em repouso 3 horas no frigorífico.

Filtrar, lavar o precipitado com álcool Merck a 70°. Dissolver o precipitado com água destilada para uma proveta, rompendo o filtro e arrastando o precipitado até perfazer o volume de 95 a 98 ml. Filtrar de novo para um balão aferido de 100 ml donde se deitou previamente 1 ml de ClH ± N. Complete ao traço, homogenize e passe para um balão de 250 ml de Erlenmeyer. Descarboxique à trompa ou com uma bomba de vácuo, leve a 20° C e tome 50 ml para um balão de electrotitulação. Junte 50 ml da solução de ClNa 2M, descarboxicada, e proceda à electrotitulação como em 3.2.1, mas tomando nota das leituras a

- pH 3,3
- pH 4,0
- pH 4,8
- pH 6,0

Aplicar as fórmulas resolventes (14), (17), (18) e (19).
Os resultados vêm expressos em mM/l.

3.2.3.2 — *Determinação do ácido láctico*

Tome o filtrado obtido na precipitação dos ácidos T+M+S e evapore o álcool do filtrado sobre uma placa de aquecimento eléctrico. Passe o resíduo para um balão de 100 ml aferido, junte-lhe 1 ml de ClH ± N. Complete ao traço com água destilada. Homogenize e passe para um balão de Erlenmeyer de 250 ml. Descarbone e leve a 20° C. Tome 50 ml para um copo de electrotitulação, junte-lhe 50 ml de ClNa 2M, deixe retomar a temperatura de 20° C e proceda à electrotitulação, tomando nota das leituras a

pH 3,3

pH 6,0

Aplicar a fórmula resolvente (20).

QUADRO I

Avaliação da precisão das determinações do ácido tartárico, nos mostos, em comparação com o método de precipitação pelo racemato de cálcio (M. PATO)

Amostra N.º	Ácido tartárico (M. de Mário Pato) (mM/l)	Ácido tartárico (Por electrotitulação)	Diferenças]
1	30	27	-1
2	36	35	-1
3	38	38	—
4	34	33	-1
5	26	24	-2
6	27	23	-3
7	30	34	+4
8	31	29	+2
9	30	31	+1
10	37	39	+2
Média	31,9	31,3	

Desvio padrão de 1 observação: ± 2,3.

QUADRO II

Avaliação da precisão das determinações do ácido succínico e das somas Tartárico + Málico em soluções sintéticas

N.º da solução	Composição da solução	Quantidade adicionada		Valores encontrados		Desvios	
		S	T + M	S	T + M	S	T + M
1	T = 10 M = 10 S = 10	10	20	10,6	19,5	+ 0,6	- 0,5
2	T = 10 M = 10 S = 50	50	20	51,3	19,6	+ 1,3	- 0,4
3	T = 10 M = 25 S = 10	10	35	8,4	36,3	- 1,6	+ 1,3
4	T = 25 M = 10 S = 10	10	35	9,6	35,8	- 0,4	+ 0,8
5	T = 25 M = 25 S = 25	25	50	23,2	53,0	- 1,8	+ 3,0
6	T = 10 M = 50 S = 10	10	60	9,1	60,6	- 0,9	+ 0,6
7	T = 25 M = 50 S = 10	10	75	8,1	80,8	- 1,9	+ 5,8
8	T = 50 M = 10 S = 10	10	60	10,5	61,0	+ 0,5	+ 1,0
9	T = 50 M = 25 S = 10	10	75	8,2	81,8	- 1,8	+ 6,8
10	T = 50 M = 50 S = 10	10	100	9,1	102,1	- 0,9	+ 2,1
TOTAL		140	530	132,3	550,7		
MÉDIA		14	53	13,23	55,07		
Desvio padrão de 1 observação		Ácido Succínico ± 1,36 T + M + 3,2					

QUADRO III

Avaliação da determinação do ácido tartárico, em sarros, em comparação com o método de precipitação pelo racemato de cálcio (M. PATO)

Número da amostra	Ácido Tartárico (g/100)		Diferença
	Método de M. Pato	Por electrotitulação	
1	75	76	+ 1
2	70	65	— 5
3	78	71	— 7
4	71	66	— 5
5	75	74	— 1
6	74	74	—
7	78	77	— 1
8	72	69	— 3
9	65	67	— 2
10	65	68	+ 3

Desvio padrão de 1 observação: $\pm 2,8$.

RESUMO

O autor estuda a possibilidade de calcular os ácidos orgânicos dos mostos e dos vinhos por electrotitulação. Alarga por analogia o método à determinação do ácido tartárico dos sarros. Estabelece o método operatório e calcula as equações resolventes, para cada caso.

RÉSUMÉ

L'auteur a fait l'étude des méthodes pour la détermination des acides organiques des moûts et des vins et du bitartrate de potasse, pour une electrotitulation.

Il établit le mode opératoire et fait la détermination des équations de résolution.

BIBLIOGRAFIA

- RICCI, JOHN E.
1952 *Hydrogen Ion Concentration*. Princeton University Press. Princeton. New-Jersey. U. S. A.
- PATO, M. A. S.
1960 *A determinação dos ácidos fixos dos vinhos por titulação Electro-métrica*. J. N. V. (Dact.).
- PATO, C. M. & M. S. H. BECK
1963 Método para a determinação simultânea dos ácidos tartárico e málico e da alcalinidade dos mostos por electrotitulação. *Vin. Port. Doc.*, 1, n.º 2, sér. 2.

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME VI

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Garcia, António Sérgio Curvelo e Ana Maria de Oliveira Simões* — Utilização da cromatografia em fase gasosa no estudo dos aromas dos vinhos e das aguardentes.
- 2 . *Belchior, António Pedro da Costa e António Sérgio Curvelo Garcia* — Comportamento de alguns constituintes voláteis das aguardentes tipo «Cognac» no decurso da destilação.
- 3 . *Pato, Manuel Augusto da Silva, Maria Helena M. L. Serra da Silva Pato e Maria Emília Ferreira* — A determinação, por electrotitulação, dos ácidos orgânicos dos mostos, dos sarros e dos vinhos.