

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL EM AGUARDENTES

ESTUDO COMPARATIVO DE INDICADORES

A. PEDRO BELCHIOR e ESTRELA C. P. DE CARVALHO

(Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos. 2575 RUNA. Portugal)

RESUMO

Este trabalho inicia-se pelo estudo das curvas de neutralização de aguardentes vinicas brancas e coradas, verificando que podem aquelas curvas fornecer elementos sobre a origem da constituição ácida relacionados com o envelhecimento natural em madeira de carvalho.

Em seguida estuda a determinação da acidez total, particularmente no aspecto da concordância dos valores das determinações para com os valores esperados em amostras com junção de doses conhecidas de ácidos. Conclui que: no caso de aguardentes brancas o uso da fenolftaleína ou do vermelho de fenol como indicadores não é relevante; no caso das aguardentes coradas, o vermelho de fenol revelou-se como o melhor indicador; potenciometricamente, o pH 8,0, é o mais indicado, segundo os resultados deste trabalho.

INTRODUÇÃO

A determinação da acidez em aguardentes levanta questões de vária ordem: uma será a influência do teor em álcool, que afasta a solução das condições ideais, tendo influência nos mecanismos de dissociação; outra, o estar-se em face de meios naturais, significativamente diversos, embora englobados e tratados analiticamente como um só. Assim, no caso das aguardentes brancas, estas são um meio relativamente simples quanto à sua constituição ácida, fundamentalmente devido à acidez volátil do vinho de origem. A responsabilidade, por esta acidez cabe na sua quase totalidade, ao ácido acético, normalmente em pequena dose, ou em casos de qualidade inferior em doses mais elevadas, podendo ter ainda o contributo do

anidrido sulfuroso. Mas o caso das aguardentes envelhecidas é diferente, pois a sua constituição ácida será mais complexa devido ao contributo dos ácidos fenólicos extraídos da madeira.

Ainda uma outra ordem de questões, está relacionada com as dificuldades de observação dos pontos de viragem, nos casos de aguardentes coradas ou envelhecidas.

Estas dificuldades, reflectem-se nos diferentes métodos de determinação utilizados: assim, é usada a fenolftaleína como indicador, por Amerine et all. (1967), e pelo Instituto de Enologia de Bordeaux, anónimo (1977), embora este, para aguardentes coradas utilize a potenciometria a pH 8; outros utilizam o indicador vermelho de fenol, como Lafon et all. (1973) em aguardentes, e entre nós para o álcool, anónimo (1970), empregando aqueles para aguardentes envelhecidas, o método potenciométrico a pH 7.

Apesar de os métodos electrométricos serem os mais correctos e portanto os métodos de referência, ainda hoje se utilizam como métodos usuais os de titulação por indicador.

Neste trabalho estuda-se o emprego dos dois indicadores mais usados (fenolftaleína e vermelho de fenol) e da potenciometria, na determinação da acidez total em aguardentes brancas e envelhecidas (coradas), a fim de contribuir para a definição possível dos melhores indicadores e do pH a utilizar nesta determinação.

MATERIAL E MÉTODOS

Aguardentes — Os ensaios foram efectuados com base em três aguardentes brancas da EVN, com teor alcoólico de 70 % v/v, 55,8 % v/v e 40,6 % v/v (estas duas por diluição), respectivamente AG B1, B2 e B3. Numa fase final em outras três aguardentes brancas de destilarias da região.

Também com base em duas aguardentes velhas da EVN e com 10 anos de envelhecimento, com 39,6 e 53,9 % v/v de teor alcoólico, respectivamente AG V1 e V2. Na determinação das curvas de neutralização foram utilizadas mais três aguardentes velhas da EVN, e seis aguardentes velhas e preparadas do comércio.

As três aguardentes brancas e as duas envelhecidas da EVN, no ensaio de determinação da acidez total, deram origem

a mais duas aguardentes cada, por adição rigorosa de 0,3 g/l e 0,6 g/l, de ácido acético no caso das aguardentes brancas e do ácido gálico no caso das aguardentes velhas, o que para estas e dado se exprimir a acidez total em ácido acético, equivale a um aumento de acidez total, respectivamente de 0,11 g/l e 0,21 g/l.

Curvas de neutralização — Foram executadas as curvas de neutralização de todas as aguardentes referidas, incluindo a de aguardente branca adicionada de ácido gálico.

Ensaio de determinação da acidez total

Técnicas de análise — volume da amostra 25 ml. Diluição da amostra a $\frac{1}{2}$ (sempre com a mesma água destilada).

Base de titulação — hidróxido de sódio 0,1 N.

Indicadores — vermelho fenol — 0,4 g de vermelho de fenol, adicionado de 22,8 ml de NaOH 0,05N, em água destilada até 100 ml.

— fenolftaleína — 1 g de fenolftaleína em etanol até 100 ml.

pH de titulação — 7,8 e 9.

Cada análise de acidez total foi executada em 7 repetições.

Instrumentação — potenciômetro «Radiometer pH — meter 26». Autobureta «Radiometer ABU — 12».

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 apresentam-se exemplos dos vários tipos de curva de neutralização encontradas neste trabalho.

É manifesta a diferença entre a curva de neutralização de uma aguardente branca (A) e a de uma envelhecida (C). Nas primeiras tem-se uma zona em que pequenas adições de base irão provocar consideráveis aumentos de pH (entre 7 e 9), o que nos indica estarmos em face de uma composição ácida moderadamente fraca, constituída principalmente por ácido

acético, devidamente diferente dos ácidos fortes que formam patamar bem marcado paralelo ao eixo das abcissas. Nas aguardentes de envelhecimento natural em madeira, a sua fracção ácida é marcadamente mais complexa, constituída por ácidos fenólicos, também fracos, o que conduz a uma curva que se eleva progressivamente sem sinuosidades notáveis, correspondendo à saturação necessária das várias funções ácidas em presença.

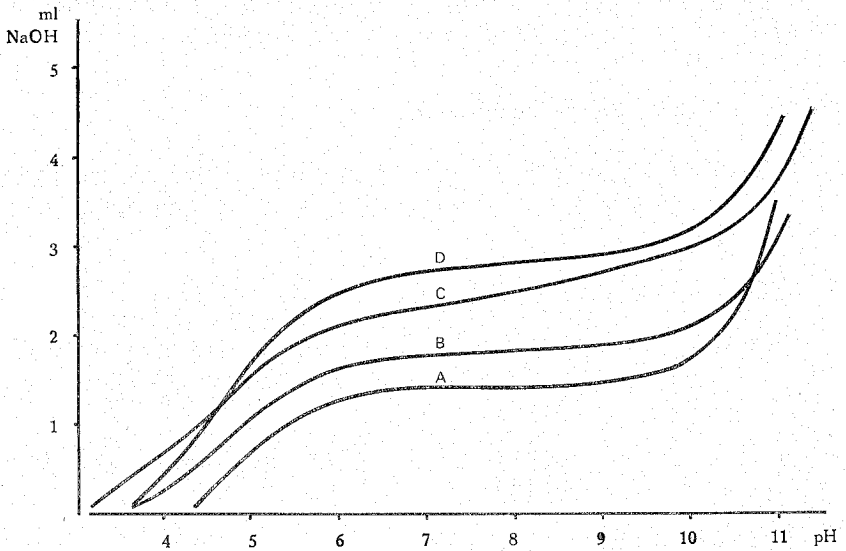


Fig. 1 — Curvas de neutralização das aguardentes: A — AGB1; B — comercial preparada; C — AGV1; D — comercial velha.

Courbes de neutralisation des eaux-de-vie: A — AGB1; B — eau-de-vie du commerce «preparada»; C — AGV1; D — eau-de-vie du commerce vieillie.

É interessante verificar que a curva da aguardente comercial «preparada» (B), se aproxima da da aguardente branca, donde poder pensar-se em pobreza, ou mesmo ausência, do contributo de funções ácidas extraídas da madeira. Por outro lado, a aguardente comercial «velha» (D), ficará numa posição intermédia entre o tipo de curva da aguardente branca e o da aguardente envelhecida naturalmente, embora mantenha mais tendência para se aproximar da configuração da aguardente branca.

A Fig. 2, apresenta as curvas da mesma aguardente branca adicionada de 0,6 g/l de ácido gálico (E), e de igual quantidade de ácido acético (F). É evidente a marcada influência do ácido gálico no pendor da curva, indo perturbá-lo, e como ácido mais fraco embora em quantidade apreciável, fazendo sobressair uma sinuosidade correspondente à saturação da sua

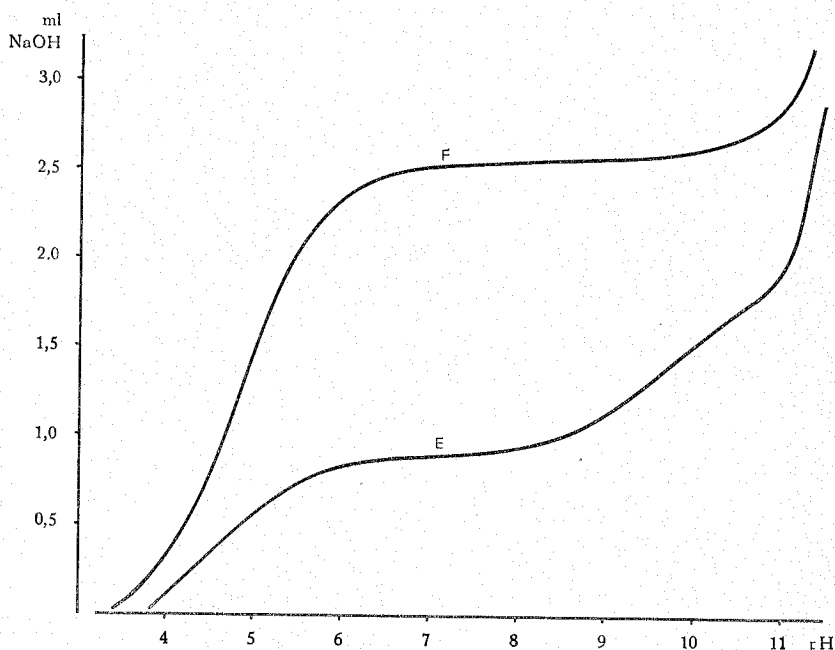


Fig. 2 — Curvas de neutralização das aguardentes: E — AGB1 + 0,6 g/l de ácido gálico; F — AGB1 + 0,6 g/l de ácido acético.

Courbes de neutralisation des eaux-de-vie: E — AGB1 + 0,6 g/l d'acide gallique; F — AGB1 + 0,6 g/l d'acide acétique.

função ácida. Junto com outras funções ácidas de outros ácidos fenólicos, esclarece a forma da curva (C), referente às aguardentes envelhecidas naturalmente.

Nos ensaios de neutralização propriamente ditos, com vista à determinação da acidez total, feitos com sete repetições, como já atrás se referiu, foi aplicado o teste de Nalimov (1976), tendo em vista eliminar os valores aberrantes daquelas séries de determinações, com base na média e no desvio padrão, apresentando-se nos Quadros I e II estes valores já excluídos

QUADRO I

Aguardentes brancas. Número de aberrantes (ab), média de volumes de soda gastos em ml (\bar{x}), desvio padrão (s) e acidez total em g/l de ácido acético

Eaux-de-vie nouvelles. Numero de aberrantes (ab), moyenne des volumes de soude en ml (\bar{x}), écart-type (s) et acidité totale en g/l d'acide acétique

	AG B1				AG B2			AG B3		
	AG	AG + 0,3	AG + 0,6	AG	AG + 0,3	AG + 0,6	AG	AG + 0,3	AG + 0,6	
FENOPLTA- LEINA	ab	0	2	1	0	0	0	0	0	
	\bar{x}	0,25	1,69	2,78	0,30	1,62	2,86	0,39	1,70	
	s	0	0	0,026	0	0,026	0,025	0,047	0,027	
	Acidez total	0,06	0,33	0,67	0,07	0,39	0,69	0,09	0,41	
VEMEIHO	ab	1	0	0	1	0	0	0	1	
	\bar{x}	0,27	1,64	2,86	0,35	1,66	3,00	0,40	1,72	
	s	0,026	0,038	0,056	0	0,056	0,087	0,041	0,026	
	Acidez total	0,06	0,39	0,69	0,08	0,40	0,72	0,10	0,41	
PH 7	ab	1	0	1	0	2	0	2	1	
	\bar{x}	0,16	1,45	2,57	0,21	1,44	2,64	0,26	1,47	
	s	0,002	0,025	0,024	0	0,010	0,026	0,005	0,013	
	Acidez total	0,04	0,35	0,61	0,05	0,35	0,63	0,06	0,35	
PH 8	ab	1	0	1	0	2	2	1	2	
	\bar{x}	0,17	1,47	2,59	0,22	1,46	2,68	0,27	1,50	
	s	0,004	0,025	0,020	0,004	0,011	0,016	0,005	0,040	
	Acidez total	0,04	0,35	0,62	0,05	0,35	0,64	0,06	0,36	
PH 9	ab	0	0	1	0	0	1	1	0	
	\bar{x}	0,17	1,47	2,59	0,22	1,47	2,70	0,28	1,50	
	s	0,003	0,026	0,019	0,004	0,021	0,029	0,007	0,042	
	Acidez total	0,04	0,35	0,62	0,05	0,35	0,65	0,07	0,36	

QUADRO II

Aguardentes velhas. Número de aberrantes (ab), média de volumes de soda gastos em ml (\bar{x}), desvio padrão (s) e acidez total em g/l de ácido acético

Eaux-de-vie vieilles. Numero de valeurs aberrantes (ab), moyenne des volumes de soude en ml (\bar{x}), écart-type (s) et acidité totale en g/l d'acide acétique

		AG V1			AG V2		
		AG	AG + 0.3	AG + 0.6	AG	AG + 0.3	AG + 0.6
FENOLFITA- LEÍNA	ab	0	0	1	0	1	1
	\bar{x}	3,17	3,89	4,58	4,33	4,84	5,58
	s	0,057	0,069	0,026	0,081	0,097	0,088
	Acidez total	0,76	0,93	1,10	1,04	1,16	1,34
VEMELHO FENOL	ab	0	1	0	0	0	0
	\bar{x}	2,64	3,03	3,48	3,54	3,99	4,43
	s	0,067	0,035	0,049	0,045	0,054	0,057
	Acidez total	0,63	0,73	0,84	0,85	0,96	1,06
pH 7	ab	0	2	0	0	1	0
	\bar{x}	2,26	2,66	3,06	3,11	3,51	3,91
	s	0,023	0,015	0,039	0,035	0,010	0,012
	Acidez total	0,54	0,64	0,73	0,75	0,84	0,94
pH 8	ab	0	1	0	1	0	0
	\bar{x}	2,45	2,86	3,29	3,38	3,79	4,20
	s	0,024	0,022	0,038	0,022	0,011	0,015
	Acidez total	0,59	0,69	0,79	0,81	0,91	1,01
pH 9	ab	1	1	1	1	0	1
	\bar{x}	2,66	3,18	3,74	3,67	4,16	4,67
	s	0,024	0,024	0,021	0,019	0,011	0,019
	Acidez total	0,64	0,76	0,90	0,88	1,00	1,12

dos aberrantes. Mesmo no caso da existência de dois aberrantes, o valor de acidez total nestes ensaios, não é afectado significativamente. Contudo, e dado o rigor deste teste é de interesse verificar, a relação possível entre o número de aberrantes e a dificuldade de observação dos pontos de viragem particularmente no caso das aguardentes coradas (Quadro II). No caso das aguardentes brancas, o maior número de aberrantes encontra-se na determinação da acidez total a pH 8, podendo considerar-se ser responsável por este facto o estar-se na zona da curva de titulação onde para iguais quantidades de base se encontram as maiores variações de pH, tendo-se em atenção a curva de neutralização A, da Fig. 1.

Os valores de acidez total expressos no Quadro I, e referentes aos dois indicadores ensaiados, não apresentam diferenças assinaláveis para além de serem ligeiramente superiores os referentes ao emprego de vermelho de fenol, sendo, na pior situação, de 4% superior. Verifica-se sim, uma deslocação do ponto de viragem deste indicador para valores superiores ao seu pK (6.8 — 8.3) dado se situar próximo do da fenolftaleína, sendo o pK desta na água de 8.8. No caso das aguardentes coradas (Quadro II), o comportamento dos indicadores é bastante diferente: a acidez total resultante do emprego da fenolftaleína apresenta valores superiores aos do vermelho de fenol, entre 20 e 44%, o que leva a supor um afastamento acentuado dos pontos de viragem neste caso das aguardentes velhas.

As aguardentes adicionadas das quantidades já indicadas de ácido, permitem verificar os afastamentos em relação aos valores esperados. O Quadro III, apresenta as diferenças para os valores esperados bem como a ponderação em percentagem desses desvios. Por este quadro verifica-se, tendo em atenção somente os indicadores, que no caso das aguardentes brancas existe alguma variabilidade das diferenças para os valores esperados, embora se possa considerar talvez uma variabilidade ligeiramente menor para a fenolftaleína; para o caso das aguardentes coradas é evidente ser o vermelho de fenol o indicador indiscutível, dada a justeza dos seus resultados face aos valores esperados, sendo praticamente nulo o desvio para estes valores.

QUADRO III

Diferenças para os valores esperados dos teores em acidez total das aguardentes da EVN, adicionadas de 0.3 g/l (I) e 0.6 g/l (II) de ácido acético ou gálico, consoante sejam aguardentes brancas (AGB) ou velhas (AGV), e respectivas percentagens

Différences pour les valeurs attendues de les teneurs en acidité totale des eaux-de-vie de l'EVN, additionnées de 0.3 g/l (I) et 0.6 g/l (II) d'acide acétique ou gannique selon qu'elles soient des eaux-de-vie nouvelles (AGB) ou vieilles (AGV), et respectives pourcentages

	AGB1	AGB2	AGB3	AGV1	AGV2
FENOLFTA- LEINA	I + 0,02 5,6 % II + 0,01 1,5 %	+ 0,02 5,4 % + 0,02 3,0 %	+ 0,02 5,1 % + 0,02 2,9 %	+ 0,06 6,9 % + 0,14 14,4 %	+ 0,01 0,9 % + 0,09 7,2 %
VERMELHO DE FENOL	I + 0,03 8,3 % II + 0,03 4,5 %	+ 0,02 5,4 % + 0,04 6,0 %	+ 0,01 2,6 % + 0,02 2,9 %	- 0,01 1,4 % 0 0 %	0 0 % 0 0 %
pH 7	I + 0,01 2,8 % II - 0,03 4,5 %	0 0 % - 0,02 3,0 %	- 0,01 2,6 % - 0,01 1,5 %	- 0,01 1,5 % - 0,02 2,7 %	- 0,02 2,3 % - 0,02 2,1 %
pH 8	I + 0,01 2,8 % II - 0,02 3,0 %	0 0 % - 0,01 1,5 %	0 0 % 0 0 %	- 0,01 1,4 % - 0,01 1,3 %	- 0,01 1,1 % - 0,01 1,0 %
pH 9	I + 0,01 2,8 % II - 0,02 3,0 %	0 0 % 0 0 %	- 0,01 2,6 % - 0,01 1,5 %	+ 0,01 1,3 % + 0,05 5,9 %	- 0,01 1,0 % + 0,03 2,8 %

No caso das determinações potenciométricas de acidez total, se para as aguardentes brancas os pH 8 e 9 se equivalem, no caso das aguardentes velhas será o pH 8 o que apresenta valores mais próximos dos valores esperados. Estes factos confirmam plenamente o que as curvas de neutralização já indicavam.

CONCLUSÕES

O traçado da curva de neutralização de uma aguardente, dá indicação de utilidade, particularmente no respeitante à constituição ácida das aguardentes coradas, pelo contributo das funções fenólicas ácidas na configuração da curva, sendo mais um elemento para avaliação da existência ou importância do envelhecimento natural em madeira de carvalho.

Quanto aos indicadores de titulação se no caso das aguardentes brancas será pouco relevante o uso de qualquer dos dois ensaiados, no caso de aguardentes coradas, particularmente nas aguardentes velhas, o indicador vermelho de fenol é o que melhores resultados apresenta de rigor quanto a concordância entre os seus resultados e os valores esperados. Este indicador junta a esta razão a de ser visualmente mais fácil a determinação do seu ponto de viragem.

Nas determinações potenciométricas, utilizadas normalmente como método de referência, o pH mais indicado segundo este ensaio será o pH 8,0, tanto para aguardentes brancas, como para coradas.

RÉSUMÉ

Dosage de l'acidité totale dans les eaux-de-vie de vin. Étude comparative d'indicateurs

Ce travail étudie les courbes de neutralisation des eaux-de-vie nouvelles et vieilles, vérifiant que ces courbes peuvent donner des éléments sur l'origine de la constitution acide en relation avec le vieillissement naturel en bois de chêne.

La détermination de l'acidité totale est étudiée, particulièrement sur le sujet de l'accord entre les valeurs des déterminations et les valeurs attendues dans des échantillons additionnés de teneurs connues d'acide. On conclue que: dans le cas des eaux-de-vie nouvelles l'emploi de la phénolphthaléine ou du rouge de phénol n'est pas important; dans le cas des eaux-de-vie vieilles le rouge de phénol est le meilleur indicateur; avec le potenciomètre le pH 8,0 c'est le plus indiqué.

SUMMARY

Total acidity analysis in brandies. Comparative study of indicators

This work begins with the study of the titration curves of brandies, verifying that these curves may supply information about the origin of the acid constitution related to the natural aging in oak wood.

Afterwards we have studied the total acidity procedure, namely in the case of the accuracy of the results to the expected values in samples mixed with known quantities of acid, therefore we have concluded that: in the case of non aged brandies, the use of phenolphthalein indicator or phenol red indicator is not important; in the case of aged brandies the better indicator is the phenol red; in potentiometric method the pH 8.0 is the more precise.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amerine, M. A., H. W. Berg e W. V. Cruess
1967 *The Thechnology of Wine Making*. 2ª ed. Publishing Company Inc.
Anónimo
1970 Alcool. Determinação de acidez. NP-757.
1957 *Cahier de travaux pratiques*. Institut d'Oenologie. Université de Bordeaux II.
Lafon, J., P. Couillaud e F. Gaybellile
1973 *Le Cognac*. Ed. J. B. Bailliére. Paris.
Nalimov
1976 Test pour écarter les valeurs aberrantes dans une série de mesures. *OIV, F. V. 498/598*.

