

O MÉTODO CONDUTIVIMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DAS CINZAS DOS VINHOS

A. S. CURVELO GARCIA e M. I. SPRANGER GARCIA ⁽¹⁾

(Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos, Portugal)

Com a colaboração técnica de

PEDRO BARROS

RESUMO

Partindo do princípio do método proposto por Dutoit e Duboux para a determinação das cinzas dos vinhos com base nas respectivas condutividades e da consequente fórmula proposta por esses autores, bem como das conclusões dos trabalhos de Procopio e Laporta, foi deduzida uma fórmula permitindo estabelecer uma relação entre as condutividades e as cinzas dos vinhos, a que corresponde uma exactidão dos resultados obtidos nitidamente superior à resultante da aplicação dos modos operatórios desses autores.

INTRODUÇÃO

O método condutivimétrico para a determinação das cinzas dos vinhos, estudado por Dutoit e Duboux (1912), tem-se revelado com bastante interesse em diversas aplicações, devido fundamentalmente ao facto de ser muito rápido e expedito, e de apresentar por outro lado uma elevada precisão.

Com o objectivo de melhorar a exactidão dos resultados obtidos com a fórmula original de Dutoit e Duboux, Procopio e Laporta (1964) estudaram a aplicabilidade do método aos vinhos «Montepulciano d'Abruzzo», tendo concluído que a introdução de uma parcela correctiva, função da condutividade, e por eles calculada, vem melhorar significativamente essa exactidão.

⁽¹⁾ Trabalho realizado com a colaboração do Serviço de Laboratório da EVN — Dois Portos.

A experiência que possuímos sobre a aplicabilidade do método permite-nos confirmar as conclusões de Procopio e Laporta (1964) quanto à existência de um erro por defeito, facto que levou aqueles autores a propor a referida parcela correctiva na fórmula de Dutoit e Duboux.

O evidente interesse apresentado por este método levou-nos a estudá-lo profundamente, no sentido de, numa base científica, procurar encontrar uma fórmula que nos conduza a resultados mais exactos que a fórmula original, evitando tanto quanto possível o recurso a parcelas ou factores de correcção, obtidos empiricamente.

O método de Dutoit e Duboux baseia-se essencialmente no facto de que as substâncias minerais, que contribuem significativamente para o teor de cinzas dos vinhos, se encontram nestes, em face da sua natureza e do pH do meio, com um relativamente elevado grau de dissociação iónica; por outro lado, os respectivos iões são caracterizados por uma grande «mobilidade», em comparação com os restantes iões do meio, com excepção do ião H_3O^+ , donde apresentarem uma muito importante e decisiva contribuição para a sua condutividade (condutibilidade específica). Assim, deverão as cinzas e condutividade estar directamente correlacionadas.

Por outro lado, há a referir a estreita dependência da condutividade relativamente à natureza do meio, designadamente à sua viscosidade, portanto, e no caso de que estamos a tratar (vinhos) a estreita dependência da condutividade da amostra relativamente ao teor alcoólico em volume. Por outro lado ainda, há a referir a também estreita dependência da condutividade relativamente à temperatura e à concentração iónica sua determinante.

Todos estes aspectos foram considerados por Dutoit e Duboux (1912) e estão expressos na fórmula que propuseram:

$$C = \frac{(x \cdot 10^3 + B) (A + 20)}{3340}$$

onde

C — cinzas (g/l);

x — condutividade da amostra de vinho (a 25° C), expressa em mho/cm;

B — factor de correcção (função de x);
A — teor alcoólico em volume.

Também neste trabalho fomos considerar todos estes aspectos, na tentativa de encontrar uma expressão analítica que a melhores resultados conduzisse, quando aplicada aos nossos vinhos, na óptica de procurar uma melhor exactidão.

Em última análise, pretende-se encontrar a fórmula que melhor exprima esta relação:

$$C = F(x, A) \quad (1)$$

Aceitando, como ponto de partida, a fórmula de Duboit e Duboux, teremos que:

$$C = f(x) \cdot K(A) \quad (2)$$

onde $f(x)$ será o factor dependente da condutividade x (e igual a $x \cdot 10^5 + B$, segundo a fórmula de Dutoit e Duboux), independentemente do valor de A , e $K(A)$ será o factor dependente do teor alcoólico em volume A [e igual a $(A + 20)/3340$, segundo essa fórmula], independentemente do valor de x .

MATERIAL E MÉTODOS

Influência dos principais aniões e catiões minerais na condutividade

A um vinho, com um teor alcoólico em volume conhecido ($A = 11,0\% \text{ V/V}$), fomos adicionar quantidades conhecidas dos principais sais minerais existentes nos vinhos, fortemente dissociados aos pH destes, isto é sais minerais correspondentes aos aniões e catiões com maior responsabilidade na condutividade do meio:

- adições de 5, 10 e 20 meq/l de Na_2SO_4 , K_2SO_4 e $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- adições de 1, 3 e 5 meq/l de Na Cl , KCl , $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- adição de 5 meq/l de $\text{Ca SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Sobre cada uma destas amostras, incluindo a amostra de referência, efectuámos as seguintes determinações:

- cinzas (método único do OIV, 1978);
- condutividade κ (25° C), pelo método descrito na Ficha Ø8 do CNEV-DT (1975).

Influência dos fosfatos na condutividade

A dois vinhos (A = 10,7 % V/V e A = 10,8 % V/V), adicionámos quantidades conhecidas de fosfatos (KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sais parcialmente dissociados na gama dos pH que nos interessa considerar — adições de 0,3; 0,7 e 1,3 meq/l.

Sobre cada uma destas amostras, incluindo as amostras de referência, foram efectuadas as determinações das cinzas e da condutividade (25° C), pelos métodos referidos anteriormente.

Influência do teor alcoólico em volume na condutividade

Em 9 amostras de vinhos, fomos determinar:

- o teor em cinzas C (método único do OIV, 1978);
- o teor alcoólico em volume A (método usual do OIV — picnometria, 1978);
- a condutividade κ (25° C) das amostras de referência e a condutividade κ_0 (25° C) dessas amostras desalcoolidadas, pelo método descrito na Ficha Ø8 do CNEV-DT (1975).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência dos principais aniões e catiões minerais na condutividade

No Quadro I, são apresentados os valores encontrados, bem como os correspondentes acréscimos de condutividade relativamente à amostra de referência, acréscimos esses considerados em valor absoluto ($\Delta \kappa$) e em valor relativo ($\Delta \kappa/\text{meq. adic.}$).

QUADRO I

Influência dos principais aniões e catiões minerais na condutividade
Influence des principaux anions et cations minéraux sur la conductivité

Amostras		C (g/l)	x (mho/cm). .10 ⁵	Δx.10 ⁵	$\frac{\Delta x \cdot 10^5}{\text{meq. adic.}}$
Adição de					
(Sal)	(Meq/l)				
—	—	3,20	265	—	—
Na ₂ SO ₄	5	3,60	305	40	8,0
Na ₂ SO ₄	10	4,00	335	70	7,0
Na ₂ SO ₄	20	4,70	385	120	6,0
K ₂ SO ₄	5	3,60	310	45	9,0
K ₂ SO ₄	10	4,08	340	75	7,5
K ₂ SO ₄	20	5,69	405	140	7,7
CaSO ₄ .5H ₂ O	5	3,68	295	30	6,0
MgSO ₄ .7H ₂ O	5	3,55	395	30	6,0
MgSO ₄ .7H ₂ O	10	3,80	310	45	4,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	20	4,40	340	75	3,8
Na. Cl	1	3,50	285	20	20,0
Na. Cl	3	3,50	300	35	11,7
Na. Cl	5	3,60	315	50	10,0
KCl	1	3,42	285	20	20,0
KCl	3	3,52	305	40	13,3
KCl	5	3,53	320	55	11,0
MgCl ₂ .6H ₂ O	1	3,25	270	5	5,0
MgCl ₂ .6H ₂ O	3	3,35	280	15	5,0
MgCl ₂ .6H ₂ O	5	3,35	290	25	5,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	1	3,40	280	15	15,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	3	3,50	295	30	10,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	5	3,56	305	40	8,0

A análise dos resultados apresentados permite-nos concluir:

- ser ligeiramente superior a contribuição dos aniões Cl^- para a condutividade do meio, relativamente à dos aniões SO_4^- , considerando a sua contribuição unitária (por meq);
- ser diferente a contribuição unitária (por meq) para a condutividade do meio, dos catiões K^+ , Na^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , sendo esta a ordem decrescente dessa contribuição, de acordo com os dados da bibliografia (Besson, 1967);
- que os referidos incrementos unitários diminuem com a concentração de acordo com a bibliografia, e sugerindo a existência de uma relação funcional do tipo $\text{conc.} = ax^2 + bx$ (a e b constantes).

Em face dos resultados obtidos, admitimos que $f(x) = ax^2 + bx$, expressão de uma relação quadrática do tipo da que é seguida pela fórmula original proposta por Dutoit e Duboux.

Os resultados encontrados foram plenamente confirmados em 2 ensaios semelhantes realizados com 2 outros vinhos.

Influência dos fosfatos na condutividade

No Quadro II, são apresentados os valores encontrados, bem como os correspondentes acréscimos de condutividade relativamente às amostras de referência, acréscimos esses considerados também em valor absoluto e em valor relativo.

Da análise dos resultados apresentados, e tendo presente os referidos no Quadro I, podemos concluir que, e como era de esperar pelos dados da bibliografia:

- a contribuição unitária (por meq) dos fosfatos (considerados conjuntamente) para a condutividade do meio, para idênticos níveis, é inferior à dos sulfatos e cloretos (em face do seu menor grau de dissociação para os pH do meio e da menor mobilidade dos seus iões);
- a relação funcional entre a concentração em fosfatos e a condutividade do meio é do tipo da anteriormente referida, para concentrações não muito elevadas.

QUADRO II

Influência dos fosfatos na condutividade
Influence des phosphates sur la conductivité

A (% V/V)	Amostra		C (g/l)	x (mho/cm). .10 ⁵	Δx.10 ⁵	$\frac{\Delta x \cdot 10^5}{\text{meq/adic.}}$
	Adição de (Sal)	(Meq/l)				
10,7	—	—	3,11	265	—	—
10,7	KH ₂ PO ₄	0,3	3,29	270	5	16,7
10,7	KH ₂ PO ₄	0,7	3,40	275	10	14,3
10,7	KH ₂ PO ₄	1,3	3,61	280	15	11,5
10,7	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,3	3,30	270	5	16,7
10,7	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,7	3,42	275	10	14,3
10,7	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	1,3	3,69	280	15	11,5
10,7	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,3	3,21	265	0	0,0
10,7	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,7	3,31	270	5	7,1
10,7	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	1,3	3,50	275	10	7,7
10,8	—	—	3,10	255	—	—
10,8	KH ₂ PO ₄	0,3	3,20	260	5	16,7
10,8	KH ₂ PO ₄	0,7	3,39	265	10	14,3
10,8	KH ₂ PO ₄	1,3	3,59	275	20	15,4
10,8	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,3	3,29	260	5	16,7
10,8	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,7	3,40	270	15	21,4
10,8	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	1,3	3,71	280	25	19,2
10,8	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,3	3,20	255	0	0,0
10,8	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,7	3,31	255	0	0,0
10,8	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	1,3	3,40	260	5	3,8

O factor $f(x)$ — sua determinação em primeira aproximação

Admitimos pois que:

$$f(x) = ax^2 + bx \quad (3)$$

Teremos então que:

$$C = K(A).f(x) = K(A).ax^2 + K(A).bx \quad (4)$$

Considerando que o conjunto de dados apresentados no Quadro I corresponde a uma larga gama de concentrações dos principais aniões e catiões minerais responsáveis pela condutividade e pelo teor em cinzas, fomos calcular os valores de $K(A).a$ e $K(A).b$ para esse conjunto de dados, ou seja calcular $K(11,0).a$ e $K(11,0).b$; para tal, recorreremos ao seguinte artifício:

— exprimimos (4) na forma

$$\frac{C}{x} = K(A).ax + K(A).b \quad (5)$$

— e calculámos $K(11,0).a$ e $K(11,0).b$, pelo método dos desvios mínimos quadrados, considerando esse referido conjunto de dados.

Encontrámos:

$$K(11,0).a = 23 \cdot 10^3 \text{ g. cm}^2 \cdot \text{mho}^{-2} \cdot 1^{-1}$$

$$K(11,0).b = 1107,11 \text{ g. cm. mho}^{-1} \cdot 1^{-1}$$

Para calcular então a e b , em primeira aproximação, vamos admitir, conforme a fórmula de Dutoit e Duboux, que $K(A) = \frac{A+20}{3340}$; teremos então que $K(11,0) = 92,814 \times 10^{-4}$, donde:

$$\begin{aligned} a &= 0,25 \cdot 10^7 \text{ g. cm}^2 \cdot \text{mho}^{-2} \cdot 1^{-1} \\ b &= 1,19 \cdot 10^5 \text{ g. cm. mho}^{-1} \cdot 1^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

e em primeira aproximação:

$$f(x) = 1,19 \cdot 10^5 x + 0,25 \cdot 10^7 x^2 \quad (7)$$

**Influência do teor alcoólico em volume na condutividade.
Determinação da fórmula $C = F(x, A)$**

No Quadro III são apresentados os dados encontrados neste ensaio e a que nos referimos anteriormente (C, A, x e x_0), bem como os correspondentes valores de $f(x)$ e $f(x_0)$ obtidos com base nos valores de a e b determinados anteriormente.

QUADRO III

Influência do teor alcoólico em volume na condutividade
Influence du titre alcoolométrique volumique sur la conductivité

Amostra	C (g/l)	A (% V/V)	x (mho/cm). .10 ⁵	x_0 (mho/cm). .10 ⁵	f(x) (g/l)	f(x_0) (g/l)
1	2,22	8,4	215	290	267,4	366,1
2	2,21	8,5	210	280	260,9	352,8
3	2,03	13,7	175	265	215,9	332,9
4	1,91	14,4	175	270	215,9	339,5
5	2,40	9,5	225	300	280,4	379,5
6	2,78	7,8	315	335	399,7	426,7
7	2,30	9,4	220	290	273,9	366,1
8	2,71	6,2	315	370	399,7	474,5
9	2,11	7,2	200	240	248,0	300,0

Admitindo, como Dutoit e Duboux (1912), que $K(A)$ é uma função linear de A do tipo $K(A) = \alpha A + \beta$, onde α e β são constantes, teremos então que:

$$C = (\alpha A + \beta) f(x) \quad (8)$$

e

$$C = \beta f(x_0) \quad (9)$$

Aplicando as expressões (8) e (9) a cada uma das 9 amostras, calculámos os valores de α e β para cada uma delas, sendo os valores médios encontrados:

$$\begin{aligned}\alpha &= 21 \times 10^{-5} \\ \beta &= 62 \times 10^{-4}\end{aligned}\quad (10)$$

Com estes valores de α e β , fomos então determinar $K(11,0)$ e com este valor determinámos novamente \underline{a} e \underline{b} , com uma maior aproximação, e pelo modo descrito anteriormente.

Repetimos então o cálculo de $f(\mathbf{x})$ e $f(\mathbf{x}_0)$, para os novos valores de \underline{a} e \underline{b} , donde novos valores para α e β :

$$\begin{aligned}\alpha &= 19 \times 10^{-5} \\ \beta &= 57 \times 10^{-4}\end{aligned}\quad (11)$$

Continuando as aproximações sucessivas, repetimos novamente o cálculo de \underline{a} e \underline{b} :

$$\begin{aligned}a &= 0,30 \times 10^7 \text{ g. cm}^2 \cdot \text{mho}^{-2} \cdot \text{l}^{-1} \\ b &= 1,42 \times 10^5 \text{ g. cm. mho}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}\end{aligned}\quad (12)$$

Obtivemos assim a expressão final para $C = F(\mathbf{x}, A)$:

$$C = (1,42 \cdot 10^5 x + 0,3 \cdot 10^7 x^2) (19 \cdot 10^{-5} A + 57 \cdot 10^{-4}) \quad (13)$$

Análise dos resultados obtidos com a fórmula proposta

Fomos seguidamente comparar os resultados obtidos com a aplicação da fórmula que acabámos de calcular (13) com os obtidos com a aplicação da fórmula de Dutoit e Duboux (1912) e com a aplicação do método de cálculo proposto por Procopio e Laporta (1964).

Foi esse estudo aplicado a 73 amostras de vinhos, incluindo todas as referidas anteriormente, considerando sempre o método único do OIV para a determinação das cinzas como método de referência.

Para cada caso, foi calculado o «erro absoluto» [e = valor calc.-valor verd. (mét. réf.)] e o respectivo módulo $|e|$, determinando-se em seguida os correspondentes valores médios (\bar{e} e $|\bar{e}|$), que são apresentados no Quadro IV.

QUADRO IV

Estudo comparativo dos diferentes métodos
Étude comparative des différentes méthodes

N.º de amostras	Dutoit e Duboux		Procopio e Laporta		(fórm. proposta)	
	\bar{e}	$ \bar{e} $	\bar{e}	$ \bar{e} $	\bar{e}	$ \bar{e} $
73	-0,54	0,54	+ 0,13	0,20	-0,06	0,17

A análise deste Quadro evidencia o que Procopio e Laporta (1964) constatarem no seu trabalho — conduzir a fórmula de Dutoit e Duboux a um significativo erro por defeito; no caso dos ensaios que realizámos foi esse erro médio encontrado (-0,54) bastante superior aliás ao calculado por esses autores (-0,26).

Por outro lado, a fórmula que propomos parece conduzir a resultados mais exactos que o modo de cálculo proposto por Procopio e Laporta (1964), conforme se deduz dos valores de \bar{e} e $|\bar{e}|$ encontrados para os dois casos. Aplicando aliás a fórmula que propomos aos dados apresentados por estes autores no seu trabalho, encontramos erros da mesma ordem ($\bar{e} = -0,05$ e $|\bar{e}| = 0,11$ para o modo operativo apresentado por Procopio e Laporta (1964) e $\bar{e} = 0,04$ e $|\bar{e}| = 0,14$ para a fórmula por nós proposta), e bastante menores que os resultantes da aplicação da fórmula de Dutoit e Duboux ($\bar{e} = -0,26$ e $|\bar{e}| = 0,26$).

CONCLUSÕES

Com base nos trabalhos de Dutoit e Duboux (1912) e de Procopio e Laporta (1964), sobre a determinação das cinzas dos vinhos por via condutivimétrica, fomos aprofundar o estudo deste método, no sentido de procurar uma base científica em

que pudesse assentar a dedução de uma fórmula que melhor exprimisse a relação entre o valor da condutividade e o teor em cinzas, e que conduzisse a resultados mais exactos que as fórmulas propostas por esses autores. Nesse sentido, foi estudada a contribuição dos principais aniões e catiões minerais para a condutividade, tendo-se concluído pela existência de uma relação quadrática do tipo $C = ax^2 + bx$ (C — conc. iónica equivalente; x — condutividade); foi ainda estudada a influência do teor alcoólico em volume sobre o valor da condutividade, por forma a melhor exprimir matematicamente o correspondente factor na fórmula final.

A fórmula de cálculo a que fomos conduzidos é:

$$C = (1,42 \cdot 10^6 x + 0,3 \cdot 10^7 x^2) (19 \cdot 10^{-5} A + 57 \cdot 10^{-4})$$

onde:

C — teor em cinzas (g/l);

x — condutividade a 25° C (mho/cm);

A — teor alcoólico em volume (% V/V).

A aplicação desta fórmula conduziu-nos a resultados mais

exactos que a utilização das fórmulas propostas por aqueles autores.

RÉSUMÉ

La méthode conductivimétrique pour la détermination des cendres des vins

Les auteurs ont fait la déduction d'une formule qui exprime la relation entre les conductivités et les cendres des vins, basée sur le principe de la méthode de Dutoit et Duboux et aussi sur les conclusions des travaux de Procopio et Laporta.

Les résultats trouvés présentent une exactitude supérieure à celle obtenue par les autres méthodes conductivimétriques pour la détermination des cendres des vins.

SUMMARY

The conductivity method for the determination of the wines ashes

The authors inferred a formula expressing the relationship between the conductivity and the wines ashes, based on Dutoit and Duboux's method and also on the conclusions of Procopio and Laporta's studies.

The results are more exacts than the results corresponding to the others conductivity methods.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anónimo

1975 *Determinação das cinzas, em vinhos (mét. electroquímico-condutividades)*, Ficha Ø8, CNEV-DT.

Anónimo

1978 *Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins*, OIV, Paris.

Besson, J.

1967 *L'électrochimie*, Presses Univ. France, Paris.

Dutoit, P. e M. Duboux

1912 *L'Analyse des Vins par Volumétrie Physicochimique*, Rouge, Lausanne.

Procopio, M. e L. Laporta

1964 Sulla Determinazione delle Ceneri del Vino per Via Conduttimetrica, *Vini d'Italia*, 6: 197-200.

