

NOTA DE LABORATÓRIO

O MÉTODO DE PEYNAUD E CHARPENTIE PARA O DOSEAMENTO DO ÁCIDO LÁCTICO EM VINHOS

M. JOÃO ALMEIDA (*) e A. S. CURVELO GARCIA

(Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos, Portugal)

RESUMO

Os autores estudaram o método de Peynaud e Charpentié para o doseamento do ácido láctico em vinhos, designadamente as características determinantes da sua aplicabilidade e da interpretação dos resultados obtidos analiticamente. O método não parece aplicável à microanálise (ácido láctico < 500 mg/dm³).

INTRODUÇÃO

A necessidade frequente de conhecer o teor do ácido láctico em vinhos originou a existência de uma grande multiplicidade de métodos analíticos orientados para o seu doseamento, conjuntamente ou não com a determinação analítica de outros ácidos orgânicos. Para além dos métodos exigindo equipamento de instrumentação analítica ainda não generalizado para todos os laboratórios de análise enológica e dos métodos enzimáticos (cuja larga generalização continua também a não se verificar, em virtude dos elevados custos analíticos), têm sido descritos e estudados diversos outros métodos, de aplicação mais facilmente generalizável: é o caso do método de Dimotaki-Kourakou (1966), do método de Rebelein (1966) proposto pelo O. I. V. como método usual (Anónimo, 1978) e do método de Peynaud e Charpentié (1950).

(*) Estagiária Profissional (Eng.^a Agr.) da Estação Vitivinícola Nacional, em 1980.

Neste trabalho, e em face da necessidade de otimizar as condições operatórias deste último método (Peynaud e Charpentié, 1950), procurou-se definir as suas características, determinantes da sua aplicabilidade e da interpretação dos resultados obtidos.

O método baseia-se na transformação quantitativa do ácido láctico em etanal, por oxidação mangânica; os restantes ácidos orgânicos são previamente eliminados por uma defecação com acetato básico de chumbo, e os glúcidos por precipitação barítica em álcool. A oxidação do ácido láctico pelo permanganato de potássio, com formação de uma molécula de etanal a partir de uma de ácido láctico (reação de Lohmann) é efectuada à ebulição, num aparelho permitindo a adição gota a gota da solução de permanganato de potássio (recomendado pelo OIV para o doseamento do ácido cítrico). O método evita o erro devido ao 2,3-butanodiol (que origina igualmente etanal, por oxidação mangânica) por uma prévia eliminação por evaporação à secura, em condições fixadas para não conduzir a perdas de ácido láctico. O etanal formado é titulado segundo o método de Jaulmes e Espezel (1935).

MATERIAL E MÉTODOS

- a) O método em estudo (Peynaud e Charpentié, 1950) foi aplicado a 5 soluções sintéticas (15 repetições) — soluções hidroalcoólicas a 12% v/v, acidificadas com ácido tartárico a pH = 3,5, e com as seguintes concentrações em ácido láctico (adicionado):

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------|
| Sol. 1 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | 0 mg/dm ³ |
| Sol. 2 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | 100 mg/dm ³ |
| Sol. 3 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | 500 mg/dm ³ |
| Sol. 4 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | 2000 mg/dm ³ |
| Sol. 5 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | 3500 mg/dm ³ |

Paralelamente, aplicou-se o método a 3 vinhos tintos (18, 24 e 20 repetições), com teores em ácido málico não detectáveis pelo método de Michod (1959) e com níveis de dióxido de enxofre de 30 mg/dm³.

b) Por forma a caracterizar o método, procedeu-se da seguinte forma:

- eliminação dos «valores aberrantes», por recurso ao teste de Nalimov (Junge, 1976);
- determinação da «média» (\bar{x}), «desvio-padrão» (s) e «coeficiente de variação» (cV);
- determinação do «intervalo de confiança» $T = s \cdot t$ (Kaiser e Gottschalk, 1972), onde t é o factor de Student (probabilidade estatística $P = 95\%$);
- determinação do «intervalo de confiança para \bar{x} » ($= T/\sqrt{n}$) (Kaiser e Gottschalk, 1972), onde n é o número de dados;
- determinação da «repetibilidade» $r = t \cdot \sqrt{2}$ ($P = 95\%$) (Kaiser e Gottschalk, 1972);
- determinação do «erro absoluto» ($e = V - \bar{x}$) e do «erro relativo» ($e_r = \frac{e}{V} \times 100\%$), onde V é o «valor verdadeiro».

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro I, indica-se os resultados obtidos.

A análise dos «erros» encontrados permite-nos afirmar dever o método ser suficientemente exacto para as concentrações em ácido láctico superiores a 500 mg/dm^3 , embora apresente um «erro sistemático» por defeito, desde que encarado como método de análise corrente (probabilidade estatística $P = 95\%$, segundo Kaiser e Gottschalk, 1972); contudo, para teores de ácido láctico inferiores a 500 mg/dm^3 , a exactidão encontrada é bastante deficiente.

Por outro lado, a precisão do método parece-nos dificilmente satisfatória, mesmo encarando-o como de análise corrente, sobretudo para valores relativamente elevados ou muito pequenos, o que se infere dos valores de s e cV . Por outras palavras, parece tratar-se de um método mais sujeito a ser efectuado por «erros acidentais» do que por «erros sistemáticos», o que deverá certamente ser consequência do número e natureza da sequência do seu modo operativo.

QUADRO I

Características do método de Peynaud e Charpentier para o doseamento de ácido láctico em vinhos (mg/dm³)

Caractéristiques de la méthode de Peynaud et Charpentier pour le dosage de l'acide lactique des vins (mg/dm³)

| Amostra | N.º de dados eliminados pelo Teste de NALIMOV | n | \bar{x} | s | eV (%) | T | T/\sqrt{n} | r | e | e _r (%) |
|---------|---|----|-----------|-------|--------|---------|--------------|---------|---------|--------------------|
| Sol. 1 | 0 | 15 | 11,5 | 4,3 | 37,0 | 9,14 | 2,36 | 12,93 | - 11,5 | — |
| Sol. 2 | 1 | 14 | 88,4 | 4,3 | 4,9 | 9,29 | 2,48 | 13,14 | + 11,6 | + 11,6 |
| Sol. 3 | 0 | 15 | 485,7 | 21,0 | 4,3 | 45,17 | 11,66 | 63,88 | + 14,3 | + 2,9 |
| Sol. 4 | 0 | 15 | 1873,2 | 81,6 | 4,4 | 175,38 | 45,28 | 248,02 | + 126,8 | + 6,3 |
| Sol. 5 | 0 | 15 | 3397,2 | 364,2 | 10,7 | 782,99 | 202,17 | 1107,32 | + 102,8 | + 2,9 |
| VT 1 | 1 | 17 | 1436,5 | 59,8 | 4,2 | 126,80 | 30,75 | 179,32 | — | — |
| VT 2 | 0 | 24 | 1961,7 | 386,4 | 19,7 | 799,91 | 163,28 | 1131,24 | — | — |
| VT 3 | 0 | 20 | 2503,3 | 981,3 | 39,2 | 2051,00 | 458,62 | 2900,55 | — | — |

Trata-se certamente é de um método muito pouco aconselhável para microanálise, dadas as muito reduzidas exactidão e precisão para teores muito pequenos.

Analisando os valores de T, mais se reforça o que acabamos de referir, quanto à precisão do método — para teores relativamente elevados, parece-nos mesmo tratar-se de um método muito pouco recomendável, pese embora o facto de poder ser largamente aumentada a sua precisão, por recurso a outras condições operatórias, mais conformes com as suas exigências analíticas.

Estes aspectos que acabamos de analisar, sobretudo o que se refere à muito baixa precisão encontrada, são mais notórios ainda, se analisarmos os valores encontrados para T/\sqrt{n} e r, e com muito maior realce para os casos das amostras de vinho, o que nos leva a supor deverem os elevados «erros acidentais» encontrados ser devidos, fundamentalmente, a interferências na sequência operatória por parte da composição química da amostra.

Trata-se pois de um método cuja aplicabilidade é fortemente dependente de um cuidadoso estudo dos diversos passos do seu modo operatório, por forma a reduzir a amplitude dos diversos «erros acidentais» a ele inerentes, o que não foi realizado com suficiente profundidade.

Finalmente, é de assinalar que o reduzido número de dados eliminados pelo teste de Nalimov não reflecte uma homogeneidade dos dados consistente, mas é no fundo resultante da sua acentuada variabilidade (conforme se deduz dos valores de s, cV, T, T/\sqrt{n} e r).

CONCLUSÕES

O método em estudo parece não ser aplicável a microanálise (teores de ácido láctico inferiores a 500 mg/dm³).

A exactidão será suficiente para a sua aplicação como método de análise corrente, embora seja manifesto a existência de um «erro sistemático» por defeito (que se julga poder ser minimizado após um estudo mais aprofundado de algumas das suas fases operatórias, ou pelo menos, após um estudo de uma conveniente padronização).

A precisão do método é francamente deficiente, sendo bastante provável que possa ser melhorada significativamente após um cuidadoso estudo de toda a sequência operatória, com o objectivo de minimizar grandemente diversas causas dos «erros acidentais» detectados.

RÉSUMÉ

La méthode de Peynaud et Charpentié pour le dosage de l'acide lactique des vins

Les auteurs ont étudiée la méthode de Peynaud et Charpentié pour le dosage de l'acide lactique des vins, nottament des caractéristiques qui déterminent l'applicabilité et l'interpretation des résultats obtenus par l'analyse. La méthode n'est pas applicable à la microanalyse (acide lactique $< 500 \text{ mg/dm}^3$).

SUMMARY

Peynaud and Charpentié method for the analytical determination of lactic acid in vins

It was studied the Peynaud and Charpentié method for the analytical determination of lactic acid in wines—the characteristics determining the analysis interpretation. The method is not applicable in the microanalysis (lactic acid $< 500 \text{ mg/dm}^3$).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anónimo

1978 *Recueil des méthodes internationales d'Analyse des vins*, OIV, Paris.

Dimotaki-Kourakou, V.

1966 *Feuillets verts OIV*, 204.

Jaulmes, P. e P. Espezel

1935 Le dosage de l'acétaldehyde dans les vins et les spiritueux. *Ann. Fals. Fraudes*, 28: 325.

Junge, Ch.

1976 Test pour écarter les valeurs aberrantes dans une serie de mesures, d'après Nalimov. *Feuillets verts OIV*, 498/598.

Kaiser, R. e G. Gottschalk

1972 Elementare test zur Beurteilung Von Messdaten, Bibliographischer Institut A. G., D. 6 800 Manheim 1.

Michod, J.

1959 *Rev. Romande Agric. Vitic. Arboric.*, 15, 85.

Peynaud, E. e J. Charpentié

1950 Note sur le dosage de l'acide lactique dans les boissons fermentés. *Ann. Fals. Fraudes*, 499-501: 246-251.