

VINO

Es una bebida producida exclusivamente por la fermentación de la uva fresca o del zumo de uvas frescas.

Los caracteres gustativos de un vino dependen de su composición química. El vino puede considerarse como una solución hidroalcohólica con un contenido de azúcares, ácidos, sales, compuestos fenólicos y otras muchas sustancias. Cada uno de estos compuestos tiene un sabor y olor propio que comunican al conjunto. La calidad de un vino no está relacionada con la cantidad de una sustancia sino con el armonioso conjunto cuantitativo de sus componentes.

Una de las funciones de la Enología es estudiar la composición del vino del modo más completo posible. El técnico tiene que conocer bien esta composición si quiere comprender los fenómenos que intervienen en la maduración de las uvas, en la elaboración de los vinos, en su conservación y en sus tratamientos.

ACIDEZ TOTAL

Los ácidos provenientes de la uva son el tartárico, málico y cítrico. Los demás se forman durante la fermentación y algunos como el propiónico se forman cuando el vino presenta alteraciones. Ácidos fijos son todos menos el acético.

A pesar del carácter convencional de la definición de acidez total y de su determinación, el estudio de la determinación de la acidez total del vino es de gran interés. La primera característica del vino es la de ser una solución alcohólica y ácida.

La acidez total de un vino constituye un importante elemento de sus características gustativas, interviene en mayor medida que el pH en el "verdor" o la "frescura", teniendo también que ver en el mantenimiento de los vinos, sobre todo en su resistencia a las alteraciones bacterianas.

Ácidos del vino

Ácido tartárico: muy importante para la conservación del vino, es el que se encuentra en mayor cantidad y está en equilibrio con sus sales. La disminución en la temperatura provoca la precipitación en forma de cremor tártaro y hace que disminuya la acidez.

Ácido málico: disminuye durante la fermentación y puede desaparecer en caso de fermentación maloláctica.

Ácido láctico: se considera fijo pero en parte se volatiliza. Da suavidad, se puede formar por tres vías: a) fermentación alcohólica; b) fermentación maloláctica; c) alteración microbiana.

Ácido pirúvico: es uno de los que se combina con el SO₂ en poca cantidad.

Ácido succínico: se forma totalmente en la fermentación alcohólica.

Ácido acético: es un ácido volátil y se forma por las mismas tres vías que el láctico.

Ácido cítrico: cumple función antioxidante, pero trae aparejado dos problemas: le da gusto al vino y puede producir un aumento en la acidez volátil.

Fundamentos de la utilización de fenolftaleína como reactivo indicador

Se sabe que la titulación de un ácido fuerte como por ejemplo el clorhídrico por medio de una base fuerte como el hidróxido de sodio, no presenta dificultad alguna. El viraje de los indicadores es perfectamente neto y los diversos indicadores habituales dan los mismos resultados.

Cuando se agrega progresivamente hidróxido de sodio a una solución de un ácido fuerte (fig. 1), el pH, que al comienzo es débil, aumenta primero lentamente, luego cada vez más rápido y finalmente en forma brusca, cuando la cantidad de hidróxido de sodio incorporada es equivalente a la cantidad de ácido presente en la solución; es decir cuando la totalidad de ácido se ha transformado en sal. Luego la curva sufre una inflexión, pero en una amplia zona del pH es recta y casi paralela al eje de las ordenadas. Esto permite entender que el viraje del indicador sea brusco y sumamente neto y que los indicadores que viran con un pH comprendido entre 5 y 9, y aún entre 4 y 10, den los mismos resultados. Ya sea que se utilice el anaranjado de metilo o heliantina que vira alrededor de pH 4, el tornasol o el azul de bromotimol, que lo hacen en las proximidades del pH 7 o la fenolftaleína que lo hace en un pH aproximadamente de 9, siempre la titulación de la acidez es exacta y los resultados desprovistos de ambigüedad.

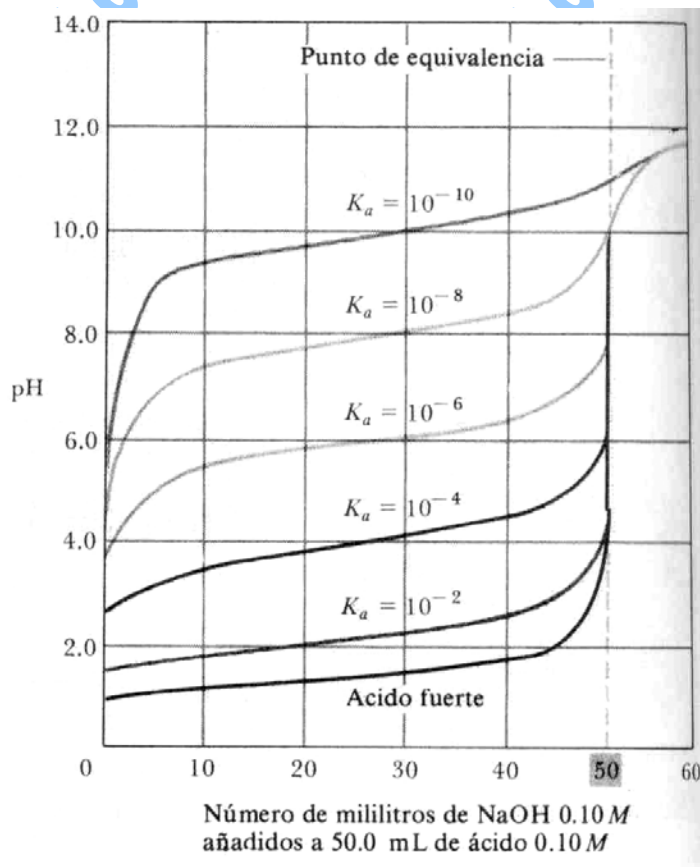


Fig. 1. Influencia de la fuerza del ácido en la forma de la curva para la titulación con NaOH. Cada curva representa la titulación de 50.0 mL de ácido 0.10 M con NaOH 0.10 M.

No ocurre lo mismo cuando se trata de la titulación de un ácido débil o de una mezcla de ácidos débiles y en particular cuando se trata de la titulación de la acidez del vino, resultante de la presencia de ácidos débiles parcialmente libres. Cuando se trata de un ácido débil el aumento del pH al aproximarse al punto de saturación es más o menos progresivo. Por ejemplo, cuando la proporción de ácido que se transforma en sal pasa del 90% al 100%, el pH sólo varía en una unidad o menos para algunos ácidos; la curva de saturación intercepta a la vertical en lugar de confundirse por un momento con ella; además el punto de intersección se ubica más o menos por encima del pH 7 (fig. 1).

Estos hechos, que son tanto más manifiestos cuanto más débil es el ácido, tienen tres consecuencias: 1º) cuando se hace la titulación de la acidez el viraje carece de nitidez y es más o menos progresivo; 2º) el resultado de la titulación depende del indicador que se elija; 3º) la saturación exacta del ácido por la base requiere un indicador que vire por encima del pH 7; este pH será tanto

más alto cuanto más débil es el ácido. Por lo tanto, no se puede hacer la titulación de un ácido cuyo pK sea 5 o 6, recurriendo a la heliantina ni al azul de bromotimol. Este indicador vira alrededor de pH 7, es decir antes que la totalidad del ácido haya sido neutralizado, a pesar de que el pH 7 sea el punto de neutralización de la solución, es decir el pH para el cual la concentración de iones H^+ es igual a la de iones OH^- . Para la titulación de ácidos débiles es menester recurrir a un indicador que vire con un pH 9. La fenolftaleína vira entre pH 8,2 y pH 10, por lo general alrededor de pH 9 cuando solo se agregan algunas gotas del indicador, y más cerca de pH 8,2 cuando se utiliza un gran excedente.

Titulación acidimétrica del vino

La acidez del vino resulta de funciones ácidas débiles. La curva de neutralización de un vino (fig. 2), que corresponde a la saturación sucesiva de dichas funciones, se eleva sin interrumpir la pendiente y sin grandes sinuosidades, sin umbral que permita la caracterización y aun menos la dosificación de tal o cual ácido. La curva se eleva primero lentamente y luego, a partir de pH 5, con mayor rapidez. Permanece alejada de la vertical y presenta un punto de inflexión mal definido; no se observan variaciones bruscas del pH.

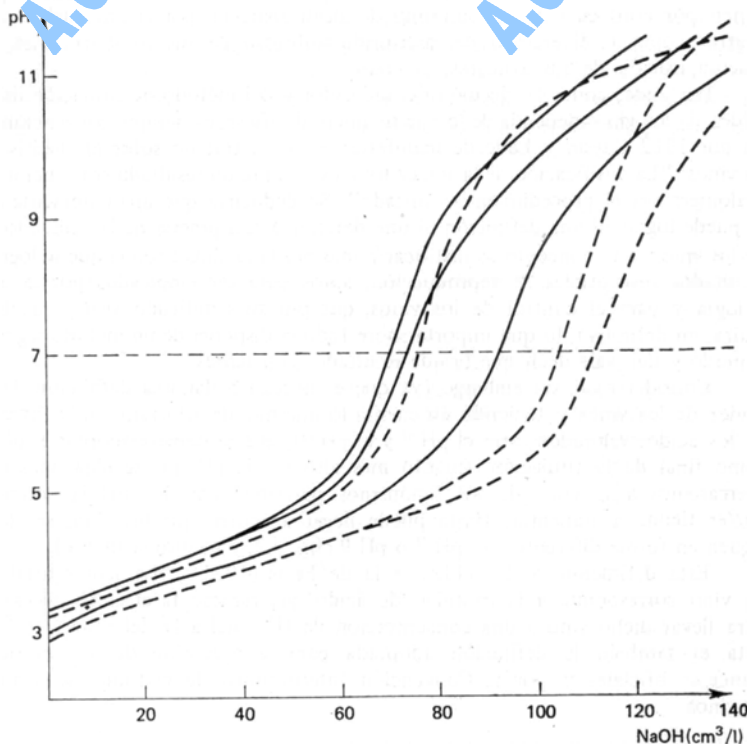


Fig. 2. Curvas de neutralización de diversos vinos (tintos, línea entera; blancos, línea punteada).

Por consiguiente, cuando se hace la titulación acidimétrica de un vino, se pueden proponer dos caminos a seguir: determinar la cantidad de álcali necesaria para llevar el vino a la neutralidad (pH 7), o determinar la concentración equivalente de los ácidos que en estado libre se encuentran en el vino, es decir la cantidad de hidróxido de sodio valorado que es necesario agregar para saturarlos con exactitud, para llevar los ácidos a la condición de sales.

Estas magnitudes son diferentes; la segunda es mayor, y además, está mal definida, ya que el pH correspondiente a la saturación exacta de un ácido débil por una base fuerte no es el punto neutro (pH 7) sino un pH superior y más o menos superior al pK del ácido.

Si nos atenemos a la tabla de los pK de los ácidos del vino (tabla 1) y a la relación mencionada antes, se observa que cuando se lleva el vino a un pH 7 los ácidos orgánicos más débiles todavía no se han saturado completamente; la segunda función del ácido fosfórico y la segunda del anhídrido sulfuroso, eventualmente presente y cuyos pK se aproximan a 7, sólo han llegado a la mitad de su neutralización. Por el contrario, la

neutralización de estas funciones es casi total por encima de pH 9, es decir cuando la fenolftaleína ha virado pero, en cambio, la neutralización de la tercera función del ácido fosfórico (pK 12,44) aun no se ha iniciado.

Categoría	Nombre	pK	Estado en los vinos
Ácidos minerales fuertes	Clorhídrico	Inf. A 1	Sales (enteramente disociadas)
	Sulfúrico 1	Alr. de 1	
	Sulfúrico 2	1,6	Bisulfito ácido Fosfato ácido
	Sulfuroso 1	1,77	
	Fosfórico 1	1,96	
Ácidos orgánicos más fuertes	Salicílico	2,97	Funciones ácidas parcialmente neutralizadas y parcialmente libres (poco disociadas)
	Tartárico 1	3,01	
	Cítrico 1	3,09	
	Málico 1	3,46	
	Fórmico	3,69	
	Láctico	3,81	
	Tartárico 2	4,05	
Ácidos orgánicos más débiles	Benzoico	4,16	Funciones ácidas libres (muy poco disociadas)
	Succínico 1	4,18	
	Cítrico 2	4,39	
	Acético	4,73	
	Butírico	4,82	
	Propiónico	4,85	
	Málico 2	5,05	
	Succínico 2	5,23	
	Cítrico 3	5,74	
Ácidos minerales débiles	Fosfórico 2	6,70	Funciones ácidas libres (prácticamente no disociadas)
	Carbónico 1	6,52	
	Sulfuroso 2	7,00	
	Sulfhídrico 1	7,24	
	Carbónico 2	10,22	
	Fosfórico 3	12,44	
Fenoles	Polifenoles (tanino y colorante)	7 a 10	Libres (no disociados)

Tabla 1. Constantes de disociación de los ácidos

En ese sentido la utilización de la fenolftaleína para la titulación de los vinos mediante hidróxido de sodio parece bastante justificada. Si se emplea el azul de bromotimol que cambia de color en las proximidades del pH 7 la titulación debería hacerse con una base débil que de sales hidrolizadas en menor grado para acercarse a 7 el pH que corresponde a la saturación de los diversos ácidos.

Pero aparece una complicación que resulta de la presencia en el vino de compuestos fenólicos constituidos por ácidos débiles cuyos pK están mal definidos, anfóteros (electrolitos que presentan a la vez funciones ácidas y básicas), como lo son las sustancias colorantes de los vinos tintos y los aminoácidos. La saturación de estas sustancias se hace muy progresivamente entre el pH 7 y el pH 10 (simultáneamente con la titulación de residuos de las funciones ácidas), de manera tal que está mucho más avanzada en el

momento del viraje de la fenolftaleína que cuando lo hace el azul de bromotimol. Es sabido que la diferencia de los resultados en la titulación de un vino en presencia de azul de bromotimol o de fenolftaleína es, por lo general, tanto mayor cuanto más rico sea el vino en compuestos fenólicos. Además, otros fenómenos que tienen por consecuencia un consumo de álcali, aparecen por encima del punto neutro, como la liberación del anhídrido sulfuroso de sus combinaciones, la descomposición de los azúcares, etc.

Por ende, como la elección del indicador y del método de titulación de la acidez de los vinos depende de lo que se quiera dosificar, es siempre convencional. Ya por 1912 Gayon y Laborde manifestaban en su tratado sobre el análisis de los vinos: “La dosificación de la acidez total es siempre un resultado convencional, cualquiera sea el procedimiento utilizado”. Se deducirá que aparentemente no se puede lograr ni una definición ni una determinación precisa de la acidez total de los vinos; este concepto se justificará más por la facilidad con la que se logran resultados susceptibles de reproducción, aptos para ser empleados por la tecnología y para el control de los vinos, que por su significado real y preciso. Quizás, en definitiva, lo que importa sobre todo es disponer de un método seguro, cómodo y fiel, vale decir que brinde resultados constantes.

Consideramos, sin embargo, que se debiera adoptar el pH 7 como final de la titulación. Cuanto más alto sea el pH que se elija, más nos acercamos a la zona de los fenómenos parásitos, con lo cual la potencia buffer tiende a aumentar.

Esta definición de la acidez es la de Ferré (1931): “La acidez total de un vino corresponde a la cantidad de ácido que representa el álcali necesario para llevar dicho vino a una concentración de H^+ igual a la del agua ($10^{-7}M$)”

El azul de bromotimol fue preconizado por Laurent (1933) y por Melcher (1947) para la acidimetría de los vinos. Este indicador vira del amarillo al azul entre el pH 6 y 7,6. Jaulmes (1955) estudió cuidadosamente este método y constató que su utilización no basta para asegurar que el pH sea 7 al final de la titulación; es menester definir la coloración correspondiente a este pH mediante un patrón preparado en una operación previa por medio de la neutralización de una primera muestra de vino a la que se le agrega el indicador más una solución amortiguadora de pH 7.

