

**ANHÍDRIDO SULFUROSO**

<b><u>Índice temático</u></b>	<b>Pág.</b>
<b>1. <u>Formas de utilización del anhídrido sulfuroso</u></b> .....	2
1.1. <u>Combustión del azufre</u> .....	2
1.2. <u>Metabisulfito de potasio</u> .....	2
1.3. <u>Anhídrido sulfuroso líquido</u> .....	2
1.4. <u>Anhídrido sulfuroso en solución acuosa</u> .....	2
<b>2. <u>Química del anhídrido sulfuroso</u></b> .....	2
2.1. <u>Anhídrido sulfuroso Libre</u> .....	4
a. <u>Influencia del pH</u> .....	4
b. <u>Influencia de la fuerza iónica</u> .....	5
c. <u>Influencia del contenido de alcohol</u> .....	6
d. <u>Influencia de la temperatura</u> .....	6
2.2. <u>Anhídrido sulfuroso Combinado</u> .....	6
2.2.1. <u>Moléculas combinantes con el anhídrido sulfuroso</u> .....	7
a. <u>Combinación con azúcares</u> .....	7
b. <u>Combinación con polifenoles</u> .....	7
c. <u>Combinación con ácidos cetónicos</u> .....	7
d. <u>Combinación con etanal</u> .....	8
2.2.2. <u>Equilibrios en el vino</u> .....	8
2.2.3. <u>Influencia de la temperatura en la relación anhídrido sulfuroso libre y combinado</u> .....	8
<b>3. <u>Propiedades del anhídrido sulfuroso</u></b> .....	9
3.1. <u>Acción antiséptica y selectiva</u> .....	9
3.2. <u>Acción antioxidante</u> .....	9
3.3. <u>Acción antioxidasa</u> .....	9
3.4. <u>Acción defecante</u> .....	9
3.5. <u>Acción solubilizante</u> .....	9
<b>4. <u>Límites legales del contenido de anhídrido sulfuroso en el vino</u></b> .....	9
<u>Almidón como reactivo indicador</u> .....	9
<b>Determinación de Anhídrido Sulfuroso</b> .....	11
<u>Método Ripper Simple</u> .....	11
<u>Anhídrido sulfuroso libre</u> .....	11
<u>Anhídrido sulfuroso total</u> .....	12
<u>Método Ripper Doble</u> .....	13
<u>Método de Aspiración</u> .....	14
<u>Anhídrido sulfuroso libre</u> .....	14
<u>Anhídrido sulfuroso combinado</u> .....	14
<u>Cálculo del factor 16</u> .....	15

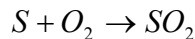
## INTRODUCCIÓN

La utilización del anhídrido sulfuroso (dióxido de azufre o SO<sub>2</sub>) en la elaboración de vinos se remonta al fines del siglo XVII. Si bien es verdad que puede realizarse una vinificación en ausencia total, o casi total, de SO<sub>2</sub>, no se puede pretender producir de esta forma la totalidad de los vinos de los distintos viñedos del mundo. Además, pequeñas cantidades de esta sustancia son formadas por la levadura en la fermentación, por lo tanto la ausencia total de SO<sub>2</sub> en el vino es excepcional, aunque no se realice sulfitado del mosto.

Esta sustancia es un gas incoloro e irritante a temperatura ambiente y presión normal, pudiendo licuarse a -10°C y una atmósfera de presión.

### 1 - Formas de utilización del anhídrido sulfuroso

#### 1.1 - Combustión del azufre.



Según esta reacción el rendimiento teórico de la combustión del azufre es de un 200% en anhídrido sulfuroso, pero el mismo está lejos de la realidad debido a pérdidas y sobre todo porque buena parte del azufre se sublima y pasa así al vino, con los consiguientes inconvenientes de la formación de ácido sulfhídrico y mercaptanos.

Esta forma de agregado fue muy utilizada en el pasado pero actualmente se practica muy poco, siendo utilizada aún para el sulfitado de barricas de roble.

#### 1.2 - Metabisulfito de potasio. (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PM=222.3 g/mol)

Teóricamente su rendimiento en SO<sub>2</sub> es de un 57%, pero en la práctica se considera un rendimiento de 50%. Por ejemplo para obtener 10 mg/L de anhídrido sulfuroso en un vino debo agregar 20 mg/L de metabisulfito de potasio. Es conveniente agregarlo en solución al 10% en agua.

Es posible utilizar otras sales como el bisulfito de potasio (KHSO<sub>3</sub>) o el metabisulfito de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), siendo este último no recomendado.

#### 1.3 - Anhídrido sulfuroso líquido.

El SO<sub>2</sub> se licua a -15°C a presión normal, o a una presión de 3 atmósferas a 15°C. La cantidad a agregar se determina directamente por pesada de los tubos o mediante el uso de sulfitómetro para el agregado en volúmenes más pequeños.

#### 1.4 - Anhídrido sulfuroso en solución acuosa.

Esta solución se prepara dejando burbujear lentamente SO<sub>2</sub> en agua (30 kg en 600 L de agua).

La concentración de la solución puede verificarse mediante análisis químico, o rápidamente por medida densimétrica (puede utilizarse el mostímetro), utilizando la siguiente expresión:

$$T = (D - 1000) \times 1.8$$

siendo T: concentración en g/L

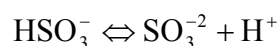
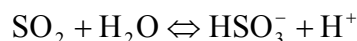
D: densidad de la solución corregida a 15°C

Por ejemplo si la densidad de la solución es 1030, entonces su concentración será (1030-1000) x 1.8 = 54 g/L.

Esta solución puede conservarse de 5 a 6 días sin riesgo de una oxidación apreciable (el SO<sub>2</sub> en solución pura no fija oxígeno, para fijarlo debe ser catalizado por rastros de hierro, cobre, etc.).

### 2 - Química del anhídrido sulfuroso

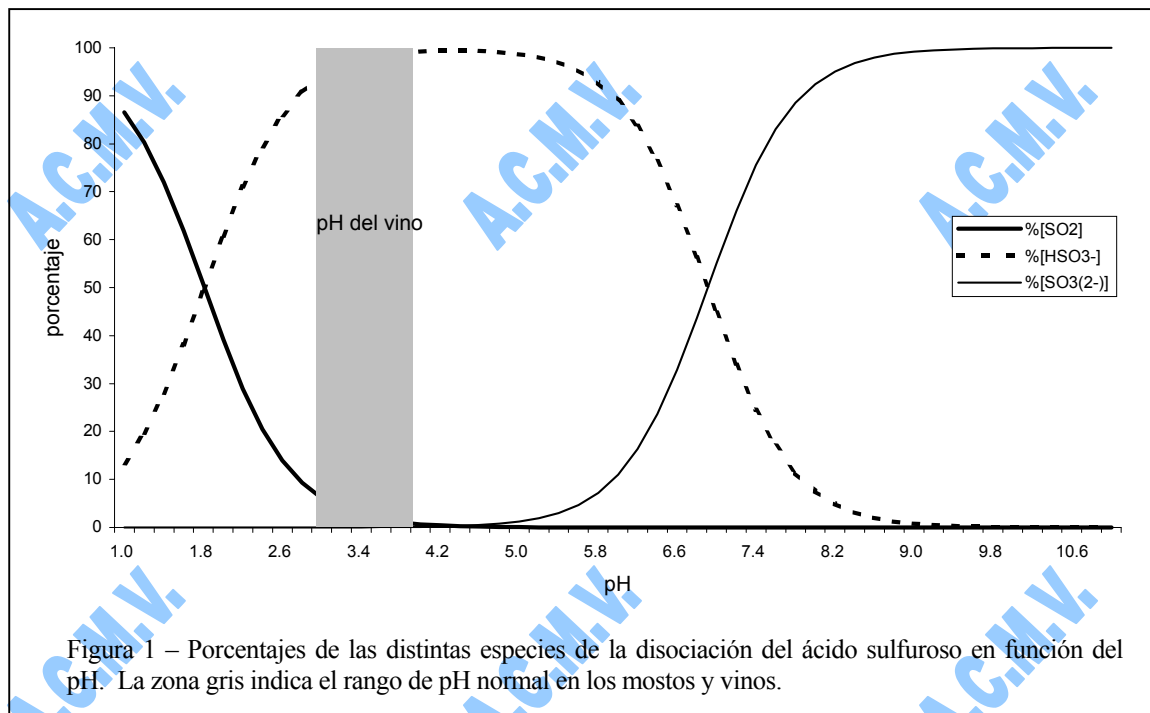
Cuando el SO<sub>2</sub> es colocado en solución acuosa, se forma el ácido sulfuroso (cuya molécula no puede ser aislada) y se disocia estableciéndose los siguientes equilibrios:



donde: HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> = ión bisulfito

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = ión sulfito.

Los equilibrios de disociación corresponden a un ácido diprótico, y por lo tanto tenemos dos constantes de disociación cuyos valores son pK<sub>1</sub>=1.81 y pK<sub>2</sub>=6.91. En la Figura 1 pueden verse las curvas de concentración de las distintas especies químicas en solución acuosa, en función del pH.



Como se observa en los equilibrios, la concentración de las distintas especies varía según el pH del medio (concentración de hidrogeniones), desplazándose hacia la formación de sulfito en pH altos y hacia el ácido sulfuroso en pH bajos (alta concentración de hidrogeniones), como puede verse en la Figura 1. Dado el valor de la constante correspondiente al segundo equilibrio, la concentración del ión sulfito es despreciable al pH del vino o el mosto, como puede verse en la Figura 1. Por lo tanto, solo es importante para considerar en los cálculos, el primer equilibrio, estableciéndose por la ley de acción de masas la siguiente ecuación:

$$\frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2][H_2O]} = K'$$

Como la concentración de agua puede tomarse como constante, tenemos:

$$\frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]} = K_1$$

Aplicando logaritmo a la ecuación y despejando tenemos:

$$pH = pK_1 + \log \frac{[HSO_3^-]}{[SO_2]}$$

El anhídrido sulfuroso en forma de  $SO_2$ ,  $HSO_3^-$  y  $SO_3^{2-}$  constituye la fracción que llamaremos **libre**, dada la baja concentración de ión sulfito en el vino, puede considerarse al anhídrido libre como la suma de la concentración de  $SO_2$  y  $HSO_3^-$ . Al  $SO_2$  en solución se le llama anhídrido sulfuroso **molecular** y es el realmente activo frente a los microorganismos.

La otra fracción del anhídrido sulfuroso se presenta en el vino en forma combinada (anhídrido sulfuroso **combinado**), la cual está en equilibrio con el  $SO_2$  libre y las sustancias capaces de combinarlo (etanal, ácidos cetónicos, azúcares y antocianos).

## 2.1 - Anhídrido sulfuroso libre

A partir de las ecuaciones anteriores, puede determinarse el contenido de SO<sub>2</sub> molecular, el cual está dado por la siguiente expresión:

$$[SO_2] = \frac{C \cdot 10^{-pH}}{K_1 + 10^{-pH}}$$

donde C es el contenido de SO<sub>2</sub> libre.

Como puede verse la relación SO<sub>2</sub> molecular sobre libre depende del pH y del valor de K<sub>1</sub>, la cual es función de la temperatura (t), grado alcohólico (a%) y fuerza iónica del medio (I).

$$\frac{[SO_2]_{molec}}{[SO_2]_{libre}} = f(pH, t, a\% \text{ alcohol}, I)$$

Veremos la influencia de cada uno de estos factores en la relación anhídrido sulfuroso molecular sobre libre. Los resultados se expresarán en porcentaje de SO<sub>2</sub> molecular, por lo cual para los cálculos se toma el valor de C = 100 mg/L.

### a) Influencia del pH.

Para un vino con un contenido de alcohol de 10%, fuerza iónica 0,036 (los valores extremos se ubican entre 0.016 y 0.056) y a una temperatura de 20°C, el valor de K<sub>1</sub> = 1.93, y por lo tanto el anhídrido sulfuroso molecular presente cada 100 partes de libre esta dado en la Tabla 1.

pH	SO <sub>2</sub> molecular
2.8	11.89
2.9	9.68
3.0	7.84
3.1	6.33
3.2	5.10
3.3	4.09
3.4	3.28
3.5	2.62
3.6	2.09
3.7	1.67
3.8	1.33
3.9	1.06
4.0	0.84
4.1	0.67
4.2	0.53

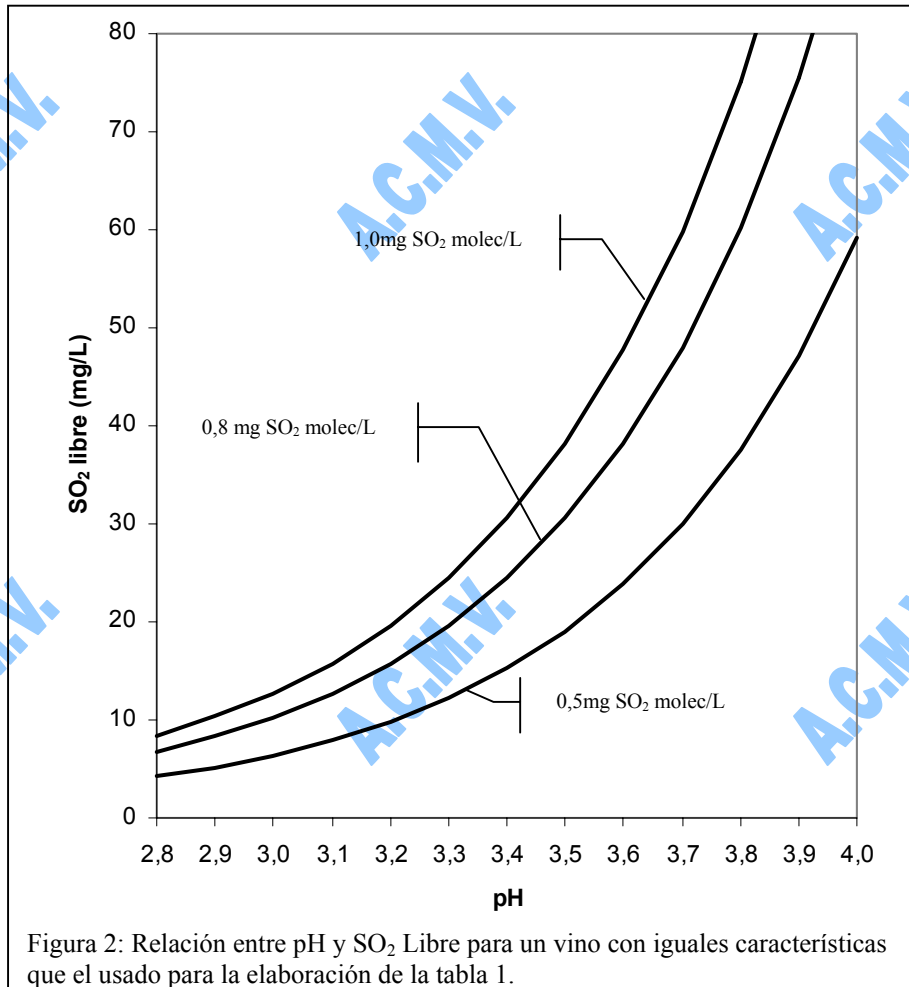
Tabla 1 - Variación del contenido de anhídrido sulfuroso molecular en función del pH

Puede observarse la gran disminución del porcentaje de anhídrido sulfuroso molecular al aumentar el pH.

Por ejemplo, para pH 3.0 y 3.8, los porcentajes de SO<sub>2</sub> molecular son 7.84 y 1.33 respectivamente, lo que representa una disminución del contenido de anhídrido en estado molecular de alrededor del 83%, o sea aproximadamente un 20% de disminución por cada aumento en una décima del pH.

Los resultados anteriores demuestran la importancia de un pH bajo en el vino para aumentar la relación SO<sub>2</sub> molecular sobre libre, y por lo tanto su poder biostático.

El gráfico de la figura 2 tiene amplia utilización en la práctica ya que muestra los diferentes niveles de SO<sub>2</sub> libre que debe tener un vino de cierto pH conocido para lograr alcanzar determinados niveles de SO<sub>2</sub> molecular



**b) Influencia de la fuerza iónica.**

En nuestro desarrollo se tomo las constantes de disociación en función de las concentraciones de las distintas especies, el desarrollo teórico estricto se realiza calculando las constantes en función de las actividades. Por lo tanto las constantes de disociación con las que trabajamos están afectadas por la fuerza iónica del medio la cual variará las actividades de las distintas especies químicas.

El valor de la constante de disociación para el anhídrido sulfuroso en función de la fuerza iónica del medio está dada por la siguiente ecuación:

$$pK_1' = pK_1 - \frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot \sqrt{I}}$$

donde  $pK_1$  es el valor de la constante para un medio con fuerza iónica igual a cero. Para un vino a 19°C y contenido alcohólico de 10%, tenemos  $pK_1 = 1.98$ ,  $A = 0.5510$  y  $B = 1.6871$ .

Tomando los valores de fuerza iónica extremos para el vino y un valor medio, y haciendo los cálculos tenemos:

I	$pK_1'$
0.016	1.92
0.036	1.90
0.056	1.88

Por lo tanto, tomando los valores de  $pK$  calculados para un vino a 19°C, contenido alcohólico de 10% y considerando un  $pH=3.4$ , tomando  $I= 0.016, 0.036$  y  $0.056$ , los porcentajes de anhídrido sulfuroso molecular son 3.21, 3.07 y 2.93 respectivamente. Esto indica una diferencia del 9% entre los valores extremos, observándose una disminución del SO<sub>2</sub> molecular al aumentar la fuerza iónica pero no en valores relevantes.

**c) Influencia del contenido de alcohol.**

Al variar el contenido de alcohol del medio, se tienen distintos valores de las constantes pK, A y B. Por ejemplo, considerando una temperatura de 19°C, para un medio sin alcohol los valores serán 1.78, 0.5041 y 1.6378, mientras que en un medio con 10% de alcohol tendremos 1.98, 0.5510 y 1.6871 como valores de pK, A y B respectivamente. Tomando un valor de 0.036 para la fuerza iónica, y haciendo los cálculos tendremos que el pK<sub>1</sub> toma el valor de 1.71 y 1.90 para un medio sin alcohol o con 10% respectivamente. Calculando los valores de SO<sub>2</sub> molecular (para pH=3.4), tenemos para el medio sin alcohol o con 10% de alcohol, 2.00 y 3.07% respectivamente. Esto nos muestra un aumento del SO<sub>2</sub> molecular del 53%, lo que marca la importancia del contenido de alcohol para aumentar el porcentaje de anhídrido sulfuroso en estado molecular y sobre el poder antiséptico.

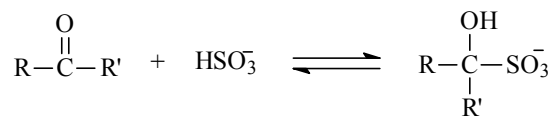
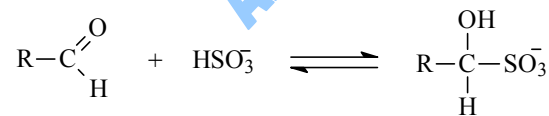
**d) Influencia de la temperatura.**

Trabajando a distintas temperaturas, se tienen distintos valores de las constantes pK, A y B. Por ejemplo, considerando las constantes para un medio con 10% de alcohol y temperatura igual a 19°C, los valores serán 1.98, 0.5510 y 1.6871, mientras que para 28°C tenemos 2.34, 0.5612 y 1.6974 como valores de pK, A y B respectivamente. Tomando un valor de 0.036 para la fuerza iónica, y haciendo los cálculos tendremos que el pK<sub>1</sub> toma el valor de 1.90 y 2.26 para 19 y 28°C respectivamente. Calculando los valores de SO<sub>2</sub> molecular (para pH=3.4), tendremos 3.07 y 6.61% para 19 y 28°C respectivamente.

Como puede verse, un aumento de menos de 10°C produce un aumento de más del doble en el valor de SO<sub>2</sub> molecular.

**2.2 - Anhídrido sulfuroso combinado.**

Los bisulfitos poseen la propiedad de combinarse con las moléculas que poseen grupo carbonilo según las siguientes reacciones reversibles:



De esta forma tenemos el anhídrido sulfuroso combinado, el que se encuentra formando uniones con compuestos orgánicos, fundamentalmente con las funciones carbonilo (aldehído y cetona). La suma del anhídrido sulfuroso libre y el combinado forma lo que llamamos anhídrido sulfuroso total.

En las reacciones anteriores, puede establecerse una constante de equilibrio (K), cuya ecuación será la siguiente:

$$\frac{[\text{M}][\text{HSO}_3^-]}{[\text{MSO}_3^-]} = K$$

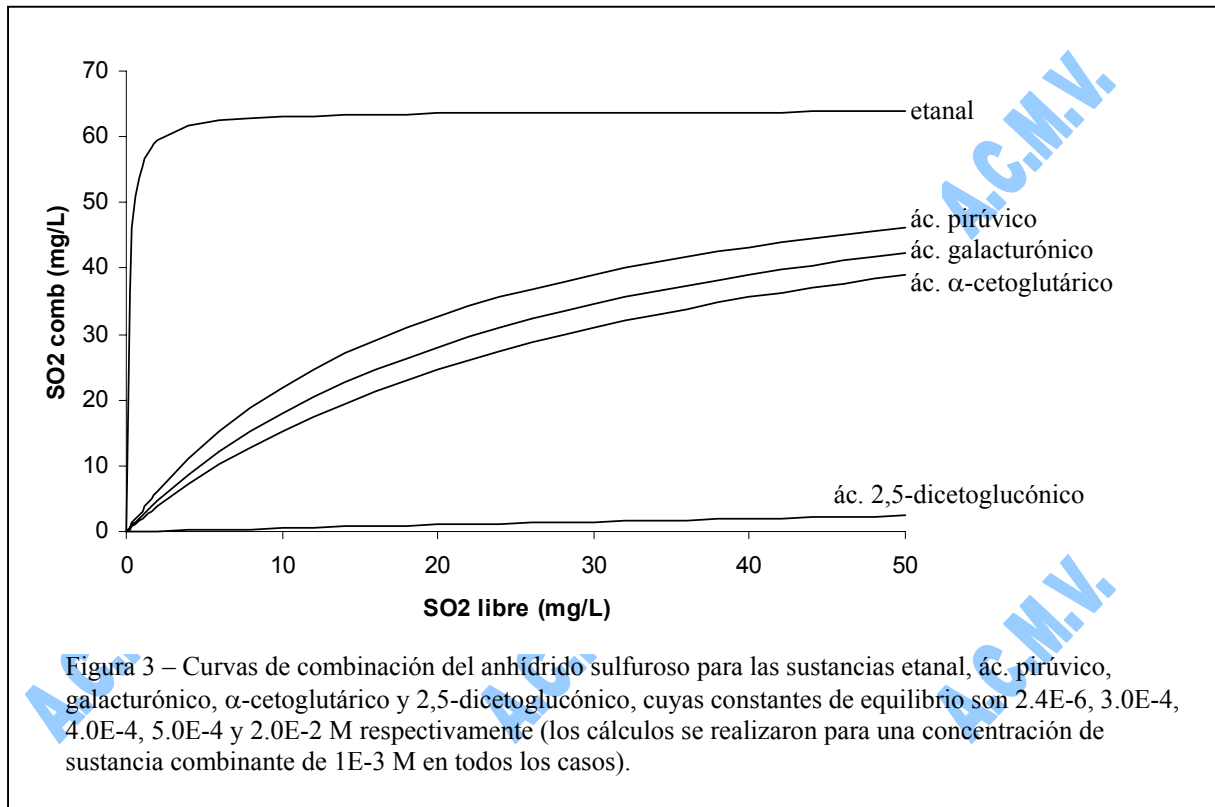
siendo M la sustancia combinante, y K la constante cuyo valor dependerá de la sustancia M que se esté considerando.

Suponiendo una concentración de ión bisulfito de 25 mg/L, y sustituyendo valores tenemos:

$$\frac{[\text{MSO}_3^-]}{[\text{M}]} = \frac{10^{-3}}{3.24K}$$

representando la ecuación anterior la relación entre la molécula combinante en forma combinada y libre.

En la Figura 3 se presentan las relaciones entre anhídrido sulfuroso libre y combinado, calculado con las ecuaciones anteriores, para distintas sustancias combinantes.



### 2.2.1 – Moléculas combinantes con el anhídrido sulfuroso.

Según la constante de equilibrio de la unión de las distintas sustancias con  $SO_2$ , tenemos combinaciones muy reversibles (con azúcares y antocianos), poco reversibles (con ácidos cetónicos como el pirúvico) y prácticamente irreversibles (con etanal).

#### a) Combinación con azúcares.

Los diferentes azúcares tienen en su molécula funciones aldehído o cetona, y por lo tanto poseen capacidad de combinarse con el anhídrido sulfuroso. Sin embargo la capacidad de combinación es muy pequeña, teniendo valores de  $K$  elevados, por ejemplo 1 gramo de glucosa combina solo 0.3 mg de  $SO_2$  cada 50 mg/L de  $SO_2$  libre. Pero debido al alto contenido de azúcares en el mosto, un alto valor del anhídrido sulfuroso se combina con los azúcares del mosto, siendo este equilibrio muy reversible y quedando libre el  $SO_2$  a medida que se va consumiendo los azúcares por la fermentación. Por ser esta combinación muy reversible, es poco importante para el enólogo.

#### b) Combinación con polifenoles.

Los compuestos polifenólicos combinan al anhídrido sulfuroso, siendo esta combinación importante para el caso de los antocianos. La reacción con los antocianos es visible por decoloración de estos, ya que el compuesto antociano- $SO_3H$  que se forma es incoloro.

Esta reacción como la anterior es altamente reversible, siendo incluso el anhídrido sulfuroso combinado con antocianos valorado por el yodo, por su rápida descombinación, al consumirse la fracción libre.

#### c) Combinación con ácidos cetónicos.

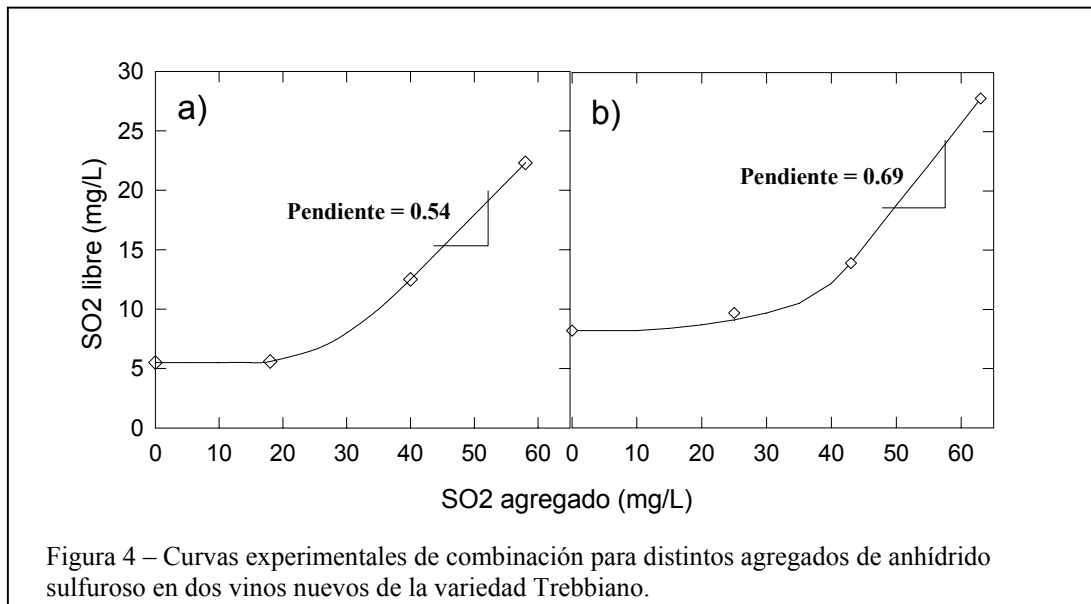
La combinación del  $SO_2$  con los ácidos cetónicos es poco reversible. En este grupo de sustancias encontramos el ácido α-cetoglutarico, ácido 2,5-dicetoglucónico (presente en las uvas con botrytis) y ácido pirúvico, siendo éste último el más importante.

El ácido pirúvico se forma en la fermentación siendo producido por las levaduras, aumentando su concentración hasta un valor máximo para luego disminuir. Si el agregado de  $SO_2$  coincide con este pico de concentración de pirúvico, se combinará todo el anhídrido sulfuroso.

#### d) Combinación con etanal.

Es la combinación más importante desde el punto de vista enológico, ya que es muy irreversible y por lo tanto no puede liberarse este  $\text{SO}_2$  luego de combinarse. La reacción de combinación tiene un valor de constante muy pequeño, por lo tanto más de un 99% de esta sustancia se encuentra combinada. Dentro de límites normales esta reacción es independiente de la temperatura. Al  $\text{SO}_2$  combinado con etanal se le llama **lastre**, pues no puede ser liberado en condiciones normales.

La curva de producción de etanal durante la fermentación es similar a la del ácido pirúvico presentando un máximo, y por lo tanto al igual que lo dicho en el caso anterior, si el agregado de anhídrido sulfuroso se realiza en ese momento se combinará totalmente.



#### 2.2.2 – Equilibrios en el vino.

Toda adición de anhídrido sulfuroso al vino tendrá como consecuencia la combinación de una parte de este; inversamente toda desaparición de anhídrido sulfuroso libre por oxidación tendrá como consecuencia una disminución de la fracción combinada.

La figura 4 muestra las curvas de combinación para dos vinos luego de la fermentación alcohólica, puede verse que es necesario llegar a un agregado de anhídrido sulfuroso, que variará según el vino, para comenzar a tener un aumento en el valor de la fracción libre. Luego de llegar a este valor, en la práctica puede considerarse que el aumento del anhídrido sulfuroso libre corresponde a 2/3 partes del agregado, aunque este valor depende del vino con que se está trabajando.

#### 2.2.3 - Influencia de la temperatura en la relación anhídrido sulfuroso libre y combinado.

Para una misma cantidad de anhídrido sulfuroso total, la fracción de combinado aumenta con menores temperaturas y opuestamente la fracción de libre aumenta con el aumento de la temperatura. El anhídrido sulfuroso combinado con etanal permanece constante dentro de valores normales de temperatura.

Temperatura	0°C	15°C	30°C
SO <sub>2</sub> total	412	412	412
SO <sub>2</sub> libre	68	85	100
SO <sub>2</sub> combinado	344	327	312
SO <sub>2</sub> combinado con etanal	104	104	104
SO <sub>2</sub> combinado con otras sustancias	240	223	208

Tabla 2 – Influencia de la temperatura en el estado del anhídrido sulfuroso en un vino licoroso dulce, azúcar 74 g/L, etanal 70 mg/L (Ribéreau-Gayon et al., 1999)

### **3 – Propiedades del anhídrido sulfuroso.**

#### **3.1 - Acción antiséptica y selectiva.**

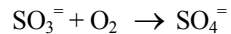
La acción antiséptica es una cualidad valiosa del anhídrido sulfuroso, por la cual, usado en dosis convenientes según la composición y el estado de las uvas, y las condiciones de temperatura, asegura la pureza y la regularidad de la fermentación, y ayuda a preservar los vinos de las alteraciones microbianas.

El anhídrido sulfuroso desarrolla además una acción selectiva, porque a igualdad de otras condiciones, la susceptibilidad o resistencia a su acción antiséptica varía con el tipo de microorganismo; de ahí que mientras una dosis determinada sólo paraliza la actividad de unos microorganismos, para otros es mortal. Esta función selectiva no solo es entre levaduras y bacterias, sino que también existe una selección entre distintas cepas de levaduras.

La forma activa frente a las levaduras es el anhídrido sulfuroso molecular. En cambio en el caso de bacterias, si bien la forma con mayor actividad es la molecular, también se determinó cierta actividad de la forma ligada.

#### **3.2 - Acción antioxidante.**

El anhídrido sulfuroso actúa como antioxidante captando el oxígeno del aire según la siguiente reacción.



Esta reacción es lenta y por lo tanto es eficiente para la protección en los vinos pero no en los mostos en los cuales la oxidación por vía enzimática es muy rápida.

#### **3.3 – Acción antioxidasa.**

El SO<sub>2</sub> actúa disminuyendo la actividad enzimática. La tirosinasa es muy sensible al anhídrido sulfuroso, por lo que con un pequeño agregado del mismo ya queda inhibida (un agregado de 50 mg/L disminuye la actividad de la tirosinasa un 90% en 30 minutos). La laccasa aparece en uvas enfermas con botrytis y necesita mayor cantidad de SO<sub>2</sub> para inhibirla.

#### **3.4 - Acción defecante.**

El agregado de SO<sub>2</sub> favorece la clarificación espontánea de los mostos por un doble efecto:

- al retardar el inicio de la fermentación, los cuerpos en suspensión se depositan o suben a la superficie.
- las sustancias en dispersión coloidal coagulan en parte y se separan de la masa del líquido.

#### **3.5 - Acción solubilizante.**

El agregado de SO<sub>2</sub> aumenta la extracción de ciertas sustancias de la cáscara como ser sales minerales, ácidos orgánicos y en especial polifenoles, ya que destruye las células permitiendo que pasen a la solución.

### **4 – Límites legales del contenido de anhídrido sulfuroso en el vino.**

Según el decreto del M.G.A.P. del 8 de marzo de 1994, "se consideran vinos en infracción a los que liberados al consumo, tengan un contenido superior de 250 mg/L de anhídrido sulfuroso total, con un 10% de tolerancia".

Según el decreto del M.G.A.P. del 16 de junio de 1993, para vinos de calidad preferente, en el art. 4 establece: "anhídrido sulfuroso total máximo de 200 mg/L".

#### **Almidón como reactivo indicador**

Numerosas técnicas analíticas se basan en titulaciones con yodo. El almidón es el indicador por excelencia para estas técnicas, debido a que forma un complejo de color azul intenso con el yodo. El almidón no es un indicador redox, debido a que responde específicamente a la presencia de I<sub>2</sub> y no a un cambio en el potencial redox.

La fracción activa del almidón es la amilosa, un polímero del azúcar α-D-glucosa. El polímero existe en la forma de una hélice dentro de la cual pueden acomodarse moléculas pequeñas. En presencia de almidón y de I<sup>-</sup>, las moléculas de yodo forman largas cadenas de iones I<sub>3</sub><sup>-</sup> que ocupan el centro de la hélice de amilosa. Lo que produce el color característico de la asociación de almidón-yodo es una banda de absorción en el espectro visible de esta cadena I<sub>3</sub><sup>-</sup> incrustada dentro de la hélice.

El almidón se biodegrada con facilidad, por lo que deben utilizarse soluciones recién preparadas o que contengan un conservador (NaCl 20%, KCl 5% u otros). Uno de los productos de la hidrólisis del almidón es la glucosa, la cual es un agente reductor. Una solución de almidón parcialmente hidrolizada podría entonces ser una fuente de error en una titulación redox.

Cuando un analito reductor (SO<sub>2</sub> en nuestro caso) se titula directamente con yodo (para formar I<sup>-</sup>), el método se denomina **yodimetría**. El yodo molecular es poco soluble en agua (1.33x10<sup>-3</sup>M a 20°C), si bien su solubilidad se incrementa considerablemente por complejación con yoduro.

Cuando se indica que debe utilizarse yodo como reactivo titulante, casi siempre se trata de soluciones de  $I_2$  en presencia de un exceso de  $I^-$ . En una solución que no contiene otras especies coloreadas, es posible detectar el color de  $I_3^-$   $5 \times 10^{-6} M$ . Con el almidón, el límite de detección se amplía aproximadamente en un factor de diez.

En la yodimetría, el almidón puede añadirse al principio de la titulación. La primera gota de  $I_3^-$  en exceso después del punto de equivalencia provoca que la solución se vuelva de color azul oscuro.

El complejo almidón-yodo es muy sensible a la temperatura. A  $50^\circ C$ , el color es diez veces menos intenso que a  $25^\circ C$ . Cuando se requiere máxima sensibilidad, es conveniente enfriar en agua y hielo el recipiente de reacción.

**DETERMINACIÓN DE ANHÍDRIDO SULFUROSO.  
MÉTODO DE RIPPER.**

**Determinación de anhídrido sulfuroso libre.**

**Soluciones y reactivos.**

- Yodo N/20. Se prepara a partir de una solución de yodo N/10, tomando 50.00 mL y colocándolos en un matraz de 100 mL. Luego se enrasa y homogeniza.
- Ácido sulfúrico al tercio (33%). Se prepara colocando 66 mL de agua destilada en una probeta de 100 mL, y completando el volumen con ác. sulfúrico puro. Debido a que la disolución es exotérmica, es conveniente refrigerar con agua mientras se agrega el ácido.
- Engrudo de almidón al 1%.

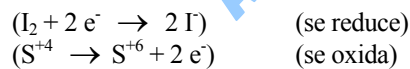
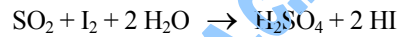
**Procedimiento.**

Se colocan en un matraz de 500 mL, 50.00 mL de vino, se agregan 5 mL de ácido sulfúrico al tercio (ver nota al fin de la página siguiente) y 1 a 2 mL de engrudo de almidón.

Se valora con yodo N/20 colocado en la bureta el que se deja caer gota a gota hasta coloración azul-violácea, obteniéndose un gasto G.

**Cálculos.**

La reacción que ocurre en la valoración es la siguiente:



$$\begin{array}{ll} \text{PM}_{\text{I}_2} = 254 \text{ g/mol} & \text{PE}_{\text{I}_2} = 127 \text{ g/Eq} \\ \text{PM}_{\text{SO}_2} = 64 \text{ g/mol} & \text{PE}_{\text{SO}_2} = 32 \text{ g/Eq} \end{array}$$

Entonces:

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ mL I}_2 \text{ N/20} & \text{-----} \text{PE}_{\text{SO}_2}/20 = 32/20 = 1.6 \text{ g} \\ \text{G} & \text{-----} \quad \text{x} \end{array}$$

$$\text{x} = \frac{\text{G} \times 1.6}{1000} = 0.0016 \text{ G}$$

$$\begin{array}{ll} 0.0016 \text{ G g SO}_2 & \text{-----} \text{50 mL vino} \\ \text{x} & \text{-----} \text{1000 mL vino} \end{array}$$

Por lo tanto:

$$\begin{array}{l} \text{g SO}_2/\text{L} = \text{G} \times 0.032 \\ \text{mg SO}_2/\text{L} = \text{G} \times 32 \end{array}$$

### Determinación de anhídrido sulfuroso total.

#### **Soluciones y reactivos.**

- Yodo N/20.
- Ácido sulfúrico al tercio (33%).
- Hidróxido de sodio N.
- Engrudo de almidón al 1%.

#### **Procedimiento.**

Se colocan en un matraz de 500 mL, 50.00 mL de vino y se agregan 25 mL de soda N, dejándolo 10 minutos para dar tiempo a que se libere el anhídrido sulfuroso combinado, así todo se encontrará en la forma libre y podrá ser valorado con yodo.

Luego se agregan 10 mL de ácido sulfúrico al tercio<sup>1</sup> y 1 a 2 mL de engrudo de almidón.

Se valora rápidamente para evitar la recombinación del anhídrido sulfuroso, con yodo N/20 colocado en la bureta el que se deja caer gota a gota hasta coloración azul-violáceo, obteniéndose un gasto G.

#### **Cálculos.**

Los cálculos se realizan de la misma forma que para la determinación de anhídrido sulfuroso libre.

El método de Ripper presenta errores, siendo las principales causas las siguientes:

- 1- la oxidación del sulfito durante la alcalinización especialmente en presencia de polifenoles (produce gastos menores).
- 2- recombinación con el etanal del anhídrido sulfuroso liberado en el momento en que se acidifica, lo que es imposible de evitar completamente en los vinos ricos en anhídrido sulfuroso combinado, a pesar de lo más rápida que sea la titulación (produce gastos menores).
- 3- la formación, durante la alcalinización, de sustancias que consumen yodo (produce gastos mayores).
- 4- consumo de yodo por sustancias propias del vino (produce gastos mayores).

Estos errores son disminuidos utilizando el método de Ripper doble (método de Ripper modificado por Jaulmes), y por lo tanto los métodos internacionales lo aconsejan como método rápido. Mientras tanto, la determinación precisa se realiza por métodos de destilación recogiendo el destilado en una solución de hidróxido de sodio, valorando luego con yodo.

---

<sup>1</sup> **Nota:** en el vino, cuando se titula el anhídrido sulfuroso con yodo, el medio debe ser ácido pues de lo contrario el yodo oxida los polifenoles del vino, y además la reacción, al poner en juego el anhídrido sulfuroso libre, no es cuantitativa en un medio no ácido.

## MÉTODO DE RIPPER DOBLE

### Soluciones y reactivos.

- hidróxido de sodio N
- ácido sulfúrico al 10 % en volumen
- engrudo de almidón al 2 %
- yodo N/20
- solución de etanal (6.9 g/L) o propanal (10 g/L)

### Procedimiento.

En un matraz erlenmeyer de 500 mL se colocan 50.00 mL de vino, 3 mL de ácido sulfúrico al 10 % y 2 mL de engrudo de almidón.

Se titula con yodo N/20 hasta el viraje al azul-violeta, siendo  $n$  el gasto de yodo.

Se agregan 25 mL de NaOH N, se agita una sola vez y se deja 5 minutos. Se agregan rápidamente y agitando 10 mL de ácido sulfúrico. Se titula inmediatamente con yodo, siendo  $n'$  el gasto de yodo.

Se agregan 50 mL de soda agitando una sola vez y se deja en contacto 5 minutos. Se diluye con 200 mL de agua lo más fría posible.

Se agregan rápidamente 30 mL de ácido sulfúrico al 10 %. Se titula con yodo, teniendo un gasto  $n''$ .

Debido a que el yodo en medio ácido oxida ciertas sustancias del vino, es necesario evaluar esta cantidad de yodo. Para ello se combina el anhídrido sulfuroso libre con un exceso de etanal o de propanal.

Para esto, a 50.00 mL de vino colocados en un erlenmeyer de 500 mL, se agregan 4 mL de etanal (o propanal). Se tapa y deja en reposo 30 minutos como mínimo. Se agregan 3 mL de ácido sulfúrico al 10%, se agregan 2 mL de engrudo de almidón y se valora con yodo N/20 teniendo un gasto  $n'''$ .

### Cálculos.

El contenido de anhídrido sulfuroso libre y total se obtiene por los siguientes cálculos.

$$\text{SO}_2 \text{ libre (mg/L)} = 32(n - n''')$$

$$\text{SO}_2 \text{ total (mg/L)} = 32(n + n' + n'' - n''')$$

Luego de ver el procedimiento de trabajo para el método de Ripper doble, se puede comparar con la técnica de Ripper y precisar las soluciones a los problemas de esta última:

Los errores 1 y 3 de la página anterior, se solucionan con una alcalinización más corta (5 minutos en vez de 10 minutos); el error 2 se minimiza al realizar dos valoraciones del anhídrido sulfuroso combinado, en la primera de ellas se valora la mayor parte del que participa en esta combinación, pero la recombinación con etanal no puede evitarse al acidificar, así que el método propone una nueva alcalinización, dilución con 200mL de agua fría (esto diluye el medio y baja la energía del sistema, lo que disminuye la posibilidad de recombinación) y acidificación antes de una nueva valoración; el error 4 se evita realizando una prueba en blanco para descontar el consumo de yodo debido a las sustancias propias del vino.

### NOTAS.

Para los vinos tintos con poco anhídrido sulfuroso puede emplearse una solución de yodo más diluido, por ejemplo N/50, reemplazando el coeficiente 32 por 12.8.

En vinos tintos con mucha intensidad colorante, pueden tomarse 10 mL de vino, haciéndose los otros agregados en la quinta parte, valorándose con yodo N/100. Trabajando de esta forma los cálculos mantienen el factor 32.

## DETERMINACIÓN DE SO<sub>2</sub> POR MÉTODO DE ASPIRACIÓN

### Determinación de anhídrido sulfuroso libre

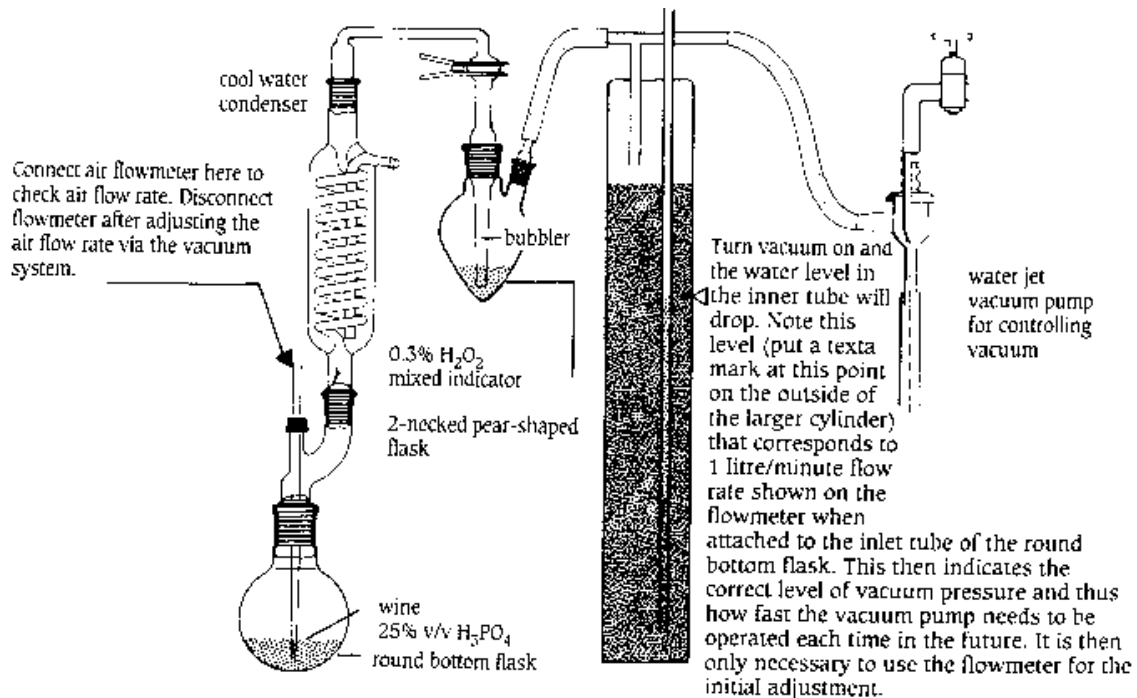
- 1 – Instalar un equipo como el mostrado en la figura 1, y verificar que la velocidad de flujo sea de aproximadamente 1 litro/minuto
- 2 – Agregar en el frasco superior 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.3% p/v, 3-4 gotas de indicador y NaOH 0.01M de a gotas hasta coloración verde oliva que persista 30 segundos. Conectar el frasco al equipo.
- 3 – Agregar 10 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 25% v/v en el frasco de abajo y 20.00 mL de vino. Conectar el frasco al equipo.
- 4 – Aspirar la muestra durante 15 minutos.
- 5 – Desconectar el frasco superior y valorar con NaOH 0.01M hasta obtener color verde oliva, teniéndose un gasto en mililitros G.
- 6 – Cálculo: SO<sub>2</sub> libre (mg/L) = G x 16

### Determinación de anhídrido sulfuroso combinado

- 7 – Luego de la valoración del anhídrido sulfuroso libre, instale nuevamente el frasco superior, o coloque solución fresca como en el paso 2.
- 8 – Mantenga el mismo frasco inferior en el que se encuentra la muestra con que se determinó el SO<sub>2</sub> libre. Conecte el agua fría para el condensador y caliente hasta ebullición con llama débil al frasco inferior.
- 9 – Aspirar durante 15 minutos.
- 10 – Apagar el mechero, desconectar la aspiración, remover el frasco superior y valorar con NaOH 0.01M como antes obteniéndose un gasto G'.
- 11 – Cálculo: SO<sub>2</sub> combinado (mg/L) = G' x 16

### Preparación de soluciones

- 1 – Solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.3% p/v. Disolver 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 vol. (30% p/v) en 1 litro.
- 2 – Indicador. Pesar 0.1 g de rojo de metilo (sal sódica) y 0.05 g de azul de metileno, disolver en 100 mL de mezcla hidroalcohólica (50% alcohol)
- 3- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 25% v/v (aprox. 18% p/v). Colocar 700 mL de agua destilada fría y agregar 294 mL de ácido fosfórico (85% p/p) refrigerando si es necesario.



**Cálculos**

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  Reacción que transcurre durante los 15 minutos

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  Reacción de valoración

Por cada mol de  $\text{SO}_2$  que pasa al matraz superior, se consumen dos moles de NaOH en la reacción de valoración:

1 mol  $\text{SO}_2 \rightarrow$  2 moles de NaOH

$\frac{1}{2}$  mol  $\text{SO}_2 \rightarrow$  1 mol de NaOH

32 g  $\text{SO}_2 \rightarrow$  40 g de NaOH

0,32g  $\text{SO}_2 \rightarrow$  0,4g NaOH = 1000mL de NaOH N/100

0,32g  $\text{SO}_2$  ——— 1000 mL NaOH N/100

xg  $\text{SO}_2$  ——— G mL NaOH N/100

$x = \frac{0,32G}{1000}$  g  $\text{SO}_2$  ——— 20,00 mL de vino

x' g  $\text{SO}_2$  ——— 1000,00 mL de vino

$x' = \frac{0,32}{20} G = 0,016G$  g  $\text{SO}_2/\text{L}$  vino

Finalmente, para expresar el contenido de  $\text{SO}_2$  del vino en mg/L, se realiza la siguiente operación:

$$\text{SO}_2 \text{ (mg/L)} = 16 \times G$$