

DETERMINAÇÃO DE FERRO, NA ANÁLISE DE VINHOS¹.

J. ROMANO GALLO e O. ZARDETTO DE TOLEDO. A análise sistemática de vinho nos laboratórios constitui medida necessária e auxiliar no controle e melhoria de sua fabricação. Nêsse particular a dosagem de ferro assume grande importância.

O método de determinação do ferro em vinhos pelo tiocianato tende a ser substituído pelo do ácido tioglicólico ou da orto-fenantrolina². A marcha analítica da maneira que será descrita resulta de uma adaptação do método da orto-fenantrolina de Saywell e Cunningham³, usado no Laboratório de Pesquisas de Elementos Minerais em Plantas, do Instituto Agrônomo, para determinação do ferro em soluções nutritivas. Foram feitos estudos de recuperação do ferro adicionado a amostras de vinho, e sobre a precisão do método que foi aplicado na análise de diferentes vinhos nacionais, cujos resultados analíticos são apresentados.

Método de análise

Reagentes:

ácido sulfúrico 36 N, reagente analítico;

ácido nítrico 15 N, reagente analítico;

ácido perclórico 70%, reagente analítico;

orto-fenantrolina, 0,1% — Transfere-se 0,1 g de orto-fenantrolina para balão volumétrico de 100 ml, contendo mais ou menos 3/4 do volume de água destilada. Aquece-se brandamente. Dissolve-se o composto, deixa-se esfriar, completa-se o volume e homogeniza-se;

cloridrato de hidroxilamina, 1% — Dissolve-se 1 g de NH_2OH .

HCl em água destilada e dilui-se a 100 ml;

acetato de sódio, 20% p/v em água;

azul de bromofenol, 0,1% p/v;

soluções-padrão de ferro — Dissolvem-se 0,3511 g de $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em cerca de 50 ml de água destilada e 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Adicionam-se 2 ml de HNO_3 . Aquece-se brandamente, deixa-se esfriar e dilui-se a 500 ml, em balão aferido. Um mililitro desta solução contém 100 microgramas de ferro. A partir desta prepara-se solução de trabalho contendo 5 microgramas de Fe por mililitro em H_2SO_4 0,5 N.

1 Recebida para publicação em 4 de abril de 1962.

2 AMERINE, M. A. & CRUESS, W. V. The Technology of Wine Making. Westport, Connecticut, The Avi Publishing Company, Inc. 1960. 709 p.

3 SAYWELL, L. G. & CUNNINGHAM, B. B. Ind. and Engng Chem., Analyt. Ed. 9:67-70, 1937.

Aparelhamento — No desenvolvimento do processo de análise foi usado o seguinte equipamento:

- estufa de secagem;
- aquecedor elétrico Autemp-Fisher, controlado termostaticamente;
- banho-maria com suporte para acomodar 12 tubos de ensaios;
- colorímetro fotoelétrico Klett-Summerson;
- tubos pirex graduados a 10 ml, destinados a receber a amostra para secagem e digestão;
- tubos de absorção iguais;
- copos pirex de 250 ml e vidros de relógio;
- pipetas volumétricas de 1, 3 e 5 ml e graduadas de 1 ml.

Processo — Pipeta-se uma alíquota de 3 ml de vinho para tubos pirex e deixa-se na estufa a 110°C durante uma noite ou até secar. Adicionam-se sobre o resíduo usualmente 0,2 ml de H_2SO_4 ; acomodam-se os tubos em copos de 250 ml (seis em cada copo, o suficiente para dar inclinação desejada aos tubos), cobrindo-os com um vidro de relógio de diâmetro pouco maior que o copo. Aquece-se no aquecedor elétrico para que o ácido atue sobre todo o resíduo. Deixa-se esfriar, juntam-se cerca de 0,2 ml de HNO_3 e 0,2 ml de $HClO_4$ e aquece-se novamente, aumentando a temperatura, até que todo ácido nítrico tenha evaporado dos tubos e o ácido perclórico destile e condense no alto dos mesmos. À medida que a digestão se aproxima do final, pode ocorrer carbonização. Nessas amostras adicionam-se 2 gotas de HNO_3 e continua-se a digestão até que o digerido fique incolor ou levemente amarelado; repete-se a adição de HNO_3 , se necessário. Completada a digestão, aquece-se por mais 15 a 30 minutos, o que diminui a quantidade de ácido na amostra, constituindo-se então principalmente de H_2SO_4 .

Removem-se os tubos do aquecedor, deixa-se esfriar, acrescentam-se cerca de 5 ml de água a cada tubo e aquece-se em banho-maria à ebulição, durante 5 minutos, dissolvendo o resíduo. Deixa-se esfriar, completa-se o volume a 10 ml com água destilada e homogeniza-se mediante borbulhamento de ar através da solução.

Titula-se por meio de pipeta de 1 ml graduada, uma alíquota da solução, geralmente 3 ou 5 ml, e 1 ml de cloridrato de hidroxilamina a 1%, com acetado de sódio até viragem do indicador a pH 4,6 (violeta). Em alíquota igual, nos tubos de digestão, juntam-se, na ordem, 1 ml de cloridrato de hidroxilamina, 1 ml de orto-fenantrolina e o volume de acetato de sódio anotado na titulação, agitando por rota-

ção do tubo, após adição de cada reagente. Completa-se o volume com água destilada até o traço de aferição e homogeniza-se por meio de borbulhamento de ar. Transfere-se a solução para tubo de absorção e procede-se à leitura a 500 milimicros, usando água destilada como referência.

Determina-se a quantidade de ferro por referência a uma curva de calibração obtida segundo a marcha descrita, com padrões contendo 0, 2,5, 5,0, 10,0 e 20,0 microgramas de Fe. O número de microgramas lidos, dividido pela alíquota de vinho dosada, dá, em partes por milhão, a concentração de ferro na amostra.

Resultados e discussão — A marcha analítica apresentada é simples e oferece rapidez e exatidão na análise de vinhos. A presença, às vezes elevada de carvão no vinho, tende a dificultar o processo de digestão, o que é evitado, entretanto, com aumento da quantidade de ácidos no tratamento do resíduo. Em tais circunstâncias, para prevenir excesso na alíquota ao ser ajustado o pH com acetato de sódio, uma parte do ácido depois de completada a digestão é eliminada, à chama de um bico de gás. O uso da mistura $H_2SO_4-HClO_4-HNO_3$ provoca uma mineralização rápida do resíduo, sem os perigos de explosão, afastada a possibilidade de um aquecimento excessivo, localizado. Todavia, em casos de vinhos licorosos ou ricos em carvão, quando são exigidas maiores quantidades de ácidos e mais tempo, é prudente efetuar a digestão com proteção de uma capela.

É essencial testar a recuperação do ferro adicionado a amostras de vinho submetidas à marcha analítica completa. Os dados de recuperação contidos no quadro 1 foram obtidos pela adição de variáveis quantidades de ferro a diferentes vinhos, a partir da secagem das amostras em estufa.

Os dados do quadro 2 fornecem indicação sobre a precisão da análise. O coeficiente de variação médio calculado para uma determinação apresentou um valor de 2,0%.

No quadro 3 são fornecidos os dados analíticos referentes a 145 amostras de diversos vinhos das principais regiões vitícolas dos Estados de São Paulo, Rio Grande do Sul e Minas Gerais. De acordo com esses resultados, os teores mínimo e máximo de ferro total encontrados em vinhos nacionais foram 2,8 e 21,7 mg por litro. LABORATÓRIO DE PESQUISAS DE ELEMENTOS MINERAIS EM PLANTAS E SEÇÃO DE VITICULTURA, INSTITUTO AGRONÔMICO DO ESTADO DE SÃO PAULO.

QUADRO 1. — Recuperação de ferro adicionado à amostra de vinho

Amostras de vinho	Procedência	Ferro adicionada ¹	Ferro dosado	Ferro recuperado	
				Quantidade	Porcentagem
Tinto de mesa seco	S. Roque, SP	Nada	6,75	—	—
Branco de mesa seco	Caxias do Sul, RS	10,0	16,75	10,0	100
Rosado de mesa seco	Caxias do Sul, RS	2,5	5,55	2,5	100
Branco de mesa seco	Jundiá, SP	Nada	14,4	4,75	95
Branco licoroso seco	Caldas, MG	5,0	19,15	—	99
Branco de mesa seco	S. Roque, SP	10,0	9,15	9,9	—
Tinto de mesa adocicado	Andradas, MG	2,5	10,7	2,55	102
Branco de mesa seco	Andradas, MG	Nada	13,25	—	100
Branco de mesa seco	Caldas, MG	2,5	12,8	2,5	—
Branco de mesa seco	Jundiá, SP	Nada	15,3	—	106
Branco de mesa seco	S. Roque, SP	2,5	10,25	2,65	—
Branco de mesa seco	Andradas, MG	Nada	12,9	2,5	100
Branco de mesa seco	Andradas, MG	2,5	8,55	—	98
Branco de mesa seco	Caldas, MG	2,5	11,05	2,45	—
Branco licoroso doce	Jundiá, SP	Nada	7,1	—	102
		2,5	9,35	2,55	—
		2,5	11,9	—	—

¹ Quantidade de Fe na alíquota da amostra.

QUADRO 2. — Precisão da determinação de ferro em vinho. Concentração de Fe em partes por milhão (ppm)

Material	Valores individuais			Médias	Limites de confiança 95% para uma determinação
Vinho branco de mesa seco de Caxias — RS	4,8 4,8 4,9	4,9 4,8 4,9	5,0 4,9 4,9	4,88	4,87 — 4,88
Vinho rosado de mesa seco de Caxias — RS	11,2 11,2 11,4	11,2 11,0 11,0	11,0 11,0 11,2	11,13	11,03 — 11,24
Vinho tinto de mesa seco de Caxias — RS	6,0 5,5 5,4	5,4 5,8 5,4	5,9 5,5 5,5	5,60	5,42 — 5,78
Vinho tinto de mesa seco de Jundiá — SP	15,8 15,0 15,2	15,8 15,0 15,8	15,9 15,2 15,3	15,44	15,16 — 15,73

QUADRO 3. — Concentração de ferro (Fe) nos vinhos das principais regiões vitícolas dos Estados de São Paulo, Rio Grande do Sul e Minas Gerais

Origem das amostras	Vinhos tintos de mesa secos mg/l	Vinhos brancos de mesa secos mg/l	Vinhos rosados de mesa secos mg/l	Vinhos brancos licorosos doces mg/l
SÃO PAULO				
Jundiá	11,9 — 8,2 — 7,4 7,1 — 9,8 — 16,4 11,2 — 4,8 — 13,1 8,3 — 17,2 — 5,0 12,7 — 11,4 — 17,9 12,4 — 15,6 — 9,8	6,0 — 4,3 — 8,5 4,5	4,8 — 5,2 — 6,1 10,2 — 9,5 — 11,6 4,3 — 7,0 — 9,7	12,5 — 3,3 — 4,5 4,1
São Roque	8,6 — 4,5 — 17,1 5,0 — 3,3 — 4,6 4,4 — 7,2 — 17,9 4,0 — 5,2 — 4,8 4,8 — 12,8 — 11,1 3,9 — 9,3 — 12,8 3,8 — 9,6 — 5,4 5,9 — 7,6 — 5,2 6,2 — 4,5 — 10,3 7,0	17,1 — 3,4 — 5,7 6,3 — 4,2 — 3,7 6,8 — 5,9 — 4,0 21,0 — 10,3	8,1 — 7,9 — 4,7 3,6 — 2,8 — 3,3 5,4 — 12,0 — 6,5 4,2	5,0 — 5,2 — 4,4 3,5
R. G. DO SUL				
Coxias do Sul ..	10,1 — 13,8 — 12,8 12,9 — 10,6	7,4 — 10,2 — 8,3 10,8	6,5 — 11,7 — 9,4 10,2 — 15,6 — 9,2	9,5 — 11,7 — 10,7
Bento Gonçalves ..	8,4 — 9,2	3,3 — 8,4 — 9,4 4,9 — 7,8 — 11,3	6,3 — 9,4 11,2 — 14,3 — 7,9	
Garibaldi	5,8 — 7,4 — 9,3			
MINAS GERAIS				
Caldas	8,6 — 12,6 — 6,5 12,8 — 11,4 — 21,7 9,5	9,4 — 6,9 — 16,3 9,4	—	
Andradas	8,3 — 13,6 — 11,6 9,9 — 8,9 — 9,4	11,4 — 14,3 — 11,4		7,8 — 8,0 — 9,4

DETERMINATION OF IRON FOR USE IN WINE ANALYSIS

SUMMARY

The analysis of wine for iron is of major importance in routine analytical wine control. The procedure presented here is an adaptation of the original ortho-phenantroline method of Saywell and Cunningham as used in this Laboratory to determine iron in plant nutrient solutions. The clear solution is obtained by wet destruction of the dry residue with a mixture of HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4 . Table 1 shows satisfactory recovery of the iron added to aliquots of various wine samples, before drying. Table 2 shows the precision of the method as developed. It was successfully applied to 145 samples of commercial wines produced in the states of São Paulo, Rio Grande do Sul and Minas Gerais. The highest and lowest values encountered were 21.7 and 2.8 mg of Fe per liter as presented in table 3.