

Aplicación del Método Martin en la Determinación del Grado Alcohólico de los Mostos de Granos

Químicos Industriales FLORENTINO DE LA TORRE y JUAN P. CHEOL

Destilería de Alcoholes de la A. N. C. A. P. Montevideo

El método Martin, una positiva conquista en materia de técnicas de análisis, ha alcanzado una gran difusión científica teórica; pero en determinadas aplicaciones prácticas, —la que nos ocupa, por ejemplo—, han sido también enormemente discutidas en eficacia y su seguridad de empleo.

El examen que de este método hemos hecho, en el renglón particular que atañe a una Destilería de Granos (caso de la Destilería de Alcoholes de la A.N.C.A.P., no pretende aportar al asunto consideraciones de una originalidad absoluta, sino más bien presentar determinados estudios por nosotros realizados, que, por las consecuencias que de ellos derivan, constituyen argumentos aptos para reforzar la opinión del Sr. August Boidin, en lo que respecta a la dosificación del alcohol etílico de los mostos de granos por el procedimiento de Ernest Martin (Chimie et Industrie - IV Congreso de Química Industrial, 1924).

Creemos, sin embargo, que a pesar de ese rasgo de cosa novísima en la materia, de que probablemente carece este trabajo, hemos realizado una tarea provechosa en cierto sentido, ya que ella contribuirá a aportar alguna luz más a este problema que viene reclamando imperiosamente, para el control técnico de las destilerías, el uso de un método de evaluación de alcohol, que constituya un procedimiento rápido, cómodo y de resultados insospechables.

August Boidin, en el año 1930 se muestra extrañado de que su trabajo acerca del procedimiento de dosificación del alcohol etílico por el método Martin, presentado en el Congreso de Química Aplicada realizado en Roma en el año 1906, no hubiera alcanzado toda la difusión que sus evidentes ventajas operatorias prometían. Boidin se admira igualmente del desconocimiento que de ese método hace suponer un estudio de M. L. Ross (Anales de Falsificación y Fraudes - Octubre 1924) sobre el procedimiento Nicloux modificado por E. Martín.

Por todo lo anterior, August Boidin deriva que el método Martin no ha merecido la consideración científica que le corresponde, y nosotros compartimos esa opinión. En efecto, todos los textos y estadísticas que hemos consultado, al tratar del control químico en destilerías, a excepción de los estudios de Mariller y Grosfilley acerca de la dosificación del alcohol por oxidación, no hacen mención alguna al método más

viabile de todos los conocidos hasta ahora.

Compartimos, pues, la opinión de A. Boidin con respecto a que es necesario hacer una difusión mayor de los méritos del Martin; y también compartimos la afirmación por él hecha, de que los métodos hasta hoy usados en el laboratorio proporcionan cifras distintas a las obtenidas por los cálculos de Fábrica; los datos de nuestro laboratorio eran siempre contradichos por los datos de la columna. La discrepancia entre el laboratorio y la columna fué estudiada en Francia, y fuera de Francia, por todos los técnicos de la Sociedad Amylo. El problema, que se nos ha presentado igualmente a nosotros, ha sido cuidadosamente examinado en nuestro laboratorio; y estamos en condiciones de afirmar, que esa diferencia que recalamos, se ponía en evidencia al establecer los rendimientos teóricos y prácticos, es decir, **“destilando un mosto fermentado (vino) turbio o filtrado en el laboratorio, nosotros encontrábamos siempre menos alcohol en el laboratorio que en la Fábrica”**.

Por lo tanto: la aplicación de los métodos corrientes o de las técnicas aconsejadas por diferentes autores y por legislaciones al respecto, demostraban que un volumen determinado de vino, destilado hasta sus dos terceras partes, y llevado al volumen primitivo por enrase de agua destilada, en la verificación del grado por alcoholómetro o por picnómetro, siempre nos señalaba diferencias muy apreciables, que iban desde el 3 al 5 %, y que estaba habitualmente muy próximas del 5 % del alcohol puesto en juego.

Atento, pues, a las constantes diferencias anotadas, nos decidimos a someter a prueba los métodos químicos para la determinación del grado alcohólico.

La técnica finalmente seguida nos llevó felizmente a alcanzar la finalidad buscada: hallar la concordancia entre los valores suministrados por el laboratorio y las cifras provenientes de fábrica.

El método utilizado, por su gran precisión y sensibilidad, nos permite además, un control riguroso del agotamiento de los mostos, control que tiene un valor relativo cuando se realiza por el método corriente del alcoholómetro sumergido en el condensado proveniente de una toma de vapor en el último o penúltimo plato de la columna.

TECNICA OPERATORIA

La técnica seguida en nuestro laboratorio es la

que se indica en Mariller y Grosfilley y está basada, según la bibliografía que poseemos, en el procedimiento Martin, con las modificaciones aportadas por Boidin y Kostuk.

Soluciones:

Bicromato de potasio

$K_2Cr_2O_7$	—	33.832 gr.	0/00
1 cc.	—	0.01 cc. de alcohol	

Sal de Mohr

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$	—	135.3 grs.	0/00
------------------------------------------	---	------------	------

Se agregan 20 cc. de H_2SO_4 para estabilizar y se valora frente a la anterior, siendo la equivalencia de 2 volúmenes por uno de la solución de $K_2Cr_2O_7$ aproximadamente.

El factor de esta solución varía constantemente por lo cual es necesario valorarla cada vez que se utiliza.

Indicador interno.

Difenilamina 1-2 gr. en 50 cc. de H_2SO_4 , 66° Be. Conservar en frasco gotero con tapón de esmeril.

Aparato destilatorio

El aparato destilatorio que hemos utilizado es el recomendado por A. Boidin, en lo que respecta al empleo de la oruga; es decir: un tubo de 25 cm. de largo, cuyos estrangulamientos entre bola y bola, son de 10 mm., y el espacio que hay entre bola y bola, de 15 mm.

Las bolas tienen una capacidad de 18 cc. Las diferencias de esa oruga con la oruga por nosotros empleada, son las siguientes: en nuestra oruga, el número de bolas es de 4, que creemos alcanzan bien la finalidad buscada; y esas bolas son todas iguales, no ofrecen diferencias en su capacidad, como las que se establecen en la oruga de Boidin.

El matraz que utilizamos fué de una capacidad de 100 cc. El tubo de desprendimiento, con un ángulo de 45°, cuya extremidad afilada le sumerge en la mezcla oxidante. Dicho tubo tiene 6 mm. de diámetro interior.

Hemos variado también las disposiciones de Boidin, en esta forma: con el fin de suprimir las condensaciones perjudiciales en los lugares propicios a que ellas se produzcan, procedimos a calorifugar ligeramente el cuello y mitad superior del matraz, como también el tubo de desprendimiento en su primer tramo (sección del ángulo).

Toma de Muestra

Es una operación delicada, porque la temperatura del mosto influye en el dato de análisis final, según la forma en que se retire la muestra. Hemos experimentado, con buen resultado, el siguiente método de extracción: abrir el grifo de toma de muestra de la cuba y dejar correr el mosto un momento; inmediatamente, llenar un matraz de boca ancha de unos 250 cc. más o menos, tapar enseguida con tapón de goma que pueda asegurarse bien, y llevar a la heladera, donde se deja el tiempo necesario para que la temperatura descienda 10° — 15° C.

Dosificación

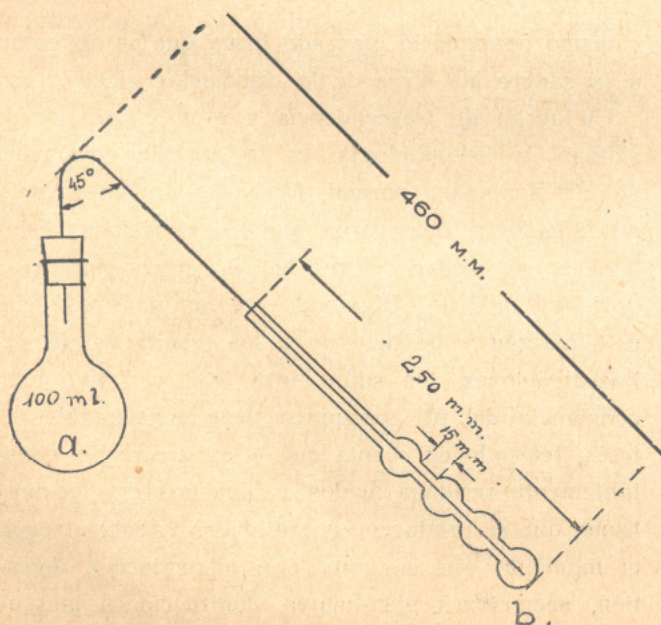
El mosto ya frío, se filtra por filtro seco y tapado; se desprecian los primeros cc. y se recogen los 40 — 50 cc. siguientes en un Erlenmeyer bien seco, que se tapa inmediatamente. Se deja éste sobre la mesa de trabajo, hasta que tome la temperatura de aforo de la pipeta a utilizar. Se extraen entonces 10 cc. del mosto filtrado, y se llevan a un matraz aforado de 100 cc., donde se enrasa con agua destilada. Realizada esta dilución, se toman 10 cc. de la solución (equivale a 1 cc. del mosto inicial) y se colocan en el matraz de destilación a, junto con 10 cc. de H_2O destilada.

En la oruga b, se colocan 25 cc. de $K_2Cr_2O_7$ y 10 cc. de H_2SO_4 de $D = 1,8$.

Calentar con llama muy pequeña y mantener la ebullición, aumentando la llama si es necesario, hasta que haya destilado el 85 % del líquido.

Terminada la destilación, se levanta el tapón del matraz antes de retirar o apagar el mechero, y se pasa el contenido de la oruga a un Erlenmeyer de 500 cc. junto con las aguas del lavado interno y externo del tubo de desprendimiento. Se puede llegar con el agua destilada hasta un volumen de 200 cc.

Se agregan 6 - 8 gotas de difenilamina y se valora el exceso de $K_2Cr_2O_7$ por la solución ferrosa de factor conocido. El viraje es, ante una gota en exceso, el pasaje del violeta al verde sucio; verde que se hace bien neto cuando se excede en varias décimas el punto de equivalencias.



Cálculos.

Supongamos que gastamos A cc. de solución de sal de Mohr, de factor F.

$$A \times F = n \text{ cc. } K_2Cr_2O_7$$

$$25 - n = B \text{ cc. } K_2Cr_2O_7 = \text{Grado Alcohólico}$$

Directamente, porque la toma de ensayo contiene 1 cc. de mosto y el $K_2Cr_2O_7$ tiene un valor tal, que 1 cc. $K_2Cr_2O_7$ — 0,01 cc. alcohol

$$1 \text{ cc. mosto} - n \text{ cc. } K_2Cr_2O_7 = 0,01 \times n \text{ cc. alcohol}$$

$$100 \text{ cc. mosto} - X$$

$$X = 100 \times n \times 0,01 = n$$

CONDICIONES GENERALES

que deben cumplirse lo más exactamente posible.

- La solución oxidante debe contener como mínimo 250 cc. de H_2SO_4 por litro.
- La T.E. debe contener como máximo la mitad del alcohol que podría ser oxidado normalmente por la solución oxidante.
- La velocidad de destilación del líquido será la más reducida posible.
- La destilación será llevada hasta el 85 — 90 % de la T.E.
- Calorifúguese ligeramente las partes del aparato más arriba indicadas.

Hay que hacer notar que este método químico de dosificación del alcohol, ha sido aplicado por

nosotros en nuestra destilería de Capurro de la A.N.C.A.P., que emplea como materia prima maíz, y que trabaja según el proceso Amylo. Para las destilerías que utilizan otras materias primas, melazas sulfitadas por ejemplo, el método presenta fallas, debido a que parte del $K_2Cr_2O_7$ es reducido por el SO_2 , obteniéndose por lo tanto, un resultado erróneo.

Existe una modificación del método, para determinar el alcohol contenido en mostos provenientes de esas melazas sulfitadas, modificación que consiste en agregar a la melaza diluida, algo de KOH y dirigir los vapores de la destilación a un segundo matraz que contiene 8-10 cc. de H_3PO_4 diluido al 1/10.

Con la aplicación del método preconizado por Martin y Boidin, hemos subsanado las dificultades señaladas al principio. Se ha constituido, pues, en el método oficial de nuestro laboratorio para las prácticas de gran sensibilidad y exactitud, y creemos que su universalización de empleo es recomendable.

— BIBLIOGRAFIA —

"Chimie et Industrie"; 1925

"Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie"; 1930.

"Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie"; 1937.

"Le controle chimique en distillerie"; Ch. Mariller y Grosfilley; Edición 1939.

El Factor « Fosfatasas » en el Equilibrio Acido-Básico de la Sangre

Q. Farmacéutico Dr. EDUARDO J. MIGUEL

El equilibrio ácido-básico sanguíneo presenta desviaciones anormales muy frecuentes, y la mayor parte de los procesos patológicos de alguna intensidad lo alteran, a veces profundamente. Es por ese motivo, que actualmente es un problema de gran importancia el estudio de la naturaleza de dicho equilibrio y de los mecanismos de orden químico y fisiológico encargados de su regulación.

Se conocía desde largo tiempo atrás, que la adición de cantidades relativamente considerables de ácidos o álcalis a la sangre o al plasma sanguíneo, no produce cambio esencial en la reacción, contrariamente a lo que ocurre cuando se adicionan dichas sustancias al agua, por ejemplo. Pronto se estableció la relación de este fenómeno con la presencia de carbonatos, fosfatos y prótidos en la sangre, pero el me-

canismo permaneció ignorado hasta que se aplicaron a la sangre las leyes de la disociación electrolítica.

Un hecho de trascendencia y gran interés en fisiología y fisiopatología, es la notable constancia del pH sanguíneo normal. Michaelis, Cullen y otros investigadores, observaron que las variaciones fisiológicas se hallan entre límites muy estrechos: pH 7.30 a 7.40 Bigwood cree aun más estrecho este margen y de acuerdo a los resultados de sus investigaciones, los sitúa entre 7.32 y 7.40 Esta constancia del pH sanguíneo tiene considerable interés, teniendo en cuenta que la sangre recibe constantemente residuos ácidos y alcalinos del metabolismo, que se producen en cantidades variables según el momento que se considere: alimentación, digestión, secreciones glandulares, contracciones muscu-