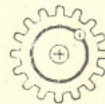


QUIMICA INDUSTRIAL

PUBLICACION CIENTIFICA TECNICA E INFORMATIVA DE LA
ASOCIACION DE QUIMICOS INDUSTRIALES DEL URUGUAY

AÑO XI — VOL. IV
NUM. 3



JULIO - SETIEMBRE
1958

COMISION DE REVISTA

Director-Redactor Responsable:
Quím. Ind. LUIS C. NEIROTTI

Administrador:
Quím. Ind. OMAR J. ROSSELLI

Cuerpo de Redacción:
Q. Ind. TOMAS BENSE
Q. Ind. ROBERTO DELL'ACQUA
Q. Ind. WALTER DIBARBOURE
Q. Ind. FRANCISCO A. OLIVERA
Q. Ind. WALTER BONET

Secretario:
Sr. WALTER SUAREZ

Colaboran en este número:
Q. Ind. REMIGIO D. GABIN
Q. Ind. HEBER FREIRIA
Q. Ind. CARLOS OTTIERI
Q. Ind. JOAQUIN MAS URIOSTE

Dirección y Administración:
Avda. AGRACIADA 1464 - Piso 13
Montevideo - Uruguay

SUMARIO

Autoridades	Pág. 140
Nuestra carátula	" 140
EDITORIAL	" 141

SECCION CIENTIFICA

POSIBILIDADES DEL MAR COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA QUIMICA NACIONAL. — Prof. Quím. Ind. Miguel A. Zunino..	" 143
SEPARADORES CENTRIFUGOS. — Quím. Ind. Carlos F. Ottieri	" 152
SOBRE EL EMPLEO DEL ACIDO METATARTARICO PARA INHIBIR LA PRECIPITACION DEL CREMOR EN LOS VINOS. — C. R. Cano Marota	" 160
BENEFICIACION DEL HIDROXIDO DE CALCIO POR EL METODO DE FLOTACION. — Quím. Inds.: Mario Benedetti, Luis H. Meyer y Amando Tato Sosa	" 165
NOTICIAS QUIMICAS	" 170

INFORMACION GENERAL

CONMEMORACION DEL XL ANIVERSARIO DE LA PROFESION DE QUIMICA INDUSTRIAL Y DE LAS BODAS DE PLATA DE LA ASOCIACION	" 172
Facultad de Química y Farmacia. — COLUMNA DE DESTILACION	" 174
Facultad de Química y Farmacia. — EQUIPO PARA FERMENTACIONES SUMERGIDAS	" 176

- ◆ Precio de un ejemplar: \$ 3.00 moneda nacional. Suscripción por volumen \$ 12.00 moneda nacional.
- ◆ **Fotocopias y microfilms.** — Se remitirán a requerimiento de los lectores, fotocopias y/o microfilms de los artículos publicados. El precio de los microfilms es de \$ 1.00 por página (en negativo). Las copias fotostáticas se remitirán a \$ 1.00 por página (en negativo). En ambos casos se recargará el costo de franqueo.
- ◆ Esta revista se remite gratuitamente a los socios, a las publicaciones que mantengan canje regular con ella y a las instituciones científicas nacionales que lo soliciten.
- ◆ SE SOLICITA CANJE, ON PRIE L'ECHANGE, EXCHANGE SOLICITED, PREGIAMIO IL CAMBIO, PEDESE PERMUTA.
- ◆ Los apartados se solicitarán al presentar los originales y serán de cuenta de los autores.

La Asociación de Químicos Industriales y la Dirección de QUIMICA INDUSTRIAL no siempre se solidarizan con las ideas y juicios emitidos en los artículos de los cuales son responsables sus autores.

Sobre el empleo del Acido Metatartárico (Pírotartarico) para inhibir la precipitación del cremor en los vinos.

Por C. R. CANO MAROTA (*)

Instituto de Investigación libre y Asesoramientos. — Facultad de Química y Farmacia
(MONTEVIDEO - URUGUAY)

OBJETO

El objeto de la presente comunicación es hacer conocer los resultados obtenidos con el empleo de esta sustancia en la estabilización de vinos amenazados por una precipitación de cremor, llamar la atención respecto de un posible uso abusivo y proponer las técnicas para su contralor.

INTRODUCCION

Es un hecho conocido por todos, que el vino durante el período de estacionamiento siguiente a la fermentación alcohólica va depositando poco a poco:

- 1) Sustancias en suspensión.
- 2) Algunas sustancias que están en solución coloidal y que por diversas razones floculan.
- 3) Productos que están en solución sobresaturada o los que su solubilidad es muy variable con la temperatura.

La eliminación natural de las sustancias agrupadas en 1) y 2) podemos acelerarla empleando medios mecánicos de uso habitual en las bodegas (filtración simple o coadyuvada por clarificantes). El vino adquiere entonces las necesarias condiciones de clarificación que permitirán su adecuada comercialización, si las demás condiciones de maduración y estabilidad (respecto de nuevas precipitaciones) lo permiten.

Y una amenaza constante a esta estabilización, la constituye la existencia de

sustancias comprendidas en 3) que siempre crean un problema a resolver.

Dentro de éstas, la más importante a considerar es el bitartrato de potasio, cremor como se le llama habitualmente, y en menor grado (aunque no menos molesta, especialmente en los vinos espumantes), el tartrato de Ca.

Es bien conocida la variación apreciable de la solubilidad del cremor con el grado alcohólico y con la temperatura, como también la baja velocidad de cristalización y la tendencia a permanecer solución sobresaturada.

En efecto; el mosto de uva madura contiene entre otros, iones tartrato y iones potasio en cantidades variables según las condiciones climáticas de cada año, aunque siempre en concentraciones inferiores a las necesarias para alcanzar el producto de solubilidad del bitartrato de potasio. Pero cuando la fermentación alcohólica de este mosto lo comienza a transformar en vino, se va transformando también en una solución saturada de cremor debido especialmente al aumento de su grado alcohólico.

Finalizada la fermentación alcohólica y transcurridos unos meses (tiempo necesario para permitir una precipitación total del cremor excedente) el vino puede considerarse estabilizado si no cambia la temperatura.

Sin embargo ello es imposible por cuanto bastarán los fríos, más o menos estables de la estación invernal para producir nuevas precipitaciones de cremor.

Pero dada la lenta velocidad de cristalización de esta sal, sólo una tempera-

(*) Trabajo realizado en la Stazione Enologica Sperimentale di ASTI (Italia), 1956.

tura baja, mantenida sin cambios apreciables durante 15-20 días, podrá dar lugar a un depósito completo del cremor insoluble a esa temperatura. Por el contrario, en los casos en que la temperatura a que se somete el vino fluctúa mucho (caso frecuente en nuestros inviernos), siempre quedará cierta cantidad de esta sal en sobresaturación o sea en forma inestable.

No es raro entonces de que un vino embotellado el fin del invierno, pueda dar lugar a nuevas precipitaciones si debe soportar a posteriori, otra vez, bajas temperaturas, lo que perjudica más que nada la presentación y el aspecto de la bebida.

Esto es particularmente factible con los vinos vermut, espumantes, manzanillas o jerez que se beben a bajas temperaturas.

De aquí entonces que la industria enológica, no pudiendo hasta el presente impedir tales precipitaciones, tiende a favorecerlas recurriendo a costosas plantas de refrigeración, cubas isotérmicas y filtraciones a muy bajas temperaturas o, modernamente, a resinas intercambiadoras de iones. Estas operaciones que si bien son económicamente aplicables al tratamiento de algunos tipos de vino (como los que acabamos de citar) no es posible extenderlas a todos por el consiguiente aumento en el costo. Resultaría entonces conveniente la adopción de otro procedimiento más simple y económico.

Hay otros casos en que por el contrario, puede ser de interés evitar justamente una gran precipitación del cremor. Obsérvese que no decimos evitar toda precipitación de esta sal, sino evitar una precipitación muy grande. En efecto, una caída muy grande del tenor en bitartrato especialmente en vinos provenientes de vendimias poco ácidas, puede ser perjudicial para la buena conservación del vino.

Por todo ello hemos prestado atención y hemos ensayado el empleo en diversas condiciones del llamado ácido metatartárico, cuyo uso para inhibir la precipitación del cremor y a la dosis máxima de 10 gramos por hectólitro ha sido autorizado en Francia a mediados de 1956 con la opinión favorable de Scazzola (1), Florentin, Gruter.

Es un producto inocuo para el organismo humano (las autoridades sanitarias francesas no hicieron observaciones

a su empleo en tal dosis) y de fácil preparación.

Nosotros hemos probado su eficacia en condiciones particularmente desfavorables para ello; y en lo que sigue damos cuenta de nuestros ensayos, de las condiciones para la obtención en el laboratorio de un producto apto para este fin, de la necesidad de controlar la dosis que se agreguen al vino (para evitar su uso abusivo) y proponemos las técnicas necesarias para ello.

EMPLEO DEL ACIDO METATARTARICO (PIROTARTARICO)

En general se conoce bajo este nombre, el producto obtenido por calentamiento del ácido tartárico a 170°C. Se formaría un verdadero polímero, una hemipolilactida del ácido tartárico. Dada la forma de obtención, más correcto sería llamarlo ácido pirotartárico.

Es una sustancia estable si está mantenida en seco, al abrigo de la humedad. En solución acuosa o aún mismo en el vino, se hidroliza poco a poco aunque en forma muy lenta dando lugar a ácido tartárico. Dado la muy pequeña velocidad de hidrólisis este producto agregado al vino conservará sus propiedades inhibitorias durante muchos meses.

Respecto de su preparación recalcamos lo siguiente: es importante cuidar en especial la temperatura de calentamiento dado que una elevación de temperatura por encima de 170°C da productos distintos del ácido metatartárico e ineficaces.

En efecto, nosotros hemos ensayado dos productos: uno obtenido por cuidadoso calentamiento a 169°C y otro en que habiendo subido la temperatura unos grados por sobre 170°C, dió lugar a un tumultuoso desprendimiento gaseoso (uno de los componentes fué caracterizado como CO₂). Bien, este producto así mal obtenido no ejerce ninguna acción inhibitoria sobre la precipitación del cremor.

De ello se desprende que en la preparación del ácido metatartárico es importante un calentamiento nunca superior a 170°C.

OBTENCION DEL ACIDO METATARTARICO (PIROTARTARICO) :

El producto obtenido con los cuidados citados precedentemente, se empleó en soluciones acuosas al 5% y agregado al vino a razón de 10g/Hl como máximo.

En todos los casos el vino testigo y la muestra tratada fueron llevados a heladera a 3° o 4°C durante 50 días. En el cuadro I damos los datos analíticos de interés, para juzgar la eficacia de este producto y el resultado obtenido indicando por:

+ : inhibición positiva.
 - : " negativa.
 ± : " dudosa.

De ello resulta que el ácido metatartárico, en dosis de 10g/Hl es capaz de impedir la precipitación de cremor en los vinos que contienen potasio en concentraciones inferiores a 1 g/l, cantidad ésta que corresponde a 4.81 g/l. de bitartrato de potasio.

Respecto de la duración de la acción protectora debemos hacer notar que nosotros conservamos en nuestro poder durante 6 meses una pequeña muestra de los ensayos 4, 10 y 11 al cabo de los cuales llevamos a heladera durante una semana y no observamos precipitación de cremor.

El ácido metatartárico es entonces eficaz y su correcto empleo puede dar buenos resultados y permitir no sólo la venta de vinos más jóvenes, protegiéndolos de posteriores precipitaciones de cremor, sino también dar una estabilización a los vinos vermut, manzanillas o espumantes que si bien es temporaria es en cambio sumamente económica.

CONTRALOR DE SU USO

El empleo de ácido metatartárico si bien contribuye en cierta medida a la solución del problema de la estabilización de vinos que acabamos de exponer, crea por otra parte un problema de otro orden: evitar su uso incorrecto.

En efecto, si esta sustancia puede impedir grandes precipitaciones de cremor y por lo tanto grandes caídas de extracto, es lógico pensar que en manos de personas inescrupulosas puede prestarse también para aumentar ilícitamente el extracto seco de un vino y por lo tanto modificar fraudulentamente su relación alcohol/extracto.

CUADRO I

Composición de los vinos tratados con ácido metatartárico (pirotartárico)

Ensayo N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Alcohol en vol%	12,6	12,3	12,3	12,4	12,3	12,3	12,3	12,3
Extracto total g/l	28,1	27,1	25,7	26,6	25,0	27,4	26,6	26,6
Cenizas g/l	1,81	3,38	2,3	3,51	2,65	2,03	1,98	1,98
Alcalin. cenizas meq/l	1,20	31,0	23,0	39,8	34,6	23,0	20,0	22,2
Acidez total meq/l	129	104	99	74	9	11	117	98
pH	3,0	3,3	3,3	3,7	3,7	3,1	3,1	3,2
Acid. Tart. total meq/l	66	53,5	42,	33,5	23,5	60	58	40
Potasio meq/l	16,0	29,2	17,4	37,7	28,9	16,5	15,5	16,5
Ac. Tart. excedente g/l	2,55	—	0,55	—	—	2,02	2,02	0,52
Calcio g/l	0,098	0,10	0,097	0,10	0,093	0,12	0,11	0,14
Resultado obtenido								
agregando Ac. metatar	+	—	+	—	±	+	+	+

Ensayo N°	9	10	11	12	13	14
Alcohol en vol. %	12,3	12,5	12,5	12,4	12,3	12,4
Extracto total g/l	25,2	26,6	28,1	28,1	25,3	23,4
Cenizas g/l	1,95	1,85	1,85	1,96	1,90	1,58
Alcalinidad cen. meq/l	21,0	16,5	19,5	23,2	23,4	23,8
Acidez total meq/l	98,5	118	130	106	86	66
pH	3,3	3,0	3,0	3,2	3,3	3,3
Ac. Tartar. total meq/l	40	52	65	58,5	42,5	33
Potasio meq/l	16,5	8	15,6	16,1	16,2	16,0
Ac. Tartár excedente g/l	0,50	2,7	2,5	1,6	0,75	0,07
Calcio g/l	0,13	0,10	—	—	0,10	0,10
Resultado obtenido						
agregando Ac. metart.	+	+	+	+	+	+

Se impone por lo tanto la necesidad de controlar que la dosis agregada al vino no supere los 10g/Hl. o sea 0,1 g/l. Esta es una cantidad pequeña que por sí misma no modificará sensiblemente el extracto, pero si lo puede hacer el cremor que se agregue y que pueda mantener sin precipitar.

El método más simple de dosificación del ácido metatartárico es transformarlo en ácido tartárico por hidrólisis y luego dosificarlo como tal. Sin embargo, dadas las pequeñas dosis a que se empleará en el vino esta técnica no resultará satisfactoria.

Proponemos entonces, ensayar con nuestros vinos alguna de las dos técnicas de contralor indirecto que a continuación exponemos:

a) DETERMINACION DEL INDICE DE CENIZAS O DE INESTABILIDAD. (2)

Este índice lo hemos estudiado y propuesto para comprobar la estabilización de los vinos desacidificados con K_2CO_3 y viene dado por la siguiente relación:

$$\text{Linest.} = \frac{\text{cenizas determinadas exp.}}{\text{cenizas calculadas conductimétric.}}$$

La determinación experimental de las cenizas se realizaron siguiendo la técnica oficial italiana sobre 50.0 ml. de vino (3).

El cálculo conductimétrico de las cenizas fué hecho en base a la determinación de la conductividad eléctrica específica a 25°C según la conocida fórmula propuesta por Dutoit y Duboux (4): (*)

$$(\chi \times 10^5 + B) (A + 20) = \text{g/l. de cenizas.}$$

3340

donde: χ = conduc. eléct. específica a 25°C (en mhos).

B = factor de corrección (depende del valor de χ).

A = Alcohol en volumen por ciento.

Esta fórmula es usada habitualmente en forma satisfactoria en diversos países con pequeñas modificaciones en el valor del divisor (3340) a los efectos de ajustarse a las condiciones locales. Debemos recordar que en nuestro país es usado desde hace muchos años por el Laboratorio Químico de la Dirección General de Impuestos Internos.

En nuestro trabajo experimental hemos adoptado la fórmula con el valor 3340 que es satisfactoria para los vinos

que nosotros examinamos: "barbera" del Piemonte (Italia).

En estos vinos el valor del índice de inestabilidad no superaba 1.01 - 1.02 cuando la cantidad de bitartrato de potasio era normal y estable a la temperatura de bodega.

En los casos en que la cantidad de cremor era superior en 0,8 a 1.0 g/l. a dicha normal y por lo tanto inestable a la temperatura de bodega, el índice citado se eleva a 1.20 y 1.40.

Adoptando entonces este índice de cenizas tenemos para estos vinos que:

Linest. \leq 1.02 — Vinos estables a la temperatura de bodega.

Linest. $>$ 1.10 — Vinos inestables, amenazados de precipitación de bitartrato de potasio.

¿Por qué esos distintos valores del índice entre un vino estable y otro que no lo es? Muy sencillo, en el segundo caso, el valor de las cenizas calculado en base a la conductividad es bastante inferior al verdadero valor, tanto más cuanto más sobresaturado en cremor sea el vino, debido a que el valor de χ deja de ser proporcional a su concentración en electrólitos.

En efecto, recordemos que:

***) Las sustancias que ejercen mayor influencia sobre los valores de χ son los electrólitos fuertes (en el vino sales), que como tales están totalmente disociadas y que en soluciones diluidas tienen un coeficiente de actividad cercano a la unidad.

***) Una cantidad de cremor en exceso sobre su normal solubilidad tiende a mantenerse en solución sobresaturada lo que reduce en mucho la movilidad de los iones y disminuye su contribución al valor de χ (y por consiguiente sobre el valor de las cenizas a calcular), es como si no existiese en solución.

Esto se halla confirmado por el hecho de que el valor de las cenizas calculado según Dutoit y Duboux para un vino con exceso de cremor en solución, si bien es más bajo que el dato experimental (determinado por la técnica de incineración corriente), se acerca mucho al verdadero tenor en cenizas una vez que ese vino ha perdido el exceso de bitartrato de potasio y por tanto estabilizado a la temperatura de bodega. Esto se puede observar en el Cuadro II:

CUADRO II

Valor de las cenizas de un vino con exceso de cremor, antes y después de su abundante precipitación

- 1) Determinadas experimentalmente (previa incineración).
- 2) Calculadas en base a la conductividad elect. específica.

	VINO Nº 1		VINO Nº 2	
	Con exceso de cremor	Luego de 2 meses en bodega	Con exceso de cremor	Luego de 2 meses en bodega
	Cenizas en g/l		Cenizas en g/l	
1) Determ. experim.	3,38	2,2	3,51	2,65
2) Calc. conductim.	2,39	2,1	2,86	2,64
I inest. = $\frac{\text{cen. determ.}}{\text{cen. calc.}}$	1,41	1,04	1,22	1,00

Observaciones: En todos los casos el vino fue previamente filtrado dos veces a través de papel de filtro antes de efectuar las determinaciones analíticas necesarias.

Como se ve, al cabo de 2 meses de dejar el vino en la parte más fresca de la bodega (a 10°C) el vino ha depositado casi todo su cremor en exceso y el valor de las cenizas determinadas concuerda con el valor calculado dos meses antes en base a la conductividad del vino.

Por todo lo que antecede tenemos la esperanza que la adición ilícita de exceso de cremor al vino (manteniéndolo en solución mediante ácido metatartárico), pueda ser puesta de manifiesto mediante el cálculo del índice de cenizas o de inestabilidad que hemos propuesto. Por lo tanto aconsejamos se experimente con nuestros vinos haciendo determinaciones periódicas a los efectos de conocer sus valores normales desde el descube hasta pasado un año.

b) DETERMINACION DE LA INHIBICION DE PRECIPITAR, EL RACEMATO DE CALCIO.

Puede constituirse en otro método de contralor indirecto. El ácido metatartárico no sólo inhibe la precipitación del bitartrato de potasio sino también de toda sal insoluble del ácido tartárico (dentro de ciertos límites) y por lo tanto del llamado racemato de calcio.

Es sabido que en la uva y lógicamente en el vino, existe naturalmente sólo el isómero dextrógiro del ácido tartárico cuya sal de calcio es prácticamente soluble en las condiciones de acidez normales del vino. Sin embargo, si a éste se agregan ácido tartárico levógiro o una sal de él y iones calcio, se producirá

un precipitado de racemato de calcio.

Recordemos que justamente en la formación de este precipitado se basa la clásica técnica de Kling, perfeccionada por Peynaud (5), actualmente aceptada por l'Office International du Vin, para la dosificación del ácido tartárico en el vino.

De manera que determinando experimentalmente la cantidad mínima de ácido tartárico levógiro que agregado al vino (además de una sal de calcio), da un precipitado aún en presencia de 10g/Hl de ácido metatartárico, podremos poner de manifiesto un exceso de este inhibidor cuando esta precipitación no se produzca.

CONCLUSIONES Y RESUMEN

1) El llamado ácido metatartárico ejerce una acción inhibidora de la precipitación del bitartrato de potasio en los vinos.

2) A la dosis de 10g/Hl. puede proteger durante muchos meses a vinos con un tenor en potasio del orden de 1g/l.

3) Se puede controlar indirectamente la adición de este inhibidor en cantidad superior a esta dosis (con el fin de mantener en solución cantidades anormales de bitartrato de potasio) y aconsejamos para ello experimentar con los vinos uruguayos la determinación de:

a) El índice de cenizas (o de inestabilidad) dado por la relación

$$I \text{ inest.} = \frac{\text{cenizas determinadas exp.}}{\text{cenizas calculadas por cond.}}$$

que ya nosotros estudiamos con vinos del Piemonte (Italia).

- b) La cantidad de ácido levotartárico o una sal soluble de él que, agregado al vino (además de iones calcio) no precipita racemato de calcio en presencia de 0,1 g/l. de ácido metatartárico.

Agradecimiento:

El autor desea expresar su vivo agradecimiento al Prof. E. GARINO CANINA, Director de la STAZIONE ENOLOGICA SPERIMENTALE di Asti (Italia), por su acogida y sus consejos durante su permanencia en Asti.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SCAZZOLA M. E. — "Sur un produit inhibiteur de la cristallisation du tartre dans les vins".
Ann. Fals. et Fraudes 49, 159 (1956) N° 568.
- (2) CANO - MAROTTA C. R. — "La desacidificazione dei vini, col freddo, con neutralizzanti e con le resine scambiatrici ioniche".
Tesis realizada en Stazione Enologica Sperimentale di Asti (Italia).
- (3) SUDARIO E. — "L'analisi del vino".
Pág. 132. Edit. Marescalchi (1949).
- (4) DUTOIT P. et DUBOUX M. — "L'analyse des vins par volumetrie physico-chimique".
Pág. 156. Ed. Rouge.
- (5) PEYNAUD E. — "Contribution á l'étude biochimique de la maturation du raisin et de la composition des vins".
Tesis (1947). Ver también RIBEREAU - GAYON J. et PEYNAUD E.". Analyse et control des vins (1947). Paris.