

DETERMINACIÓN DE ANHÍDRIDO SULFUROSO (SO₂) POR EL MÉTODO DE PAUL

1. NIVEL EDUCATIVO:

2º de Bachillerato

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

Determinación de anhídrido sulfuroso en un vino.

3. DESCRIPCIÓN/FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Mediante este método, llamado también Método Paul – Aparato Rankine, se puede liberar el sulfuroso total de una muestra de vino blanco o tinto. El dióxido de azufre de un vino o mosto se libera, después de acidular, por arrastre con una corriente de aire transformándose por oxidación en ácido sulfúrico haciéndolo borbotea a través de una solución diluida de peróxido de hidrógeno neutralizada con sosa. El ácido sulfúrico recogido se determina finalmente con una solución estandarizada de hidróxido de sodio.

Si la liberación se realiza en frío (20 °C) se asegura la extracción del dióxido de azufre libre y si se realiza en caliente mediante ebullición moderada (100 °C) la del dióxido de azufre combinado.

El sulfuroso total es la suma del sulfuroso libre y el sulfuroso combinado. Las cantidades máximas permitidas de ambos, están recogidas en la legislación vigente.¹

El fundamento teórico es el siguiente:

- 1) El dióxido de azufre del vino, liberado de la muestra, al pasar por una disolución neutra de agua oxigenada, se oxida a ácido sulfúrico según la reacción:

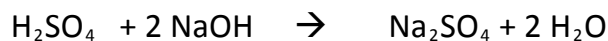


¹Las dosis están muy controladas. En la botella, al consumo, el contenido de SO₂ total debe ser inferior a 150 mg/l en tintos; y menor de 200 mg/l en blancos y rosados. Pero éste es el concepto de total, pero estos valores se modifican en función de la zona.

Según el REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) No 203/2012 DE LA COMISIÓN de 8 de marzo de 2012: Para **vinos ecológicos**:

- a) El contenido máximo de anhídrido sulfuroso no superará los 100 miligramos por litro en los vinos tintos a los que se refiere el anexo I.B, parte A, punto 1, letra a), del Reglamento (CE) no 606/2009 con un contenido de azúcar residual inferior a 2 gramos por litro.
- b) El contenido máximo de anhídrido sulfuroso no superará los 150 miligramos por litro en los vinos blancos y rosados a los que se hace referencia en el anexo I.B, parte A, punto 1, letra b), del Reglamento (CE) no 606/2009 con un contenido de azúcar residual inferior a 2 gramos por litro.
- c) Para todos los demás vinos, se reducirá en 30 mg por litro el contenido máximo de anhídrido sulfuroso aplicado de acuerdo con el anexo I B del Reglamento (CE) no 606/2009 el 1 de agosto de 2010.

- 2) Una vez asegurada la liberación de todo el anhídrido sulfuroso de la muestra de vino, y convertida a ácido sulfúrico, se puede valorar la cantidad del mismo, con una titulación con hidróxido sódico hasta viraje de indicador de morado (muestra ácida) hasta verde oliva al llegar al punto de equivalencia y neutralizar la disolución. Se trata de una valoración ácido-base sencilla regida por la reacción:



4. MATERIALES Y PRODUCTOS

REACTIVOS

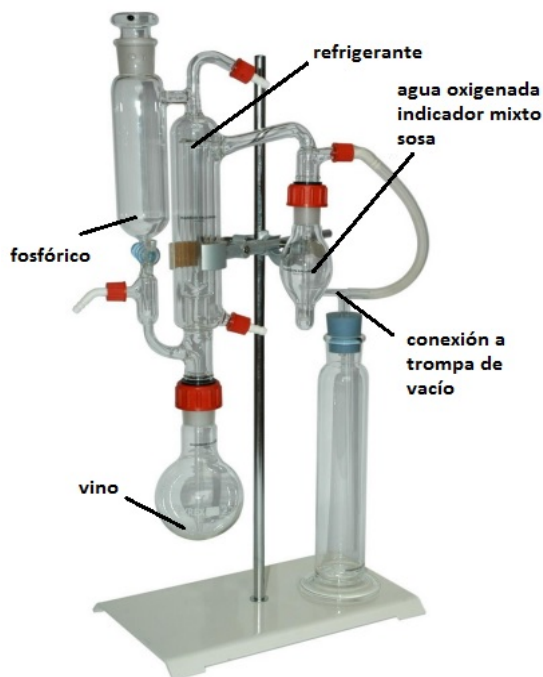
- Agua Oxigenada (H_2O_2) 0.3 vol.
- Ác. Ortofosfórico (H_3PO_4) 50%
- Hidróxido sódico (NaOH) 0.01 M
- Indicador mixto SO_2 Paul
- Vino

MATERIALES Y ACCESORIOS

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| - Bomba de aire a vacío | - Matraz esférico de 250 mL |
| - Soporte y pinzas | - Matraz borboteador |
| - Placa calefactora | - Refrigerante |
| - Bureta | |
| - Pipetas y vaso de precipitados | |

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- Preparar el montaje que aparece en la figura:



PRECAUCIONES EN EL MONTAJE:

- Colocar el refrigerante de forma que condense vapores y deje pasar el gas en recorrido seguro.

- Situar el frasco con agua y con tapón atravesado por el tubo que comunica con el barbotador para hacer vacío y otro tubo sumergido en el agua para acusar la intensidad del vacío por la depresión de la columna de agua en el interior del tubo, depresión que debe mantenerse entre 20-30 cm
- En el matraz borboteador se colocan 10 ml de Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2), unas gotas de indicador mixto² y se neutraliza con NaOH 0,01 M hasta viraje a verde oliva. Posteriormente, se coloca el matraz en su lugar y se sujeta, según el esquema del montaje.
- En el matraz esférico se colocan 10 ml de vino³ a analizar y se dejan caer lentamente los 10 ml de ácido fosfórico (Ortofosfórico: H_3PO_4) del 85% colocados previamente en el recipiente provisto de llave.
- Hacer borbotear aire durante aproximadamente 15 minutos, aspirando con trompa de vacío. Para el objetivo concreto de nuestra práctica, medir el sulfuroso combinado, se aplica una placa calefactora.
- Trascurrido este tiempo, retirar el matraz borboteador y valorar con NaOH 0,01 M hasta verde oliva. Anotar el volumen gastado y multiplicar por 32 para obtener el contenido de SULFUROSO COMBINADO en mg/l.

NOTA: El contenido de sulfuroso total en el vino es la suma del libre y el combinado. Para calcular el SULFUROSO LIBRE se procede de igual manera pero sin calor.

6. RESULTADOS/CONCLUSIONES

- 1) El dióxido de azufre de 10 mL de vino, con agua oxigenada pasa a ácido sulfúrico según la reacción: $SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$
Es decir, por estequiometría de la reacción, se observa que de 1 mol de SO_2 se obtiene 1 mol de H_2SO_4 (1:1)
OBSERVACIÓN: Al desprenderse H_2SO_4 , la disolución de agua oxigenada + reactivo mixto + sosa que contiene el matraz borboteador se torna de verde oliva a violeta.
- 2) Al valorar el contenido del matraz borboteador con sosa, se produce la reacción: $H_2SO_4 + 2 NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2 H_2O$ siendo el viraje del indicador de violeta a verde oliva.
La estequiometría de esta reacción indica que 1 mol de H_2SO_4 reacciona con 2 moles de NaOH (1:2). Por tanto, los cálculos a realizar son:

Lectura de volumen de NaOH consumido de la bureta: $32.4 - 30.1 \text{ mL} = 2.3 \text{ mL}$

$$\text{moles de NaOH consumido} = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0.01 \frac{\text{moles}}{\text{L}} = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

² En la práctica se utilizó Reactivo mixto PANREAC 624905.1208 (SO_2 vinos Paul) compuesto por: 100 mg de Rojo de metilo, 50 mg de Azul de Metilo, 50 mg de EtOH y 100 mL de agua. También puede utilizarse el indicador Tashiro.

³ El vino a analizar ha sido Monte Toro de 2011.

$$2.3 \cdot 10^{-5} \text{ moles de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles de NaOH}} = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$

Como los moles de sulfúrico son los mismos que los moles de sulfuroso:

$$\frac{1.15 \cdot 10^{-5} \text{ moles de SO}_2}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L de vino}} \cdot \frac{64 \text{ g}}{1 \text{ mol de SO}_2} \cdot \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 73.6 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Se observa que es el mismo resultado que el que resulta de aplicar la fórmula: Volumen consumido en mL · 32.
- Es un valor muy aceptable para un vino de Toro tinto

7. BIBLIOGRAFÍA

<http://www.bodegaslasangrederonda.es/vinicultura.php> (Consultado el 12/02/2015)

<http://foro.e-nologia.com/thread-1471.html> (consultado el 13/02/2015)

http://www.magrama.gob.es/es/alimentacion/temas/la-agricultura-ecologica/re203-2012_tcm7-198568.pdf (consultado el 13/02/2015)

Algunas citas de legislación vigente:

- «DOUE» núm. 19, de 22 de enero de 2011, páginas 1 a 6 (6 págs.)
Reglamento (UE) nº 53/2011 de la Comisión, de 21 de enero de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 606/2009, que fija determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 479/2008 del Consejo en lo relativo a las categorías de productos vitícolas, las prácticas enológicas y las restricciones aplicables.
- «DOUE» núm. 71, de 9 de marzo de 2012, páginas 42 a 47 (6 págs.)
Reglamento de Ejecución (UE) nº 203/2012 de la Comisión, de 8 de marzo de 2012, que modifica el Reglamento (CE) nº 889/2008, por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 834/2007 del Consejo, en lo que respecta a las disposiciones de aplicación referidas al vino ecológico.
- BOE» núm. 242, de 8 de octubre de 2012, páginas 71773 a 71777 (5 págs.)
Orden AAA/2127/2012, de 26 de septiembre, por la que se modifica el Reglamento de la Denominación de Origen Calificada Rioja y de su Consejo Regulador, aprobado por Orden APA/3465/2004, de 20 de octubre.
- «DOUE» núm. 102, de 5 de abril de 2014, páginas 9 a 10 (2 págs.)
Reglamento de Ejecución (UE) nº 347/2014 de la Comisión, de 4 de abril de 2014, que modifica el Reglamento (CE) nº 606/2009 en lo que atañe al aumento del contenido máximo total de anhídrido sulfuroso cuando las condiciones climáticas lo requieran.

