

Un Método Electro-Conductivo para el Análisis de Alcohol Etilico en Bebidas.



Fernando Valcarce Codes

Instituto Nacional de Toxicología y C. F., Departamento de Madrid.
c / José Echegaray , 4. 28232 Las Rozas de Madrid. c. e. : f.valcarce@mju.es



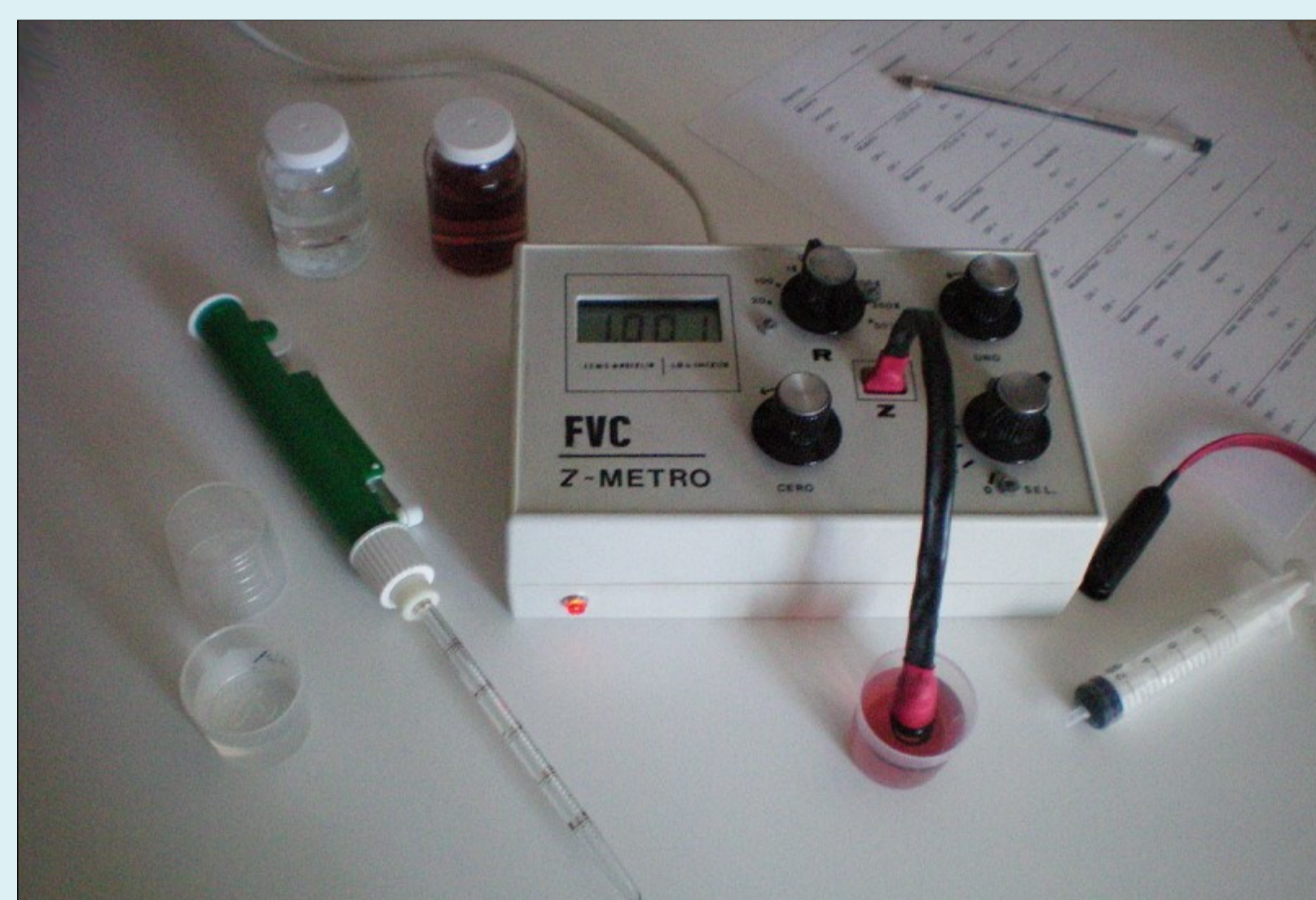
Introducción

La determinación de la concentración de alcohol etílico en bebidas es una de las medidas fundamentales que se llevan a cabo para poder hacer una correcta clasificación y calificación de las mismas con vistas a su comercialización, que debe cumplir con rigurosas normas de etiquetado y atenerse a un alto nivel de precisión y exactitud en los valores declarados con respecto a este parámetro.

Por ello, en su análisis se han utilizado a lo largo de la Historia distintos métodos que han buscado mejorar las condiciones de medida con respecto a la calidad de los resultados obtenidos, la sencillez del método de medida, el volumen de muestra necesario para la misma, y otros parámetros relevantes. Entre los métodos utilizados actualmente (1), se encuentran los que obtienen el grado alcohólico a partir de una medida de la densidad en el destilado de la bebida, bien sea ésta por medio de un aerómetro calibrado o por pesada, y también los que lo obtienen por el llamado método ebulloscópico, determinando la temperatura del punto de ebullición de la bebida y, en función de ella, el contenido en alcohol etílico de la misma.

Se utilizan también actualmente otros métodos más exactos y precisos, que requieren una cantidad de muestra menor, como son la cromatografía de gases y la espectrofotometría en el infrarrojo próximo (2), aunque los equipos instrumentales utilizados son más costosos y requieren un mayor entrenamiento para su uso.

El método que se presenta aquí reúne las ventajas de la sencillez en su utilización y la de necesitar sólo una pequeña cantidad de muestra de 15 ml para realizar la medida, manteniendo una calidad de las medidas comparable con la obtenida por medio de otros métodos más sofisticados, al mismo tiempo que necesita un equipo mucho menos costoso para realizarlas.



Experimental

Las medidas se han llevado a cabo utilizando un equipo de medida de impedancias, descrito previamente (3), con el que se han determinado los valores de resistencia de las muestras usando un electrodo para medios acuosos, con una constante de valor $k = 0.76 \text{ cm}^{-1}$.

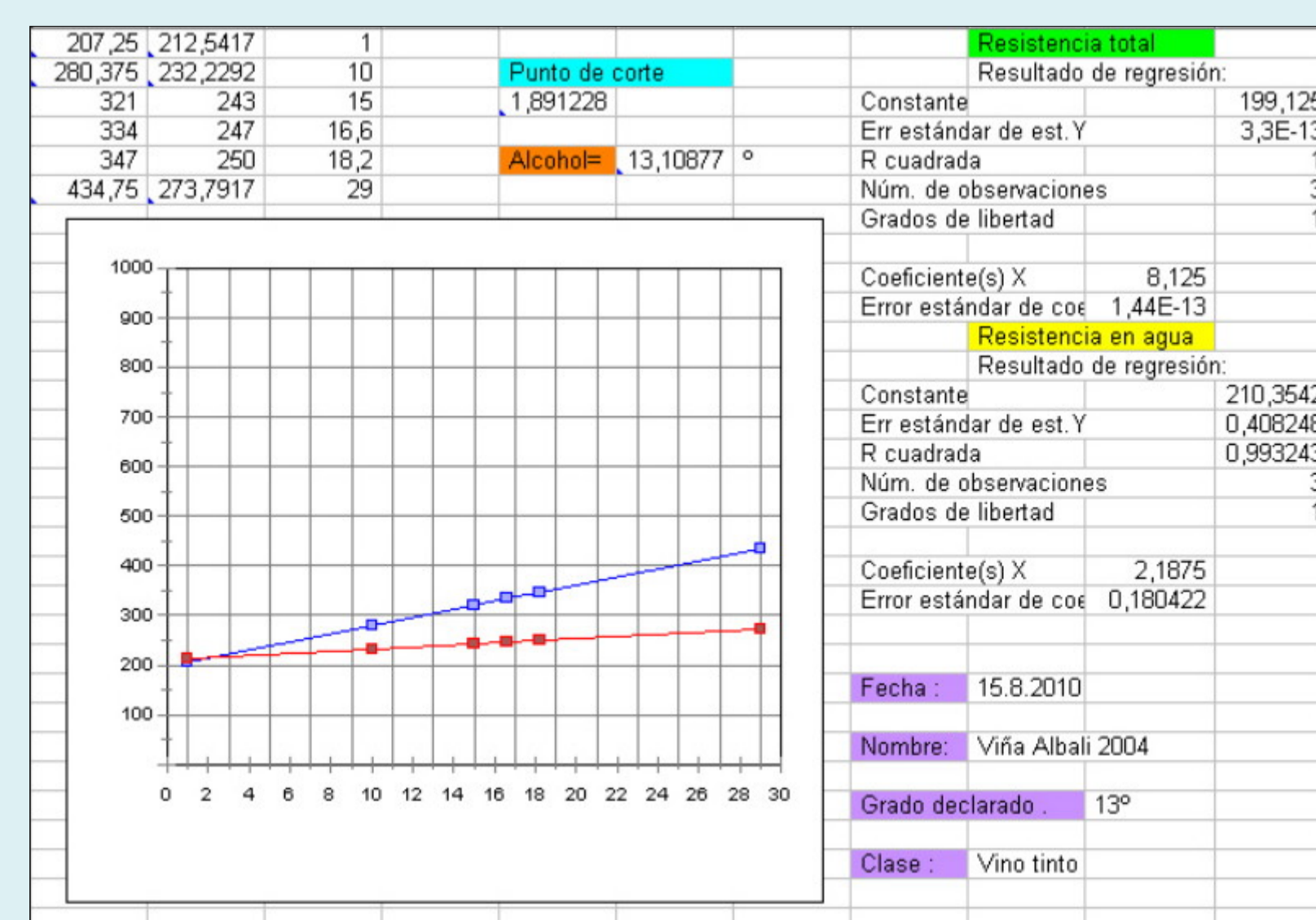
La cantidad de muestra necesaria para cada medida es de 15 ml y las medidas se realizan por duplicado, utilizando dos alícuotas de muestra para reducir el margen de incertidumbre en el valor resultante de la medida.

Tipo de muestra	Vino tinto	Vino clarete	Vino blanco	Cerveza	Sidra
Grado declarado	14°	12.5°	11.5°	5.5°	4.1°
Grado medido	14.1°	12.3°	11.6°	5.3°	4.2°

Se realizan adiciones de 0.25 ml de alcohol etílico y se obtiene la recta de la resistencia total ajustándola por mínimos cuadrados. Después se calienta suavemente la muestra hasta que no quede alcohol en ella y se reconstituye con agua destilada al volumen inicial.

Se vuelve a medir el valor de la resistencia en este volumen y después se añaden nuevas adiciones de 0.25 ml de agua, para obtener la otra recta que nos definirá el punto de corte con la de la resistencia total.

Para probar el método se han medido bebidas con un contenido alcohólico declarado en el etiquetado y sometidas a la normativa europea, habiéndose obtenido en las medidas valores acordes con los declarados dentro de márgenes de exactitud de $\pm 0.2^\circ$.



Fundamento del Método

De forma sintética se puede considerar que una bebida alcohólica está integrada básicamente por tres componentes; agua, alcohol etílico y sales en disolución. Razonando de esta forma, lo que tenemos es una disolución en la que el disolvente es la mezcla de agua y alcohol etílico y el soluto es todo lo demás que se encuentra presente en la bebida y que se encontrará disociado con una cierta constante de disociación, α , que dependerá de la proporción de agua y alcohol presentes en la mezcla ya que la polaridad y fuerza de disociación de ambos es distinta, siendo la del agua mayor que la del alcohol etílico.

La resistencia entre los contactos de una célula de conductividad o, de forma más general, un electrodo de medida de impedancia eléctrica se puede describir como: $R = k \cdot \rho$, siendo k la llamada constante del electrodo o célula y siendo ρ la resistividad del fluido en el que se encuentra inmerso.

En este caso dicha resistividad se puede expresar, de acuerdo con lo expuesto anteriormente y asumiendo la hipótesis de una variación lineal, como:

$$\rho = x \cdot \rho_0 + (1-x) \cdot \rho_A, \quad \text{siendo } x = V_0/V$$

donde V_0 y V son el volumen de alcohol y el volumen total, respectivamente, y ρ_A y ρ_0 son las resistividades que corresponderían a una proporción de 100% de volumen de agua y a 100% de volumen de alcohol, respectivamente, en el volumen total de la mezcla disolvente.

Lo que sucede en la práctica es que los lotes de muestras que se quieren medir no son homogéneos y la composición de sales y otros elementos varían de unas a otras. Además, las resistividades dependen de la temperatura de las muestras que puede variar de una muestra a otra y de un día a otro para la misma muestra, por lo que no es posible encontrar unos valores de las resistividades que sean aplicables de forma general en las medidas y por ello hay que replantearse la forma en que podemos hacer dicha medida, para que sea independiente de las variaciones que se puedan producir en los diferentes parámetros.

En una situación como ésta, en la que hay tantas variables, es razonable intentar la aplicación del método de adiciones para así obtener en cada momento la concentración independientemente de factores tales como la salinidad de la muestra, la temperatura y otros.

Como se puede ver en la figura-1, la adición de un pequeño volumen de alcohol a la muestra produce un incremento en x y en la resistencia medida, de tal forma que determinando así unos cuantos puntos obtendremos una recta de la que, extrapolando su punto de corte hasta donde el valor de la resistencia es R_A , podremos calcular el valor de x y por tanto la concentración de alcohol en la muestra.

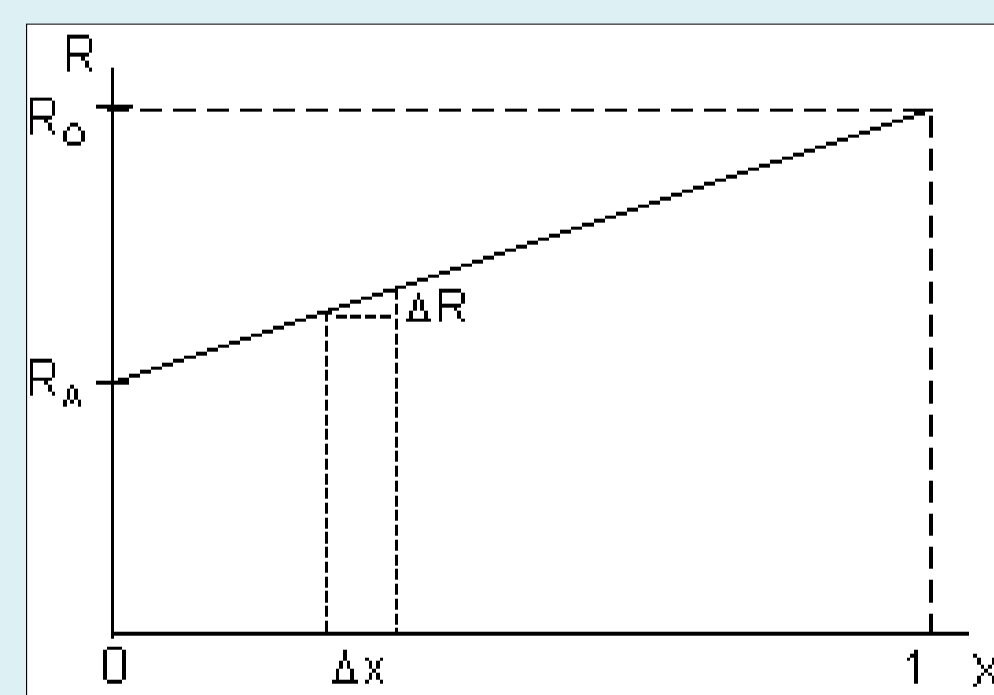


Figura-1

Las dificultades que en este caso pueden surgir, como suele suceder siempre en el método de adiciones, son por una parte con respecto a la linealidad de la curva, y por otra en relación a la determinación de la línea de cero o corte que define el valor de la resistencia R_A .

Para superar estas dificultades se opta por hacer adiciones pequeñas, para mantener la pendiente de la recta lo más próxima posible a la pendiente en el punto de medida sin adiciones, y para la determinación de la línea de base se elimina el alcohol etílico contenido en la muestra, reconstituyendo con agua destilada hasta el volumen inicial y se mide la resistencia del fluido resultante.

Esta resistencia medida será próxima a R_A pero no será exactamente del mismo valor, puesto que hay un efecto de dilución que hace que la resistencia del fluido aumente ligeramente cuando se aumenta el volumen del disolvente y hay que tenerlo en cuenta, haciendo para ello algunas adiciones de pequeñas cantidades de agua y una extrapolación de la recta obtenida de esta manera, como se ve en la figura-2.

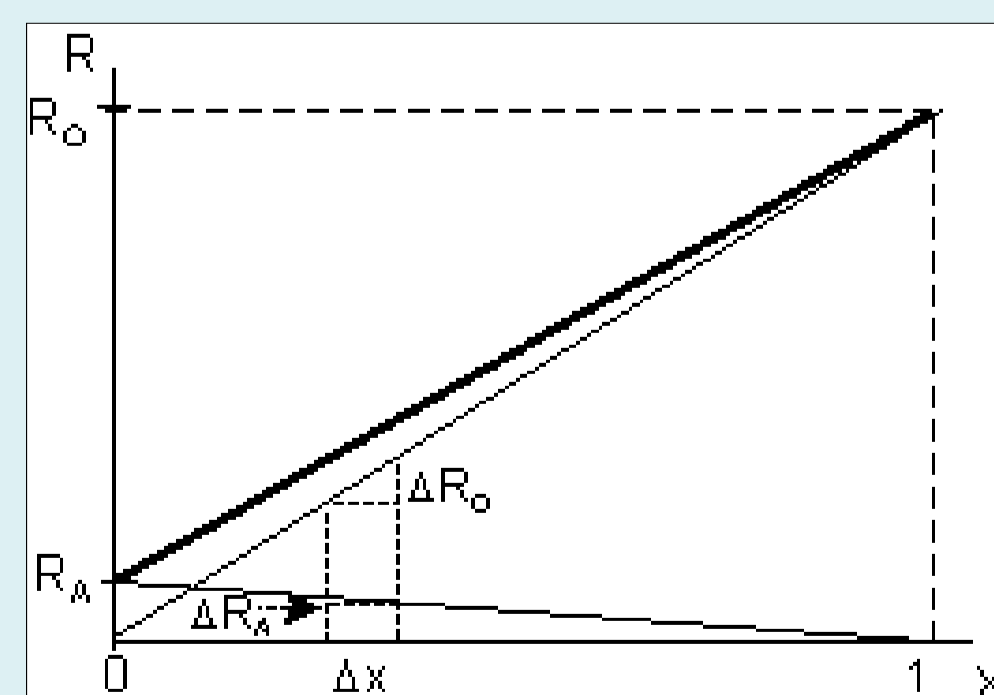


Figura-2

Así, lo que obtendremos de las medidas son dos rectas, una para la resistencia total del fluido, obtenida con pequeñas adiciones de alcohol etílico y otra para la resistencia del fluido cuando se ha sustituido el alcohol etílico, inicialmente presente, por agua destilada, obtenida con pequeñas adiciones de agua destilada.

Situadas estas dos rectas en la misma escala gráfica definen, en el punto en que se cortan, el valor de la resistencia, R_A , y permiten evaluar el valor de x con respecto a ese punto y medir por tanto la concentración de alcohol etílico presente en la bebida de que se trate, como puede verse en la figura-3.

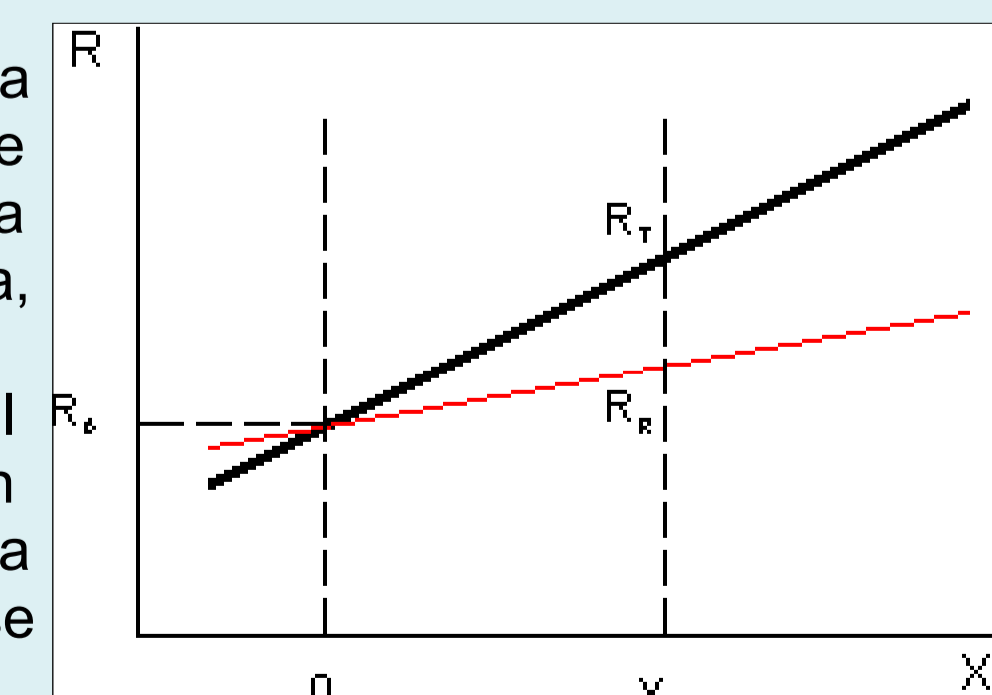


Figura-3

Bibliografía

- 1.- J. Guash Torres. "El Laboratorio Enológico (I)". *Enólogos*, nº 41, 2006.
- 2.- M. Vallesi, G. Howell. "Which alcohol analysis method should you use?". *Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker*, nº 467, 2002.
- 3.- F. Valcarce Codes. "Un sencillo Medidor vectorial de Impedancias eléctricas para el Laboratorio". *Revista Española de Física*, 24, nº 3, 2010.
- 4.- J. García Cazorla, M. Xirau Vayreda. "Técnicas usuales de análisis en enología". *Manual Panreac*, 2003.