

Conductimetría y titulaciones, ¿cuándo, por qué y para qué?

María Guadalupe Cáneez-Carrasco,¹ Alejandro Monserrat García-Alegria,² Ariadna Thalia Bernal-Mercado,³ Roberto Alán Federico-Pérez,³ José Daniel Wicochea-Rodríguez³

ABSTRACT (Conductimetry and titrations. When? why? what for?)

The conductimetric and potentiometric measurements detect the changes experimented by the system following the course of neutralization reactions in colored electrolytic dissolutions allowing accurate detection of equivalence point. Moreover, wines are susceptible to adulteration of different types, from dissolution with water to more complex as the addition of mineral acids. The conductimetric and potentiometric titrations are very useful in investigating the addition of mineral acid to wines. This experimental work allowed comparing the applicability and utility of the conductimetric and potentiometric measurements. Furthermore, some red wine samples were analyzed obtaining, on one hand, the graphical representation of the variation of the conductivity of the dissolution according to the volume of the titrant dissolution; on the other hand, the graphical representation of the variation of the pH according to the volume of the titrant dissolution using the analytical method of the first derivative. The obtained results in the visual assessments, conductimetric and potentiometric showed the following averages of $5,35 \pm 0,06$ g/L (c.v.=1,12%); $5,16 \pm 0,03$ g/L (c.v.= 0,05%); and $7,99 \pm 0,06$ g/L (c.v.= 0,75%) of total acidity expressed as tartaric acid, respectively. The conductimetric monitoring system showed a higher sensitivity in the determination of total acidity in diluted and colored samples.

KEYWORDS: conductimetry, potentiometry, titrations, wines

Objetivo

Cuantificar el ácido tartárico en vino tinto mediante valoraciones titulométricas con monitoreo visual, potenciométrico y conductimétrico, para establecer comparaciones y resaltar las ventajas de esta última en el análisis de muestras diluidas y de coloración fuerte, con el fin de mostrar los alcances de la conductimetría, así como la aplicación de un método con poca difusión en programas académicos de química analítica y aplicaciones en química de alimentos.

Introducción

En los métodos de valoración de analitos en disolución por medio de titulaciones volumétricas uno de los puntos más importantes es la detección del punto de equivalencia. Dicho punto corresponde a la cantidad de reactivo titulante que equivale químicamente a la sustancia que se está titulado. La indicación de dicho punto de equivalencia es afectada por

errores, por lo que el punto equivalente experimental se denomina punto final. El advenimiento de técnicas instrumentales de análisis permitió incorporar nuevas formas de detección de este punto equivalente, que son más exactas que las que utilizan sustancias indicadoras visuales. Estas técnicas determinan alguna propiedad fisicoquímica asociada a alguna especie química de interés para la determinación que se está realizando.

La conductividad de una disolución es una medida del flujo de corriente que resulta de la aplicación de una fuerza eléctrica dada, y depende directamente del número de partículas cargadas que contiene. Todos los iones contribuyen al proceso de conducción, pero la fracción de corriente transportada por cada especie está determinada por su concentración relativa y su movilidad inherente en el medio (Brunatti y de Napoli, 2009). La conductividad de las disoluciones es medida a través de un conductímetro, el cual posee una celda que permite medir los cambios de esta magnitud física ante la adición continua y uniforme de reactivo titulante. La principal ventaja de las titulaciones con monitoreo conductimétrico es que pueden analizarse disoluciones muy diluidas y/o coloreadas, sistemas en que la reacción no es suficientemente cuantitativa (Gómez-Biedma y cols., 2002; Christian, 2009). En este sentido, los vinos, los jugos naturales y las bebidas gaseosas, entre otras, cumplen con parte de estas características fisicoquímicas antes señaladas. Particularmente, en los vinos la acidez total es la concentración de iones hidronio consumidos por valoración con un estándar básico para obtener el punto de equivalencia. Cuando se titula un ácido débil o una mezcla

¹ Maestro de Tiempo Completo del Departamento de Ciencias Químico Biológicas. Universidad de Sonora, México.

² Técnico Académico del mismo Departamento

³ Estudiantes en el mismo Departamento

Correos electrónicos: canez@correom.uson.mx; amgarcia@guayacan.uson.mx; thalia_bemer@hotmail.com; roberto_alan15@hotmail.com; el_wicochea@hotmail.com

Fecha de recepción: 24 de marzo, 2010.

Fecha de aceptación: 2 de septiembre, 2010.

de ácidos débiles, como los contenidos en el vino, con una base fuerte y monitoreo conductimétrico se obtiene una curva de titulación característica. En ella, la conductividad de la disolución varía con un comportamiento prácticamente lineal en algunas regiones, de manera que el punto de equivalencia puede ilustrarse gráficamente como la intersección entre dos líneas. La importancia de la presente investigación es realizar una valoración de la acidez titulable de vino tinto utilizando el método visual, el potenciométrico y el conductimétrico como indicadores del punto de equivalencia experimental. En función de los resultados que arroje el monitoreo conductimétrico se utilizará en la práctica docente de química analítica.

Materiales y métodos

El trabajo experimental para la determinación de acidez en vino tinto se llevó a cabo utilizando tres métodos de monitoreo del punto de equivalencia experimental (punto final): con indicador (visual), potenciométrico y conductimétrico. Para las titulaciones se utilizaron disoluciones patrón de NaOH previamente valoradas con biftalato de potasio. En el método visual se utilizaron alícuotas de 10,00 mL de vino tinto las cuales se titularon con NaOH 0,0937 N, utilizando el color del vino tinto como auto-indicador (de rojo a azul). En el método con monitoreo potenciométrico se utilizaron alícuotas de 25,00 mL valoradas con NaOH 0,1926 N, utilizando un pHmetro *Thermo Orion Thermo Scientific* para determinar el pH. Para el análisis de datos se utilizó primeramente el método directo, el cual consiste en obtener el gráfico de los datos de pH en función del volumen de reactivo titulante. El punto de inflexión en la parte ascendente de la curva se estima visualmente y se toma como punto final (equivalencia experimental). Posteriormente se utilizó el método de la primera derivada, donde se calculó el cambio de pH por unidad de volumen de titulante. El gráfico de estos datos en función del volumen promedio produce una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión. Si la curva es simétrica, el punto máximo de la pendiente coincide con el punto de equivalencia experimental. Para el método con monitoreo conductimétrico se preparó una disolución estándar de NaCl de 692 ppm, la cual tiene una conductividad de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ según la descripción del conductímetro (*Thermo Orion 3 STAR Portable Conductivity Meter de Thermo Scientific*) para su calibración. Para la realización de las titulaciones con monitoreo conductimétrico se utilizaron alícuotas de vino tinto de 25,00 mL valoradas con disolución de NaOH 0,3730 N, cuyas adiciones se efectuaron mediante una microbureta de 10,00 mL. Se determinó la conductividad inicial de la disolución y después de cada adición de 0,20 mL de titulante, manteniendo la sonda del equipo en modo de medición continua dentro de la disolución con agitación. Posteriormente se obtuvo el gráfico de la conductividad corregida en función de los mililitros de titulante adicionados con la finalidad de obtener la intersección de las rectas que representa el punto de equivalencia experimental. Se realizaron cinco repeticiones para el método con monitoreo visual y

potenciométrico. En tanto que para el método con monitoreo conductimétrico se realizaron siete repeticiones.

Resultados y discusión

Titulación con monitoreo visual

Los resultados obtenidos en las titulaciones con monitoreo visual muestran un promedio de $5,35 \pm 0,06$ g/L (c.v. = 1,12%) de acidez titulable (AT) expresada como ácido tartárico (Nota: c.v. = coeficiente de variabilidad). Este promedio se obtiene a partir de la ecuación de acidez titulable del vino, que se describe a continuación:

$$AT = \frac{(V_{\text{NaOH}}) (N_{\text{NaOH}}) (\text{Peso equivalente ácido tartárico})}{V_{\text{alícuota}}}$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$AT = (7,62 \times 10^{-3} \text{ L}) (0,0937 \text{ eq/L}) (75,00 \text{ g/eq}) / 1 \times 10^{-2} \text{ L} = 5,35 \text{ g/L de ácido tartárico}$$

De acuerdo con Darías-Martin y cols. (2003), la acidez titulable del vino se expresa en gramos de ácido tartárico por litro, dado que este ácido es el más predominante. Cabe aclarar que en esta titulación, la relación de NaOH con $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ no es de 1:1, porque el ácido tartárico se disocia dos veces, es decir que pierde dos H^+ como se observa en la siguiente reacción:



Se debe señalar que en el método con monitoreo visual, la función del color del vino como autoindicador se debe al contenido de antocianinas, sensibles a concentraciones de H^+ (Sims y Morris, 1985). En las antocianinas, el viraje de color se da a un pH alrededor de 7,5. Sin embargo, algunos investigadores utilizan el indicador azul de bromotimol en este tipo de titulaciones, el cual vira a un pH cercano a 7,6 (Harris, 2001; Ibarra y cols., 2010).

Titulación con monitoreo potenciométrico

Los resultados obtenidos en las titulaciones con monitoreo potenciométrico muestran promedios de $5,16 \pm 0,03$ (c.v. = 0,05%) g/L de acidez titulable expresada como ácido tartárico.

Las curvas de valoración ácido-base presentan un importante salto de pH entre el comienzo de la valoración y pasado el punto equivalente experimental (punto final). Este salto será más pronunciado cuanto mayor sea la K_a (constante de acidez) o la K_b (constante de basicidad) del ácido o base que se esté titulado, respectivamente. El método de titulación con monitoreo potenciométrico del punto final puede utilizarse en muchas circunstancias y proporciona datos más precisos que los que se obtendrían con la misma técnica empleando el método de monitoreo visual (Ibarra y cols., 2010). Es especialmente útil para la titulación de disoluciones coloreadas como el vino. El punto final de la titulación con moni-

toreo potenciométrico corresponde al punto de inflexión de la curva de titulación obtenido gráficamente por medio de dos métodos. El primero (método directo), y más sencillo de ellos, consistió en graficar el pH en función del volumen de titulante agregado. En la figura 1 se observa la curva que muestra la forma típica de titulación entre un ácido diprótico débil (ácido tartárico) con una base fuerte (NaOH). La curva se eleva primero lentamente y luego, a partir de pH 5, con mayor rapidez, presentándose el primer punto de inflexión. También se observa un segundo punto de inflexión muy poco definido (alrededor de pH 10), el cual no se consideró para el análisis. Como punto final de la titulación se tomó el punto medio en la porción ascendente de la curva del primer punto de inflexión, considerando que, el ácido tartárico es el ácido más predominante y el más fuerte por su K_a ($9,20 \times 10^{-4}$). Es decir, que al estar más disociado, es el que eleva en mayor cantidad la concentración de H^+ del vino. Su pK es de 3,01. Por lo tanto, es el responsable mayor de la acidez y del pH del vino (Ribéreau-Gayon y cols., 2003).

Para mejorar la exactitud del resultado obtenido por el método directo antes mencionado, se utilizó el método de la primera derivada, el cual consistió en representar la primera derivada de la gráfica anterior (figura 1) en función del volumen promedio agregado del titulante ($\Delta pH/\Delta V$), permitiendo obtener un punto final más definido, el cual se obtiene a partir del punto máximo, como se aprecia en la figura 2. Los valores de pH registrados en el punto de equivalencia experimental para estas curvas de titulación con monitoreo potenciométrico son superiores a los valores convencionales de 7,0 y 8,2 (Darias-Martin y cols., 2003) correspondientes a los puntos de inflexión en ellas, lo cual no invalida la determinación del volumen de punto final o de equivalencia experimental.

Los resultados obtenidos por los métodos de monitoreo tanto visual como potenciométrico concuerdan con lo reportado por Oreglia (1978) y Darias-Martin y cols. (2003), quienes citan que, en promedio, un vino tinto debe contener como media una concentración de 5 g/L de acidez titulable.

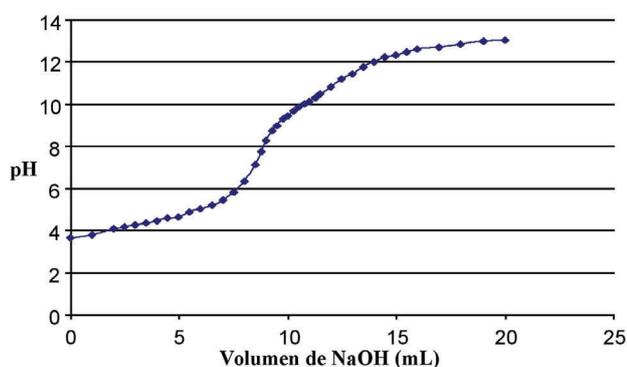


Figura 1. Titulación de una muestra de 25,00 mL de vino tinto con monitoreo potenciométrico por el método de lecturas directo. NaOH 0,1926 N.

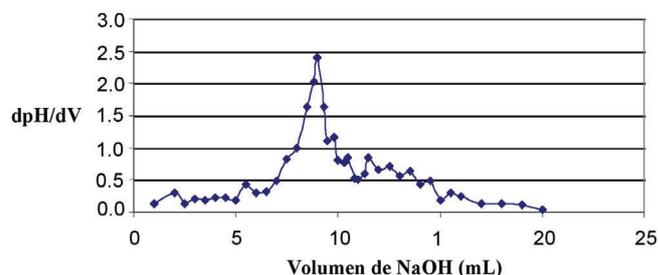


Figura 2. Titulación con monitoreo potenciométrico por el método de la primera derivada.

Titulación con monitoreo conductimétrico

Respecto a los resultados con monitoreo conductimétrico se obtuvo un promedio de $7,99 \pm 0,06$ g/L (c.v. = 0,75%) de ácido tartárico siendo mayor que los obtenidos por los métodos con monitoreo visual ($5,35 \pm 0,06$ g/L) y potenciométrico ($5,16 \pm 0,03$ g/L). El punto de equivalencia experimental de las titulaciones con monitoreo conductimétrico se determinó con los gráficos de los valores de conductividad corregida en función del volumen del titulante adicionado, obteniéndose dos rectas cuyo punto de intersección representa el punto de equivalencia experimental. Durante una titulación con monitoreo conductimétrico, el volumen de la disolución crece constantemente, lo que genera curvas de titulación no lineales, a menos que se corrija la conductividad por este efecto. La corrección puede efectuarse multiplicando la conductividad observada por el factor $(V_0 + V) / V_0$, donde V_0 es el volumen inicial de la disolución y V es el volumen total del reactivo titulante agregado. La corrección presupone que la conductividad es una función lineal de la dilución (Saavedra y cols., 2010). Debido a esto y con el objeto de mantener V pequeño, se utilizó el titulante varias veces más concentrado (0,3730 N) que en los métodos antes mencionados (0,0937 y 0,1926 N).

En la figura 3 se muestran los resultados de las lecturas de conductividad corregidas por dilución. Este comportamiento gráfico obtenido fue el esperado (Harris, 2001), observándose un aumento paulatino en la conductividad debido al aumento proporcional de los iones sodio liberados antes del punto de equivalencia. Sin embargo, una vez superado éste, el rápido aumento de los iones hidroxilo, produjo un aumento notable en la pendiente de la recta. Esto puede deberse a que el vino contiene una mezcla de ácidos, flavonoides, cationes y más compuestos minoritarios. Lo anterior demuestra que el método conductimétrico presenta una selectividad diferente al detectar la totalidad de electrolitos, dando evidencia de la contribución de otros ácidos presentes en el vino. En este sentido, Darias-Martin y cols. (2003) proponen una magnitud especial para la acidez titulable obtenida por el método conductimétrico la cual definen como Tac (acidez total) y es mayor a la acidez titulable obtenida por titulación con monitoreo visual.

Este último mantiene una correlación notoria con los resultados obtenidos con monitoreo potenciométrico.

Es importante mencionar que existe correlación entre los comportamientos gráficos de las curvas para las titulaciones con monitoreo potenciométrico y conductimétrico, dado que el primer punto de equivalencia experimental que se observa en las figuras 2 y 3, corresponden a la acidez titulable (AT) expresada en g/L de ácido tartárico principalmente, aunque se pueda estar despreciando un cierto contenido de ácidos tánico y málico, ya que son minoritarios en el vino tinto. Por otro lado, el segundo punto de inflexión que se observa únicamente en la figura 2, tal vez representa a la verdadera acidez total (TAc) y puede deberse a la titulación de sustancias con valores de pKa más altos, probablemente debido al contenido de fenoles de ácidos como el cafeico, gálico, trans-cafeico-tartárico y algunos de los fenoles del ácido tánico (Darias-Martín y cols., 2003). Por otro lado, es importante enfatizar que en la figura 3 sólo se observa un cambio de pendiente en la cercanía de 2750 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ y un volumen cercano a los 7,00 mL de NaOH, que representa el punto de intersección de las pendientes de las rectas y en consecuencia, representa el punto de equivalencia experimental. Previo a este punto de intersección aparentemente existe un cambio de pendiente; sin embargo, esto únicamente representa variaciones experimentales de las lecturas de conductividad, las cuales fueron corregidas para ajustar la pendiente. Finalmente, el segundo punto de equivalencia experimental que si se obtuvo en la figura 2, no se logró observar en la figura 3.

Conclusiones

El análisis de acidez total expresada como g/L de ácido tartárico en vino tinto, da evidencia de la conductividad como una señal analítica importante y útil en disoluciones con características de alta dilución y coloreadas. En este sentido, la ventaja principal del método conductimétrico es precisamente su aplicabilidad en este tipo de disoluciones, en las cuales el cambio de pH en el punto de equivalencia experimental es insuficiente para obtener un punto final bien definido como cuando se utiliza monitoreo visual o potenciométrico, ya que el punto final conductimétrico no depende de los cambios de pH en las inmediaciones del punto de equivalencia.

Bibliografía

Brunatti, P., De Nápoli, H., Titulaciones conductimétricas [versión electrónica]. Consultado por última vez octubre 24 de 2009, de la URL <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Titulaciones%20Conductimetricas.pdf>
 Christian, G. D., *Química analítica*. México, D.F.: McGraw-

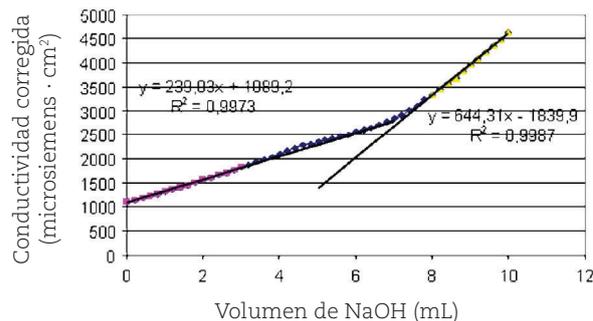


Figura 3. Titulación de una muestra de 25,00 mL de vino tinto con monitoreo conductimétrico. NaOH 0.3730 N.

Hill. Sexta edición, 2009.

Darias-Martín J., Socas-Hernández A., Díaz-Romero C., Comparative Study of Methods for Determination of Titrable Acidity in Wine, *Journal of Food Composition and Analysis*, **16**, 555-562, 2003.

Gómez-Biedma S., Soria E., Vivó, M., Análisis electroquímico, *Revista de Diagnóstico Biológico* [versión electrónica]. 51(1). Consultado por última vez en octubre 24 de 2009, de la URL http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S003479732002000100005&lng=es&nrm=iso. ISSN 0034-7973.

Harris, D. C., *Análisis químico cuantitativo*. Madrid, España: Editorial Reverté S.A., 2001.

Ibarra, A.; J. Mendiola; J. Cabanillas; D. Huallanca; G. Chávez; L. García; y F. Espino. Niveles de grado alcohólico, acidez total y calidad sensorial de la cachina producida en el Valle de Ica (Perú), *ACE Revista de Enología-Ciencia*, 2010.

Oreglia, F., *Enología teórico-práctica*. 2ª ed. Buenos Aires, Argentina: Ed. Instituto Salesiano de Artes Gráficas, 731 p., 1978.

Ribereau, P.; Y. Glories; A. Maujean; D. Dubourdiou. *Tratado de enología. 2. Química del Vino. Estabilización y Tratamientos*. Ediciones Mundi-Prensa. Editorial Hemisferio Sur. 1998.

Saavedra, S. G.; C. Rickenberg, Titulación de una solución de vino tinto con una base fuerte, en presencia de un indicador y por potenciometría [versión electrónica]. Consultado por última vez 25 de agosto de 2010, de la URL <http://www.Ciencia-ahora.cl/Revista19/09TitulacionacidocoloreadaBaseFuerte.pdf>

Sims, C. A. & J. R. Morris. pH Effects on the Color of Wine from Two Grape Species, *Arkansas Farm Research*, **34**, 9-10, 1985.