

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA MULTI-COMUTADO PARA A DETERMINAÇÃO DE SO₂ LIVRE E TOTAL

Objectivos

Desenvolvimento de um sistema de fluxo multi-comutado para a determinação SO₂ livre e total em vinhos brancos e tintos

- Recirculação de reagentes ⇒ diminuição do consumo de reagentes e produção de efluentes
- Introdução de uma unidade de difusão de gás ⇒ eliminação das interferências de matriz

Montagem analítica

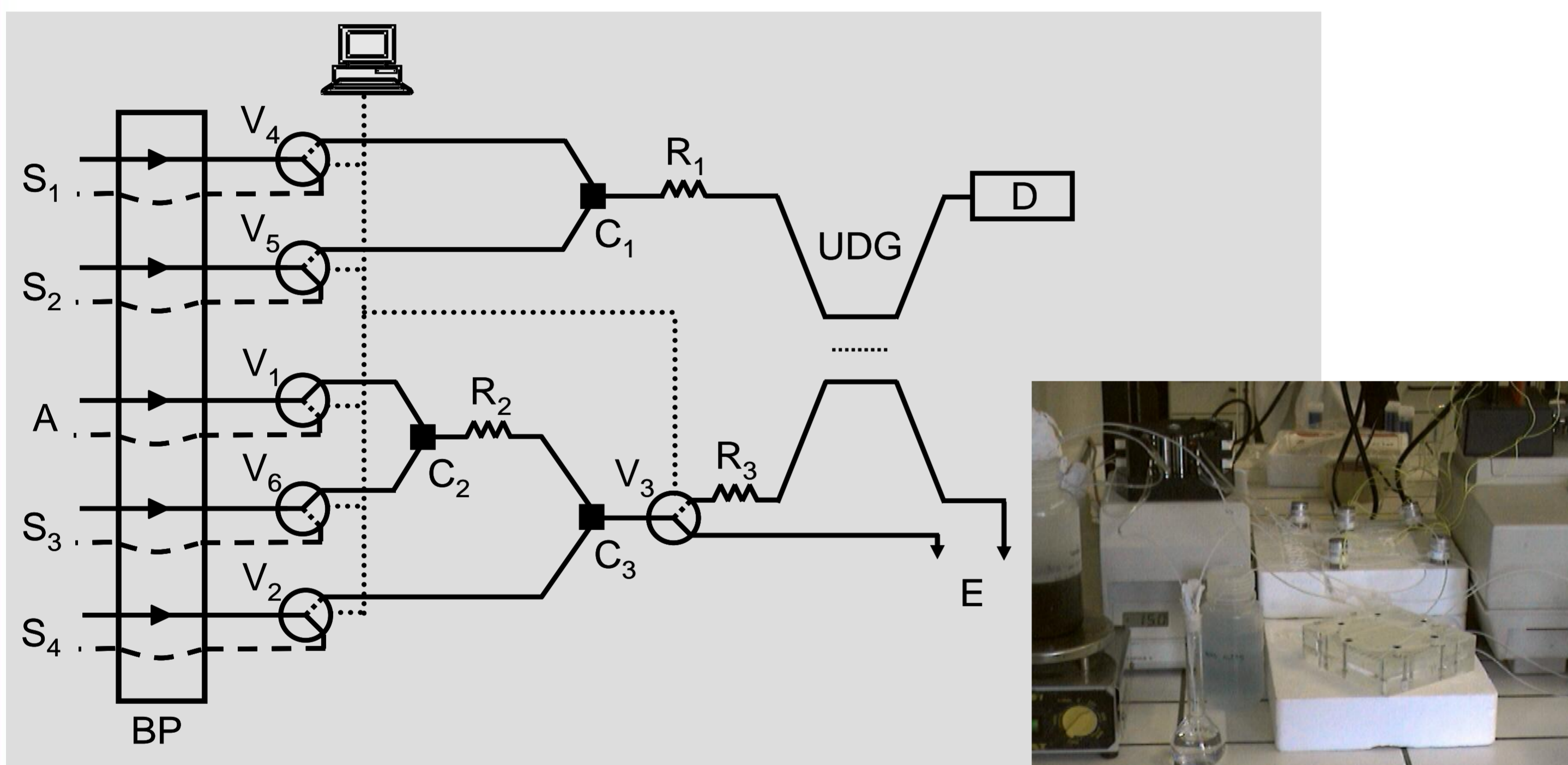


Figura 1. Sistema multicomutado para a determinação de SO₂ livre e total. S₁: verde de malaquite 20 g L⁻¹ + KH₂PO₄ 0,85 g L⁻¹; S₂: K₂HPO₄ 16,36 g L⁻¹; A: amostra ou padrão; S₃: NaOH 0,5 mol L⁻¹; S₄: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹; BP: bomba peristáltica, V_i: válvula solenóide na posição "on" (traço contínuo) ou "off" (traço descontínuo); C_i: confluência; R_i: reactor – R₁ = 60 cm, R₂ = 100 cm, R₃ = 50 cm; UDG: unidade de difusão de gás; E: esgoto; D: detector (615 nm)

Ciclo analítico

Etapa	Descrição	Posição das válvulas de comutação						Tempo / s
		V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	
SO₂ livre								
1	Lavar ligação entre V ₁ e V ₃	N	N	N	N	N	F	30
2	Lavar ligação entre C ₃ e V ₃	F	F	N	N	N	F	15
3	Lavar canais dador e aceitador	F	F	F	F	F	F	20
4	Introdução da amostra + H ₂ SO ₄	N	F	F	F	F	F	4,6
5	Paragem de fluxo do canal aceitador	F	F	F	N	N	F	40
6	Envio para o detector; registo do sinal	F	F	F	F	F	F	80
SO₂ total								
1	Lavar ligação entre V ₁ e V ₃	N	N	N	N	N	F	20
2	Lavar ligação entre C ₂ e V ₃	F	N	N	N	N	N	30
3	Lavar ligação entre C ₃ e V ₃	F	F	N	F	F	F	10
4	Introdução da amostra + NaHO	N	F	F	F	F	N	2,3
5	Enviar amostra com NaHO para o R ₃ e adição do H ₂ SO ₄	F	F	F	F	F	N	30
6	Envio para o detector; registo do sinal	F	F	F	F	F	F	80

As letras N e F correspondem às posições "on" e "off" das válvulas de comutação, respectivamente

Parâmetros estudados

Parâmetro	Intervalo estudado	Valor seleccionado
Concentração da solução de verde de malaquite / mg L ⁻¹	5,0 – 20	20
Concentração de K ₂ HPO ₄ / mol L ⁻¹	9,5x10 ⁻⁴ – 9,4x10 ⁻¹	9,5x10 ⁻²
Concentração de H ₂ SO ₄ / mol L ⁻¹	0,15 – 4,0	0,5
Concentração de NaHO / mol L ⁻¹	0,05 – 4,0	0,5
Temperatura da solução dadora / °C	24 – 85	24
Caudal canal dador / mL min ⁻¹	1,6 – 2,8	2,4
Caudal canal aceitador / mL min ⁻¹	1,6 – 2,8	2,2
Tempo paragem da solução aceitadora (SO ₂ livre) / s	0 – 60	40
Volume de amostra / µL	100 – 500 ^a / 25 – 200 ^b	100 ^a / 50 ^b

^aSO₂ livre; ^bSO₂ total

Avaliação de espécies interferentes

Espécie adicionada	Concentração máxima tolerada	Desvio relativo / %
CO ₂ / g L ⁻¹	3,0	3,4
Etanol / %	20	-3,5
Ácido cítrico / g L ⁻¹	3,0	2,0
Glicerol / g L ⁻¹	0,5	-4,6
Ácido tartárico / g L ⁻¹	5,0	-3,4
Glucose / g L ⁻¹	5,0	-4,7
Acetaldeído / mg L ⁻¹	0,3	-4,1
Ácido ascórbico / g L ⁻¹	2,0	-4,2
Ácido acético / g L ⁻¹	5,0	1,4
K ₂ SO ₄ / g L ⁻¹	5,0	-1,7
Ácido láctico / g L ⁻¹	20	-2,5
Ácido málico / g L ⁻¹	15	-3,8
Frutose / g L ⁻¹	10	-3,1

Aplicação a amostras de vinho

Amostra	SO ₂ livre / mg L ⁻¹			SO ₂ total / mg L ⁻¹		
	MCFIA	Mét. Ref.	DR / %	MCFIA	Mét. Ref.	DR / %
Vinho branco 1	41,0	42,9	-4,4	105,7	138,2	-17
Vinho branco 2	4,1	4,2	-2,4	52,0	58,4	-11
Vinho tinto 1	26,8	25,7	4,3	75,1	132,1	-43
Vinho tinto 2	18,7	17,9	4,5	39,4	112,2	-65

DR = desvio relativo; Mét. Ref. = método de referência

Baixas taxas de recuperação de SO₂ total podem dever-se à baixa eficiência da hidrólise alcalina "in-line"

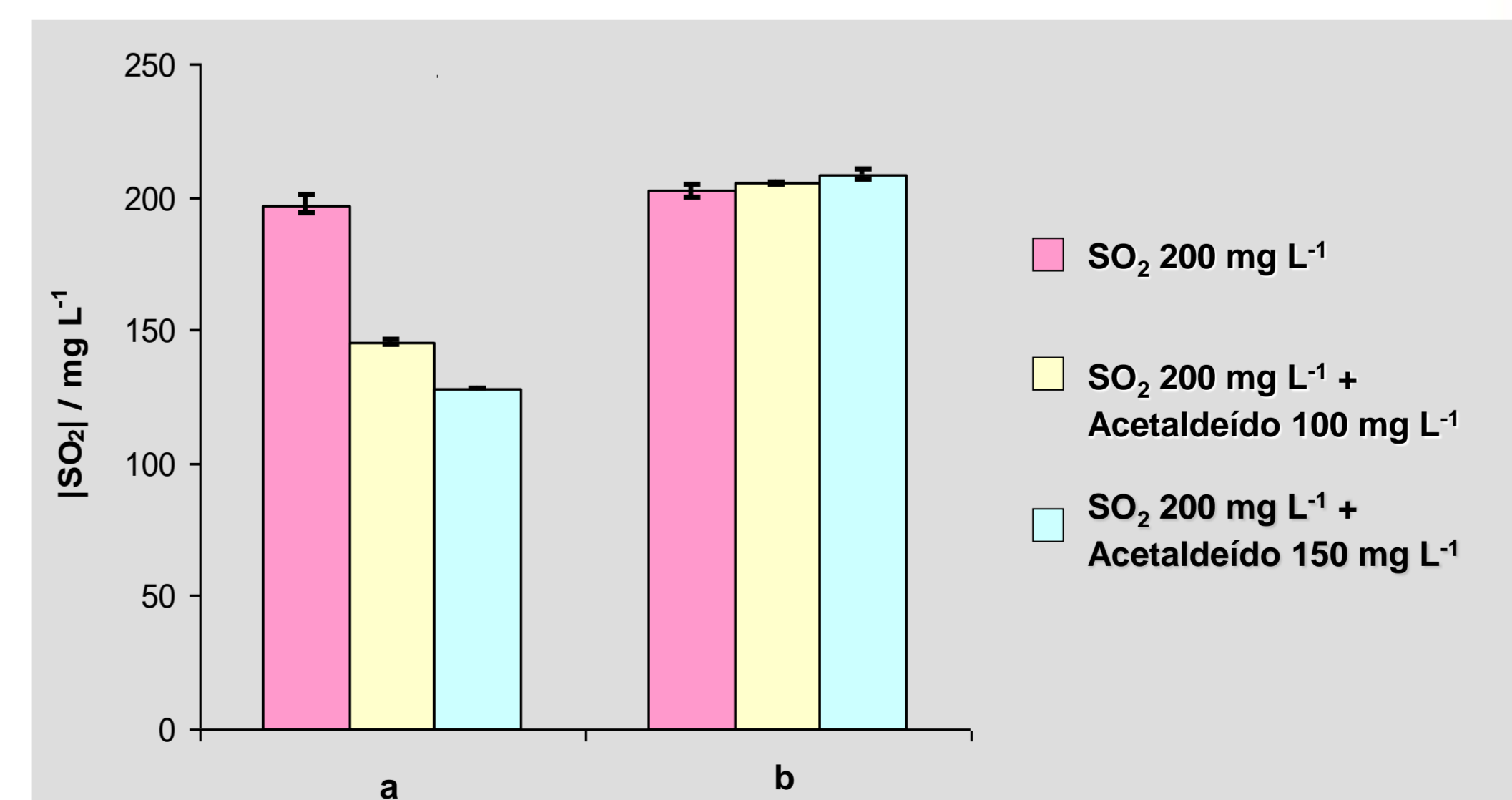
Realizar etapa de hidrólise alcalina antes da introdução da amostra no sistema (adição de 1,6 mL de NaOH 4 mol L⁻¹ a 10,00 mL de amostra)

Amostra	SO ₂ total / mg L ⁻¹		
	MCFIA	Mét. Ref.	DR / %
Vinho branco 3	133,2	208,2	-36
Vinho branco 4	92,8	152,2	-39
Vinho tinto 1	5,4	132,1	-96
Vinho tinto 3	28,1	150,5	-81

Mantiveram-se baixas taxas de recuperação de SO₂ total: possível interferência provocada pela presença de elevadas concentrações de acetaldeído

Estudo da influência do acetaldeído na determinação do SO₂ total, comparando duas reacções colorimétricas:

- verde de malaquite + H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻
- pararosanilina + HCHO + HCl



Trabalho em curso: análise de amostras de vinho, aplicando a reacção com a pararosanilina no sistema desenvolvido

Agradecimentos:

Sara Oliveira e Ildikó Tóth agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e FSE (III Quadro Comunitário) pela atribuição das bolsas SFRH/BD/23782/2005 e SFRH/BPD/5631/2001, respectivamente.