

**CORRELACIÓN ENTRE UNA MEDIDA POTENCIOMETRICA (pH)
Y LA ACIDEZ TITULABLE EN VINAGRE**
**CORRELATION BETWEEN POTENTIOMETRIC MEASUREMENT (pH)
AND ACIDITY TITRATE IN VINEGAR**

José Edgar Zapata M.¹ - Mauricio Peláez C.²

RESUMEN

Este trabajo presenta una correlación entre el pH y la acidez de vinagre en proceso de producción por el método lento (Orleans), la cual permitirá agilizar los análisis de los barriles en proceso de oxidación. Se utilizó el programa Statgraph, aplicando los modelos de regresión lineal, multiplicativo, exponencial y recíproco. Se obtuvo una ecuación útil para la determinación rápida de la acidez a partir del pH, con el modelo multiplicativo.

Palabras Claves: Acidez titulable, bloques completos aleatorizados, análisis de regresión.

ABSTRACT

This paper presents a correlation between the pH and the acidity of vinegar in its production process through the slow method (Orleans), which will allow to speed up the analyses of the barrels in the oxidation process. The

program Statgraphics was used, applying the models of lineal, multiplicative, exponential and reciprocal regressions. An equation was obtained to quickly determine the acidity based on the pH, with the multiplicative pattern.

Key words: Titrate acidity, randomized complete blocks, regression analysis.

INTRODUCCIÓN

En la elaboración de vinagres se usan básicamente dos métodos, el método rápido o de Frings y el método lento o de Orleans. Para los dos casos es indispensable tener un permanente control sobre la acidez de los vinagres durante el proceso de producción, este control se hace mediante chequeos de acidez por titulación (1,2). En el método lento se usa un elevado número de barriles como medio de almacenaje durante su proceso, para responder a una producción industrial (alrededor de 600 barriles de 220 lt. en una empresa de tamaño medio). En

1. Profesor, Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Química Farmacéutica, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia, E mail: jezapata@muisca.udea.edu.co. tel. 2105474

2. Estudiante, Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Química Farmacéutica, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia.

este método el conocimiento de los niveles de acidez de los barriles, es básico para determinar en que punto del proceso productivo se encuentran. Ya que cada barril funciona como una unidad independiente, el chequeo de uno por uno, por titulación, cuando se trata de una cantidad elevada, se vuelve dispendioso y significativo, siendo necesario además, la inversión de tiempo, reactivos y mano obra. Por otro lado en la literatura se reporta una marcada relación entre el pH y la acidez de una solución, y se sabe que el cálculo del pH de una solución de ácido débil, requiere conocer la concentración formal del ácido y la constante de disociación, en orden a tener en cuenta la disociación incompleta de las especies (3). Por esto es de interés encontrar el grado de correlación que existe entre el pH y la acidez titulable contenida en un vinagre. A la vez es importante establecer si los demás componentes del vinagre afectan dicha correlación, posibilitando de esta forma el poder predecir la acidez de un vinagre en proceso de elaboración por medio de una medida potenciométrica directa como el pH, economizando tiempo, mano de obra, reactivos y mejorando la eficiencia de los análisis.

MATERIALES Y MÉTODOS

Equipos y Materiales

- Equipo de titulación (vidriería)
- pH-metro Mettler Toledo Mp 120
- NaOH 0,2 N
- Muestras de vinagre

Metodología

Se tomaron 50 muestras al azar de vinagre en proceso, con porcentajes de acidez entre 0,6 y 6,39, a las cuales se les midió la acidez por titulación y el pH, por medio de un pH-metro digital, resultando valores de pH entre 4,14 y 3,03. Estos resultados se procesaron estadísticamente por medio del programa Statgraph, donde se relacionaron pH y acidez por diferentes modelos de regresión simple (lineal, multiplicativa, exponencial y recíproca). A las ecuaciones de regresión obtenidas para cada modelo se les aplicó el análisis de varianza, y se escogió con base en este, el modelo que mejor ajustara los datos de pH y acidez (4,5,6).

Para determinar el efecto que los demás componentes del vinagre diferentes al ácido acético y al agua, tienen sobre la lectura de pH, se utilizó un diseño estadístico de bloques completos aleatorizados (tabla No 1), constituido por seis bloques y tres tratamientos (4,5,6). Cada uno de los seis bloques corresponde a un grado de acidez diferente, y los tres tratamientos corresponden a diferentes composiciones de la mezcla a evaluar, así:

- Tratamiento 1: Vinagre natural, que contiene alcohol y ácido acético en cantidades inversamente proporcionales.
- Tratamiento 2: Ácido acético diluido en agua destilada.
- Tratamiento 3: Ácido acético diluido en jugo de caña fermentado, que contiene niveles elevados de alcohol.

Tabla No. 1 Diseño de Bloques Completos Aleatorizados				
TRATAMIENTOS				
B L O Q U E S		1	2	3
	% acidez	pH	pH	pH
	0.99	3.78	2.81	3.81
	2.04	3.37	2.68	3.59
	3.27	3.23	2.57	3.42
	4.05	3.18	2.53	3.34
	5.04	3.08	2.49	3.24
6.36	2.97	2.43	3.15	

El porcentaje de acidez del jugo de caña y de la solución en agua destilada, se igualaron al valor de acidez del vinagre, en cada uno de los bloques de forma correspondiente.

A los resultados del diseño de bloques completos aleatorizados se les aplicó el método de la mínima diferencia significativa (LSD) para los tratamientos (4,5,6), por medio del

programa Statgraph, para evaluar entre que pares de tratamientos existen diferencias significativas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las tablas 2,3,4 y 5 se presentan los análisis de regresión y de varianza para los modelos de regresión lineal, multiplicativo, exponencial y recíproco respectivamente.

TABLA No. 2 ANÁLISIS DE REGRESIÓN – MODELO LINEAL $Y=A+B*X$					
Variable Dependiente: Acidez			Variable Independiente: pH		
PARÁMETRO	ESTIMADO	ERROR ESTANDAR	ESTADÍSTICO T	VALOR – P	
Intercepto	22.1788	1.26454	17.539	0.0000	
Pendiente	-5.59115	0.375298	-14.8979	0.0000	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	Distribución F	Valor P
Modelo	132.643	1	132.643	221.95	0.000
Residual	28.6865	48	0.597635		
Total (Corr)	161.329	49			
Coeficiente de Correlación = -0.906745			$R^2 = 82.2187 \%$		
Error Estandar del est. = 0.773068					

TABLA No. 3 ANÁLISIS DE REGRESIÓN – MODELO MULTIPLICATIVO $Y=A*X^B$

Variable Dependiente: Acidez		Variable Independiente: pH			
PARÁMETRO	ESTIMADO	ERROR ESTANDAR	ESTADÍSTICO T	VALOR – P	
INTERCEPTO	10.6236	0.353168	30.0808	0.0000	
PENDIENTE	-7.9424	0.291802	-27.2184	0.0000	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	Distribución F	Valor P
Modelo	22.0606	1	22.0606	740.84	0.000
Residual	1.42933	48	0.0297777		
Total (Corr)	23.49	49			
Coeficiente de Correlación = -0.969098			R ² = 93.9151 %		
Error Estandar del est. = 0.172562					

TABLA No. 4 ANÁLISIS DE REGRESIÓN – MODELO EXPONENCIAL $Y=\exp(A+B*X)$

Variable Dependiente: Acidez		Variable Independiente: pH			
PARÁMETRO	ESTIMADO	ERROR ESTANDAR	ESTADÍSTICO T	VALOR – P	
INTERCEPTO	8.66755	0.293635	29.5181	0.0000	
PENDIENTE	-2.2741	0.0871471	-26.0949	0.0000	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	Distribución F	Valor P
Modelo	21.9432	1	21.9432	680.94	0.000
Residual	1.54678	48	0.322246		
Total (Corr)	23.49	49			
Coeficiente de Correlación = -0.966515			R ² = 93.4151 %		
Error Estandar del est. = 0.179512					

TABLA No. 5 ANÁLISIS DE REGRESIÓN – MODELO RECÍPROCO (Y) $Y=1/(A+BX)$

Variable Dependiente: Acidez		Variable Independiente: pH			
PARÁMETRO	ESTIMADO	ERROR ESTANDAR	ESTADÍSTICO T	VALOR – P	
INTERCEPTO	-3.78966	0.211763	-17.8958	0.0000	
PENDIENTE	1.26714	0.0628485	20.1618	0.0000	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	Distribución F	Valor P
Modelo	6.8129	1	6.8129	406.50	0.0000
Residual	0.804475	48	0.0167599		
Total (Corr)	7.61737	49			
Coeficiente de Correlación = 0.945722			R ² = 89.4389		
Error Estandar del est. = 0.12946					

Los valores P en las tablas ANOVA son menores que 0.01, lo cual indica que hay una relación estadísticamente significativa entre acidez y pH al 99 % de confianza, para los cuatro modelos utilizados(4,5,6).

Las ecuaciones para los modelos ajustados se presentan en la tabla No. 6.

TABLA No. 6 ECUACIONES DE REGRESIÓN DE LOS MODELOS	
MODELO	ECUACIÓN
Lineal	Acidez = 22.1788 - 5.59115* pH
Multiplicativo	Acidez = 41091.5*pH ^{-7.9424}
Exponencial	Acidez = exp(8.66755 - 2.2741*pH)
Recíproco	Acidez = 1/(-3.78966 + 1.26714 * pH)

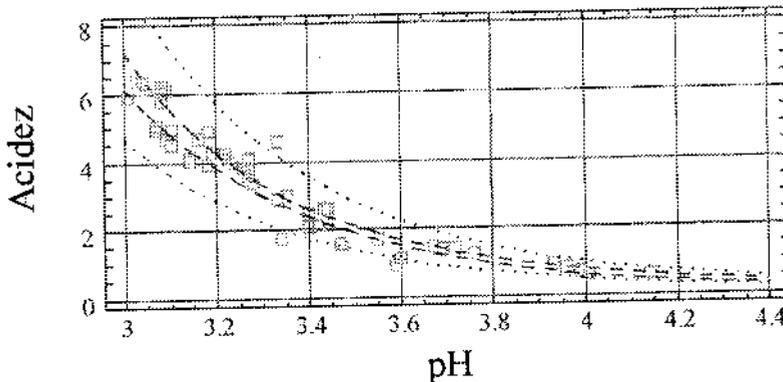
Los dos modelos con mejor ajuste de los datos son el multiplicativo y el exponencial, con coeficientes de correlación de -0.969098 y -0.966515 respectivamente. Según los valores del estadístico R² el modelo multiplicativo ajustado explica el 93.9151 % de la variabilidad en acidez después de la transformación a la escala logarítmica para linealizar el modelo. El modelo exponencial ajustado explica el 93.4151 % de la variabilidad en acidez después de la transformación a la escala logarítmica para linealizar el modelo (5).

Estos dos modelos tienen iguales sumas de cuadrados totales (23.489955) pero el multiplicativo tiene una suma de cuadrados del error de 1.49332, menor que la del exponencial que es 1,546783, por lo cual entre los modelos estudiados el modelo multiplicativo es el que mejor predice los valores de acidez a partir del pH, para los vinagres en proceso.

La Figura No. 1 presenta la gráfica de pH contra acidez ajustada por medio del modelo de regresión lineal multiplicativo.

José Edgar Zapata M. - Mauricio Palaez C.

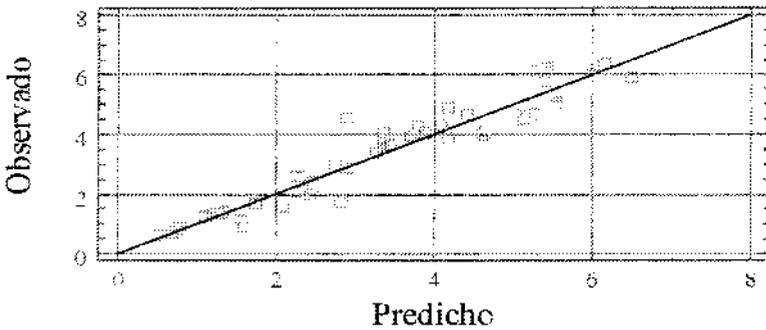
Figura No. 1 Ajuste del Modelo Multiplicativo



ANÁLISIS DE RESIDUOS PARA EL MODELO MULTIPLICATIVO.

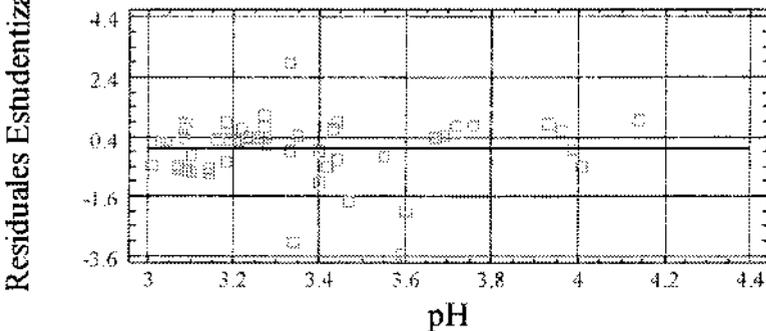
Una forma de evaluar la calidad de la ecuación de regresión obtenida, es por medio del análisis de residuos. El cual consiste en el estudio de las diferencias que se obtienen cuando se aplica la ecuación de regresión a los mismos datos de los que se partió para hacer el análisis (5,6). La Figura No. 2 presenta una gráfica para los valores predichos por el modelo contra los valores realmente observados. Permitiendo apreciar la capacidad del modelo multiplicativo para predecir los valores de acidez a partir del pH, en una muestra de vinagre.

Figura No. 2 Gráfica de Acidez



Las figuras No.3 y No. 4 presentan las gráficas de los residuales estudentizados contra el pH y la acidez predicha respectivamente. En ellas se puede apreciar que la varianza de los errores se distribuye homogéneamente a través del rango de valores estudiados tanto para el pH como para la acidez predicha con el modelo. Esto se concluye por que no se observa una tendencia sistemática o algún patrón evidente en la distribución de los puntos en ninguna de las dos figuras de residuales estudentizados (6).

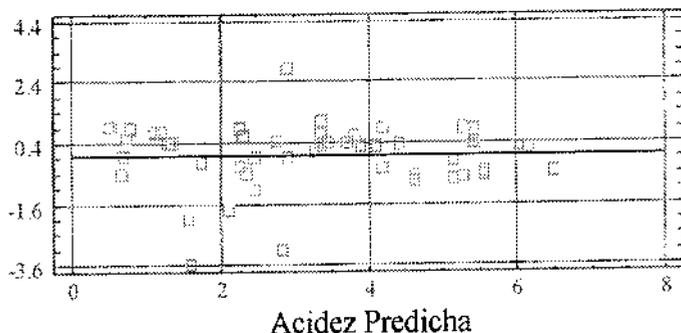
Figura No. 3 Gráfica de Residuales



CORRELACIÓN ENTRE UNA MEDIDA POTENCIOMÉTRICA (pH) Y LA ACIDEZ TITULABLE EN VINAGRE

Residuales Estudentizados

Figura No. 4 Gráfica de Residuales



En la tabla No. 7 se presenta el análisis de varianza aplicado al diseño presentado en la tabla No. 1.

José Edgar Zapata M. - Mauricio Paláez C.

Tabla No. 7 Análisis de Varianza para el Modelo de Bloques Completos Aleatorizados					
Variable Dependiente: Acidez			Variable Independiente: pH		
Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	df	Media de Cuadrados	Distribución F	Valor - P
Bloques	0.7314278	5	0.1462856	23.236	0.00000
Tratamientos	2.3941778	2	1.1970889	190.148	0.00000
Residual	0.0629556	10	0.0062956		
Total (Corr.)	3.1885611	17			

En la tabla No 7 se observa un valor P menor que 0,05 para los tratamientos, lo que indica que con un 95 % de confianza se puede afirmar que existen diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos. Para determinar entre que parejas de tratamientos se presentan las diferencias significativas, se aplicó el método de la Mínima Diferencia Significativa (LSD) para los tratamientos y los resultados se presentan en la tabla No. 8.

Tabla No.8 Método de la Mínima Diferencia Significativa			
Método: 95 % LSD			
Nivel	Cantidad	Media LS	Grupos Homogéneos
2	6	2.5850000	X
1	6	3.2683333	X
3	6	3.4250000	X
Contraste		Diferencias +/-	Límites
1 - 2		0.68333	0.10210*
1 - 3		-0.15667	0.10210*
2 - 3		-0.84000	0.10210*

* Denota diferencia estadística significativa

Como lo muestra el LSD, existen diferencias significativas en todas las comparaciones múltiples, esto nos permite concluir que existe un efecto inducido por los componentes del vinagre diferentes al ácido acético y al agua, influyendo sobre el valor de la medida de acidez a partir del pH (5).

CONCLUSIONES

A pesar de que el coeficiente de correlación obtenido para el modelo multiplicativo (0.969) no cumplen con los requisitos exigidos para la validación de métodos analíticos ($r > 0.990$), la ecuación establecida brinda la oportunidad de estimar niveles de acidez a través de pH, que son de utilidad a nivel industrial en los casos en que no se requieran resultados analíticos, lo cual evitaría gastos en reactivos para titulaciones, tiempo y recursos humanos, ya que solo se titularían los barriles en que es necesario conocer la concentración exacta del ácido en el vinagre.

Según lo observado con el LSD, se puede concluir que las desviaciones entre los valores calculados con la

ecuación de regresión y los valorados de acidez titulable, son debidos a los niveles variables en los componentes diferentes al ácido acético, ya que el alcohol, por ejemplo, siempre está en proporción inversa al ácido acético. Por lo tanto la ecuación obtenida puede utilizarse con el margen de error ya definido siempre y cuando se aplique para determinar la acidez a partir del pH, en vinagres obtenidos con el método lento o de Orleans, en los rangos de acidez y pH definidos (acidez 0,6 - 6,39; pH 3,03 - 4,14), pero no puede aplicarse indiscriminadamente a cualquier solución de ácido acético en agua.

Con el modelo de regresión lineal multiplicativo encontrado se puede definir en que etapa del proceso fermentativo se halla un barril de vinagre. Los barriles que se encuentren en la etapa inicial del proceso oxidativo de transformación de alcohol etílico a ácido acético (0-3 % de acidez) deberán dejarse por un tiempo más prolongado, sin gastar en ellos reactivos de titulación ni tiempo, y solo se titularán los barriles que según la ecuación obtenida manifiesten estar en la etapa final de oxidación (3 - 6 % de

Acidez). Etapa en la cual el ajuste de la ecuación es el mejor, porque el efecto debido a la presencia de etanol es mínimo, ya que la gran mayoría de este ha sido oxidado a ácido acético.

AGRADECIMIENTOS

A Kennet Roy Cabrera, profesor de Estadística de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

(1) DIGGS, Laurence J. *Vinagar*. 1° ed. San Francisco, California. Library of Congress Catalogin in Publication Data, 1989. 297 p.

(2) VALDES C, Nancy. *Vino Vino Llegó Vinagre*. *Alimentaria: Técnicas en Alimentos y Bebidas*. Vol. 5. No. 18, Jul. 1988. P 25 28.

(3) SKOOG, Douglas A. WEST Donal M. *Fundamentos de Química Analítica*. 2° ed. España. Reverte, 1988. 981 p.

(4) WAYNE, W. Daniel. *Bioestadística*. 5° ed. México, DF. Limusa. 1995.

(5) MONTGOMERY, Douglas. *Diseño y Análisis de Experimentos*. México. Grupo Editorial Iberoamérica, 1991. 589 p.

(6) WALPOLE, R., y MYERS, R. *Probabilidad y Estadística*. 4° ed. México. Mc Graw Hill.

Fecha de Recepción: 10 de Febrero de 1999

Fecha de Aceptación: 20 de Mayo de 1999