

Control de Calidad del Alcohol Etílico

Nancy SOLÁ

*Laboratorio de Control de Calidad, Porta Hnos. S.R.L.,
Camino San Antonio Km 4 1/2, 5016 Córdoba, Argentina.*

*Departamento de Farmacia, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba,
C.C. 61, Sucursal 16, 5016 Córdoba, Argentina.*

RESUMEN. La comercialización y fraccionamiento del alcohol etílico está regido por un importante número de leyes y decretos. En el laboratorio de control de calidad, el profesional debe optimizar las técnicas de análisis para que se pueda cumplir con lo establecido en ellos. El objetivo de este trabajo es advertir sobre la presencia de una impureza, el acetal, regularmente presente en el alcohol etílico, que eluye junto al metanol y cuya concentración es necesario cuantificar correctamente, dada su gran toxicidad. Para ello se analiza el problema presentado cuando se trabaja en cromatografía gaseosa con una columna capilar tipo Carbowax 20 M, en las condiciones de trabajo sugeridas por IRAM. Para una correcta identificación de acetal fue necesario realizar dos cromatogramas, usando una columna polar y una no polar. En estas condiciones se puede apreciar claramente la presencia del acetal, que por no tener grupos hidroxilo libres presenta un comportamiento distinto al metanol en una columna no polar (Crosslinked 5% Ph Me Silicone).

SUMMARY. "Quality Control of Ethyl Alcohol". The bottling and commercialization of ethyl alcohol is ruled by many laws and decrees. Therefore the chemists at quality control departments have to develop and improve the analytical methods in order to fulfil the legal provisions. The aim of the present paper is to put on guard about the presence of acetal, an impurity usually present in ethanol that elutes together with methanol and whose concentration should be carefully quantified, because of its high toxicity. Gas chromatography is one of the analytical methods suggested by IRAM for these purposes. This paper intends to point out that using a High Performance Capillary Column HP-20M, methanol and acetal retention times are so close that no peak separation is observable at this operating condition. This can be solved by using both polar and non polar columns.

INTRODUCCION

En nuestro país existen varias normas que regulan la producción, comercialización, fraccionamiento y distribución del alcohol etílico: la Ley sobre medicamentos N° 16463 ¹, Resolución N° 508 ², Ley sobre alimentos N° 18284 ³ y la Ley de impuestos internos, con su Decreto Reglamentario N° 875/80 ⁴. Este conjunto de

PALABRAS CLAVE: Acetal, Alcohol etílico, Cromatografía gaseosa.

KEY WORDS: Acetal, Ethyl alcohol, Gas Chromatography.

normas legales orientan la tarea de los laboratorios de Control de Calidad y obligan a trabajar constantemente en la optimización de técnicas para asegurar la calidad y determinar con exactitud las impurezas presentes en el producto, sobre todo la presencia de metanol y su concentración.

Existen numerosas técnicas para la determinación de metanol que se deben adecuar en el laboratorio, de acuerdo al instrumental que se posea y al tiempo que se disponga para cada control de calidad. Si para la determinación de impurezas se sigue el Esquema A1 de IRAM 14659:1993 ("Determinación de impurezas por cromatografía en fase gaseosa"), un método rápido que permite determinar metanol, propanol-1, metil-2-propanol, alcohol isoamílico, etanal, propanona, etanoato de etilo y butanol-2, se encuentra una impureza que no está dentro de las habitualmente nombradas en la bibliografía, el acetal ⁵. Su presencia nos llevó a una investigación mas exhaustiva que dio origen al presente trabajo.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras analizadas fueron alcohol etílico de distintos orígenes, alcohol de melaza y alcohol de cereal.

La técnica adoptada fue la cromatografía gaseosa capilar (Cromatógrafo Hewlett Packard (HP) 5890 Serie II). Se usaron las siguientes columnas: HPCC HP-20M (Carbowax 20M), DI:0.32mm, L:25 m y HPCC HP-5 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone), DI:0.32, L:30 m.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: temperatura inicial 70 °C durante 4 minutos, temperatura final 150° C con un gradiente de 15 °C por minuto. Temperatura del inyector y del detector: 200 °C. Como gas transportador se usó nitrógeno.

Para la determinación de los Tiempos de Retención se usaron patrones de cromatografía de PolyScience, Kit N°11C de Alltech y alcohol etílico absoluto Merck. Se preparó una solución de alcohol etílico más una gota de cada una de las impurezas por separado, se agitó, se inyectó y se anotó el tiempo de retención (metanol *Tr* 2,821; propanol-1 *Tr* 3,749; metil-2-propanol *Tr* 3,913; alcohol isoamílico *Tr* 6,226; etanal *Tr* 2,197; propanona *Tr* 2,352; etanoato de etilo *Tr* 2,548, butanol-2 *Tr* 4,583).

Para la preparación de la solución patrón se pesó en un matraz una cantidad determinada de alcohol etílico y se añadieron con una jeringa las cantidades adecuadas de reactivos que se indican a continuación, realizando el agregado cerca de la superficie del líquido y pesando antes del próximo agregado: etanal 1,2 µl; metanol 10 µl; isopropanol 0,5 µl; propanol-1 0,5 µl; etanoato de etilo 6 µl; metil-2-propanol 0,5 µl; alcohol isoamílico 0,5 µl; propanona 1,0 µl; butanol-2 0,5 µl.

Se programa el microprocesador (Hewlett Packard 3395), ingresando el nombre de la impureza, tiempo de retención y concentración de la muestra. En nuestro laboratorio se usa pentanol como standard interno. Se realiza una corrida que sirve de calibración para que el microprocesador pueda calcular los factores de respuesta.

Los espectros de masa se realizan con un detector HP 5972A Mass Selective Detector, asociado a un cromatógrafo de gases HP 5890 Serie II plus, con una columna HP-FFAP de DI: 0.2 mm , L: 25 m.

RESULTADOS

En varias muestras de alcohol etílico de cualquier origen, analizadas por cromatografía gaseosa capilar, se detecta un pico a $Tr = 2,82$ que según nuestra corrida de la solución patrón (Figura 1a), coincide con el metanol. Sin embargo el aspecto del pico era distinto, pensándose en una impureza que tendría el mismo tiempo de retención que el metanol pero, dada la forma del pico, probablemente de distinta polaridad.

Para dilucidar este problema se inyectó 1 μ l de una muestra de alcohol etílico de muy buena calidad en una columna polar Carbowax 20 M (el cromatograma resultante se muestra en la Figura 1b). Luego se inyecta 1 μ l de la misma muestra en una columna no polar como es la HP-5. Se puede observar en la Figura 1c), que ahora el pico en cuestión eluye después que el alcohol etílico. Esto confirma que se está frente a una impureza distinta de metanol y que por su comportamiento en esta columna, esta sustancia no es un alcohol.

Sobre esta muestra se realizó un espectro de masa (Figura 2), en las condiciones ya descritas y el resultado es que

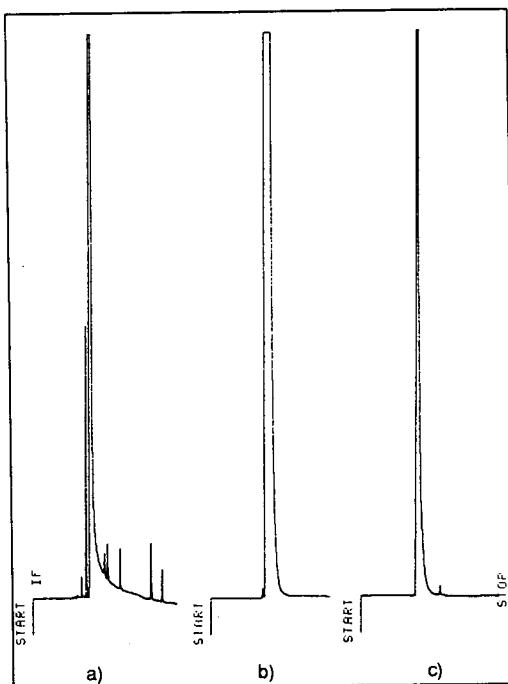


Figura 1. a) Cromatograma de solución patrón. Tr: 2,198 etanol, Tr: 2,356 propanona, Tr: 2,566 etanoato de etilo, Tr: 2,825 metanol, Tr: 3,028 etanol, Tr: 3,782 butanol-2, Tr:3,946 propanol-1, Tr: 4,556 butanol-1, Tr: 6,260 isoamílico, Tr: 6,840 pentanol (standard interno). b) Cromatograma de alcohol etílico. Columna HP-20M. Tr: 2,821 (acetona, metanol?), Tr: 3,028 alcohol etílico. c) Cromatograma de alcohol etílico. Columna HP-5. Tr:2,959 Alcohol etílico, Tr: 4,238 Acetal.

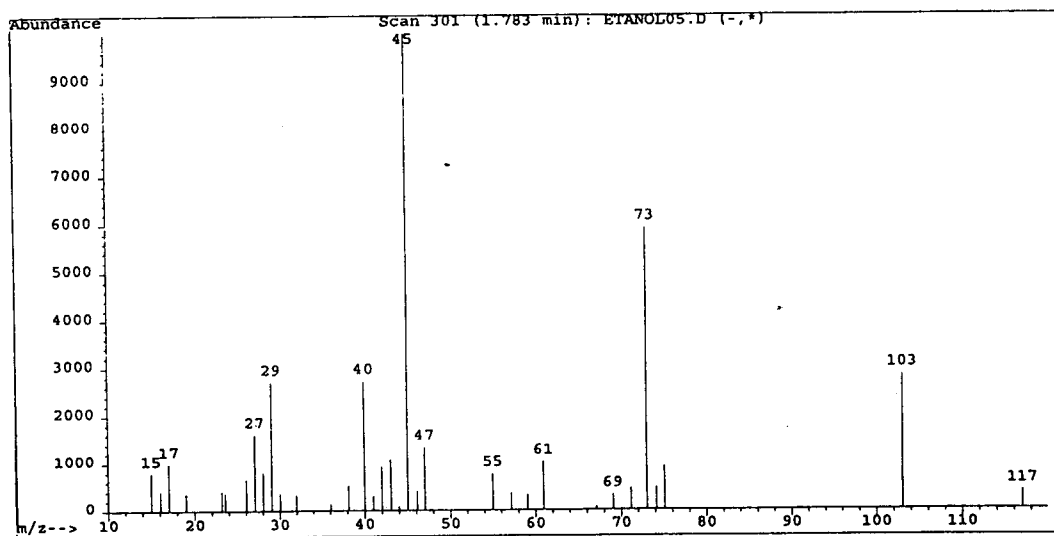


Figura 2. Espectro de masa del acetal.

esta impureza con el ion m/z 45 como pico base, es acetal (1,1 dietoxietano), que resulta de la adición de dos moléculas de alcohol etílico al acetaldehído. A pesar de su bajísima concentración, esta impureza le confiere al alcohol etílico, cualidades organolépticas no aceptables para preparar bebidas ⁶.

CONCLUSIONES

Si en el control de calidad del alcohol etílico, se utiliza la cromatografía gaseosa como método de determinación de impurezas, se debe prestar especial atención a la presencia de acetal, pues este eluye con el mismo tiempo de retención que el metanol en las condiciones establecidas en el esquema IRAM 14659:1993.

Agradecimiento. Se agradece al Sr. Adrián Andrada la colaboración prestada para el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Ministerio de Salud y Acción Social: *Ley sobre medicamentos N° 16.463* Decreto Reglamentario N° 9763/64. *Farmacopea Argentina*
2. Ministerio de Salud y Acción Social: Resolución 508
3. Ministerio de Salud y Acción Social: *Ley sobre alimentos N°18.284*. Decreto reglamentario N°2126/71 y modificaciones *Código Alimentario Argentino*
4. Ministerio de Economía. Dirección General Impositiva: *Ley de Impuestos internos*. Decreto reglamentario N° 875/80.
5. *The Merck Index*. Eleventh Edition. (1989)
6. Chialva, F., G. Doglia, G. Gabri & F. Ulian (1984) *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **179**: 9-11