

ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo XXIV - Núm. 4

1983

Director:

Prof. Dr. D. Jesús Cabo Torres

Director Ejecutivo:

Prof. Dr. D. José Luis Valverde

Secretarios de Redacción:

Prof. Dr. D. José Jiménez
Martín

Prof. Dr. D. Luis Bravo Díaz

Redacción y Administración:

Facultad de Farmacia.
Granada - España.

Dep. Legal, GR: núm. 17-1960

ISSN 0004 - 2927

Imprime:

Gráficas del Sur, S. A.
Boquerón, 6
Granada 1983

Sumario

PAG.

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

- Determinación espectrofotométrica de aldehidos furánicos previa formación de tiosemicarbazonas. I.— Estudio del furfural, por J. Montilla Gómez, M.^a F. Olea Serrano y R. García-Villanova 277
- Determinación espectrofotométrica de aldehidos furánicos previa formación de tiosemicarbazonas. II.— Estudio del 5-hidroximetil furfural, por J. Montilla Gómez, M.^a F. Olea Serrano y R. García-Villanova ... 287
- Determinación espectrofotométrica de aldehidos furánicos previa formación de tiosemicarbazonas. III.— Estudio del 5-metilfurfural, por J. Montilla Gómez, M.^a R. Fátima Olea y R. García-Villanova 295
- El parámetro de solubilidad y sus aplicaciones en Farmacia, por P. Bustamante, A. Parera y S. Sellés. 303
- Efecto de diferentes técnicas de hemólisis sobre la actividad acetilcolinesterasa, por M. C. López-López, R. Hermoso y M. Monteoliva. 317
- Estudio de los principales manantiales minero-medicinales de la provincia de Jaén. II.—Manantiales con mineralización inferior a 1.500 mg/litro, por C. López Romero, I. Saura Vílchez y M. Delgado Rodríguez. 323
- Registro de pesticidas y empresas de material fitosanitario, por J. L. Valverde, F. Sánchez y L. de Vinueza 345
- Crítica de Libros 365

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA Y ANALISIS
QUIMICO APLICADO
FACULTAD DE FARMACIA. GRANADA

«DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ALDEHIDOS FURANICOS PREVIA FORMACION DE TIOSEMICARBAZONAS I.-ESTUDIO DEL FURFURAL»

J. MONTILLA GOMEZ, M.^a F. OLEA SERRANO y R. GARCIA-VILLANOVA

RESUMEN

Se ha realizado un estudio espectrofotométrico en la región U.V. del furfural tiosemicarbazona. La disolución presenta un solo máximo a 316 nm y estable después de 7 días de su preparación. No presenta modificaciones en la absorbancia en un rango de pH comprendido entre 2 y 10. Cumple la Ley de Lambert-Beer para concentraciones de furfural $1.10^{-5}M$ y $5.10^{-5}M$. La absorptividad molar es $E_{316}=29500 M^{-1} L cm^{-1}$.

SUMMARY

A U.V. spectrophotometric study of furan-2-carboxaldehyde tiosemicarbazone was performed. It has an only maximum at 316 nm and is stable for seven days. Absorbance doesn't vary in a range of pH from 2 to 10. Lambert-Beer's law is obeyed for furfural concentrations between $1.10^{-5}M$ and $5.10^{-5}M$. Molar absorptivity is $E_{316}=29500 M^{-1} L cm^{-1}$.

INTRODUCCION

Los hidratos de carbono sufren diversas reacciones químicas que en muchos casos son necesarias para la obtención de determinadas propiedades organolépticas.

El grupo aldehído o cetona presenta las reacciones características del grupo carbonilo. Intervienen de este modo en las reacciones de pardeamiento no enzimático como la Reacción de Maillard.

Las sustancias furánicas, debido a las reacciones de pardeamiento tienen importancia en la industria alimentaria. Además de producir olores deseables o indeseables intervienen en reacciones de polimerización con formación de pigmentos oscuros.

La presencia del furfural en los vinos y en distintas bebidas alcohólicas está limitada por las disposiciones legales de los diversos países. Así, la legislación española indica que el brandy no debiera contener más de 10 mg por 100 ml de alcohol absoluto, el ron no más de 1 mg para igual volumen de alcohol, para el whisky el contenido en furfural estará comprendido entre 0 y 4 mg por 100 ml de alcohol absoluto.

En la miel el furfural e hidroximetil furfural están presentes en el orden de unos mg originados por calentamiento de este alimento.

En este trabajo hemos realizado un estudio del comportamiento espectrofotométrico en el U.V. del furfural condensado con tiosemicarbácida. La finalidad es poder aplicar estos resultados al análisis cuantitativo de dicha sustancia presente en los alimentos.

Existen numerosos trabajos publicados sobre el furfural y sus derivados. KIM y col. (1) han realizado la síntesis de las oximas del furfural y algunos 5 sustituidos y SCHUZ y col. (2) han puesto de manifiesto la presencia del furfural en la cerveza como consecuencia de la contaminación del tapón de los envases. SAVEL y col. (3) consideran asimismo al furfural como un indicador del tiempo de almacenamiento de la cerveza.

Se han publicado técnicas analíticas encaminadas a determinar el furfural y sus derivados. MUSTAFOV (4) propone una modificación para un método colorimétrico de determinación de furfural en hidroxilados de madera y SHVETS y col. (5) determinan espectrofotométricamente furfural en alcoholes. STINKIM y col. (6) forman las hidrazonas correspondientes y por técnicas polarográficas lo determinan en brandy mediante técnicas cromatográficas Gas-Líquido de alta presión y JEURING y col. (7) determinan furfural e hidroximetil furfural en licores y miel.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Radiometer, pH-Meter 26

Espectrofotómetro U.V. Hitachi-Perkin-Elmer, mod. 124, registro gráfico 165.

Material de vidrio fungible.

Reactivos

Furfural, Merck

Tiosemicarbacida, Merck

Etanol 96°

Acido clorhídrico. Probus

Hidróxido sódico. Panreac

Disoluciones

- Disolución de tiosemicarbacida 10^{-2} M.- 0,22785 g de tiosemicarbacida disueltos en agua destilada con la ayuda de unas gotas de disolución de ácido clorhídrico llevados a un volumen final de 250 ml.
- Disolución alcohólica de furfural 10^{-2} M.- 0,0961 g de furfural disueltos en alcohol etílico de 96° y llevados a un volumen final de 100 ml.
- Disolución alcohólica de furfural 10^{-3} M.- 10 ml de la disolución anterior se diluyen con etanol 96° hasta volumen final de 100 ml.

Formación del furfural tiosemicarbazona

2 ml de disolución 10^{-2} M de clorhidrato de tiosemicarbacida y 1 ml de disolución alcohólica 10^{-3} M de furfural se llevan a reflujó en baño maría hirviente durante 10, 20 y 30 minutos. Después de enfriar se enrasa a 50 ml con agua destilada.

El espectro U.V. presenta un máximo de absorción a 316 nm como se observa en la gráfica de la figura 1.

La absorbancia no presenta variación en un tiempo de condensación comprendido entre 10-20 minutos, por lo cual se consi-

deró para los restantes ensayos un tiempo óptimo de 15 minutos para la formación del compuesto.

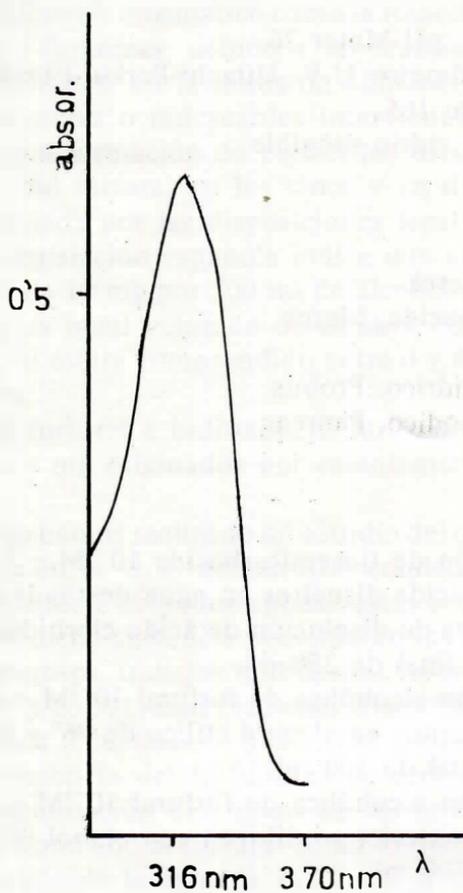


Figura 1

Estudio de la concentración óptima de tiosemicarbácida

Manteniendo constante la concentración en furfural (1 ml de disolución alcohólica $10^{-3}M$ de furfural) se fué variando la de clorhidrato de tiosemicarbácida. Tal como se indica en la Tabla I, los valores de la absorbancia, leídos en las condiciones descritas en el apartado anterior, prácticamente no varían cuando las concentra-

ciones de tiosemicarbacida son de 20 a 50 veces superiores a las de furfural.

TABLA I

Tiosemicarbacida $10^{-2}M$ (ml)	Absorbancia 316 nm
1	0,59
2	0,62
3	0,60
4	0,60
5	0,61

Estabilidad de furfural-tiosemicarbazona. Efecto del tiempo y de la concentración de tiosemicarbacida

Tal como ya se ha indicado, se condensa 1 ml de disolución alcohólica $10^{-3}M$ de furfural y 2 ml de disolución $10^{-2}M$ de clorhidrato de tiosemicarbacida. Las absorbancias de la disolución de furfural tiosemicarbazona a 316 nm se miden a intervalos de tiempo determinados. Los resultados se indican en la Tabla II.

TABLA II

Tiempo horas	Absorbancia 316 nm
0	0,60
0,5	0,60
1	0,60
2	0,60
5	0,60
48	0,59
168	0,59

Ensayos similares se han realizado con 5 ml de disolución $10^{-2}M$ de tiosemicarbacida y no se observaron variaciones en los resultados.

Efectos del pH en el espectro de absorción U.V. del furfural tiosemicarbazona

A disoluciones de furfural tiosemicarbazona obtenidas como ya se ha indicado, se ha variado el pH desde 1 a 12 con disoluciones de HCl o NaOH.

Tal como se indica en la Tabla III no se presentan variaciones de la absorbancia para valores comprendidos entre 1 y 9. A pH 10 y 11 hay una disminución de la misma y a pH 12 desaparece el máximo a 316 nm.

TABLA III

pH	Absorbancia 316 nm
1	0,59
2	0,60
3	0,59
4	0,59
5	0,59
6	0,60
7	0,59
8	0,59
9	0,60
10	0,56
11	0,45
12	—

Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer

Cantidades crecientes de la disolución alcohólica de furfural $10^{-3}M$ se colocaron en matraces de fondo redondo a las que se agregaron 2 ml de disolución acuosa $10^{-2}M$ de tiosemicarbazona, siguiendo la técnica de condensación ya indicada y llevando por último a un volumen de 50 ml con agua destilada, una vez ajustado el pH a 2. Se midieron las absorbancias a 316 nm (Tabla IV).

TABLA IV

<u>Furfural</u> <u>10⁻³M (ml)</u>	<u>Absorvancia</u> <u>316 nm</u>
0,5	0,33
1,0	0,62
1,5	0,91
2,0	1,16
2,5	1,45
3,0	1,69
3,5	1,88

Los resultados se exponen en la gráfica de la figura 2.

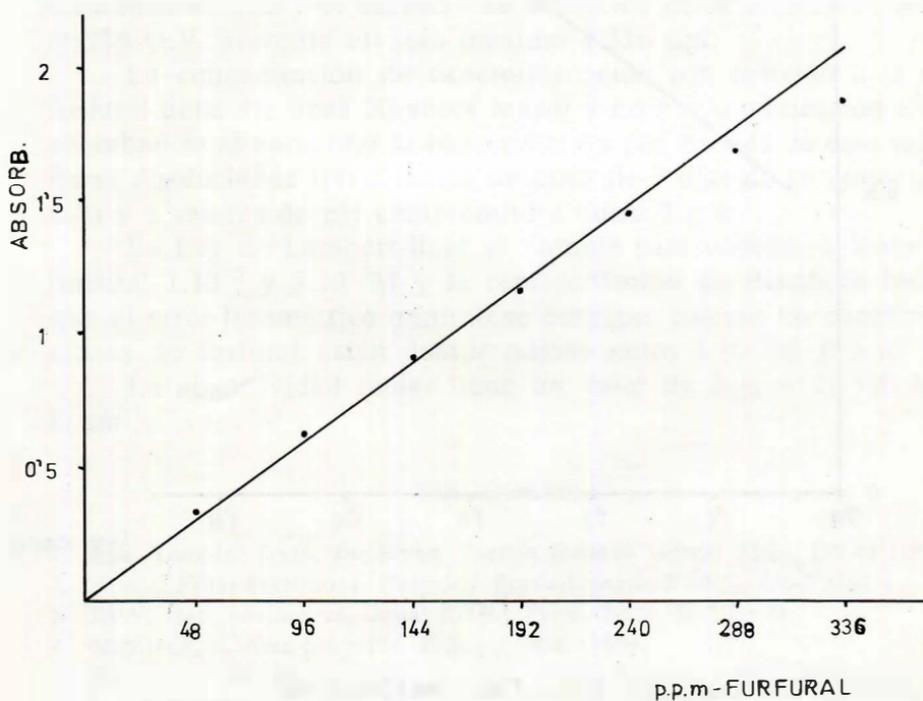


Figura 2

Intervalo de aplicación de Lambert-Beer. Representación de Ringbom

Para conocer el intervalo óptimo de aplicación de la Ley de Lambert-Beer se ha realizado la representación de Ringbom con los datos de la Tabla IV.

La gráfica de la figura 3 corresponde a la citada representación.

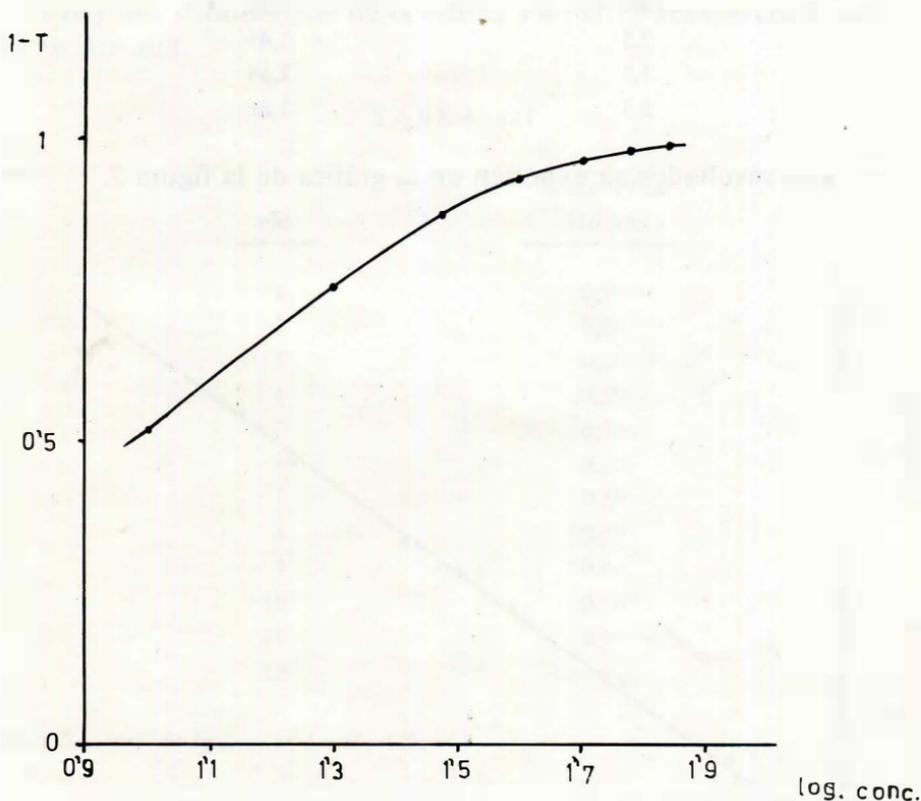


Figura 3

Absortividad molar de furfural tiosemicarbazona

Con parte de los valores de la absorbancia que han servido para comprobar la Ley de Lambert-Beer se ha determinado la absortividad molar, según la expresión:

$$E_{.1} = \frac{A}{b \cdot c}$$

El cálculo se ha realizado aplicando el método de los mínimos cuadrados

$$E_{.1} = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

$$E_{316} = 29.500 \text{ M}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El furfural reacciona con la tiosemicarbacida para dar furfural-tiosemicarbazona y el espectro de absorción de la disolución en la región U.V. presenta un solo máximo a 316 nm.

La concentración de tiosemicarbacida con relación a la del furfural debe ser unas 20 veces mayor y no hay modificación en la absorbancia al aumentar la concentración por encima de este valor. Estas disoluciones son estables después de 7 días de su condensación y a valores de pH comprendidos entre 2 y 9.

La Ley de Lambert-Beer se cumple para concentraciones de furfural 1.10^{-5} y 5.10^{-5} M y la representación de Ringbom indica que el error fotométrico mínimo se consigue cuando las concentraciones de furfural están comprendidas entre 1.10^{-5} M y 3.10^{-5} M.

La absorptividad molar tiene un valor de $E_{316} = 29.500 \text{ M}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

BIBLIOGRAFIA

1. KIM, Yong-In; SOHN, Joo-Hwan. *Taehan Hwahak Hoechi* 21(2), 139-48 (1977).
2. SCHUZ, Frita; PFENNIGER, Heinzich. *Bravwissenschaft* 30(5), 134-7 (1977).
3. SÁVEL, Jan; zdvihalova, Dona; *Krasny Pzvm*, 24(2), 30-2 (1978).
4. MUTAFOR, S. *Acta Microbid. Bulg.*, 5, 80-6 (1979).
5. SHEVETS, V. N.; KNOGOTKOVA, E. I. *Izv. Vyssh. Vchebn. Taved Pishch. Tekhnol.* 6, 136-8 (1980).
6. STEKORD, V. E.; FAL'KOVICH, Yu. E.; MISHIEV, P. Ya. *Irv. Vyssh. Vschebn. Zared. Pishch. Tekhnol.* 6, 127-9 (1978).
7. JEVZING, Hans J.; KVPPERS, Frans J.E.M. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63(6), 1.215-18 (1980).