

# ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo XV - Núm. único

1974

## Consejo de Redacción

Director:

Prof. Dr. D. Jesús Cabo Torres

Director Ejecutivo:

Prof. Dr. D. José Luis Valverde  
López

Vocales:

Prof. Dr. D. Albert  
Cormenzana

Prof. Dr. D. Aurelio Murillo  
Taravillo

Prof. Dr. D. Fermín Sánchez  
de Medina Contreras

Prof. Dr. D. Antonio Cerezo  
Galán

Secretario de Redacción:

Prof. Dr. D. Luis Bravo Díaz

Redacción y Administración:

Facultad de Farmacia,  
Granada - España.

Dep. Legal. GR: núm. 17-1960

Imprime:

Gráficas del Sur, S. A.

Boquerón, 6

Granada 1974.

1.000 ejemplares

De conformidad con lo preceptuado en el artículo 21 de la vigente Ley de Prensa e Imprenta, se hace pública la relación de los *Organos Rectores* de esta revista.

## Sumario

PAG.

### TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

- Aplicaciones de la complexometría con Ca (II) A la determinación indirecta de grasa en almendras de algunos frutos, por R. García-Villanova y M.<sup>a</sup> F. Olea ... .. 3
- Estudio espectrofotométrico y espectrofluorométrico de la reacción de azúcares con el ácido cromotrópico en medio sulfúrico. II.— Comportamiento de las metil-pentosas, por R. García-Villanova y O. Lorente ... .. 15
- Estudio espectrofotométrico de la reacción entre la vitamina C y el 2-6-dicloroindofenol, por R. Hernández (+) y F. Bosch ... .. 39
- Screening fitoquímico, por A. Horigüela Español ... .. 51
- Influencia de diferentes ácidos orgánicos y aminoácidos sobre la determinación de succinato por la succinato deshidrogenasa de mitocondria de hígado de rata, por J. M. Arias de Saavedra, E. García-Peregrín e I. Núñez de Castro ... 57
- Contribución al estudio conjunto de disgregación/disolución de comprimidos, por J. Sánchez-Morcillo, A. Cerezo y F. Aguilar ... .. 67
- La botica del convento de San Pablo de Córdoba, y la visita de boticas de religiosos, por J. L. Valverde y J. A. Pérez Romero... .. 95

### TRABAJOS DE COLABORACION

- Compuestos de fosfito de trialilo con iones metálicos de configuración d<sup>8</sup>, por J. M. Suárez Cardeso y Ronald S. Nyholm ... .. 111
- Bibliografía ... .. 123

# TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA Y ANALISIS  
QUIMICO APLICADO

Prof. Dr. RAFAEL GARCIA-VILLANOVA

## APLICACIONES DE LA COMPLEXOMETRIA CON Ca (II) A LA DETERMINACION INDIRECTA DE GRASA EN ALMENDRAS DE ALGUNOS FRUTOS

por

R. GARCIA-VILLANOVA y M.<sup>a</sup> F. OLEA

### INTRODUCCION

Las técnicas analíticas para la determinación de grasa indirectamente empleando la volumetría complexométrica, vienen siendo desarrolladas por nosotros y nuestros colaboradores (1, 2, 3, 4 y 5).

En el trabajo presente se aplica la técnica ya conocida pero empleando como catión precipitante el Ca (II) a la determinación indirecta de grasa en almendras de frutos.

### PARTE EXPERIMENTAL

*Fundamento del método.*—Los glicéridos que constituyen la grasa se hidrolizan con disolución hidroalcohólica de KOH y los aniones de los ácidos grasos, se precipitan en condiciones adecuadas con Ca(II). Separado el precipitado por filtración, se determina el exceso de Ca(II), deduciéndose finalmente el porcentaje de grasa del ensayo.

#### *Disoluciones empleadas*

Disolución de cloruro cálcico 0'05 M.— 5 g de carbonato cálcico puro, desecado a 105° C se interponen en 50 ml de agua destilada y se agrega lentamente ClH concentrado hasta total disolución, protegiendo con un vidrio de reloj las pérdidas ocasionales. Fría la disolución se completa con agua destilada hasta 1000 ml.

Disolución de EDTA 0'05 M.— 18'61 g de EDTA desecados a 70° C se disuelven en agua destilada hasta 1000 ml. Se titula partiendo de 50 ml de la disolución anterior de cloruro cálcico, diluyendo con unos 50 ml de agua destilada en un matraz erlenmeyer de 250 ml, Se añaden unos 10 ml de disolución de hidróxido potásico aproximadamente 1 N y una punta de espátula de murexida como indicador. Se valora el EDTA desde la bureta, hasta viraje al color violeta.

Disolución de timolftaleina.— 0'1 g de timolftaleina se disuelve en 100 ml de alcohol de 75°.

Murexida indicador.— 0,2 g de murexida se mezcla bien en un mortero con 100 g de cloruro sódico puro desecado y pulverizado.

Disolución de hidróxido potásico 1 N aproximada.— 56 g de hidróxido potásico se disuelven en agua destilada hasta 1000 ml.

Disolución de ácido nítrico al 10%.— 100 ml de ácido nítrico concentrado se diluyen hasta 1000 ml con agua destilada.

Disolución de potasa alcohólica al 8%.— 3'2 g de hidróxido potásico en lentejas, se disuelven en 3'2 ml de agua destilada y se completa hasta 40 ml con alcohol etílico de 96-98°.

Se debe preparar extemporáneamente.

Etanol de 40°.—420 ml de etanol de 96° se completan con agua destilada hasta 1000 ml.

## METODO GENERAL

En un matraz de fondo plano de 250 ml, se pesa la cantidad de muestra que se indicará para cada uno de los ensayos, saponificando con 40 ml (en el caso de las almendras de ciruela poner 80 ml) de disolución alcohólica al 8% de hidróxido potásico, hirviendo a reflujo durante unos 30 minutos.

La disolución anterior, que contiene los ácidos grasos que constituyen los glicéridos de la grasa de las almendras de los frutos al estado de sus sales potásicas, se filtra a través de un filtro de pliegues, en un matraz aforado de 500 ml, (excepto en la almendra de ciruela que se lleva a un matraz de 250 ml), lavando el matraz y residuo con 40 ml de alcohol de 40° y completando con agua destilada hasta el enrase.

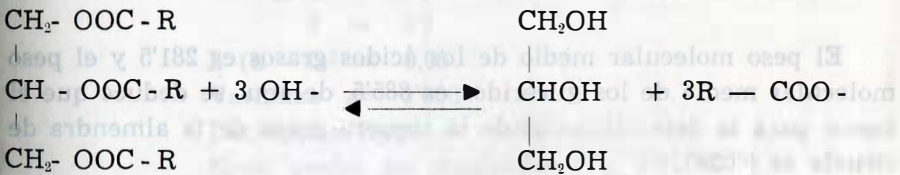
50 ml de la disolución anterior que deben corresponderse con 0'5 g de grasa aproximadamente, se colocan en un vaso de precipitados de 250 ml, se neutralizan con disolución de ácido nítrico aproxima-

damente 1 M, en presencia de 4 gotas de disolución de timolftaleína (evitándose así la adsorción de Ca(II) por el precipitado a ese pH) y se agregan 25 ml de disolución de cloruro cálcico 0'05 M lentamente en agitación continua, dejando reposar el precipitado unos 15 minutos, filtrando a través de un filtro de pliegues, lavando dos veces con unos 50 ml de agua destilada cada vez y recogiendo el filtrado en un matraz erlenmeyer de 250 ml.

Se agregan unos 5 ml de disolución de hidróxido potásico aproximadamente 1 M, una punta de espátula de indicador murexida y se titula con EDTA 0'05 M hasta viraje.

**Cálculos.**—De acuerdo con la composición de los ácidos grasos que constituyen los glicéridos de la grasa de cada una de estas almendras, se calcula el peso molecular medio de los ácidos grasos que contienen y el peso molecular medio de los glicéridos.

La reacción de hidrólisis practicada se puede esquematizar:



Los aniones de los ácidos grasos (R-COO-) liberados en la hidrólisis, precipitarán con un exceso de disolución titulada de Ca(II), según la reacción:



Por tanto, de acuerdo con los esquemas expuestos, 1 mol de Ca (II) reacciona con 2/3 de mol del correspondiente triglicérido.

La diferencia entre los ml de Ca(II) 0'05 M agregados y los ml de EDTA 0'05 M gastados, multiplicados por el factor correspondiente en cada caso, dará la riqueza en grasa de cada ensayo individual por corresponderse:

1 ml de 0'05 M de Ca(II) con

$2 \times$  peso mol. medio glicéridos  $\times$  0'05

----- g del triglicérido

$3 \times 1000$

En la TABLA I se consignan los resultados encontrados al aplicar el método a una de las muestras de *almendras de ciruelas*, practicando el hidrolizado en la muestra finamente pulverizada y pesando 10 g para el ensayo.

Teniendo en cuenta la composición de los ácidos grasos que constituyen los glicéridos de la grasa de ciruelas

	%	P.M.
Acido oléico	87'5	282'46
Acido linoléico	11	280'44
Acido esteárico	1'5	284'47

El peso molecular medio de los ácidos grasos es 281'5 y el peso molecular medio de los glicéridos es 885'5, de aquí se deduce que el factor para la determinación de la riqueza grasa de la almendra de ciruela es 0'0295.

Para comparar los resultados se han practicado tres determinaciones de la grasa por el método Soxhlet.

	% de grasa - Método de Soxhlet	
1. <sup>a</sup> Determinación	—	28'79
2. <sup>a</sup> Determinación	—	28'45
3. <sup>a</sup> Determinación	—	28'55
Media	—	28'59

TABLA I

Ensayo núm.	EDTA 0'05 M ml	Grasa hallada g %	Grasa Soxhlet g %	Diferencia en el porcentaje
1	5'0	29'25	28'59	0'66
2	5'2	28'95	28'59	0'36
3	5'1	29'10	28'59	0'51
4	5'0	29'25	28'59	0'66
5	5'2	28'95	28'59	0'36
6	5'1	29'10	28'59	0'51
7	5'1	29'10	28'59	0'51
8	5'2	28'95	28'59	0'36
9	5'0	29'25	28'59	0'66
10	5'1	29'10	28'59	0'51
11	5'1	29'10	28'59	0'51

$$\Sigma x = 56'1$$

$$\bar{x} = 5'1$$

$$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 0,05$$

$$\text{Varianza} = 0'006$$

$$\text{Desviación típica } \sigma = 0'2$$

$$\text{Error medio del resultado} = \pm 0'07$$

En la TABLA II se consignan los resultados encontrados al aplicar el método a una de las muestras de *almendras de albaricoque* practicando el método del mismo modo y pesando 14 gramos para el hidrolizado.

La composición de la grasa de estas almendras es igual a la de las ciruelas.

Los valores obtenidos por el método Soxhlet son:

% de grasa - Método de Soxhlet	
1. <sup>a</sup> Determinación	— 28'74
2. <sup>a</sup> Determinación	— 28'95
3. <sup>a</sup> Determinación	— 28'68
Media—	— 28'79

TABLA II

Ensayo núm.	EDTA 0'05 M ml	Grasa hallada g %	Grasa Soxhlet g %	Diferencia en el porcentaje
1	11'3	28'62	28'79	-0'17
2	10'8	29'04	28'79	0'25
3	11'4	28'41	28'79	-0'38
4	11'5	28'20	28'79	-0'59
5	11'0	29'25	28'79	0'46
6	11'1	29'04	28'79	0'25
7	11'0	29'25	28'79	0'46
8	11'1	29'04	28'79	0'25
9	11'4	28'41	28'79	-0'38
10	11'2	28'83	28'79	0'04
11	11'2	28'83	28'79	0'04

$$\Sigma x = 123$$

$$\bar{x} = 11'18$$

$$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 0'44$$

$$\text{Varianza} = 0'044$$

$$\text{Desviación típica } \sigma = 0'20$$

$$\text{Error medio del resultado} = \pm 0'02$$

En la TABLA III se indican los resultados obtenidos trabajando con *piñones* y siguiendo el mismo criterio anterior. Se pesan 10 g de *piñones* finamente pulverizados.

La composición de la grasa de los *piñones* es:

	%	Peso Molecular
Acido Oléico	82'22	282'46
Acido Palmítico	1'85	256'42
Acido Esteárico	1'25	284'47
Acido Araquídico	1'75	312'52
Acido Linoléico	10'00	280'44
Acido Mirístico	0'1	227'38

El Peso Molecular medio de los ácidos grasos es 272'27 y por tanto el peso molecular medio de los glicéridos será 857'60. El factor correspondiente es de 0'0286.

Los valores obtenidos por el método Soxhlet son:

	% de grasa - Método de Soxhlet	
1. <sup>a</sup> Determinación	—	46'64
2. <sup>a</sup> Determinación	—	46'70
3. <sup>a</sup> Determinación	—	46'99
Media	—	46'77

TABLA III

Ensayo núm.	EDTA 0'05 M ml	Grasa hallada g %	Grasa Soxhlet g %	Diferencia en el porcentaje
1	8'3	47'76	46'77	0'99
2	8'4	47'47	46'77	0'70
3	8'3	47'76	46'77	0'99
4	8'4	47'47	46'77	0'70
5	8'3	47'76	46'77	0'99
6	8'4	47'47	46'77	0'70
7	8'4	47'47	46'77	0'70
8	8'4	47'47	46'77	0'70
9	8'4	47'47	46'77	0'70
10	8'3	47'76	46'77	0'99
11	8'4	47'47	46'77	0'70

$$\Sigma x = 92$$

$$\bar{x} = 8'36$$

$$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 0'0256$$

$$\text{Varianza} = 0'00256$$

$$\text{Desviación típica } \sigma = 0'05$$

$$\text{Error medio del resultado} = \pm 0'011$$

En la TABLA IV se indica la determinación de la grasa en *ave-llanas*, pesando para el hidrolizado 8 g finamente pulverizadas. La composición de los glicéridos de esta grasa es la misma que la de los piñones.



Los valores obtenidos en % de grasa por el método Soxhlet son:

		% de grasa - Método de Soxhlet	
1. <sup>a</sup> Determinación	—	57'62	
2. <sup>a</sup> Determinación	—	56'94	
3. <sup>a</sup> Determinación	—	56'85	
Media	—	57'13	

TABLA IV

Ensayo núm.	EDTA 0'05 M ml	Grasa hallada g %	Grasa Soxhlet g %	Diferencia en el porcentaje
1	9'0	57'20	57'13	0'07
2	9'2	56'48	57'13	-0'65
3	9'1	56'84	57'13	-0'29
4	9'0	57'20	57'13	0'07
5	9'0	57'20	57'13	0'07
6	9'0	57'20	57'13	0'07
7	9'1	56'84	57'13	-0'29
8	9'1	56'84	57'13	-0'29
9	9'0	57'20	57'13	0'07
10	9'1	56'84	57'13	-0'29
11	9'0	57'20	57'13	0'07

$$\Sigma x = 99'6$$

$$\bar{x} = 9'05$$

$$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 0'0475$$

$$\text{Varianza} = 0'00475$$

$$\text{Desviación típica } \sigma = 0'064$$

$$\text{Error medio del resultado} = \pm 0'020$$

La TABLA V, corresponde a la determinación de grasa en almendras, se pesan 9 g de almendras finamente pulverizadas para el hidrolizado.

La composición de la grasa es la misma que en las almendras de ciruelas. Los valores expresados en %, obtenidos por el método Soxhlet son:

		% de grasa - Método de Soxhlet	
1. <sup>a</sup> Determinación	—	53'40	
2. <sup>a</sup> Determinación	—	52'95	
3. <sup>a</sup> Determinación	—	53'63	
Media	—	53'32	

TABLA V

Ensayo núm.	EDTA 0'05 M ml	Grasa hallada g %	Grasa Soxhlet g %	Diferencia en el porcentaje
1	8'3	54'73	53'32	1'41
2	8'3	54'73	53'32	1'41
3	8'3	54'73	53'32	1'41
4	8'4	54'41	53'32	1'07
5	8'5	54'08	53'32	0'76
6	8'4	54'41	53'32	1'07
7	8'5	54'08	53'32	0'76
8	8'5	54'08	53'32	0'76
9	8'4	54'41	53'32	1'07
10	8'5	54'08	53'32	0'76
11	8'5	54'08	53'32	0'76

$$\Sigma x = 92'6$$

$$\bar{x} = 8'41$$

$$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 0'0771$$

$$\text{Varianza} = 0'00771$$

$$\text{Desviación típica } \sigma = 0'08$$

$$\text{Error medio del resultado} = \pm 0'02$$

En la TABLA VI están indicados los resultados obtenidos en la determinación de la grasa de la nuez brasileña, para el hidrolizado se pesaron 8 g de nuez finamente pulverizada.

De acuerdo con los resultados del método Soxhlet hemos calculado el factor empírico siendo éste 0'0327.

Los valores obtenidos en % de grasa por el método Soxhlet son:

		% de grasa - Método de Soxhlet	
1. <sup>a</sup>	Determinación	—	65'20
2. <sup>a</sup>	Determinación	—	64'56
3. <sup>a</sup>	Determinación	—	65'28
	Media	—	65'01

TABLA VI

Ensayo núm.	EDTA 0'05 ml	M	Grasa hallada g %	Grasa Soxhlet g %	Diferencia en el porcentaje
1	9'1		64'99	65'01	-0'02
2	9'0		65'40	65'01	0'39
3	9'1		64'99	65'01	-0'02
4	9'2		64'58	65'01	-0'43
5	9'2		64'58	65'01	-0'43
6	9'0		65'40	65'01	0'39
7	9'2		64'58	65'01	-0'43
8	9'2		64'58	65'01	-0'43
9	9'1		64'99	65'01	-0'02
10	9'2		64'58	65'01	-0'43
11	9'0		65'40	65'01	0'39

$$\Sigma x = 100'4$$

$$\bar{x} = 9'12$$

$$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 0'1024$$

$$\text{Varianza} = 0'01024$$

$$\text{Desviación típica } \sigma = 0'1$$

$$\text{Error medio del resultado} = \pm 0'03$$

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Al aplicar el método empleando el Ca(II) como precipitante para la determinación de la grasa en las *Ciruelas*, se observa que las diferencias en el porcentaje entre la grasa hallada y el Soxhlet oscilan entre 0'51 y 0'80 en las muestras ensayadas y de 0'36 a 0'66 en la correspondiente a la Tabla que se incluye, resultando siempre por

exceso, lo que se explica por una débil adsorción del catión por el precipitado. La desviación típica y el error medio del resultado son del mismo orden en las muestras ensayadas,  $\sigma = 0'02$  y  $\Delta \bar{x} = \pm 7.10^{-2}$ . (TABLA I).

Cuando se emplea el Ca(II) como precipitante de los aniones de los ácidos grasos que constituyen los glicéridos de la grasa de la almendra de *albaricoque*, se observan unas diferencias entre los porcentajes de la grasa hallada por el método propuesto y los de Soxhlet que oscilan entre  $-0'59$  y  $0'46$  incluidas todas las muestras ensayadas, siendo de  $-0'38$  y  $0'46$  en la muestra cuya Tabla se incluye. La desviación típica es del orden  $\sigma = 0'2$  y el error medio del resultado  $= \pm 2.10^{-2}$ . (TABLA II).

Al emplear el método a la determinación de la grasa en *piñones*, empleando Ca(II) como precipitante se observa una diferencia entre los porcentajes de la grasa hallada por el método propuesto y el de Soxhlet que oscilan entre  $0'70$  y  $0'99$  en la muestra cuya Tabla se expone y de  $0'42$  a  $1'25$  incluidas todas las muestras, no obstante las desviaciones típicas y el error medio del resultado son pequeñas, del orden de  $\sigma = 5.10^{-2}$  y  $\Delta \bar{x} = \pm 1'10^{-2}$ . (TABLA III).

Cuando se utiliza el Ca(II) para la determinación de la grasa en las *avellanas*, se observan unas diferencias entre los porcentajes del método propuesto y el de Soxhlet que oscilan entre  $-0'65$  y  $0'07$  incluidas todas las muestras, como la presente. La desviación típica y el error medio del resultado son del orden de  $\sigma = 6.10^{-2}$  y  $\Delta \bar{x} = \pm 1'9. 10^{-2}$ . (TABLA IV).

Con Ca(II) se ha determinado la grasa en *almendras* y se ha encontrado una diferencia entre los porcentajes de la grasa hallada por el método propuesto y el de Soxhlet que oscilan entre  $0'76$  y  $1'74$  incluidas todas las muestras y  $0'76$  a  $1'41$  en la correspondiente a la tabla que se incluye, lo que supone una notable retención del catión por el precipitado que no ha sido posible evitarla. No obstante la desviación típica y el error medio del resultado son  $\sigma = 8-10^{-2}$  y  $\Delta \bar{x} = 2.10^{-2}$ . (TABLA V).

La determinación de la grasa en la *nuez brasileña* empleando Ca(II) encuentra una diferencia en los porcentajes entre el método propuesto y el de Soxhlet que oscilan entre  $-0'43$  y  $0'39$  en el total de las muestras, siendo la desviación típica y el error medio del resultado del orden de  $\sigma = 0'1$  y  $\Delta \bar{x} = \pm 3.10^{-2}$ . (TABLA VI).

## RESUMEN

Se propone un nuevo método para la determinación de la grasa en almendras de frutos: ciruelas, albaricoques, piñones, avellanas, almendras y nuez brasileña. Previa saponificación con disolución de KOH, precipitando con un exceso de disolución titulada de Ca(II) y titulación del exceso en el filtrado con disolución de EDTA de igual molaridad empleando murexida como indicador.

Los resultados obtenidos son perfectamente reproducibles y el método resulta más selectivo que los basados en la extracción con disolventes orgánicos.

La determinación de la grasa es posible directamente en muestras húmedas y en un tiempo menor que el empleado en los otros métodos de extracción.

## SUMMARY

A new method is proposed for determination of the fat in nut of fruits: prums, apricots, nutpines, hazelnuts, almonds and Brazilnuts, after its saponification with  
tion of Ca(II) and titration in the filtrate with EDTA solution of identical molarity, using murexide as indicaor.

The resultats obtained are prefectly reproducibl  
mes more selective than those based on the extraction with organics solvents.

The determination of fat is directly possible in wet samples and in less time than other extraction methods.

## BIBLIOGRAFIA

1. R. GARCIA-VILLANOVA y A. SOLER HERNANDEZ.—Anal. Bromatol. (en prensa)
2. R. GARCIA-VILLANOVA y M. T. MARIN AZNAR.—Grasas y Aceites XX, (1969), 1.
3. R. GARCIA-VILLANOVA y M. T. MARIN AZNAR.—Grasas y Aceites, XX, (1969), 180.
4. R. GARCIA-VILLANOVA y M. C. LOPE MARTINEZ.—Grasas y Aceites, XX, (1969), 283.
5. R. GARCIA-VILLANOVA y M. C. LOPEZ MARTINEZ.— Medicamento, XXXV, (1970), 55.