

NOTA DE LABORATÓRIO

ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO FURFURAL EM AGUARDENTES

A. PEDRO BELCHIOR e ESTRELA C. P. CARVALHO

(Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos)

RESUMO

Estudam-se quatro métodos de determinação do furfural cujo princípio é comum: reacção do furfural com a anilina em meio ácido.

Pela interpretação estatística dos resultados verifica-se ser o método de «Lure e Panova» o que apresenta maior precisão e exactidão.

INTRODUÇÃO

Algumas dúvidas surgidas com o rigor do método utilizado na EVN, para a determinação do furfural em aguardentes, levaram-nos a uma pesquisa dos métodos existentes.

A bibliografia apresenta, para além dos métodos cromatográficos, vários métodos com o mesmo princípio comum: reacção do furfural com a anilina em meio ácido, o que origina um composto corado quantificado então espectrofotometricamente. Contudo, os modos operatórios e as condições de acidificação não são idênticos o que diferencia os métodos. É do estudo de quatro destes métodos que se ocupa esta nota.

MÉTODOS

O método do antigo CNEV em uso na EVN-Dois Portos até 1982 (A), é semelhante ao método utilizado no Instituto de Enologia de Bordeaux (Anónimo, 1972), (B): a acidificação da reacção é feita pelo ácido acético, embora no método B exista uma diluição da toma de 0.5 ml para 10 ml o que não acontece

no método A, além de que o tempo de reacção é de 7 minutos (± 1 minuto) no A e de 10 minutos no B e o comprimento de onda de leitura é no primeiro a 500 nm e no segundo de 520 nm.

O terceiro método, o de «Lure e Panova» (Jancovic, 1976), (C), utiliza o mesmo tipo de acidificação com ácido acético, embora a presença de cloreto de sódio, do fosfato dissódico e do ácido oxálico no reagente indicado neste método, aumente a estabilidade da coloração obtida, a qual se desenvolve na obscuridade durante 40 a 50 minutos, sendo a leitura da absorvância efectuada a 518 nm.

Por último, o quarto método (Amerine *et al.*, 1976) (D), utiliza a acidificação pelo ácido clorídrico, fazendo o desenvolvimento da reacção em banho-maria à temperatura constante de 60° F, durante 15 minutos. É um método de comparação visual da coloração da amostra com a das soluções padrão de quantidades de furfural conhecidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Numa primeira fase, estudaram-se os três primeiros métodos, aplicando-os a quatro aguardentes, com sete repetições de cada determinação. Efectuou-se o teste de Nalimov (1976) para retirar os valores aberrantes. No Quadro I, apresentam-se: a média (\bar{x}) dos valores das sete determinações, depois de retirados os valores aberrantes; o desvio padrão (s); e o número de valores aberrantes. Embora o método C, apresente valores mais elevados de furfural (\bar{x}), é por outro lado o que conduz aos valores mais baixos de s, e do número de aberrantes. Assim patenteia-se maior precisão neste método C, o que aliás se evidencia no Quadro II. Neste Quadro estão os valores de \bar{x} , s, número de aberrantes e diferenças para os valores esperados das aguardentes I, III e IV acrescidas de 1 e 2 mg/l de furfural. É de novo o método C, o mais preciso e o que apresenta menores diferenças para os valores esperados, além de certa concordância nos resultados, patenteando também uma maior exactidão.

Numa segunda fase, comparámos o método C com o D. Para este houve que determinar o comprimento de onda para efectuar as leituras de absorvância. Após o estudo do espectro, elegemos o comprimento de onda de 520 nm. Efectuadas as mesmas 7 repetições e retirando os valores aberrantes, no

QUADRO I

Comparação dos métodos A, B e C em aguardentes
(\bar{x} — média das 7 determinações; s — desvio padrão;
ab — número de valores aberrantes)

*Comparaison des méthodes A, B et C (\bar{x} — moyenne
des 7 déterminations; s — écart-type; ab — numéro
des valeurs aberrantes)*

Aguardente	Método A			Método B			Método C		
	\bar{x}	s	ab	\bar{x}	s	ab	\bar{x}	s	ab
I	2.50	0.00	0	1.76	0.45	0	3.60	0.00	0
II	3.30	0.00	1	2.47	0.20	0	4.20	0.00	1
III	7.95	0.06	1	8.33	0.22	1	8.40	0.00	0
IV	14.36	0.37	0	12.50	0.54	1	16.89	0.11	0

Quadro III encontram-se os valores de \bar{x} , s, número de aberrantes e diferenças para os valores esperados, de uma aguardente e da mesma enriquecida com 10 e 20 mg/l de furfural. Confirma-se de novo ser o método C o de maior precisão e exactidão.

Há que referir que a anilina e o furfural são pouco estáveis, o que no método C, pela utilização dos reagentes R e T não acontece para a anilina.

MÉTODO DE LURE E PANOVA

Reagentes

Solução R:

Anilina redestilada 50 ml
 Acido acético glacial 500 ml
 Agita-se bem

Solução T:

Solução de cloreto de sódio a 7.5 % 300 ml
 Solução de ácido oxálico a 5 % 50 ml
 Solução de fosfato dissódico a 5 % 100 ml

QUADRO II

Comparação dos métodos A, B e C em aguardentes enriquecidas com furfural (\bar{x} — médias das 7 determinações; s — desvio padrão; ab — número de valores aberrantes; dv — diferença para o valor esperado)

Comparison des méthodes A, B et C, dans les eaux-de-vie enrichies avec du furfural (\bar{x} — moyenne 7 dosages; s — écart-type; ab — numéro de valeurs aberrantes; dv — différence pour la valeur attendue)

Aguardente	Furfural (mg)	Método A					Método B					Método C					
		\bar{x}	s	ab	dv	\bar{x}	s	ab	dv	\bar{x}	s	ab	dv	\bar{x}	s	ab	dv
I	1	3.15	0.30	1	-0.35	2.47	0.24	1	-0.29	4.40	0.00	0	-0.20	4.40	0.00	0	-0.20
	2	3.92	0.19	1	-0.58	3.48	0.33	1	-0.28	5.20	0.00	0	-0.40	5.20	0.00	0	-0.40
III	1	—	—	—	—	8.52	0.14	0	-0.87	9.40	0.00	0	-0.00	9.40	0.00	0	-0.00
	2	8.39	1.00	0	-1.56	9.01	0.27	0	-1.32	10.10	0.00	0	-0.30	10.10	0.00	0	-0.30
IV	1	14.38	1.22	0	-0.98	12.83	1.02	0	-0.67	17.60	0.00	0	-0.29	17.60	0.00	0	-0.29
	2	15.92	0.27	1	-0.44	13.58	0.55	1	-0.92	18.10	0.00	0	-0.79	18.10	0.00	0	-0.79

QUADRO III

Comparação dos métodos C e D (\bar{x} — média das 7 determinações;
s — desvio padrão; ab — número de aberrantes; dv — desvio
para o valor esperado)

*Comparaison des méthodes C et D (\bar{x} — moyenne 7 dosages;
s — écart-type; ab — numéro de valeurs aberrantes;
dv — différence pour la valeur attendue)*

Aguardentes	Método C				Método D			
	\bar{x}	s	ab	dv	\bar{x}	s	ab	dv
V	6,70	0,70	0	—	3,04	0,00	1	—
V + 10 mg/l de furfural	15,50	0,00	0	-1,20	8,93	0,28	0	-4,11
V + 20 mg/l de furfural	23,80	0,00	0	-2,90	15,96	0,44	0	-7,08

Reagentes R + T:

Juntam-se as soluções R e T e agita-se bem. Guardar em frasco castanho e no escuro. O reagente é estável e conserva-se bem.

Solução mãe de furfural:

Furfural recém-redestilado 500 mg
Água destilada 500 mg

Solução padrão:

Medem-se 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 ml da solução mãe de furfural e colocam-se em balões de 100 ml. Completa-se o volume com água destilada.

Modo operatório:

Numa série de tubos de ensaio, colocam-se 1 ml de cada solução padrão de furfural (curva padrão), ou 1 ml do destilado a 50 % e junta-se 10 ml de reagente R + T. Agita-se energeticamente e deixa-se em repouso 40 a 50 minutos ao abrigo da luz. Mede-se a absorvância a 518 nm acertando o zero em relação ao tubo testemunha sem furfural.

RÉSUMÉ

Étude comparatif de méthodes de dosage du furfural dans les eaux-de-vie

On étudie quatre méthodes pour le dosage du furfural dont le principe est le même: réaction du furfural avec l'aniline en milieu acide.

Par l'interprétation statistique des résultats on vérifie être la méthode de «Lure e Panova» celle qui se présente plus précise et exacte.

SUMMARY

A comparative study of methods for furfural analysis in brandies

One has studied four methods for furfural analysis, their basis is the same: reaction of furfural with the aniline in the presence of acid.

The statistical analysis of the data show that the «Lure et Panova» is the most accurate and precise method.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amerine, M. A., H. W. Berg e W. V. Cruess
1967 *The technologie of Wine Making*. The AVI Publishing Company, Inc. Westport.
- Anónimo
Furfurol. Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos.
- Anónimo
1977 Analyse des eaux-de-vie-Dosage du furfural (furfurol) dans les eaux-de-vie. *Cahier de Travaux Pratiques*: 127. Institut d'Oenologie. Université Bordeaux.
- Charpentier, Cl.
1969 Dosage de l'hydroxyméthylfurfural dans les boissons fermentées, alcools et jus de fruits par spectrophotométrie d'absorption en U. V. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 62 (687): 271-286.
- Jancovic, B.
1976 Methode pour la determination du furfural dans les eaux-de-vie de vin, de marc, de fruits, etc. *Office International de la vigne et du vin*, F. V. 562/623.
- Nalimov
1976 Test pour écarter les valeurs aberrantes dans une serie de mesures, d'après Nalimov. *Office International de la vigne et du vin*, F. V. 498/598.