

«DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ALDEHIDOS  
FURANICOS PREVIA FORMACION DE TIOSEMICARBAZONAS.  
II. ESTUDIO DEL 5-HIDROXIMETIL FURFURAL»

J. MONTILLA GOMEZ; M.<sup>a</sup> F. OLEA SERRANO y R. GARCIA-VILLANOVA

RESUMEN

Se ha realizado un estudio espectrofotométrico del 5-hidroximetil furfural tiosemicarbazona. La disolución presenta un máximo a 322 nm. Es estable hasta 7 días de su preparación. No hay variación de la absorbancia en un rango de pH comprendido entre 2 y 9. Cumple la Ley de Lambert-Beer para concentraciones de 5-hidroximetil furfural  $1.10^{-5}M$  y  $5.10^{-5}M$ . La absortividad molar es  $E_{322} = 30500 M^{-1} L cm^{-1}$ .

SUMMARY

A U.V. spectrophotometric study of 5-hydroxymethyl furfural tiosemicarbazone was performed. It has a maximum at 322 nm and is stable for seven days. Absorbance doesn't vary in a range of pH from 2 to 9. Lambert-Beer's law is obeyed for 5-hydroxymethyl furfural concentrations between  $1.10^{-5}M$  and  $5.10^{-5}M$ . Molar absorptivity is  $E_{322} = 30.500 M^{-1} L cm^{-1}$ .

INTRODUCCION

Como ya hemos indicado en un trabajo anterior (1) el furfural, 5-hidroximetil furfural y 5-metil furfural están presentes en numerosos alimentos y bebidas, como consecuencia de diversos procesos tecnológicos y reacciones químicas que tienen lugar en ellos.

KRUPENSKII (2) ha estudiado la naturaleza y efecto catalítico de determinados iones en la deshidratación de diversos monosacáridos hasta producir 5-hidroximetil furfural y furfural. ITO y col. (3) han estudiado la influencia del 5-hidroximetil furfural en

el aroma y sabor de las soluciones de azúcar. El mecanismo de formación del 5-hidroximetil furfural en las reacciones de Maillard están siendo estudiadas por BARBETTI (4).

MAURIKOS y col. (5) estudiaron la adulteración de la miel en función del contenido en 5-hidroximetil furfural.

La reacción coloreada del ácido tiobarbitúrico y el 5-hidroximetil furfural lo emplearon SHAUL y col. (6) para la determinación de los precursores del pardeamiento en el zumo de naranja. La cromatografía en capa fina ha sido empleada por GREVE (7) para la identificación de 5-hidroximetil furfural en bebidas analcohólicas.

Nosotros realizamos el estudio espectrofotométrico del 5-hidroximetil furfural tiosemicarbazona, con la finalidad de aplicar estos resultados a la determinación de dicha sustancia en alimentos y bebidas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Material*

Radiometer, pH-Meter 26

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

Material de vidrio fungible

### *Reactivos*

5-hidroximetil furfural, Fluka

Tiosemicarbacida, Merck

Etanol 96°, Probus

Acido clorhídrico, Probus

Hidróxido sódico, Panreac

### *Disoluciones empleadas*

- Disolución de tiosemicarbacida  $10^{-2}$ M. - 0,22785 g de tiosemicarbacida disueltos en agua destilada con ayuda de unas gotas de disolución de ácido clorhídrico hasta 250 ml.
- Disolución alcohólica de 5-hidroximetil furfural  $10^{-2}$ M. - 0,12611 g de 5-hidroximetil furfural disueltos en alcohol etílico de 96° hasta 100 ml.

- Disolución alcohólica de 5-hidroximetil furfural  $10^{-3}$ M. De la disolución anterior se toman 10 ml y se diluyen hasta 100 ml con etanol.

#### *Formación de 5-hidroximetil furfural tiosemicarbazona*

Se mantienen a reflujo en baño maría hirviente para su condensación 2 ml de disolución  $10^{-2}$ M de clorhidrato de tiosemicarbazida y 1 ml de disolución alcohólica  $10^{-3}$ M de 5-hidroximetil furfural.

El tiempo de condensación se mantuvo durante 10, 20 y 30 minutos y pasado este tiempo se enfrió y enrasó hasta 50 ml con agua destilada.

El espectro UV de la disolución presenta en un máximo de absorción a 322 nm (Fig. 1).

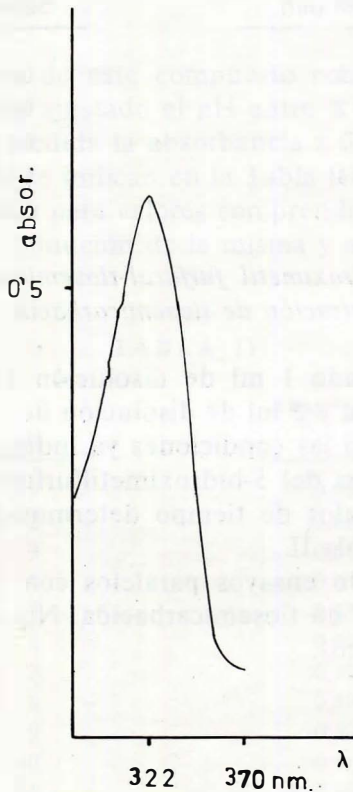


Figura 1

La absorbancia no varía con el tiempo de condensación entre 10 y 20 minutos. En consecuencia para los restantes ensayos se han empleado 15 minutos.

*Estudio de la concentración óptima de tiosemicarbacida*

Se ha mantenido constante la concentración de 5-hidroximetil furfural (1 ml de una disolución  $10^{-3}M$ ) y se ha aumentado la concentración de clorhidrato de tiosemicarbacida entre 20 y 50 veces con relación al primero. Los resultados de la Tabla I confirman que no hay variación de la absorbancia en este rango de concentraciones.

TABLA I

Tiosemicarbacida $10^{-2}M$ (ml)	Absorbancia 322 nm
1	0,59
2	0,63
3	0,61
4	0,63
5	0,63

*Estabilidad del 5-hidroximetil furfural-tiosemicarbazona. Efecto del tiempo y de la concentración de tiosemicarbacida*

Se ha condensado 1 ml de disolución alcohólica  $10^{-3}M$  de 5-hidroximetil furfural y 2 ml de disolución de clorhidrato de tiosemicarbacida  $10^{-2}M$  en las condiciones ya indicadas.

Las absorbancias del 5-hidroximetilfurfural tiosemicarbazona se midieron a intervalos de tiempo determinados. Los resultados se exponen en la Tabla II.

Se han realizado ensayos paralelos con 5 ml de disolución  $10^{-2}M$  de clorhidrato de tiosemicarbacida. No se apreciaron variaciones en los resultados.

TABLA II

Tiempo (horas)	Absorbancia 322 nm
0	0,59
0,5	0,60
1	0,60
2	0,60
5	0,60
24	0,61
48	0,61
168	0,61

*Efecto del pH en el espectro de absorción U.V. del 5-hidroximetilfurfural tiosemicarbazona*

A disoluciones de este compuesto condensado como ya se ha indicado se les ha ajustado el pH entre 1 y 12 con disoluciones de HCl y NaOH y medida la absorbancia a 322 nm.

Los resultados se indican en la Tabla III. No se aprecia variación 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 322 nm.

TABLA III

pH	Absorbancia 322 nm
1	0,59
2	0,61
3	0,61
4	0,61
5	0,61
6	0,60
7	0,59
8	0,59
9	0,59
10	0,56
11	0,56
12	—

### Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer

En matraz de fondo redondo se colocaron cantidades crecientes de disolución alcohólica  $10^{-3}M$  de 5-hidroximetilfurfural y 2 ml de disolución acuosa  $10^{-2}M$  de tiosemicarbácida. Se siguió la técnica de condensación ya indicada y después de ajustar el pH a 2 se enrasó a 50 ml. Las absorbancias se midieron a 322 nm.

TABLA IV

5-hidroximetil furfural $10^{-3}M$ ml	Absorbancia 322 nm
0,5	0,33
1,0	0,63
1,5	0,93
2,0	1,22
2,5	1,51
3,0	1,74
3,5	1,95

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

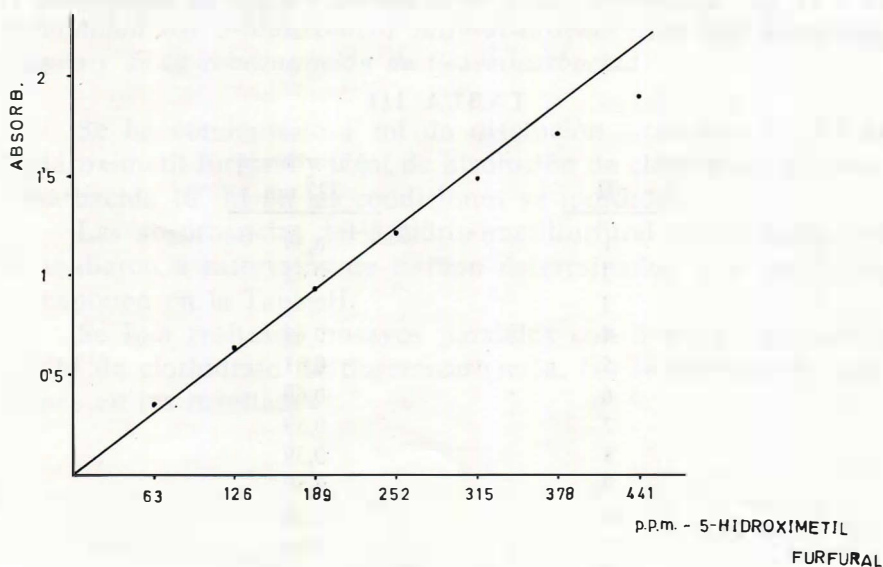


Figura 2

### Representación de Ringbom

Con el fin de conocer el intervalo óptimo de aplicación de la Ley de Lambert-Beer, se ha realizado dicha representación con los datos de la Tabla IV. La gráfica de la figura 3 corresponde a la citada representación.

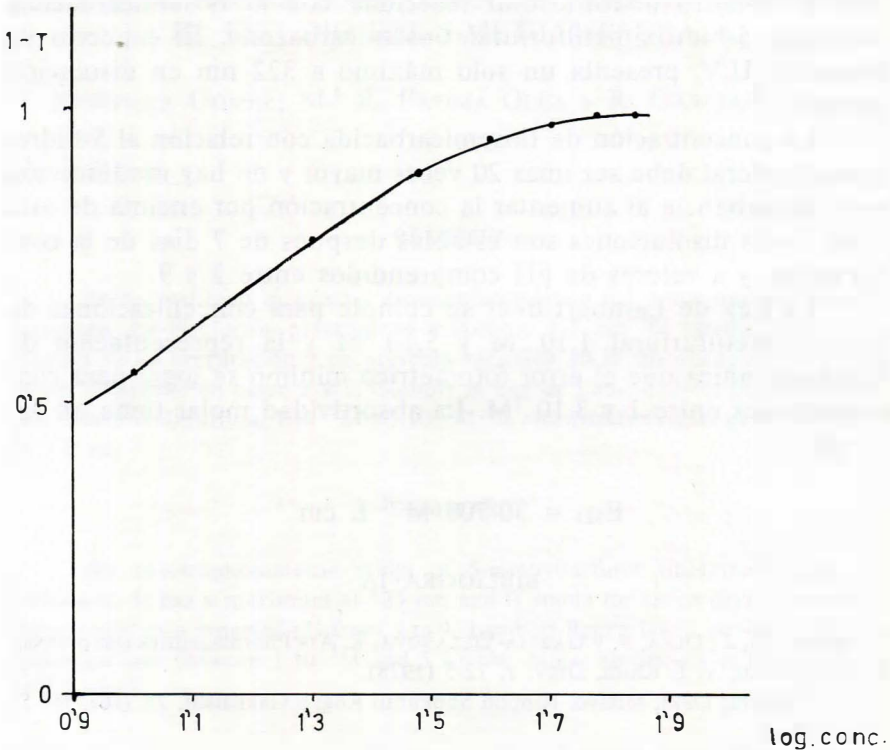


Figura 3

### Absortividad molar de 5 hidroximetilfurfural tiosemicarbazona

Con parte de los valores de la absorbancia utilizados para la Ley de Lambert-Beer se ha determinado la absortividad molar según la expresión

$$E = \frac{A}{b \cdot c}$$

Se aplicó para el cálculo el método de los mínimos cuadrados.

$$E_{322} = 30.500 \text{ M}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

#### DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El 5-hidroximetilfurfural reacciona con la tiosemicarbacida, formando 5-hidroximetilfurfural tiosemicarbazona. El espectro de absorción U.V. presenta un solo máximo a 322 nm en disolución acuosa.

La concentración de tiosemicarbacida con relación al 5-hidroximetilfurfural 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 la condensación y a valores de pH comprendidos entre 2 y 9.

La Ley de Lambert-Beer se cumple para concentraciones de 5-hidroximetilfurfural  $1.10^{-5}\text{M}$  y  $5.10^{-5}\text{M}$  y la representación de Ringbom indica que el error fotométrico mínimo se logra para concentraciones entre 1 y  $3.10^{-5}\text{M}$ . La absortividad molar tiene un valor de

$$E_{322} = 30.500 \text{ M}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

#### BIBLIOGRAFIA

1. MONTILLA, J.; OLEA, F. y GARCIA-VILLANOVA, R. *Ars Pharmaceutica* (en prensa).
2. KRUPENSKII, V. I. *Khim, Drev. I*, 72-5 (1978).
3. ITO, Hiroshi; DEKI, Mitsvo. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 25, (10), 544-55 (1978).
4. BARBETTI, P. *Ind. Aliment.*, 16 (9), 151-4 (1977).
5. MAVZIKOS, PANAGIOTIS, I.; PARATSIANOS, IOANNISN; KATSOU LIS MARIA, T.; MARKETAS, DIONYSIOS. *Chem. Chron*, 7 (1), 33 (1978).
6. SHAUL MEYDAV; DEZK, ZEKI. *J. Agric. Food Chem.* 26, 282-5 (1978).
7. GREVE, H.; REHBEIN, J. *Finess. Obst.*, 45 (1), 10-12 (1978).