

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio sobre el aprovechamiento industrial de residuos agrícolas

Coiro, Lía Elena

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Coiro, Lía Elena. (1946). Contribución al estudio sobre el aprovechamiento industrial de residuos agrícolas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0449_Coiro.pdf

Cita tipo Chicago:

Coiro, Lía Elena. "Contribución al estudio sobre el aprovechamiento industrial de residuos agrícolas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0449_Coiro.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

=====

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO SOBRE EL APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL
DE RESIDUOS AGRICOLAS

Tesis presentada por Lía Elena Colro para optar al título de Doctor en Química.

Tesis: 449

Laboratorio Central de la Oficina Química Nacional de la Capital.-
Laboratorio de Química Industrial de la Escuela Industrial "Otto
Krause"

1 9 4 6

" AL SOMETER MI TESIS A LA CONSIDERACION DE LOS SEÑORES PRO-
" FESORES, ME ES GRATO EXPRESAR MI AGRADECIMIENTO AL SEÑOR
" PROFESOR DOCTOR CARLOS GINI LACORTE BAJO CUYA CELOSA VIGI-
" LANCIA PUDE REALIZAR MI TRABAJO.
" ASIMISMO AGRADEZCO A LA DIRECCION GENERAL DE LA OFICINA
" QUIMICA NACIONAL, POR HABER PUESTO A MI DISPOSICION EL LA-
" BORATORIO CENTRAL CON TODOS LOS ELEMENTOS QUE FACILITARON
" MI TAREA, Y A LA DIRECCION DE LA ESCUELA INDUSTRIAL "OTTO
" KRAUSE POR HABERME PERMITIDO EFECTUAR ENSAYOS EN EL LABO-
" RATORIO INDUSTRIAL."

FOFNA
APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGRICOLAS

Uno de los problemas agrícolas de los últimos tiempos es el referente a la imposibilidad de la venta de los subproductos a precios que dejen un saldo favorable a más de pagar el costo de su producción.

Los industriales químicos han encontrado la solución, buscando nuevos mercados o ampliando los ya existentes llegándose así a encontrar adecuados usos a los residuos agrícolas anteriormente desechados. Es interesante destacar los estudios químicos en la agricultura, donde hay tantos subproductos sin utilizar y donde muchos sólo han visto un continuo declive.

Posiblemente como una consecuencia del adriante en la investigación científica, va siendo corriente en la industria hacer artículos importantes de uno u otro proyectado producto industrial y se va tratando de explotarlo en forma eficiente y económica. Si al mismo tiempo se dispone de materia prima y un proceso accesible de realizar, se intensifica la búsqueda y estudio de nuevas aplicaciones del producto y como consecuencia de esto, la materia prima se vá valorando y pasando así de simple desperdicio a producto convenientemente colocado en el campo comercial. Esto es lo que exactamente sucede con el furfural. Su creciente importancia industrial está indicada en la escala de sus precios, pues puede llegarse a la conclusión de que cada reducción de precios ha seguido economías en la producción a medida que esta ha sido aumentada para satisfacer la demanda industrial.

Indudablemente la primera aplicación en forma general, dada a estos subproductos ha sido la de combustible. El costo de avena, arroz, maíz, girasol, mangle, bagazo, semillas de algodón, etc. es bastante económico como combustible.

El inconveniente del transporte y el tipo del voluminoso material crudo, ha sido ventajosamente eliminado mediante el empleo de briquetas obtenidas por compresión de paja y demás subproductos empleándose una prensa adecuada. Parece ser que el costo de estas briquetas no excede en mucho al costo del enfiardado, siendo principalmente útiles para hornos y calderas.

Los subproductos mencionados son especialmente ricos en celulosa cuya recuperación y aislación es factible.

Principalmente la paja de cereales es un importante producto para la industria de la celulosa. Como se trata de una materia rica en resinas no es conveniente el empleo del método conocido bajo el nombre de bisulfito, puesto que para ello sería necesario la disolución previa de los componentes resinosos por medio de un tratamiento alcalino. Los métodos recomendados son a la soda, al sulfato y ultimamente el denominado "al agua de cloro de De Vans", que consiste en una cocción en medio alcalino a baja temperatura, cloruración de la materia no celulósica con agua de cloro, disolución de los productos clorados con soda y blanqueo con hipoclorito de calcio de la celulosa resultante; y el método de Cataldi-Pomilio que es análogo al anterior con la diferencia de que en este último se emplea cloro directamente en lugar de agua de cloro.

Se ha podido comprobar que la celulosa de las semillas en las cuales la reserva alimenticia está bajo la forma de almidón no es generalmente de buena calidad, en cambio es mucho mejor la de las semillas cuya reserva alimenticia está bajo la forma de aceites o grasas.

Como hemos dicho los subproductos agrícolas son utilizados en gran escala como combustibles, y las cenizas residuales son objeto de una

nueva aplicación llamada a ser explotada en gran escala: El empleo como abonos, o sea para enriquecer los suelos en elementos necesarios para la vida de los vegetales y que dichas cenizas contienen en apreciable proporción.

Las plantas en su crecimiento absorben del suelo y del aire ciertos elementos, como son el carbono, hidrógeno, potasio, calcio, fósforo y nitrógeno, que les sirven de alimento. En menor grado toman también silicio, hierro, sodio, magnesio y cloro. La acción natural del tiempo y la atmósfera sobre los minerales que se encuentran en el suelo proporcionan en general una cantidad suficiente de los elementos que las plantas necesitan para su crecimiento, pero el suministro de potasio, fósforo y nitrógeno es insuficiente después de la frecuente repetición de una misma cosecha y el terreno resulta menos productivo. Para proporcionarles estos elementos se emplean los llamados fertilizantes o abonos. Los naturales (fiemo en descomposición, orina, etc.) que no requieren tratamiento previo antes de su uso y los artificiales.

Los fertilizantes artificiales son sustancias preparadas a partir de materiales que necesitan especial tratamiento para hacerlas convenientes como alimento para las plantas. Las propiedades principales que debe reunir todo abono para ser bueno son: contener por lo menos una sustancia que sirva de alimento a las plantas y que sea fácilmente transformable por la lluvia o humedad, en forma que sea asimilado por las plantas. Debe ser seco y finamente pulverizado, para esparcirlo sobre la superficie del terreno. No debe contener ninguna sustancia perjudicial para la vida de la planta.

Un abono perfecto suministra los tres elementos esenciales, potasio, nitrógeno y fósforo. En muchos casos sólo puede proporcionar uno o dos de estos elementos, empleándose entonces el abono en ciertas cosechas o

terrenos especiales.

Teniendo en cuenta los tres elementos más importantes para el crecimiento de las plantas, se suele clasificar a los abonos en: Nitrogenados, fosfatados y potásicos, y los mixtos que suelen contener cantidades proporcionales de los anteriores y tienen la ventaja de ser más completos.

Las cenizas de los residuos vegetales contienen cantidades apreciables de fósforo y de potasio, encontrándose tanto uno como el otro, en distintas combinaciones químicas, unas más asimilables por las plantas, que otras.

Igualmente suelen ser ricas en calcio y magnesio, dos elementos importantes en el crecimiento de los vegetales.

Algunas de las cenizas, aún de las más pobres pueden sustituir al polvo de huesos y a las escorias Thomas, si bien sus contenidos en fósforo no pueden sustituir naturalmente al superfosfato, darían un resultado excelente mezclándolas con un 10% de superfosfato.

Los abonos potásicos pueden ser sustituidos por las cenizas mencionadas, especialmente los que contienen un 25 a 45% de potasio y 2 a 6 % de P_2O_5 total. Las cenizas de vegetales en general son abonos potásicos pobres pero mediante el agregado de SO_4K_2 , se las llevaría a los valores máximos de contenido de potasio soluble en agua que se usa en este tipo de abonos.

Mezclando las cenizas mencionadas con sustancias ricas en nitrógeno se obtienen abonos mixtos, que se caracterizan por un contenido de 5 a 20% de nitrógeno y por muy alto contenido en calcio, hasta 20%, careciendo algunos de fósforo y otros lo contienen hasta 25 % mientras el potasio puede faltar o llegar a 20%.

En consecuencia agregando a las cenizas, nitrógeno ya sea en forma de

nitrate, compuestos aminados o sales de amonio, se pueden obtener practicamente cualquier tipo de abono usado y una variedad infinita de posibilidades a precios de costo muy bajos.

El empleo de uno u otro determinado tipo de abono depende primero de la clase de cultivo (así por ejemplo para los cereales y remolacha son esenciales los abonos nitrogenados, para las patatas los potásicos y los fosfatados para la caña de azúcar) y segundo de la composición del suelo, pues de acuerdo a su riqueza en los elementos principales, variará la composición del abono.

Teniendo este punto de vista fueron analizadas las cenizas de los siguientes residuos agrícolas: cáscara de girasol, maní, arroz y bagazo; aplicando los métodos analíticos del: "Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Chemist" (1940) (tabla 1).

De los resultados obtenidos se puede deducir que las cenizas de girasol y maní son las más indicadas para su empleo en abonos artificiales.

Teniendo en cuenta lo anteriormente dicho podemos considerar dichas cenizas como abonos potásicos nobres, pero que llegarían a ser los más convenientes mediante un adecuado agregado de sulfato de potasio.

Igualmente mediante los tratamientos ya citados, pueden ser empleadas como abonos mixtos.

Las cenizas de arroz y bagazo se caracterizan por su elevado tenor en SiO_2 , lo cual ha hecho estudiar la posibilidad de su aprovechamiento.

De la simple observación de la composición química de dichas cenizas se explica la tendencia de utilizarlas en la fabricación del vidrio, de que es análoga a la de las mezclas empleadas para la fabricación de botellas comunes.

Mediante agregados convenientes de cal y álcali de manera de alcanzar

la proporción conveniente con respecto a la sílice (proporción que varía para cada tipo de vidrios) pueden ser obtenidos con resultados satisfactorio definidos tipos de vidrios. Esto ha sido ensayado con éxito con el bagazo.

Las cenizas del bagazo tienen también otra utilidad que está basada en su alto poder abrasivo, y su empleo como pulidor, lo cual se ha conseguido con muy buenos resultados.

El bagazo es un ejemplo de los múltiples aprovechamientos y aplicaciones de un subproducto agrícola.

Desde mucho tiempo atrás se lo ha empleado como combustible especialmente para los hornos del ingenio; para tal fin se lo seca al aire, siendo en valor calórico, calculado sobre bagazo libre de humedad de 4.600 y 5.200 calorías habiéndoselo empleado como combustible en las calderas. Otra aplicación del bagazo y que actualmente es un éxito, es la fabricación de materiales para construcción, principalmente las tablas de fibras para recubrir paredes, siendo la más conocida el Celotex. En menor escala se lo utiliza también en la fabricación de otro material de construcción a base de mezcla de bagazo, cemento Portland y otros productos.

Del bagazo puede obtenerse muy buena celulosa pero requiere un tratamiento especial que hacen aumentar su costo y por lo tanto disminuir su campo en el comercio.

A partir de este subproducto pueden obtenerse carbones activados, mediante un proceso especial, existiendo varios métodos perfectamente estudiados mediante los cuales se obtienen productos de alto poder decolorante, casi tan alto como el de los mejores carbones activados del comercio.

Del bagazo como también del salvado de cereales, marlo, pajas y todo

material rico en pentosanos, se puede obtener furfural.

Tabla 1.

Cenizas de cáscara de girasol, mañí, arroz y bagazo

Determinaciones efectuadas de acuerdo con "Methods of Analysis of the Association of Official Agriculture Chemists" (1940)

Materia Prima	Caso.de girasol	Caso.de mañí	Caso.arroz	Bagazo
Ceniza % en peso	1.44	1.60	20	2.0
Porcentaje de fósforo (P ₂ O ₅ %) en las cenizas	6.5	3.8	--	3.5
Porcentaje de Potasio (K ₂ O%) en las cenizas	38.0	21.0	--	6.5
Porcentaje de Calcio (CaO%) en las cenizas	19.0	5.0	0.1	3.5
Porcentaje de Magnesio (MgO%) en las cenizas	17.0	10.0	0.85	2.0
Porcentaje de Sílice (SiO ₂ %) en las cenizas	--	--	88.2	80

F U R F U R A L

- - - - -

PROPIEDADES Y APLICACIONES INDUSTRIALES

El furfural fué obtenido por vez primera por Doberciner, en el año 1832 en una forma casual, preparando ácido fórmico a partir de azúcar, por tratamiento sulfúrico. Durante la destilación Doberciner notó que el destilado se volvía blanquecino y una vez decantado se separaba un aceite amarillento.

Se conformó Doberciner en obtener pequeñas cantidades que fueron insuficientes para hacer una investigación extensa sobre su naturaleza. Poco tiempo después Esmet notificó que al preparar ácido fórmico a partir de centeno, por tratamiento con ácido sulfúrico, obtenía también un "aceite".

Stenhouse fué el primero en preparar furfural en cantidad lo suficiente como para permitirle estudiar y determinar su fórmula ($C_5H_4O_2$), su punto de ebullición, su solubilidad en agua y en alcohol. Usó para su obtención el método de Esmet anteriormente citado, empleando como materia prima harina de avena y serrín. Aislada así bastante cantidad de furfural, pudo estudiar su comportamiento químico, especialmente frente a los ácidos y álcalis.

Comparaciones entre las constantes determinadas por Stenhouse, y las determinadas recientemente, indican que él trabajó con un producto muy impuro.

Fonnes en 1845, trabajando sobre el mencionado aceite, obtenido por acción de ácido sulfúrico sobre centeno, identificó el producto por él obtenido con el aceite estudiado por Stenhouse; lo denominó fur-

furool (furfur-bran, oleum-oil).

Posteriormente cuando fué establecida su naturaleza aldehídica se lo denominó furfural-aldehído, el cuál actualmente se abrevia como furfural.

Völkkel en 1856 obtuvo furfural a partir de distintas materias primas, llegando a establecer que es un producto de descomposición de muchos materiales carbohidratados.

Stone y Tollens (1888), Sheet y Tollens (1889) usaron para la obtención de furfural ácido sulfúrico a distintas concentraciones, sobre espiga de trigo Krüger y Tollens (1896) emplearon juntamente con Mann, ácido fosfórico para la hidrólisis, en lugar de ácido sulfúrico.

Testoni ensayó con ácido acético, pero sin embargo fué rápidamente reconocido que el uso de ácido clorhídrico al 12% dá mayor producción de furfural en menos tiempo con datos más exactamente reproducibles que cuando se usa cualquier otro ácido; tal lo demostraron los trabajos de Allen Tollens (1890) Grienther, Chalmet (1891), Counselor (1892), Stone (1897) Jolles (1906) y Manji (1931).

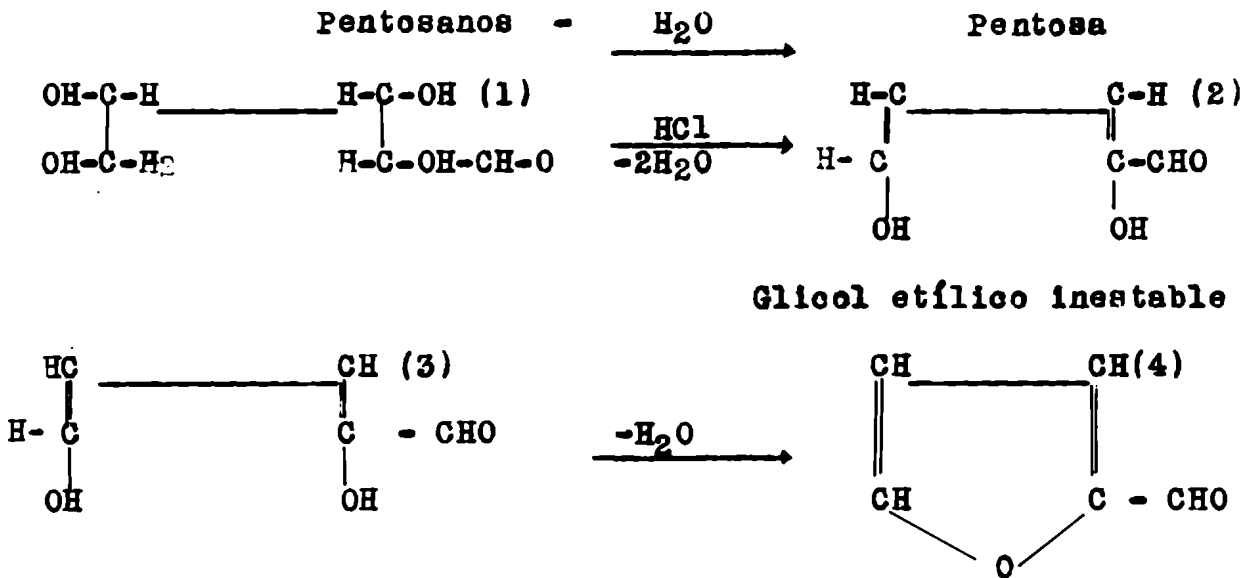
Aún así el ácido clorhídrico tiene siempre a la concentración de 12% un apreciable efecto destructivo del furfural, como lo demostraron Fraps (1901) y Jolles (1907).

En estos procesos de hidrólisis el furfural se forma especialmente a partir de los pentosanos, pero también de la arabinosa, como así también sus correspondientes azúcares, producen furfural pero muy lentamente tanto que la producción es baja a partir de ellas, debido a la acción destructiva del ácido.

También se puede producir, pero en pequeñas cantidades a partir de ácido glucarónico (Tollens 1909) y a partir de oxiceululosa (Cross, Be-

van y Beadle 1894).

Por lo tanto por hidrólisis del salvado de los cereales y demás materiales ricos en pentosanos se obtiene furfural:



El furfural denominado también furfuraldehído, ó aldehído del ácido piromúsico, furaldehído, es un líquido incoloro, móvil, que puesto en contacto con el aire se torna amarillento y luego pardo, este oscurecimiento puede ser impedido por adición de 10,25% de hidroquinona o paraldehida. Tiene un olor fuerte si bién no desagradable que recuerda el del pan de centeno.

Sus constantes son las siguientes:

Peso molecular:	96.031
Punto de fusión:	-38°
Punto de ebullición: (bajo una atmósfera)	161°7
Peso específico: (a 20°/4° C)	1.159
Índice de refracción: (n_{20}^D)	1.5261

Es muy fácilmente soluble en alcohol, éter y en agua en la proporción de 1:11 a 13°C.

Para obtenerlo al estado puro se lo debe destilar a presión reducida y a temperaturas inferiores a 130°C. Al destilar el 15% inicial que destila se desprecia, siendo el 65% siguiente furfural puro.

Las tensiones de vapor del furfural a distintas presiones son:

A la presión de 310 mm. de Hg. destila 131°C

214 mm. de Hg. destila 120°C

69 mm. de Hg. destila 92,3°C

8 mm. de Hg. destila 39,9°C

Al destilar el furfural a presión reducida, se suele usar baño de glicerina o de parafina, para asegurar un calentamiento homogéneo. En cuanto a las propiedades químicas del furfural, tiene el comportamiento de uno verdadero aldehído presentando en sus reacciones gran semejanza con el aldehído benzóico.

Se reduce muy fácilmente a alcohol furfuralico, tiene propiedades reductoras y como todo aldehído en presencia de OHK experimenta la reacción de Cannizzaro dando alcohol furfuralico y ácido pirruico. Bajo la acción del CNK experimenta la condensación llamada benzoica, dando furcina que por oxidación da furilo. Produce un derivado bisulfúrico, una oxima, una fenil hidrazona, pudiendo dar la reacción de Perkins.

Con la dimetilanilina dá una materia colorante parecida al verde de malaquita. Tiene numerosas reacciones de coloración que puede servir para su reconocimiento cualitativo y algunas, cuantitativo. Tal es el caso de la anilina en medio acético, pues dá con el furfural una intensa coloración roja que se la emplea para el dosaje colorimétrico del furfural. Con resorcina en medio clorhídrico y con Cl_3Fe , dá una coloración verde que suele utilizarse para reconocer las pen-

tosas, yá que en las condiciones indicadas producen fácilmente furfural.

Con floroglucina el furfural dá un compuesto verde oscuro de furfural-floroglucido; como la obtención de furfural a partir de pentosas tiene carácter cuantitativo, se emplea esta reacción para la determinación de las mismas.

El furfural es miscible con los alcoholes, éteres y cetonas y muchos disolventes orgánicos con excepción de los hidrocarburos parafínicos. Es además un buen disolvente, si bien de acción lenta, por lo cual se lo suele preparar en mezclas con alcohol y benceno aumentándose así su poder.

Disuelve el nitrato y acetato de celulosa y casi todos los ésteres de la celulosa; disuelve la camarona, bakelita y resinas, ftalato de glicerina, gomas, ceras, aceites y muchas otras substancias orgánicas.

Como consecuencia de su estructura química el furfural es un poderoso reactivo para la síntesis de numerosos productos de hasta ahora difícil o laboriosa preparación y que ahora gracias al furfural han sido preparados y pueden encontrarse en cantidades comerciales cuando se lo necesita.

Se lo emplea así en la preparación del ácido malico, ácido piromélico, succínico, fumarílico, ditiofuroico, hidrofuramida, furfural acetona, furacroleína, etc.

Se lo emplea también como materia prima para la manufactura de productos empleados en la industria del estampado de la seda y del algodón y en teñido de la seda al acetato.

Tiene el furfural la propiedad de oscurecerse y resinificarse por sí

sole bajo la luz o aire, formando una película resistente y como además tiene la peculiar característica de penetrar la madera, se lo emplea en agricultura como un importante agente germicida y fungicida.

Algunos de los derivados del furfural poseen olor agradable y son usados en perfumería, entre ellos tenemos el producto de condensación del acetaldehído con el furfural.

Una importante aplicación industrial que está llamada a ser la promovedora de una intensificación en la producción industrial del furfural, es en la refinación de aceite, siendo de capital interés la purificación y refinación de aceites lubricantes.

Es también importante hoy en día el poder disolvente selectivo del furfural, esta acción se evidencia en forma notable en los éteres y ésteres de la celulosa. Es buen disolvente de numerosas resinas y gomas principalmente las empleadas en la elaboración de barnices propiedad que lo hace incluir en la industria de los barnices. Existen además numerosas patentes que se refieren a la aplicación del furfural y algunos de sus derivados en la preparación de las lacas.

A pesar de la actual importancia del furfural como disolvente selectivo no es en este campo en el que el aldehído pasa del rango de reactivo químico al de producto industrial.

De hecho si no hubiera sido por la temprana situación del furfural en la industria de las resinas el uso de este producto como agente refinante sería todavía desconocido.

Solamente trece años después de la iniciación de la producción comercial del furfural una refinería de aceite comenzó a usar el furfural.

El reconocimiento de la naturaleza aldehídica del furfural guió rápidamente a su condensación con sustancias fenólicas para producir resinas potencialmente reactivas. Estas resinas mezcladas con agentes aceleradores como exa o hidrofuramida, reaccionan rápidamente cuando son calentadas, bajo presión, para dar moldados exactos de excelente apariencia, de buenas cualidades eléctricas, resistentes a la tracción y a la humedad.

El color oscuro de los plásticos del furfural, limitan en cierto grado su utilidad, pero otras características deseables, balancean cualquier deficiencia a este respecto.

Además de condensarse con sustancias fenólicas el furfural se condensa también con caseína, aminas, cetonas, urea y otros grupos, para producir una amplia variedad de materiales resinosos.

La lignina cuyas fuentes de producción potenciales son virtualmente limitadas, también se condensa con el furfural para formar resinas y es promisoría del desarrollo futuro.

Los productos de condensación del furfural y cetona son de uso en litografía, en grabado artístico de metales y como resinas foto-sensibles.

Un sensibilizador tal como el yodo se agrega a la resina para permitir un rápido cambio del compuesto, desde un estado soluble a insoluble por exposición a la luz: este es el principio sobre el que se basa la aplicación de este producto en el grabado de estuches para relojes, hebillas para cinturones y artículos similares.

Una resina se prepara fácilmente poniendo en contacto el alcohol furfúrico con un ácido mineral, el producto obtenido por esta reacción es de un color ébano e invisible y encuentra aplicación co-

mo un cubriente para mesas de laboratorios y otras superficies de madera sujetas a condiciones especiales de aplicación.

El reconocimiento de esta importante aplicación del furfural en la industria de los plásticos remonta al año 1840 cuando Stenhouse y posteriormente Fornes destacaron la propiedad del furfural de formar cuerpos resinosos cuando eran hervidos con álcalis y ácidos. Trabajando con furfural, aminas aromáticas y fenoles obtuvieron goma y sustancias alquitranosas.

Claisen tratando furfural con betanaftol en solución acética usando ácido clorhídrico como catalizador obtuvo una resina oscura de composición indefinida.

Posteriormente Meunier (1916) preparó una resina soluble, con furfural, y anilina en presencia de álcali; el producto era una resina negra soluble en benceno y alcohol dando su solución un esmalte negro.

Mains y Phillips en 1921 extendieron el trabajo de Meunier preparando resinas solubles a partir del furfural y varias aminas aromáticas, acetona, metil-etilquetonas, hidróxido de sodio y furfaramida.

Todas estas resinas son solubles en benceno, cetonas y alcohol formando barnices de tonalidad variable entre el blanco al negro.

En 1921 Novotny patentó un proceso para la producción de resinas fenol-furfural a altas temperaturas usando furfural y furfaramida en sus preparaciones. Beckmann y Dehn en 1918 estudiaron fenol-furfural usando como agente de condensación distinto pH. La resina se prepara haciendo reaccionar partes iguales de furfural y fenol en solución alcalina; el condensado es curado a 176°C . Esta Condensación se la considera del tipo de la de vinilo, envolviendo a ambos lados el anillo del furano. Esta resina es usada principalmente en moldeo, usándose moldeo por x. (350°F)

compresión pudiéndose emplear el método de inyección.

Emplease esta resina fenol-furfural para piezas moldeables marrones o negras, particularmente resistentes al calor. El polvo moldeable se lo mezcla con serrín, madera, cargador mineral, fibras, etc., dependiendo de las propiedades deseadas en el plástico.

Becke, Murray y Herlinger han estudiado muy detenidamente las resinas furfural-aminas, encontrando que estas resinas sintéticas son sensibles a la luz, siendo por lo tanto aplicables en fotografía.

La condensación del furfural con el OHNH_4 concentrado se efectúa por calentamiento suave. El producto resinoso se lava, seca y se disuelve en benceno o acetona, siendo esta solución la que se usa para aplicar un delgado film de resina sobre la superficie sobre la que se estampará la fotografía, realizándose posteriormente la impresión por proyección óptica o por contacto exponiéndola de 1 a 5 minutos.

La sensibilidad puede ser duplicada por adición de un pequeño porcentaje de I_3CH , IOH_3 , I_2 ó $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$.

La mezcla furfural anilina colocada sobre una superficie, se torna resinosa a los 5 minutos de exposición a un arco de luz.

El producto de condensación del furfural y betanaftil-amina a temperatura ambiente y disuelto en nafta en una proporción de 23%, da también películas sensibles a la luz. En este caso se recomienda como sensibilizante 5 gr. de I_3CH y 0,5 ml de eugenol agregados a 50 ml de la solución en nafta, en el acto en que se somete a la acción de la luz.

Trickey y Miner estudiaron principalmente la resinificación del furfural en presencia de ácidos y álcalis, que actúan como catalizadores, acelerando la polimerización. Utilizaron también con el mismo fin Cl_3Fe , Cl_3Al , acetato de plomo, etc. La operación la realizaron a 100°C pudiendo ver que

a medida que la reacción se producía se formaba una resina blanda y viscosa que luego se transformaba en una fusible y semi sólida que se solubilizaba en acetona. Por mayores calentamientos obtuvieron un sólido infusible. La reacción se puede acelerar por calentamiento a altas temperaturas y bajo presión. Hierro metálico, Ni, Pb, Mg, Zn, o Sn en ausencia o presencia de ácido también catalizan la reacción.

Cuando el furfural se trata con ácido sulfúrico (1-5 partes de su peso) se transforma en una masa gelatinosa la cuál se torna densa y dura y se caracteriza por su brillo y fractura lustrosa.

Estos son en una forma sintética, los distintos plásticos del furfural que día a día están teniendo mayor aplicación y por lo tanto mayor explotación industrial y por lo cuál se acrecentará la producción de furfural, justificándose así el estudio y búsqueda de nuevos y más económicos métodos de obtención.

Como una última novedad en el sentido de aprovechar los residuos agrícolas ha sido estudiado el proceso mediante el cuál pueden obtenerse materiales plásticos directamente a partir de ellos.

Fue comprobado que sometiendo distintos tipos de subproductos agrícolas a una hidrólisis con ácido sulfúrico al 1% durante treinta minutos a 181° C, o bien a una hidrólisis con anilina al 21% por 180' a 195°C o bien hidrolizando con OHNa al 30% y 12% de furfural bajo reflujo, pueden obtenerse distintos tipos de plásticos, caracterizados por sus cualidades específicas. El plástico que se obtiene mediante el segundo método, es superior en lo que se refiere al factor volumen, absorción de agua y fluidez, pero presenta la desventaja de su poca resistencia.

Del bagazo previamente desmenzado, tratado con álcalis, luego con á-

cido para precipitar las resinas, filtrado, lavado, secado, molido, se obtiene un producto que mezclado con una sustancia adecuada y moldeado bajo presión a una alta temperatura, se transforma en un cuerpo duro, fuerte, de superficie pulida que no se afecta por la humedad y atmósfera, es decir se transforma en un plástico.

El estudio de la preparación de plásticos a partir del bagazo ha sido llevado a cabo mediante los métodos antes mencionados y otros, obteniéndose resultados satisfactorios, se obtienen plásticos de color negro debido a que la materia primordial es el furfural.

DETERMINACION DE PENTOSANOS Y FURFURAL EN CASCARA DE AVENA.MANI, GIRASOL, ARROZ, BAGAZO, Y MARLO.-

Se emplea el método del "Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Chemist" para dosar pentosanos y furfural de las siguientes materias primas (clasificadas):

1. Cáscara de avena:

Denominación: *Avena sterilis, byzantina, Gramineae.*
 Nombre vulgar: *Avena amarilla la previsión*
 Origen: Oliveros Santa Fé. Argentina.

2. Cáscara de maní:

Denominación: *Arachis Hypogaea, Leguminosae.*
 Nombre vulgar: *Maní español*
 Origen: Coronel Moldes (Salta)

3. Cáscara de Girasol:

Denominación: *Heliantus annus, Compositae.*
 Nombre vulgar: *Girasol "La Previsión".*
 Origen: Poia. de Buenos Aires.

4. Cáscara de arroz:

Denominación: *Oryza sativa, Gramineae.*
 Nombre vulgar: *Arroz Jamaní.*
 Origen: Guemes. Salta.

5. Bagazo

Origen: Tucumán.

6. Marlo:

Origen: Poia. de Buenos Aires.

A continuación, en las siguientes tablas se consignan los valores obtenidos en el laboratorio por el método indicado:

**Tabla 2.-DETERMINACION DE PENTOSANOS EN LAS DISTINTAS
MATERIAS PRIMAS TRATADAS**

Materia prima	Cantidad de muestra gr	Peso del Florog. obtenido gr	Pentosanos determ. gr.	Porcentaje hallado gr %	Promedio
Cáscara de Avena	0,5	0,1924	0,1751	35,02	35,13
	0,5	0,1936	0,1762	35,24	
" Maní	1,0	0,1750	0,1597	15,97	16,06
	1,0	0,1770	0,1615	16,15	
" Girasol	0,5	0,1326	0,1222	24,44	24,53
	0,5	0,1342	0,1231	24,62	
" Arroz	1,0	0,1924	0,1751	17,51	17,59
	1,0	0,1943	0,1768	17,68	
" Maíz	0,5	0,1922	0,1750	35,00	35,19
	0,5	0,1944	0,1769	35,38	
" Bagazo	1,0	0,2038	0,1853	18,53	18,69
	1,0	0,2074	0,1885	18,85	

**Tabla 3.-DETERMINACION DE FURFURAL EN LAS DISTINTAS
MATERIAS PRIMAS TRATADAS**

Materia prima	Cantidad muestra gr	de Peso del Florog. obtenido gr	Furfural determ. gr	Porcentaje hallado gr %	Promedio %
Cáscara de Avena	0,5	0,1924	0,1024	20,48	20,55
	0,5	0,1936	0,1030	20,60	
" Maní	1,0	0,1750	0,0934	9,34	9,39
	1,0	0,1770	0,0944	9,44	
" Girasol	0,5	0,1326	0,0714	14,28	14,36
	0,5	0,1342	0,0722	14,44	
" Arrós	1,0	0,1924	0,1024	10,24	10,29
	1,0	0,1943	0,1034	10,34	
" Marlo	0,5	0,1922	0,1023	20,46	20,56
	0,5	0,1944	0,1033	20,66	
" Bagazo	1,0	0,2038	0,1083	10,83	10,92
	1,0	0,2074	0,1102	11,02	

El método para la determinación de pentosanos y furfural del "OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS OF ANALYSIS OF THE ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS" (1940) es el siguiente:

Se trata de 2 á 5 gr de la muestra, dependiendo esto del contenido en furfural (pués el peso del floroglucido no debe exceder de 0,300 gr) con 100 ml de ácido clorhídrico al 12% en peso, en un balón de 300 ml de capacidad y se agregan unos trozos de piedra pómez recientemente quemada.

Se conecta el balón con el condensador, calentando muy suave al principio para regular luego la operación de tal forme que destile 30 ml en 10 minutos. Se van reponiendo los 30 ml, con una cantidad igual de ácido, adicionados por medio de un embudo de decantación de manera de

lavar y arrastrar las partículas adheridas a las paredes del balón y continuar con el proceso hasta que el destilado alcance hasta 360 ml. Al destilado total que se lo ha hecho pasar por un pequeño papel de filtro se lo añade gradualmente una cantidad de floroglucina disuelta en ácido clorhídrico diluido, removiéndolo constantemente la mezcla.

La solución se torna al principio amarilla, luego verde y pronto aparece un precipitado amorfo verdoso, que se oscurece rápidamente hasta que se vuelve casi negro.

La solución se lleva a 400 ml con ácido clorhídrico y se deja reposar una noche.

Se filtra el ppdo. amorfo negro, en un crisol de Gooch tarado que tenga una débil capa de asbesto, lavar cuidadosamente con 150 ml de agua tratando que esta no sea totalmente eliminada del crisol hasta el final. Luego se seca a la temperatura del agua en ebullición por cuatro ho-

ras.-Se pesa en pesa filtro. La diferencia de pesada del crisol antes y despues de la operación, es el peso del floroglucido formado.

Para calcular a partir de dicho peso, el furfural, pentosa o pentosanos de la muestra analizada se emplean las siguientes fórmulas dadas por Kröber:

En las fórmulas siguientes el factor 0,0052 representa el peso de floroglucido que queda disuelto en los 400 cc de solución ácida.

A) Por un peso del floroglucido designado por a, en las siguientes fórmulas, inferior a 0,03 gr

Furfural : $(a \pm 0,0052) \times 0,5170$

Pentosa : $(a \pm 0,0052) \times 1,0170$

Pentosanos : $(a \pm 0,0052) \times 0,8949$

B) Por un peso de floroglucido "a" entre 0,03 y 0,30 gr

Kröber dá las siguientes fórmulas:

Furfural : $(a \pm 0,0052) \times 0,5185$

Pentosa : $(a \pm 0,0052) \times 1,0075$

Pentosanos : $(a \pm 0,0052) \times 0,8866$

C) Por un peso de floroglucido "a" superior a 0,300 gr

Furfural : $(a \pm 0,0052) \times 0,5180$

Pentosa : $(a \pm 0,0052) \times 1,0026$

Pentosanos : $(a \pm 0,0052) \times 0,8824$

Reactivos: 1) Acido clorhídrico al 12% en peso.

2) Floroglucina. Se disuelve unas pequeñas cantidad de floroglucina en unas gotas de ácido acético anhidro, se calienta cerca de ebullicion y se agregan unas pocas gotas de ácido sulfúrico con-

centrado.

Un color violeta indica la presencia de mirresorcina. Una floroglucina que no dé más que una débil coloración ha de ser purificada por el método siguiente: Se calienta en un vaso alrededor de 300 cc de HCl al 12% y 11 gr de floroglucina comercial, agregada en pequeñas porciones al mismo tiempo, removiendo constantemente hasta que esté casi disuelto.

Se vierte la solución casi caliente dentro de una cantidad suficiente del mismo ácido frío hasta hacer que el volumen sea de 1.500 cc. Se lo deja reposar por lo menos una noche y preferiblemente varios días para permitir que cristalice la diresorcina.

Se filtra inmediatamente antes de usar. Un tinte amarillo no interfiere en su utilidad.

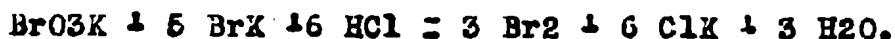
Al usar esta solución, se agrega al destilado un volumen correspondiente a la cantidad requerida de floroglucina.

OTRO METODO DE DOSAJE DEL FURFURAL

El procedimiento usual para la determinación cuantitativa de pentosanos y por lo tanto de furfural, se basa en la destilación del material con ácido clorhídrico para convertir pentosanos y derivados en furfural, el cuál es luego determinado en el destilado. Los métodos cuantitativos que se pueden usar son: Gravimétricos o volumétricos. Entre los gravimétricos está el de la floroglucida ya estudiado, base del método de la A.O.A.C. y también el de la precipitación con dinitro-fenil hidracina, el de la precipitación con ácido tio-barbitárico, etc.

Entre los volumétricos, se encuentra el de la valoración de yodo usada por Yolle, después de un previo tratamiento con sulfito, el de la dosificación volumétrica de la plata precipitada de una solución amoniacal por el furfural, el cuál se oxida a ácido piromáico (Cormach). Pero el más recomendado por su exactitud es el método volumétrico basado en la absorción de Br. Este método conocido más bien con el nombre del método del bromato, fué sugerido por Okuda (1919) en su trabajo sobre la oxidación de la cistina.

La solución de bromato de potasio en presencia de bromuro y un medio ácido conveniente, reacciona de la siguiente forma:



De acuerdo con Wedekind (1901) el furfural puede oxidarse y bromarse en soluciones acuosas, por esto la reacción entre furfural y bromo es la base de un método de dosaje satisfactorio.

La principal dificultad estaba en la determinación del punto final: Okuda tomaba el color amarillo producido por el bromo libre como indicador del punto final, posteriormente se vió que este se podía afinar

mediante el empleo de un simple aparato electrométrico (Whittaker) y finalmente se ha tratado de determinarlo por retorno ó sea valorando el bromo que no se ha fijado.

Estudios y trabajos realizados sobre este método han tratado de establecer cuáles son los factores que ejercen una acción preponderante sobre la marcha de la reacción. Así se ha tratado de establecer la influencia de la concentración hidrogeniónica en la titulación, comparando los resultados para iguales concentraciones de furfural pero en medios de distinta concentración ácida, se llegó a la conclusión que el grado de reacción es una función de la acidez, pero a baja acidez (1,4% a 3%) el proceso se detiene en la primer etapa, y la ulterior reacción del bromo tiene lugar solamente en forma lenta. Cuando la acidez es de 3 a 4% el bromo es liberado prontamente y por lo tanto se requiere mucho menos tiempo para la titulación, siendo dichas concentraciones las indicadas como tipo.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION ACIDA EN LA TITULACION DE
SOLUCIONES DE FURFURAL

HCL %	Cantidad de furfural:0,1002 Furfural hallado	Porcentaje
1,4	0,0944	99,2 %
2,8	0,1000	99,9 %
4,3	0,1006	100,4 %
5,2	0,1069	106,7 %
7,2	0,1191	118,9 %

La siguiente tabla muestra claramente la n6 influencia del ácido usado, pues substituyendo HCl por SO_4H_2 , pero en forma tal que mantenga la misma concentración en peso, no se produce variación en los datos finales.-

EFECTO DEL ACIDO USADO

% en peso	Furfural hallado	Porcentaje
HCl 4,0	0,0997	99,1
4,1	0,1009	100,3
SO ₄ H ₂ 4,0	0,0997	99,1
4,1	0,1009	100,3

La concentración del BrK no afecta los resultados de las valoraciones siendo la concentración 1 - 5%.- la adoptada como tipo.

La concentración de furfural no afecta la exactitud de las valoraciones, es decir que el método dá buenos resultados con cantidades apreciables y pequeñas de furfural. Es en esto que esencialmente aventaja al método de la floroglucina, puesto que este si bién es exacto para cantidades relativamente altas de furfural, en cambio para pequeñas concentraciones el método falla, mientras en estos casos el método de bromato dá muy satisfactorios resultados. A altas concentraciones ambos métodos dan valores concordantes.

El furfural destilado a partir de sustancias ricas en pentosas, está siempre impurificado con ácido levulínico o hidroximetil-furfural, especialmente cuando hay presente materiales ricos en exosas. Se realizaron experiencias con el fin de ver el posible efecto de estas sustancias en el método presente. Dosando cantidades conocidas de furfural con cantidades variables de dichas sustancias se puede determinar su posible o nó interferencia. Así se comprobó que el ácido levulínico no interfiere, mientras que el hidroximetil-furfural tiene una ligera influencia, pero es tan pequeña como para no ser tenida en cuenta.

ta, dado que el error por ese medio introducido es ínfimo. La probable explicación de la no interferencia de las exosas parece ser debida al hecho de que en las condiciones de la destilación el hidroximetil-furfural es convertido en ácido levulínico, el cual no interfiere. La interferencia del metil-furfural es pequeña, mucho más que en los otros métodos de dosaje de pentosanos.

Como se ha dicho la base del método es la absorción del bromo por el furfural, pero esta reacción está regida además de las condiciones ya estudiadas, por la concentración de bromo y la temperatura, siendo este último un factor muy importante ya que de él depende la cantidad de bromo absorbida.

Cuando en las titulaciones se emplea exactamente la cantidad de bromo requerida el punto final se debe determinar electrométricamente como lo hacían Powell y Whittaker. Pero en las titulaciones por retorno, es notoria la necesidad de una proporcionalidad entre el bromo y el absorbido, trabajando con distintas concentraciones de bromo. Los más satisfactorios resultados se obtienen cuando se emplea un ligero-exceso de bromo.

La temperatura podríamos decir es el factor importante pues el presente método es muy sensible a la temperatura, ya que variaciones pequeñas lo hacen inexacto. Esto es debido a que la rápida combinación de un mol con uno de furfural a 0°C es seguida por una lenta absorción de un segundo mol de bromo de 20° a 30°C.

El amplio coeficiente de temperatura de la segunda reacción fué estudiado principalmente por Magister y otros, encontrándose que en forma apreciable más de dos moles de bromo reaccionan entre 20° a 30°C cuan-

do la reacción se prolonga un tiempo. Se trató de estandarizar el método de 0°C y se estudió el tiempo mínimo para que se produzca la primera etapa que a esa temperatura es bien rápida.

Se coloca en un erlenmeyer especial 200 ml de HCl al 3% (concentración ácida que se ha establecido entre las más apropiadas para la total liberación del bromo) 25 ml de una solución de 0,1 N de BrO₃K conteniendo 50 gr de BrK, 25 ml IK al 10% y cantidades conocidas de furfural.

El erlenmeyer especial mencionado consiste en un erlenmeyer de tapón esmerilado con dos tubos laterales de igual volumen, uno para la solución de bromato de potasio y otro para el yoduro. La cantidad indicada de reactivos es la conveniente para concentraciones de furfural de 10 a 100 mgr.

Tiempo de reacción en minutos	Furfural dosado a partir de muestras de			
	100 mgr	57 mgr	45 mgr	10 mgr
1	%	%	%	%
3	99,3	...
	...	100,0	100,2	100,0
8	100,1
10	100,4	100,3	100,3	100,5
30	101,3	100,8	102,0	101,4

Los resultados muestran claramente que a 0°C y en el espacio de 3' a 10' solamente un mol de Br reacciona con el furfural.

El empleo del erlenmeyer especial impide pérdida de bromo, como se comprueba por el testigo el cual permanece estable (verificado con el 0,1 %).

La presencia de luz directa del sol puede influir en la reacción, pero no se ha observado marcada influencia fotoquímica en las operaciones

de laboratorio y en verificaciones experimentales realizadas con luz difusa y en ausencia de luz.

Parte experimental: El método consiste en colocar el erlenmeyer, con 200 ml de HCl al 3% de la solución de bromato y los 25 ml de yoduro, a más de la cantidad conocida de furfural (de 10 a 100 mgr) en un baño de 0°C (de 0°C a 2°C).

La reacción comienza al inclinar el erlenmeyer para hacer reaccionar el bromato con el furfural en la solución ácida. Mezcladas bien estas dos soluciones se deja en el baño de hielo 10 minutos aproximadamente después de los cuales se inclina el recipiente para agregar el IK al 10%, produciéndose la reacción y liberándose el I₂.

El erlenmeyer se agita en el baño para permitir la reacción entre el bromo incluido y el yoduro de potasio.

Se quita el tapón, se lo lava con agua destilada y el contenido se titula con S₂O₃Na₂ 0,1 N, usando almidón como indicador.

Bajo las condiciones establecidas un mol de furfural reacciona con un mol de bromo, en consecuencia un mol de 0,1 N de BrO₃K equivale a 0,0048 gr de furfural.

En la práctica se utilizó un erlenmeyer de 500 ml de capacidad, con los tubos laterales de 30 ml cada uno. Se sumergía el erlenmeyer con las sustancias reaccionantes en un baño de 0°C y se lo mantenía en él por medio de un soporte, unos minutos para que adquiriera la temperatura deseada, y luego de hacer caer el bromato, se lo mantenía diez minutos, después de los cuales se hacía reaccionar el IK, se lo quitaba del baño y mediante una pizeta se lavaba el tapón esmerilado y se titulaba con la solución de S₂O₃Na₂ 0,1 N, empleando como indica-

dor almidón.

El furfural que se empleó en estas determinaciones era destilado al vacío a 5 milímetros de presión, por tres veces consecutivas, obteniéndose así furfural puro: un líquido incoloro, de índice de refracción de 1,1525.

Con este furfural se prepararon soluciones de la siguiente forma: se pesó una cantidad determinada y se lo llevó a volumen conocido, medido exactamente en matras aforado.

Haciendo las correcciones debidas al título de las soluciones usadas, se obtuvieron los siguientes resultados, teniendo en cuenta que 1 ml de solución 0,1 N de BrO_3K equivale a 0,004803 grs. de furfural:

Cantidad de furfural usada gr	ml de 0,1 N BrO_3K ml	Furfural obtenido gr	Rendimiento %
0,1000	21,05	0,1011	101,1
0,1000	21,00	0,1008	100,8
0,0500	10,50	0,0504	100,8
0,0300	6,25	0,0300	100,0
0,0100	2,10	0,0100	100,0

En la aplicación del proceso tipo de destilación de pentosanos se ha podido comprobar que se produce una parcial destrucción de furfural, la cual debe ser atribuida a la acción del ácido, con el que está en contacto por un tiempo un poco largo.

Controlando la temperatura y la concentración a que se realiza la mayor parte de la destilación, se ha podido comprobar que esta se realiza preferentemente no a la concentración clorhídrica de 12%

sino a 18% y hasta 20%. Posiblemente esta concentración ácida elevada y el tiempo de contacto sean la causa de la parcial destrucción de furfural observada.

El inconveniente observado puede ventajosamente subsanarse haciendo pasar por el balón de destilación una corriente lenta de vapor de agua, la cual arrastra el furfural ni bien se forma. La pronta traslación del furfural por la corriente de vapor de agua evita la acción destructora del ácido.

El grado de destilación no afecta la producción, si bien una lenta corriente de vapor es suficiente para expulsar el furfural producido por la hidrólisis.

El método ensayado consiste pues en tratar la muestra rica en pentosanos (0,2 a 5 gr) con ácido clorhídrico al 12% (200 ml) haciendo pasar a través del balón una lenta corriente de vapor proveniente de un balón conteniendo 800 ml de agua. Cuando el volumen del ácido disminuye en 100 ml, se agrega nuevas cantidades de ácido y el proceso se continúa hasta obtener todo el furfural lo cual se comprueba haciendo reaccionar unas gotas del destilado sobre una solución acética de anilina, dándose por terminada la reacción cuando no se produce coloración. En el destilado se valora el furfural por el método del bromato.

Con fines de comparar el método mencionado con el standard, se trató por ambos métodos cantidades exactamente pesadas de furfural recientemente destilado al vacío, dosando la cantidad recogida en el destilado por el método del bromato.

Por ambos métodos se trató 4 gr. de furfural, llevándose el destilado a 500 ml del cual se tomaron 5 ml para las valoraciones con el método del bromato.

De los datos obtenidos se llega a la conclusión de que el método estudiado permite una recuperación de furfural del 2,07% más que el método standard, evidenciándose así la parcial destrucción del furfural por la elevada concentración ácida y por el tiempo en contacto.

Método standard

Cantidad de furfural	ml de BrO ₃ K	Furfural encontrado	Rendimiento
gr	ml	gr	%
1.-			
a) 0,0405	8,30	0,0398	98,3
b) 0,0405	8,35	0,0401	99,0
2.-			
a) 0,0402	8,25	0,0396	98,5
b) 0,0402	8,20	0,0393	97,7
		Promedio	98,8

Método de arrastre con vapor

Cantidad de furfural	ml de BrO ₃ K	Furfural encontrado	Rendimiento
gr	ml	gr	%
1.-			
a) 0,0403	8,45	0,0405	100,4%
b) 0,0403	8,50	0,0408	101,2
2.-			
a) 0,0405	8,55	0,0410	101,2
b) 0,0405	8,50	0,0408	100,7
		Promedio	100,87

OBTENCION DE FURFURAL

----- -- -----

En el presente trabajo se determinó el furfural a partir de cáscara de avena, girasol, arrós, maní, maílo y bagazo mediante el método de R.Adams y V.Voorhees.

El método consiste en tratar la materia prima (preferentemente fresca) con ácido sulfúrico al 10% y cloruro de sodio. La proporción es de 1,5 Kgr. de cáscara, 5 litros de ácido sulfúrico al 10% y 2 Kgr. de sal

El balón de reacción es agitado de manera de tener una mezcla homogénea y se lo conecta a una columna rectificadora especial, provista de un tubo de retorno (ver figura).

El aparato debe satisfacer ciertos puntos esenciales: El colector debe estar siempre a varios centímetros más alto que el tubo de retorno de la columna rectificadora, de manera que la solución acuosa vuelva al balón de reacción; el extremo inferior del embudo debe estar debajo del tubo lateral del balón colector, para evitar que las burbujas de furfural recogidas en la superficie del líquido vuelvan al balón de destilación. La entrada del líquido de retorno, en la columna rectificadora debe estar a una altura tal que una vigorosa corriente de vapor pase a través del líquido de retorno de manera que por evaporación extraiga gran parte del furfural que es llevado por el agua; el tubo de retorno de la solución acuosa debe en alguna parte ser más bajo que la entrada a la columna rectificadora a fin de que se forme un sifón de líquido y evite que los vapores del balón de reacción entren por el tubo lateral de retorno. Además si este tubo es pequeño y forma una curva demasiado pronunciada hacia abajo, sucede ocasionalmente que

una burbuja de aire entre en el tubo e impida el paso regular del líquido, inconveniente que se puede subsanar agitando o levantando el tubo hasta que la dificultad sea vencida.

El balón de reacción debe ser calentado lo más uniformemente posible y regulado en forma tal que el líquido destile rápidamente.

El proceso de destilación se continúa hasta que practicamente todo el furfural se haya reunido en el balón de destilación que se suele usar como colector.

Por enfriamiento del destilado se obtienen dos capas una constituida por furfural, que es la inferior por ser el furfural más denso y la otra una solución de furfural en agua.

Midiendo el furfural decantado y valorando mediante el método colorimétrico la cantidad disuelta (previa neutralización), se dosó la cantidad extraída de las distintas materias primas.- (Tabla 4).

El método colorimétrico usado es el de Stilling y Browning, que se basa en la coloración producida al reaccionar furfural con acetato de anilina en medio acético, la medida de la cuál por comparación con un testigo permite el dosaje con bastante exactitud.

La técnica aplicada exige que las soluciones a comparar con la standard no contenga más de 60 mgr de furfural por litro.

REACTIVOS:

Acido acético diluido: 90 ml de ácido acético glacial en 60 ml de agua.

Acetato de anilina : 10 ml de anilina pura, recientemente destilada (se destiló al vacío) se adicionan a 50 ml de alcohol, la mezcla se enfría en agua helada, se agregan 25 ml de ácido acético y se lleva a 100 ml con alcohol. Esta solución debe ser preparada antes de cada determinación.

REACTIVOS:

Solución Standard de furfural: Furfural recientemente destilado en cantidad de 200 mgr se disuelven en 100 ml de alcohol.

PROCEDIMIENTO: La solución de concentración a determinar pero que no exceda de 60 mgr por litro (lo cual se puede determinar por ensayo previo) en cantidad de 50 ml se coloca en un recipiente de 100 ml, se agrega 40 ml del reactivo anilina acetato y se lleva a volumen con alcohol.

En un segundo frasco de 100 ml se pipetea un ml de la solución standard de furfural, 50 ml de agua destilada y 40 ml del reactivo anilina acetato, y se envasa con ácido acético.

A los cinco minutos de la adición del acetato de anilina se comparan los dos volúmenes con la ayuda de un colorímetro. En las determinaciones efectuadas se usaron los tubos de Nessler.

La exactitud del método es de $\pm 1\%$.

Los datos obtenidos en las extracciones efectuadas, demuestran que solo del 50% al 60% de la producción teórica de furfural fué obtenida, hecho que está de acuerdo con la experiencia industrial, yá que no es posible o por lo menos no se conoce el método por el cual se obtendría más rendimiento.

Tabla 4.- OBTENCION DE FURFURAL A PARTIR DE CÁSCARA DE AVENA, MANÍ, GIRASOL, ARROZ, HARLO, Y BAGAZO.-

Materia prima	Rendimiento en furfural Datos obtenidos gr %
Cáscara de Avena	11,5
" de Maní	5,5
" de Girasol	8,2
" de Arroz	6,0
" Harlo	11,6
Bagazo	6,4

Estos porcentajes han sido calculados sobre peso de materia prima seca.-

PROCESOS INDUSTRIALES DE OBTENCION

El proceso con miras industriales de obtención del furfural es el de la hidrólisis, la cual puede ser llevada a cabo mediante la acción de ácidos o bien de ácido y vapor de agua sobrecalentado, o bien solamente con vapor de agua y por lo tanto bajo presión.

El primer método consiste en someter a las cascarillas a la acción de un ácido generalmente ácido sulfúrico, en presencia de cloruro de sodio y destilación con calentamiento uniforme, separándose en el condensado las dos capas: furfural y solución.

La acción del cloruro de sodio no ha sido aún bien explicada pero se sabe que aumenta el rendimiento.

Posiblemente sea debido a la formación de ácido clorhídrico por la acción del ácido sulfúrico.

Una vez obtenido el destilado se le neutraliza y se lo destila al vacío a temperatura no mayor de 130°C, pues a partir de esa temperatura se aumenta el proceso de polimerización del furfural.

Este método aplicado en escala industrial daría un producto de escasa aceptación en el mercado por su elevado costo, por ello no se lo usa.

El método de hidrólisis combinada o sea ácida y vapor de agua sobrecalentado, es más empleado, pudiéndose afirmar que es de vasta aplicación industrial. Consiste en síntesis en someter a la materia prima humedecida con ácido sulfúrico al 5%, a la acción de vapor a una presión de cuatro atmósferas, recogándose el furfural por destilación.

La mezcla que destila, una vez condensada, se separa en dos capas: la inferior furfural y la superior su solución saturada.

Pero el método más ventajoso desde el punto de vista de la aplicación industrial es de la hidrólisis con vapor sobrecalentado solamente. Este método ha sido perfectamente estudiado mediante trabajos en laboratorios y en planta piloto. Con el fin de controlar el proceso de la hidrólisis en todos sus aspectos se trató de establecer cuáles son las etapas principales y cuáles las modificaciones que se producen al variar algunos de los factores que intervienen en el proceso. Se observó por ejemplo que la conversión de pentosanos en furfural no se produce cuantitativamente, aún en los procesos de los laboratorios.

Estudiándose el caso particular del marlo se comprobó que la hidrólisis se produce en tres etapas principales:

- 1.- Bajo la influencia del vapor de agua sobrecalentado, los pentosanos son parcialmente hidrolizados y pasan a ser algo soluble.
- 2.- La hidrólisis continúa y los pentosanos al estado coloidal son transformados principalmente en pentosas.
- 3.- Las pentosas son deshidratadas produciéndose furfural:



Para una misma materia prima el mayor o menor rendimiento en furfural depende de las condiciones de operación, especialmente de la temperatura, período de reacción y de la proporcionalidad entre la cantidad de materia a tratar y el agua presente en el digestor.

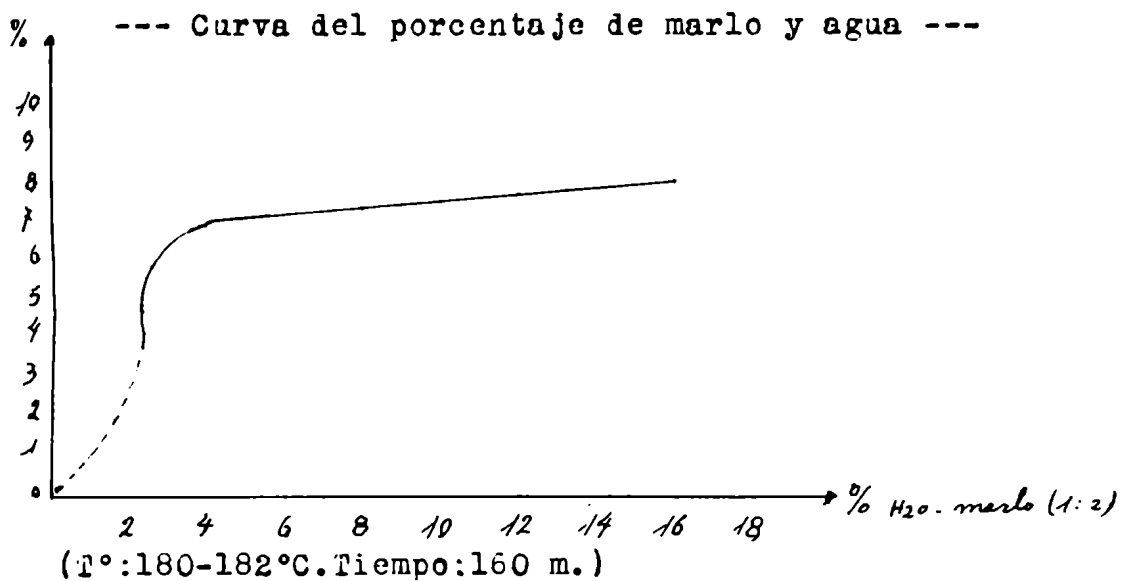
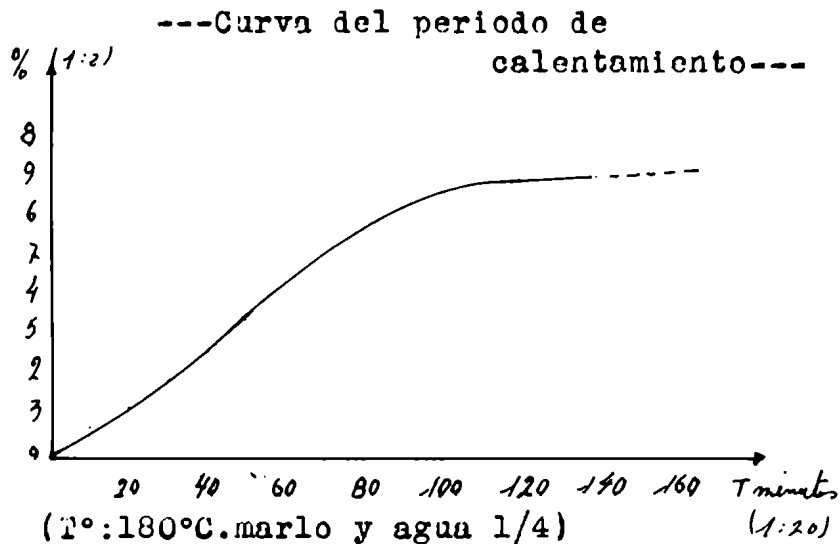
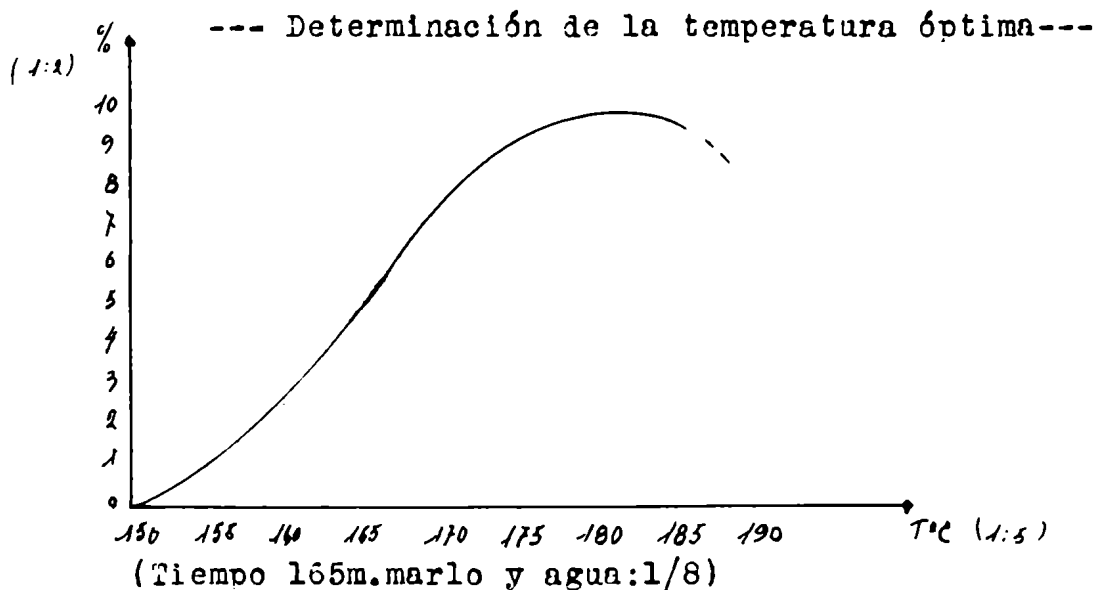
Continuando con el caso del marlo la temperatura óptima para la hi-

drólisis es de 180°C lo que corresponde a una presión interior, dentro del autoclave de nueve atmósferas aproximadamente.

Temperaturas inferiores como 155°C, se producen pequeñas cantidades pero que van aumentando rápidamente en 356°C y 176°C hasta llegar a la temperatura de 180°C a partir de la cual el rendimiento es menor debido a destrucciones parciales.

Basado en este hecho es que existe solamente un determinado período de calentamiento que reúna las condiciones óptimas. Para el caso citado se observó que los 50' se lleva a cabo la disolución de las sustancias generadoras del furfural y luego la hidrólisis, siendo el tiempo de 120' el más favorable, pudiéndose obtener así el 57% del total del furfural presente en el mármol. La imposibilidad de un mayor rendimiento reside en el hecho de que a mayores períodos de calentamiento la cantidad total de furfural decrece rápidamente por la pérdida de algo de furfural durante la conversión. Una consideración sobre la cantidad del furfural de los residuos del autoclave y en distintas etapas, muestran claramente que después de 70' no se disuelven mayores cantidades de sustancias productoras de furfural y que la porción remanente es muy resistente a la acción del vapor de agua sobrecalentado. Posterior calentamiento al ya indicado como conveniente produce bajos rendimientos de furfural, no sólo por la parcial destrucción del mismo sino porque un nuevo fenómeno comienza a manifestarse: se vá depositando en el autoclave un material alquitranoso el cuál se debe en su mayor parte a la descomposición, por el prolongado calentamiento, de pentosanos y de sustancias insolubles. Si no fuera por esta complicación el proceso se podría hacer más económico, haciéndolo continuo, de

CASO PARTICULAR DE LA HIDROLISIS DEL MARLO



períodos de 70' a 80' y uso del líquido residual para la subsiguiente extracción.

El tercer factor que tiene capital influencia es el referente a la proporcionalidad que debe guardar la cantidad de marlo y agua presente al iniciar la reacción. Como resultados de ensayos realizados con distintas cantidades de agua y marlo se llegó a la conclusión de que si bien la proporción 1:5 y 1:6 (Marlo y agua) están dentro de la aplicación práctica, la proporción más recomendada para el proceso en escala industrial es de 1:4 o sea una parte de marlo para cada cuatro de agua.

Los siguientes gráficos muestran claramente la variación del rendimiento en furfural, para el caso estudiado, en función de las condiciones de operación.

SOMERA DESCRIPCION DE LA PLANTA INDUSTRIAL

El proceso en la manufactura del furfural a partir de los pentosanos contenidos en los distintos residuos agrícolas estudiados, es muy simple, pero para llevarlo a cabo es necesaria la capacidad de la ingeniería química, sobre todo teniendo en cuenta los fines comerciales. La hidrólisis se realiza en autoclaves de acero de 2,4 m. de diámetro por 3,6 m. de largo, colocados horizontalmente de tal modo de poder rotar libremente, pero muy lentamente sobre sus ejes longitudinales. Cargado el autoclave con la proporción conveniente de materia prima y agua, se inyecta vapor sobrecalentado, de manera de hacer que la presión llegue a nueve atmósferas. Es notable el hecho de que en el proceso industrial es indiferente el empleo de la materia prima, triturada o no puesto que durante las etapas de la hidrólisis el material es prácticamente todo desintegrado.

El tiempo de la hidrólisis depende de la materia prima así ya sabemos que para el caso del marlo es de dos horas. Cuando se alcanza la presión interior de nueve atmósferas se abre la válvula de escape del autoclave y se regula convenientemente la destilación. Después, al terminar el proceso se vá aumentando el escape de vapor a medida que la presión cae. El destilado recogido durante el proceso contiene la mayor proporción del furfural formado durante el mismo. La composición del destilado varía en las distintas etapas, así el furfural comienza a aparecer a los 15' después que la temperatura llega a 180°C. la concentración aumenta a los 60', permaneciendo aproximadamente constante por 30' para luego decrecer rápidamente.

Por lo tanto para obtener una solución de concentración uniforme, apro-

piada para una subsiguiente concentración en la columna de destilación, se mezcla el destilado total proveniente de dos o más ciclos.

Al terminar la hidrólisis se descarga el autoclave, y mediante el filtro prensa se separa una solución diluida de furfural y una torta celulósica.

Esta solución diluida de furfural se emplea para cargar el autoclave en los ciclos subsiguientes, en lugar de agua, teniendo la ventaja de aumentar la concentración del destilado y hacer prácticamente posible la recuperación total del furfural producido.

El destilado obtenido del autoclave se somete a una destilación conveniente. Pero para realizarla en forma continua se requiere que la alimentación sea de composición constante. Como la concentración en furfural del destilado varía en las distintas etapas de la hidrólisis, no resulta conveniente el uso del vapor que proviene del autoclave, como alimentación de la columna de destilación.

Es por esto que se suele mezclar el destilado proveniente de varios ciclos. El vapor en el momento máximo de la operación llega a ser de una riqueza del 10%, pero el líquido de alimentación de la columna rectificadora es de alrededor de 2 a 5%.

En el líquido de alimentación se encuentra también acetaldehído y metanal. Este acetaldehído es solamente una parte del formado durante la hidrólisis, puesto que una gran porción se pierde por evaporación. Por lo tanto el líquido de alimentación está constituido, a más del agua por las siguientes sustancias:

Furfural	2 a 5%
Acetaldehído.....	0,04 a 0,06%

Metanol0,02 a 0,04%

Ac.orgánico.....0,6 a 1,0%

La concentración de metanol y acetaldehído son tan bajas que a simple vista podría parecer muy costoso separar la primera porción (cabeza) del furfural crudo, y parecería mejor tomar el vapor en conjunto a partir de lo alto de la columna de destilación. Pero experiencias realizadas demostraron que tanto en la capa superior del decantador como en la inferior del furfural crudo, contienen acetaldehído. Su presencia acrecienta la mutua solubilidad de agua y furfural, y cuando la capa superior retorna al destilador la concentración de acetaldehído aumenta en tal forma que llega a impedir la separación de la capa furfural en el destilado.

Teniendo esto presente es que en la destilación se trata de separar la cabeza, o sea la parte constituida por estas sustancias de bajo punto de ebullición.

De manera que el vapor que sale del autoclave se lo condensa y el condensado mezcla de varios ciclos constituye el líquido de alimentación de la columna de destilación.

Ahora bien como el vapor que viene del autoclave suele llevar partículas en suspensión es conveniente que antes de llegar al condensador, pase por un recipiente, aún bajo presión, donde la velocidad de pasaje se reduce grandemente y se separan las partículas que arrastra el vapor.

La columna de destilación aconsejable es una columna con sección de agotamiento y de rectificación; se requiere además un condensador para la cabeza, otro para el destilado, un decantador, tanques de ali-

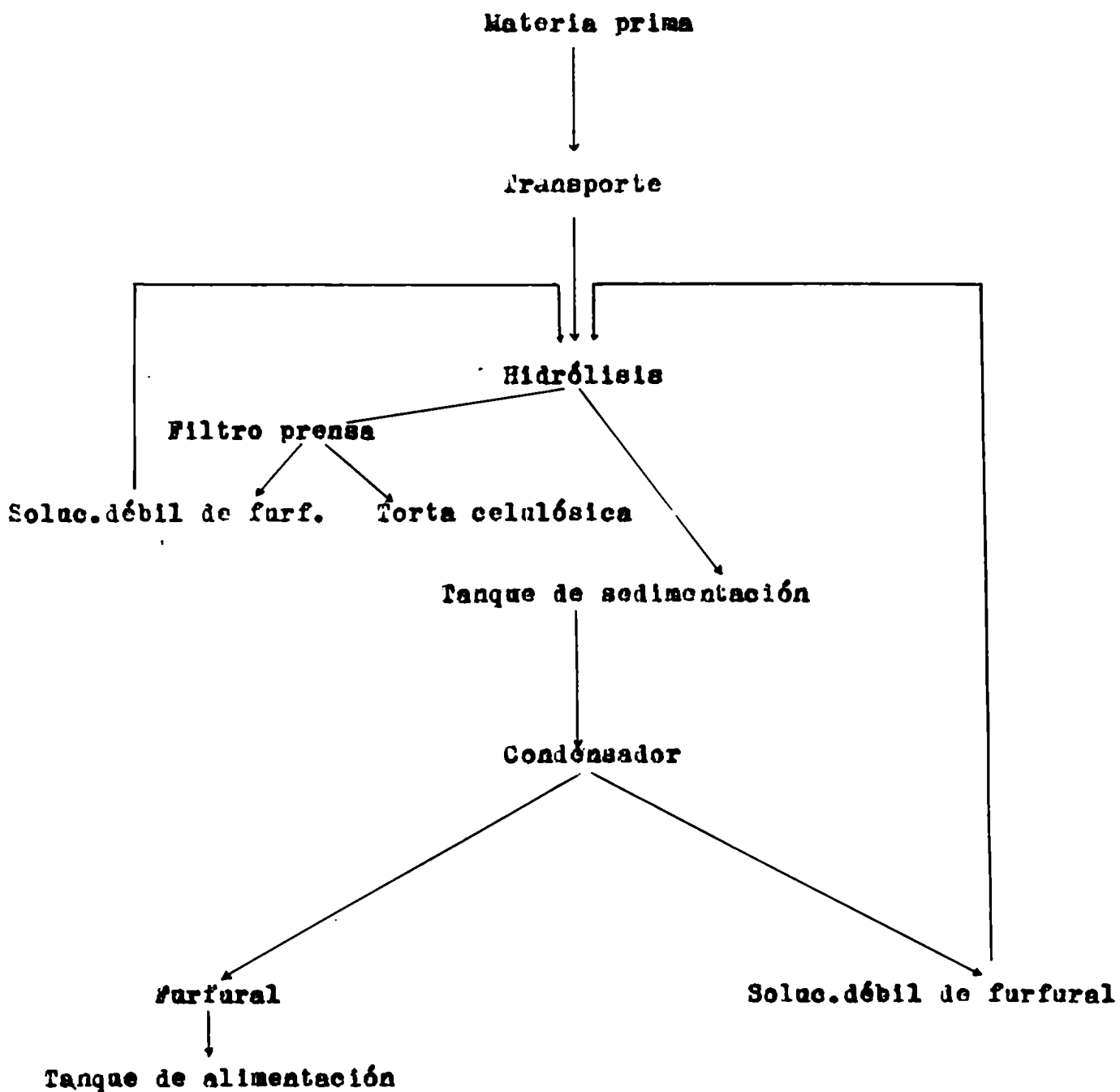
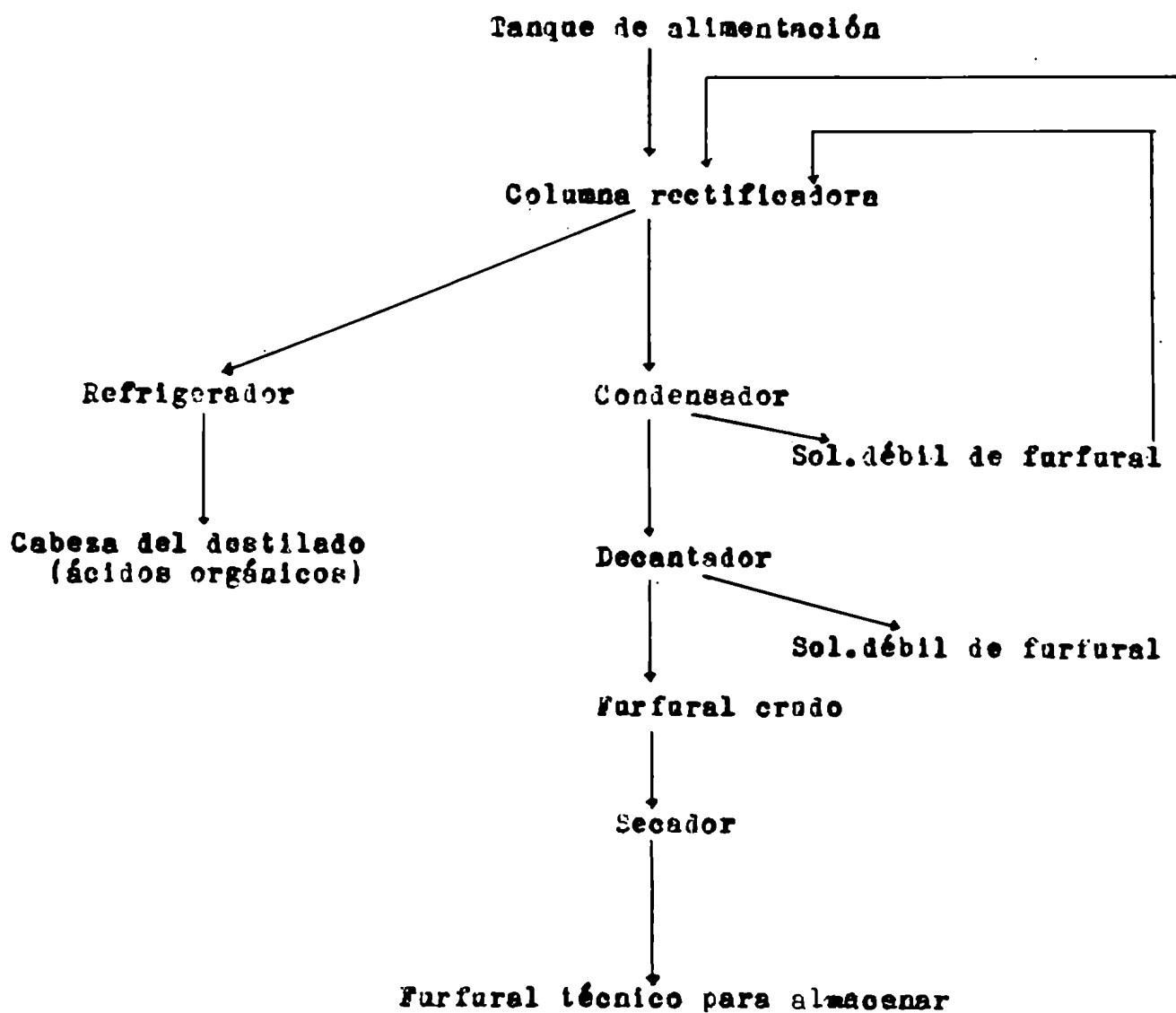
DIAGRAMA SOBRE LA MANUFACTURA DEL FURFURAL

DIAGRAMA SOBRE EL PROCESO DE DESTILACION
-----

mentación y de recepción y accesorios.

La solución de furfural diluida proveniente del digestor es bombeada desde el tanque de almacenaje al de alimentación y de allí vá a la columna, donde entra por la sección de agotamiento. La destilación se efectúa por medio de vapor, el cuál entra por el fondo de la columna mediante un regulador de presión.

De la destilación se recogen pues dos condensados; por la parte superior la "cabeza" y además la solución de furfural. (al 35% tiene P.E.:97,9°C).

Como a la temperatura ambiente el furfural es soluble en agua en la proporción de solamente 8%, el exceso de furfural se separa en la capa inferior del condensado, mientras la superior que está constituida por solución saturada de furfural, retorna como reflajo a la columna.

La capa inferior del condensado que contiene aproximadamente 5% de agua cae en forma continua por el fondo del decantador y pasa a un tanque receptor.

Este furfural conteniendo una pequeña cantidad de impurezas es conocido como furfural crudo o furfural técnico que es como se lo comercia.

Los aparatos utilizados deben ser de cobre debido al acetaldehído; los tanques receptores pueden ser de estaño, el de alimentación de hierro galvanizado, pero todo tanque al que llegue el líquido hirviente debe ser de cobre.

Los diagramas (pag.44 y 45) dan una idea de las etapas principales del proceso.

El furfural obtenido por el método descrito está impurificado por un 16% de agua y 0,15% de ácido acético.

Se suele someter al furfural así obtenido a una simple purificación. Mediante dicha purificación se obtiene furfural de 98 - 99%.-

La purificación consiste en una deshidratación mediante el empleo de un desecador adecuado, con vapor de agua que pasa en contra-corriente al furfural.

Así se lo obtiene al 99%, siendo necesaria una destilación al vacío en caso de exigirse mayor pureza.

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 35

Ancho: 69

Descripción: No contiene descripción

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

C O N C L U S I O N E S

-
- 1.- Del posible campo de utilización de los subproductos agrícolas el referente a la obtención de furfural y su industrialización está llamado a ser de capital importancia.
 - 2.- Como consecuencia de la aplicación del furfural en plásticos, un importante aprovechamiento de los subproductos es el de convertirlos directamente en material plástico, mediante sencillos métodos de conversión.
 - 3.- De los subproductos analizados los más ricos en pentosanos son: cáscara de avena, girasol y marlo.
 - 4.- En la aplicación del método del A.O.A.C. se han podido comprobar destrucciones parciales de furfural, que pueden ser evitadas mediante una lenta corriente de vapor de agua.
 - 5.- Este método propuesto de destilación con arrastre de vapor dá rendimientos del 2,07 % más elevados.
 - 6.- Un método de losaje del furfural de mayor exactitud es el del bromato.
 - a) La cantidad de furfural presente no influye en la exactitud del método.
 - 7.- Los más convenientes de los subproductos analizados, desde el punto de vista del rendimiento industrial en furfural, son: cáscara de avena, girasol y marlo.

8.- De los procesos industriales de conversión el más recomendable es el de hidrólisis con vapor de agua sobrecalentado:

- a) Por ser más económico
- b) Porque el ácido es un catalizador del proceso de polimerización del farfural.

9.- Para cada materia prima existen tres condiciones de capital influencia en la hidrólisis: la temperatura, proporción de materia prima y agua y tiempo. Para el caso del marlo éstas son: 180°C, 1:4 (marlo y agua) y 120'.

P. E. Luis

B I B L I O G R A F I A

~~QUÍMICA~~

Química Industrial : J.F.Thorpe.

Química analítica aplicada : G.V.Villavecchia.

Standard Methods of Analysis: W.Scott.

Química industrial(Industrias orgánicas): C.Gini Lacorte.

Química Orgánica : E.Zappi.

Organic Synthesis. Tomo 1: H.Gilman.

Solvents :T.H.Durrans.

The Chemistry of Synthetic resins: C. Ellis.-1945-

Handbook of plastics : S. Ellis.-1943-

Synthetic resin and rubbers:Power.

Konstitutions Ermittlung:Hans Meyer.

Abonos.Enciclopedia agrícola-:C.Garola.

Condiciones del suelo y crecimiento de las plantas: Rusell.

Analytical Chemistry : Treadwell Hall.

Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of
Official Agricultural Chemists (A.O.A.C.)(5a edición-1940).

Industrial Engineering Chemistry.Industrial Edition:	<u>15</u> -(1923)
" " " " "	<u>16</u> -(1924)
" " " " "	<u>22</u> -(1930)
" " " Analytical Edition:	<u>5</u> -(1933)
" " " " "	<u>6</u> -(1934)
" " " " "	<u>15</u> -(1943)
" " " News Edition:	<u>15</u> -(1937)

Chemical Industries. 47-(1940)

Chemical Abstract. 1321-(1945)

Agr. Gaz. N.S. Wales. 51-(1940) : **CONFIDA.**

Journal American Chemical Society. 63-(1941) ✓

" " " " 52-(1930)

Revista de la Facultad de Química Industrial del Litoral, 8(1939).

I N D I C E

Aprovechamiento de residuos agrícolas.....	Pag. 1
Furfural - Propiedades y aplicaciones industriales.....	" 8
Determinación de pentosanos y furfural en cáscara de ave- na, maní, girasol, arroz, bagazo y marlo.....	" 19
Otro método de dosaje del furfural.....	" 25
Obtención de furfural.....	" 34
Procesos industriales de obtención.....	" 37
Somera descripción de la planta industrial.....	" 41
Conclusiones.....	" 48
