

## Tesis de Posgrado

# Valoración del contenido de pentosanos en marlos y cáscaras de semillas de girasol de distintas variedades

Martínez, Amílcar

1953

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Martínez, Amílcar. (1953). Valoración del contenido de pentosanos en marlos y cáscaras de semillas de girasol de distintas variedades. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0749\\_Martinez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0749_Martinez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Martínez, Amílcar. "Valoración del contenido de pentosanos en marlos y cáscaras de semillas de girasol de distintas variedades". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0749\\_Martinez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0749_Martinez.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

VALORACION DE PENTOSANOS CONTENIDOS EN MARIOS Y EN CASCARAS DE SEMILLAS DE GIRASOL DE DISTINTAS VARIEDADES

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química  
por Amílcar Martínez

Prof. Dr. Ventura Morera  
Director de Tesis

RESUMEN

Previas algunas consideraciones generales sobre distintos factores relacionados con los métodos fitotécnicos aplicados al maíz, se citan distintos estudios realizados sobre el tema.

A continuación se pasa revista a las opiniones de distintos autores que han efectuado estudios fitoquímicos especialmente relacionados con el metabolismo de los hidratos de carbono en tejidos vegetales y en particular se hacen consideraciones generales acerca del posible origen de las pentosas.

Se examina luego el estado actual de los conocimientos acerca de las sustancias que por destilación en medio ácido pueden generar furfural y de las que interfieren en la valoración de éste.

Continúa la parte general con un estudio crítico de numerosos métodos propuestos por diversos autores para valorar furfural, discutiéndose las ventajas e inconvenientes que presentan los mismos de acuerdo a la opinión de diversos autores.

La parte experimental de este trabajo comienza con una serie de

749  
TESIS. 748

tendientes a determinar las ventajas de algunos métodos de valoración de furfural. Los métodos estudiados fueron los siguientes : método de la A.O.A.C., con floroglucina como reactivo (gravimétrico), ácido tiobarbitúrico (gravimétrico) y 2-4-dinitrofenilhidracina (gravimétrico) y el método llamado del "bromato-bromuro" (volumétrico). En la ejecución de este último se ha introducido y con el fin de evitar posibles pérdidas de bromo, una modificación que consiste en colocar la solución de ioduro de potasio en ampolla cerrada, antes de agregar la solución 0,1 N de bromato de potasio, la que se rompe por agitación transcurrido el lapso fijado por la técnica de Powell y Whittaker.

También se ha comprobado que el ácido levulínico no interfiere en la valoración de furfural, cuando se emplea el método volumétrico.

Se detallan luego los resultados obtenidos sobre diez y nueve muestras de mazorcas de distintas variedades de maíz, habiéndose empleado el método de la floroglucina y el del "bromato-bromuro". También se indican los resultados habidos al comparar los cuatro métodos ya ensayados con soluciones puras de furfural, efectuados en este caso en las muestras que presentaron mayor contenido en dicho aldehído. Asimismo fué observado que se obtenían resultados más bajos, cuando se operaba a 0 °C con la técnica de Powell y Whittaker.

El contenido en pentosanos en mazorcas de distintas variedades de maíz estuvo comprendido entre el 33,46 y el 43,52 %, que equivalen al expresar los resultados en furfural a 19,57 y 25,45 % respectivamente. Los valores más altos correspondieron a las variedades inéditas Ceroso argentino con 43,52 y Amargo precoz con 42,06 %.

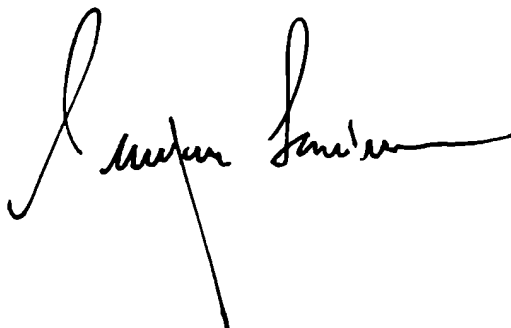
Se completa el trabajo con los resultados de las valoraciones de pentosanos realizadas sobre once muestras de cáscaras de semillas de girasol de distintas variedades y origen, habiéndose obtenido los siguientes porcentajes mínimo y máximo, 14,42 y 17,57 % en furfural, correspondieran expresados en pentosanos a: 24,06 y 30,33 %. Muestras provenientes de distinto origen presentaron pequeñas variaciones en el contenido de pentosanos.

Se indican 96 referencias bibliográficas.

VALORACION DEL CONTENIDO DE PENTOSANOS EN MARLOS Y CASCARAS DE SEMILLAS DE GIRASOL  
DE DISTINTAS VARIETADES

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química por:

Amílcar Martínez



Prof. Dr. Ventura Morera

Director de Tesis

*Tesis: 749*

CATEDRA DE ANALISIS BIOLÓGICOS  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Universidad de Buenos Aires

1953

749

# FCFV-BA

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Ventura Morera por sus consejos y ayuda material, que facilitaron en todo momento la realización de este trabajo.

Del mismo modo deseo agradecer al Ing. Agron. José M. Andrés las muestras facilitadas y las indicaciones recibidas en toda ocasión que fué necesario su asesoramiento.

Agradezco además al Ing. Agron. Walter F. Eugler la gentileza de habernos remitido las muestras de semillas de girasol que solicitáramos.

Quiero también significar mi reconocimiento a todos aquellos que han prestado su desinteresada cooperación, facilitando la ejecución de este trabajo.

1973

# FORMA

## LA HERENCIA EN EL MAIZ

Los genetistas han demostrado gran interés en la especie Zea mays L. por ser su fecundación artificial relativamente fácil y han ideado métodos filotécnicos especiales, que han hecho del maíz un organismo especialmente adaptado para los estudios citogenéticos.

Como indica Syster (7), es el maíz un organismo altamente variable en todas sus estructuras vegetativas y de reproducción. Los caracteres del endosperma sirven como un índice de la constitución genética del grano.

Hay centenares de variedades que se diferencian por la forma de la planta, de la espiga y también por el tamaño, color e constitución del grano. Asimismo se observan diferencias de estructura en los granos de almidón del maíz (10) que determinan el distinto aspecto físico que éstos presentan y a los que comúnmente se les distingue con los nombres de almidón "blando o harinoso" y "córneo". La distinta proporción de almidón "harinoso" y "córneo" contenida en el endosperma confiere caracteres diferentes al grano de maíz y ha permitido a Sturtevant, según Hayes e Immer (13), dividir a la especie Zea mays L. en varios grupos.

Los maíces céreos o cerosos, en particular se caracterizan por el aspecto ceroso de su endosperma, resultante de un mayor contenido en amilpectina (1)(2)(11)(20)(24) ó de formas de almidón no bien conocidas químicamente (23)(27).

También se han obtenido maíces amargos a los que la langosta no come (15) y se han logrado variedades azucaradas y superazucaradas (9)(29).

Las coloraciones que presentan los granos de maíz son distintas; así el tipo colorado, que es el de mayor cultivo en el país, tiene coloración anaranjada debido a la carotina presente. También, según los pigmentos que contienen, existen granos negros, púrpuras e rojos debido a los antocianes y licopinas; existen también los amarillos conteniendo en éste caso derivados de la flavona, también



criben en forma detallada y con una extensa bibliografía, los métodos ensayados para el mejoramiento del maíz.-

BIBLIOGRAFIA

- (1) Andrés J.M., -Notas sobre genética del maíz.-Univ. Bs. Aires., Fac. de Agronomía y Veterinaria., Instituto de Genética., 2, (fasc. 10) 115-25 (1944)
- (2) Andrés J.M. y Bascialli P.C. -Caracteres hereditarios aislados en maíces cultivados en la Argentina.-Univ. Bs. Aires., Fac. de Agron. y Vet., Instituto de Genética., 2, (fasc. 1), 3-25 (1941)
- (3) Coiro L. -Contribución al estudio sobre el aprovechamiento industrial de residuos agrícolas.-Tesis.-Univ. Bs. Aires. Fac. C. Exactas, Fis. y Nat. (1946)
- (4) Earle F.R., Curtis J.J. y Hubbard J.E. -Composition of the component parts of the corn kernel. Cereal Chemist., 23, 504-11 (1945)
- (5) East F.M. y Jones D.F. - Studies on the protein content of maize. Genetics., 5, 534-610 (1921)
- (6) Ellis G.H., Randolph L.F. y Matrone G. -A comparison of the chemical composition of diploid and tetraploid corn.- J. Agric. Res., 72, 123-30 (1946)
- (7) Eyster W.H. -Genetics of Zea mays L. -Bibliographia Genética., 11, 187-353 (1934)
- (8) Fraps G.S. -Variations in Vitamin A and chemical composition of corn. Texas Agric. Exp. Stat., Bull., 422 March (1931)
- (9) Graells R.S. - Contribución al estudio de los maíces dulces.-Tesis.- Univ. Bs. Aires., Fac. Ciencias Exactas, Fis. y Nat., (1947)
- (10) Grignard V. -"Traité de Chimie Organique". -T VIII, fasc. II p. 625-26. -Ed. Masson et Cie., Paris (1947).
- (11) Grignard V. -"Traité de Chimie Organique". -T. XVIII, pag. 517. -Ed. Masson et Cie., Paris (1945)
- (12) Hamilton T.J. y Hamilton E.C. -The dependence of the physical and chemical composition of corn kernel on soil fertility and cropping system. Cereal Chem., 8, 163-67 (1951)
- (13) Hayes H.K. e Inner F.H. -"Métodos fitotécnicos". -Ed. Acme Agency Bs. Aires (1947)
- (14) Hixon R.M. y Sprague G.F. -Waxy starch of maize and other cereals.- Ind. Eng. Chem., 34, 959-63 (1942)



lizer

PENTOSANOS Y OTRAS SUSTANCIAS QUE GENERAN FURFURALDEHIDO  
POR DESTILACION EN MEDIO ACIDO

Según Grignard (9), se pueden clasificar a los compuestos que generan furfural, en determinadas condiciones, en: pentosas y "furfuroides", constituyendo los primeros un subgrupo más netamente definido que los segundos.

Entre los "furfuroides", nombre propuesto por Cross y Bevan y luego por Tollens (9), para designar a numerosos materiales de origen natural que pueden generar furfuraldehido en ciertas condiciones, incluye Grignard a los pentosanos, los ácidos urónicos, celulosa, productos complejos como las maderas y otras sustancias que ya sea por acción de los ácidos, o mediante la destilación seca, o por acción de ciertas enzimas pueden originar furfural.

Las pentosas son sustancias que se encuentran muy difundidas en los tejidos vegetales en forma de polisacáridos, constituyendo los pentosanos. También se las halla en las hemicelulosas, en las gomas, en los mucílagos vegetales, en las sustancias pécticas y frecuentemente en los glucósidos. Para algunos autores, las pentosas podrían tener relación con la génesis de la lignina(2).

En general, siempre se ha supuesto que las pentosas no son productos directos de la fotosíntesis y que ellas deben originarse de las correspondientes hexosas por un proceso de oxidación. Esto es probable, como indica Norman (14) debido a que los ácidos urónicos correspondientes, que serían los productos intermedios de la transformación de hexosa a pentosa, no solo han sido aislados sino que se encuentran relacionados con las hexosas y pentosas correspondientes en los tejidos vegetales. Así tenemos según Norman, que las hemicelulosas contienen glucosa, ácido glucurónico y xilosa y las pectinas parecen ser poligalacturénidos comúnmente asociados con arabanos y galactanos.

Si suponemos como hace Tottingham (21), que la función aldehído de la hexosa está protegida o bloqueada, podría producirse la oxidación de la función alcohólica primaria obteniéndose el correspondiente ácido urónico, el que por descarboxilación -que podría ser provocada por enzimas- daría origen a la pentosa. De éste modo la d-xilosa podría originarse de la d-glucosa y la l-arabinosa de la d-galactosa. Si la oxidación se produjera en la función aldehído, se obtendría a partir de la d-glucosa la d-arabinosa, como indica Gortner (7), pentosa que solo se ha observado como producto de desdoblamiento de los áloeglucósidos (8).

En el tratado de Norman (14), puede hallarse un amplio estudio de esta teoría y de las relaciones entre las sustancias originadas por el metabolismo de los hidratos de carbono en los tejidos vegetales.

### P E N T O S A N O S

Según Schorger (20) los pentosanos, en el caso de algunas plantas, son coloides hidrófilos. Son mucilaginosos y tienen el poder de hincharse y retener gran cantidad de agua, propiedad que poseen los hexosanos en un grado mucho más limitado. Las plantas suculentas o cráceas que poseen pentosanos son capaces de almacenar agua, que pueden consumir en periodos de sequía. Un trabajo de Spoehr, citado por Onslow (15), sobre la Opuntia phaeacantha, una xerófita, permitió a aquel deducir una relación entre el aumento en la producción de pentosanos y el xerofitismo.

También atribuye Gortner (7) a estos polisacáridos una función de importancia en las relaciones de las plantas con el agua, sobre todo en las suculentas que se desarrollan en zonas áridas. Del mismo modo asignan Giesvold y Rogers (6) importancia al carácter hidrofílico de los arabanos en particular.

En estudios fitopatológicos (3)(12), se ha encontrado un mayor contenido de pentosanos en plantas que presentaban menor resistencia a ciertas enfermedades.

En general se considera a estos polisacáridos como material de estructura que se acumula en las membranas celulares, estando asociado su desarrollo con la edad de las plantas (11) y que según algunos autores como : Cox (4), Meyer (13) y Wattiez y Sternón (22) , estarían estrechamente relacionados con la celulosa.

Ravenna (19) sugiere que no debe excluirse la posibilidad de que en forma secundaria puedan ejercer una función en la nutrición de los vegetales.

Por otra parte según Schorger (20) se ha tratado, aunque sin éxito, de hallar alguna relación entre el contenido en pentosanos y la dureza, tenacidad y otras propiedades de la madera. Habiéndose observado variaciones en el contenido de estas sustancias entre maderas de árboles de la misma especie e igualdad y aún tomando muestras de distintas partes del mismo árbol; pero no debe descartarse la influencia que tienen, dentro de la fisiología vegetal, los diversos factores condicionados por el habitat.

En general se puede considerar, de acuerdo a lo indicado por Schorger, que el contenido en pentosanos es bajo en las Gimnospermas (6 a 10 %) y uniformemente alto en las Dicotiledóneas (17 a 25%). También se ha observado, según Grignard (8) que las maderas duras son ricas en pentosanos, mientras que las resinosas son pobres.

#### OTRAS SUSTANCIAS QUE PUEDEN GENERAR FURFURALDEHIDO

Existe un grupo heterogéneo de sustancias cuyas propiedades físicas y composición química no se hallan bien definidas, que provienen del metabolis-

no de los hidratos de carbono en los tejidos vegetales. Pertenecen a este grupo: las hemicelulosas, las sustancias pécticas, las gomas y los mucílagos vegetales.

En los tejidos vegetales lignificados, según Norman (14), solo se encuentran las hemicelulosas acompañando a la celulosa y a la lignina. Según Dorée (5) parece corresponderles a las hemicelulosas la función de material de reserva en semillas y pepitas, siendo en éste caso las hexosas el principal producto de hidrólisis y también pueden presentarse como material de estructura en semillas, frutos, cáscaras, hollejos, paja y madera originando en este caso por hidrólisis principalmente pentosas, siendo las más comunes la xilosa y en menor proporción la arabinosa.

Schulze definió a las hemicelulosas como un grupo de sustancias constituyentes de la membrana celular, solubles en álcalis diluidos y que son fácilmente hidrolizables a pentosas y hexosas. Se comprobó posteriormente (1)(18) que las sustancias que son extraídas de los tejidos vegetales, mediante soluciones alcalinas diluidas, contienen además de pentosas y hexosas, ácidos urónicos y metilpentosas.

Por otra parte, Ott (16) considera que las sustancias definidas por Schulze, están constituidas por dos fracciones principales, que serían: los "celulosanos" y las "hemicelulosas poliuuronidos". El término "celulosano" fué propuesto por Hawley y Norman (10) y correspondería a sustancias que están constituidas principalmente por pentosanos y hexosanos y se hallarían asociadas con la celulosa en tal forma que la micela contendría a ambas, formando el conjunto el "agregado celulósico natural", que sería la forma normal de presentarse la celulosa en los tejidos vegetales. Las "hemicelulosas-peliuronidos" en cambio, serían sustancias amorfas y estarían integradas por ácidos urónicos, pentosas y hexosas.

Si consideramos además que Pigman y Wolfrem (17) agrupan a todas las sustancias pécticas, a las gomas, a los mucílagos vegetales y a las hemicelulosas

bajo la designación común de "poliurenídes"; que serían sustancias que se caracterizan por ser polisacáridos que contienen una o más unidades de ácido urónico en su molécula, deduciremos el estado poco satisfactorio de los conocimientos actuales sobre estas sustancias.

En resumen podríamos decir, que existe un grupo heterogéneo de sustancias relacionadas con el metabolismo de los hidratos de carbono en los tejidos vegetales, en cuya composición se hallan pentosas o productos de condensación de pentosas y también ácidos urónicos, sustancias todas ellas que generan furfuraldehído en determinadas condiciones. Debe también señalarse que otros monosacáridos tales como las hexosas y metilpentosas, pueden integrar a estas sustancias, siendo estos monosacáridos los que originan la formación de 5-hidroxi-metil-furfural y 5-metil-furfural respectivamente, en las mismas condiciones bajo las que se genera furfural, lo que dificulta el dosaje exacto de éste.

Dado que los métodos actuales de valoración de pentosanos y de otras sustancias que generan furfural no permiten determinar a cada una de ellas exactamente, podríamos agruparlas, con un fin práctico, bajo el nombre de "furfurógenos".

---

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

- (1) Angell S., Norris F.W. y Resch C.E. - Additional notes on the hemicelluloses of maize cobs. - *Biochem.J.*, 30, 2155-58 (1936)
- (2) Bailey A.J. - The pentosan content of the middle lamella. - *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 389-94 (1936)
- (3) Buttler E.J. y Jones S.G. - "Plant Pathology". - Ed. McMillan & Co., Londres (1949)
- (4) Cox H.E. - "The Chemical Analysis of Food". - Ed. E.J. y A. Churchill, Londres (1946)
- (5) Dorée Ch. - "The Methods of Cellulose Chemistry" - Ed. Chapman y Hall Limited., Londres (1950)
- (6) Gisvold O. y Rogers Ch. - "The Chemistry of Plant Constituents" - Burgess Publish. Co., Minneapolis (1943)
- (7) Gortner R.A. - "Outlines of Biochemistry" - Ed. John Wiley & Sons., New York, (1939)
- (8) Grignard V. - "Traité de Chimie Organique" - T. VIII, fasc. I y II. - Masson et Cie. Editeurs, Paris (1947)
- (9) Grignard V. - "Traité de Chimie Organique" - T. XVIII. - Masson et Cie. Ed., (1945)
- (10) Hawley L.F. y Norman A.G. - The differentiation of hemicelluloses. - *Ind. Eng. Chem.*, 24, 1190-94 (1932)
- (11) Hulst J.H., Petterson W.H. y Fred E.B. - Distribution of pentosans in the corn plant at various stages of growth. - *J. Agric. Res.*, 23, 655-63 (1923)
- (12) Kleitt G.W., Wilson E.E. y Hamilton J.M. - Plant disease investigations. - *Exp. Stat. Record (Wisconsin)* 59, 47-8 (1928)
- (13) Meyer K.H. - "Natural and Synthetic High Polymers". - Interscience Publish Inc. New York., (1950)
- (14) Norman A.G. - "The Biochemistry of Cellulose. The Polyuronides & c.". - Ed. Oxford at the Clarendon Press. (1937)
- (15) Onslow M.W. - "The Principles of Plant Biochemistry". - Cambridge at the University Press (1931)
- (16) Ott E. - "Cellulose and Cellulose Derivatives". - Interscience Publish. Inc., New York, (1943)
- (17) Pigman W.E. y Wolfrom M.L. - "Advances in Carbohydrate Chemistry". - Vol. I. Ed., Academic Press Inc., New York (1945)
- (18) Preece I.A. - Influence of alkaline treatments and pretreatments in hemicellulose preparation. - *Biochem.J.*, 34, 251-59 (1940)

- (19) Ravenna C.-"Chimica Vegetale".- Ed. N.Zanichelli.,Bologna. (1916)
- (20) Schorger A.W.- "The Chemistry of Cellulose and Wood".-Ed. McGraw-Hill Book Co.Inc.,New York (1926)
- (21) Tottingham W.E.-"Plant Biochemistry ".- Burgess Publish.Co.,Minneapolis (1939)
- (22) Wattiez N. y Sternón F.-"Elements de Chimie Vegetale".-Masson et Cie.Edit. Paris, (1942).-
-



-

307

1811 1812

tosas en furfural no depende solo de las condiciones y reactivos empleados, sino que también parece depender de la configuración de la molécula del hidrato de carbono.

Examinando las tablas de Kröber (6)(38) se puede calcular que este autor consideró que el rendimiento que se obtiene de furfural a partir de xilosa es del 56,5 % y a partir de la arabinosa del 47 %, correspondiendo en ambos casos un rendimiento teórico del 64 %.

La estimación de pentosanos comprende esencialmente dos operaciones distintas:

- 1°-Los pentosanos son hidrolizados a pentosas, de las que por destilación en presencia de ácido clorhídrico se genera el furfural.
- 2°-Valoración del furfural obtenido.

### DESTILACION

El método aceptado como patrón es el adoptado por el A.O.A.C (3), que emplea ácido clorhídrico al 12 % en peso (densidad:1,06).

Algunos autores (39) recomiendan el empleo de aparatos que tengan todas sus conexiones de vidrio, ya que el uso de tapones de corcho o de goma conduciría a errores, pues estos materiales darían origen a sustancias volátiles en contacto con el ácido caliente, con los consiguientes errores al valorar el furfural.

Con el fin de determinar el momento en que debe suspenderse la destilación recomiendan Browne y Zervan (4) el empleo de papel impregnado con acetato de anilina, el que ensayado con unas gotas del destilado que contiene furfural da una reacción típica de coloración y cuando el tono de la misma es ligeramente rosado, se detiene la destilación.

Muchas han sido las investigaciones que han tenido por objeto modificar la técnica de la destilación con el fin de obtener rendimientos teóricos de furfural a partir de pentosas. Se trató de liberar el furfural formado, del contacto con el ácido clorhídrico para evitar su destrucción, utilizándose el arrastre mediante vapor. Empleando esta técnica Hughes y Acree (17) afirman haber logrado rendimientos teóricos a partir de pentosas. Otros autores como Kline y Acree (22) sostienen que con este método no se evita la destrucción del furfural.

Según Pervier y Gortner (29) la destilación del material tiene lugar en presencia de ácido clorhídrico de una concentración del 18 al 20 % y no del 12 % añadido originalmente, considerando estos autores que un contacto prolongado con ácido de esa concentración destruiría algo de furfural, mientras que Dorée (6) indica que las variaciones de la concentración del ácido -entre 8,2 y 23,8 %-tienen poca influencia en el rendimiento de furfural.

Con el fin de estabilizar la concentración del ácido, algunos autores como Fulmer, Christensen, Hixon y Foster (11) y Kullgreen y Tyden (6)(28), recomiendan emplear ácido clorhídrico al 13,5 % y saturar la solución con cloruro de sodio. Sin embargo, Launer y Wilson (23) al ensayar el cloruro de sodio y el cloruro de amonio, observaron que la adición de estas sales, ya sea en la destilación simple ó utilizando el arrastre con vapor, aumenta la producción de sustancias volátiles tales como el 5-hidroximetil-furfural, sin influir en el rendimiento de furfural.

Algunos autores como Browne y Zerban (4) y Wise (39), recomiendan el empleo de baños de glicerina, o metálicos, o de aceites, o aún un cono calentado eléctricamente, con el fin de evitar la carbonización del material y la destrucción del furfural, que puede tener lugar por sobrecalentamientos locales cuando se calienta directamente con la llama.

En las condiciones determinadas por la destilación se generan otras

sustancias que reaccionan con los reactivos empleados para la valoración del furfural; así de las metil-pentosas se origina el 5-metil-furfural, de las hexosas, 5-hidroximetil-furfural y de la lignina, formaldehído. Hay autores que observaron que se logra eliminar estas interferencias mediante la redestilación del destilado, ya que se destruiría el 33 % del 5-metilfurfural y casi todo el 5-hidroximetilfurfural, con una pérdida constante de furfural del 3,1 % (6), mientras que según Angell, Norris y Resch (2) esa pérdida sería del 1% y según Campbell y Smith (5) del 1,6 %.

La interferencia que presenta mayor dificultad es la del 5-metil-furfural (25), ya que la formación del 5-hidroximetil-furfural, según Dorée (6) es lenta en comparación con la del furfural, en tal forma que cuando está casi completada la producción de éste recién comenzaría a aparecer el 5-hidroximetil-furfural en el destilado. Por otra parte, como el 5-hidroximetil-furfural se descompone fácilmente (12), en presencia de ácidos minerales, en ácido levulínico y ácido fórmico, podemos considerar que influye poco en el dosaje del furfural.

Además también generan furfural los poliuronidos, que según Ott (28) cuando se encuentran en presencia de pentosanos complican la determinación de éstos, ya que el rendimiento de aquellos en furfural varía del 18 al 25,6 %, dependiendo el valor exacto de la configuración del poliuronido y de las condiciones de la destilación.

Por otra parte, Norris y Resch (27) han observado que los ácidos urónicos producen un rendimiento de 39 a 43 % de furfural teórico.

Jayne y Sarten (38) y Fuchs (10) han empleado con éxito el ácido bromhídrico en reemplazo del ácido clorhídrico, y presentaría la ventaja, según estos autores de que no se generaría 5-hidroxi-metil-furfural durante la destilación.

### VALORACION del FURFURAL

El reactivo empleado por la A.O.A.C. (3) es la floroglucina disuelta en ácido clorhídrico al 12 % (11 grs. de floroglucina en 1.500 ml. de solución de ácido). Es conveniente dejar reposar la solución durante varios días, con el fin de que cristalice la diresorcina, en el caso de encontrarse presente.

Al destilado obtenido mediante la técnica del método oficial, se le agrega una cantidad de solución de floroglucina, tal que su contenido en el reactivo sea el doble de la que se requiere para precipitar el furfural esperado. Se deja reposar durante toda la noche, recogién dose luego el precipitado filtrando la solución a través de un crisol de Gooch. Después de lavar el precipitado con 150 ml. de agua, se seca llevándose a constancia de peso. Es necesario utilizar pesa-filtros por el carácter higroscópico del furfural-floroglúcido.

Para calcular el furfural o los pentosanos a partir del floroglúcido obtenido se emplean las tablas de Kröber, que pueden consultarse en el tratado de Winton y Winton (38) ó en el de Dorée (6), o sino se aplican las fórmulas mediante las cuales aquellas fueron calculadas.

El empleo de la floroglucina como reactivo para precipitar el furfural generado de tejidos vegetales, por destilación en medio ácido, presenta fallas en los siguientes aspectos:

- 1°-Se obtiene un producto de peso molecular desconocido.
- 2°-Precipita además con otras sustancias contenidas en el destilado
- 3°-Se necesita un factor empírico medio para calcular los pentosanos, dado que las distintas pentosas dan rendimientos diferentes de furfural.

Con respecto a la fórmula del floroglúcido, es decir del producto formado por la condensación del furfural con la floroglucina, indica Grignard (13), que no es bien conocida y según Trost (35) parece depender de la proporción de furfural y metil-furfural que contenga el destilado.

Entre las otras sustancias que precipitan con la floroglucina y que pueden estar presentes en el destilado, tenemos: el 5-metil-furfuraldehído, el 5-hidroximetil-furfuraldehído y el formaldehído. Algunos autores han supuesto que los precipitados que dan estas sustancias con la floroglucina, serían solubles en alcohol, mientras que el dado por el furfural constituiría la fracción insoluble. Esta afirmación no sería exacta según Angell, Norris y Resch (2) y según Grignard (13) Ellet y Tollens demostraron que la insolubilidad del furfural-floroglúcido en alcohol etílico es relativa, ya que 20 ml. de este solvente disuelven 0,014 grs.

Indican Angell, Norris y Resch (2), que también constituye un error el suponer que el peso del floroglúcido obtenido a partir de soluciones que contienen mezclas de sustancias que precipitan con la floroglucina, corresponde a la suma de los pesos de los floroglúcidos producidos por cada una de ellas separadamente. Estos autores y también Marshall y Norris (25), han propuesto ecuaciones empíricas relacionando los rendimientos obtenidos de anhídrido carbónico y de furfural, de mezclas artificiales que contenían pentosas, metil-pentosas, hexosas y ácidos urónicos.

Si bien existen métodos como el de Lefevre (6) y el de Whistler, Martin y Harris (37), que permiten dosar el anhídrido carbónico obtenido a partir de ácidos urónicos y con ello determinar la cantidad de éstos presente en la muestra, no es posible discriminar con exactitud la cantidad de furfural que corresponde a estas sustancias furfurógenas, debido a los distintos rendimientos que producen de furfural.

Como ya hemos indicado, también las pentosas, y por consiguiente los pentosanos, dan distinto rendimiento de furfural. Por lo tanto dada la imposibilidad de discriminación entre las sustancias furfurógenas contenidas en tejidos vegetales sería más conveniente expresar los resultados en furfural.



clorhídrico para eliminar el exceso de reactivo. También observaron Tschelinzeff y Nikitin (36) la conveniencia de no utilizar mucho exceso de reactivo, pues cambian los resultados y aconsejan el empleo del ácido tiobarbitúrico para dosar pequeñas cantidades de furfural.

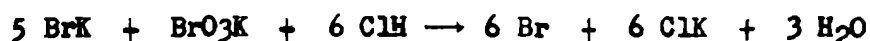
Otros autores como Hägglund (15) recomiendan el ácido barbitúrico, que presenta la ventaja de no precipitar con el 5-hidroximetil-furfural, aunque es necesario añadir un exceso grande de reactivo. Da con el furfural un compuesto de fórmula química definida que es algo soluble en la solución de ácido clorhídrico, ya que 100 ml. de ésta disuelven 1,22 mgrs. (6).

### Métodos Volumétricos

Entre los métodos volumétricos empleados para valorar furfural, citaremos los siguientes: el llamado del "bromato-bromuro" de Pervier y Gortner (29), modificado luego por Powell y Whittaker (30); el de Ling y Nanji (6) en el que se emplea fenilhidracina y el de Rogers (32) que está basado en la oxidación del furfural a ácido furoico, por el iodo en medio alcalino.

De todos los métodos que se han propuesto para sustituir al de la floroglucina, es sin duda el del "bromato-bromuro" el que ha tenido mayor aceptación, por presentar la ventaja de poderse obtener dos valoraciones para cada destilado y sobre todo la rapidez del método en comparación con los gravimétricos. Iddles y Robbins (21) aseguran que se obtienen resultados concordantes con los habidos con el método de la floroglucina.

El brome liberado mediante la reacción representada por la siguiente ecuación:



es capaz de reaccionar sobre el furfural, aunque mediante un proceso que no ha



sido perfectamente aclarado. Hay autores como Pervier y Gortner (29) que consideran que una molécula de furfural reacciona con dos átomos de bromo, mientras que Powell y Whittaker (30) sostienen que en presencia de un exceso de bromo, son cuatro los átomos de halógeno que se combinan. Pervier y Gortner efectuaron la titulación electrométrica del furfural, utilizando bromato de potasio en medio ácido y en presencia de bromuro de potasio, habiendo hallado otros investigadores que con este método se obtienen resultados erráticos y a menudo altos, presentando además de dificultad de determinar con precisión el punto final de la reacción. Tiene influencia la temperatura en la cantidad de bromo que reacciona con el furfural, según afirman Fulmer, Christensen, Hixon y Foster (11) y Griswold, Klecka y West (14).

La dificultad que presentaba la fijación del punto final en el método electrométrico de Pervier y Gortner (29), fué solucionada por Powell y Whittaker (30), mediante el empleo de un exceso de bromo agregando luego de transcurrida una hora una solución de ioduro de potasio al 10 %, con el fin de determinar la cantidad de bromo que no había reaccionado y titulando finalmente el iodo liberado mediante una solución 0,1 N de tiosulfato de sodio utilizando almidón como indicador. La solución de bromato-bromuro empleada por estos autores, se prepara disolviendo 2,783 g de bromato de potasio y 50 g de bromuro de potasio en un litro de agua.

Según Gierisch, citado por Dorée (6), es necesario tipificar las condiciones en que tiene lugar la reacción, sosteniendo dicho autor que tienen importancia la acidez del medio, la temperatura y el exceso de bromo presente. También Kullgren y Tyden (6), observaron que el consumo de bromo en soluciones fuertemente ácidas es del orden de cuatro átomos de bromo por molécula de furfural, en el lapso de una hora, aunque según estos autores se obtienen variaciones entre 3,6 y 4,2 átomos de bromo. De acuerdo a los mismos, la velocidad de

esta reacción es proporcional a la concentración del ácido, y cuando se trabaja con soluciones ligeramente ácidas a temperatura ambiente la reacción tiene lugar en dos etapas; una rápida -cinco minutos- con la absorción de dos átomos de bromo por molécula de furfural y otra lenta que tiene lugar después de los primeros cinco minutos. Con el fin de acelerar la reacción proponen los autores citados, el agregado de pequeña cantidad de molibdato de amonio, que actuaría como catalizador. Las dos etapas de la reacción han sido confirmadas por Hughes y Acree (17) quienes comprobaron que la segunda fase de ésta varía con la temperatura y aconsejan agregar hielo, para trabajar a 0°C.

El 5-metil-furfural también reacciona con el bromo y probablemente lo hacen otras sustancias que pueden generarse durante la destilación, de materias provenientes de tejidos vegetales. Así por ejemplo el ácido levulínico puede reaccionar con el bromo (18), como supusieron Pervier y Gortner (29), pero comprobaron que no influía en el método electrométrico, y nosotros hemos comprobado que tampoco tiene influencia empleando la técnica de Powell y Whittaker, en la que se trabaja con un exceso de bromo.

### Métodos Colorimétricos

Se obtienen con el furfural numerosas reacciones coloreadas, como indica Grignard (13).

Entre las que han sido propuestas por diversos autores para la valoración cuantitativa del mismo, posiblemente haya sido la anilina, en forma de acetato y en solución alcohólica la que ha sido más utilizada. Este reactivo al reaccionar con el furfural produce un intenso color rojo y también da color rojo con el 5-hidroximetil-furfural, según Dorée, mientras que con 5 metil-furfural se obtiene una coloración amarilla. Según Hägglund (15) no sería estable la

oloración producida por el furfural. También conviene anotar que es necesario especificar el tiempo transcurrido entre el momento en que se agrega el reactivo y el que se efectúa la lectura en el colorímetro. Con el fin de reducir dicho lapso, ha propuesto Duncan (8) añadir ácido oxálico y fosfato disódico, que intensifica el tono llegando al máximo rápidamente. Stillings y Browning (34) han empleado con éxito el acetato de anilina, utilizando el fotocolorímetro, señalando la no interferencia del metil-furfural. También ha sido usado este reactivo en micrométodo por Youngburg (40).

Adams y Castagne (1), han comparado este método con el del "bromato-bromuro" (17), habiendo obtenido con este último resultados más altos, en determinaciones efectuadas en cáscaras de avena y de girasol y en marlos.

Entre otros métodos propuestos para la valoración del furfuraldehído citaremos el de la bencidina de Mc. Cance (4), el de la xilidina (26), y el de la acetona, muy sensible según Grignard (13) y cuya técnica puede hallarse en el trabajo de Tschelinzeff y Nikitin (36). Otro método indicado por Grignard es el de Fleury y Poirot, quienes empleando orcinol como reactivo han logrado mucha sensibilidad. Afirma Hägglund (15) que con la técnica de estos autores el color no es estable, inconveniente que ha sido subsanado por Johansson (15) quien, según Hägglund, ha desarrollado un método específico para pentosanos.

---

---

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

- (1) Adams G.A. y Castagne A.K. -Factors affecting the determination of furfural. *The Analyst.*, 74, 60-67 (1949)
- (2) Angell S., Norris F.W. y Resch C.E. -The analysis of carbohydrates of the cell wall of plants. II. The determination of pentoses as single substances and in mixtures containing uronic acids and hexoses. *Biochem. J.*, 30, 2146-54; 2155-58 (1936)
- (3) Association of Official Agricultural Chemists. "Official and tentative Methods of Analysis" -Ed. A.O.A.C., Washington, (1945)
- (4) Browne C.A. y Zerkow F.W. -"Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis". Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, (1941)
- (5) Campbell W.G. y Smith L.H. -The determination of pentosans in the analysis of wood. *Biochem. J.*, 31, 535-44 (1937)
- (6) Dorée Ch. -"The Methods of Cellulose Chemistry". -Ed. Chapman & Hall Ltd., Londres, (1950)
- (7) De A.W. y Plaisance G.P. -Comparison of barbituric acid, thiobarbituric acid and malonyl-guanidine as quantitative precipitants for furfural. *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2056-64 (1916)
- (8) Duncan I.J. - Determination of furfural. -*Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 252-3 (1923)
- (9) Fernández O., Socías L. y Torres C. -La 2,4-dinitrofenilhidracina en la determinación cuantitativa de compuestos carbonílicos. -*An. Soc. Esp. de Fis. y Quim.*, 30, 37-49 (1932)
- (10) Fuchs L. -Determination of furfural in the distillation of pentoses and uronic acids with HCl and HBr. -*Chem. Abst.*, 8825c (1950)
- (11) Fulmer E.I., Christensen L.M., Hixon R.M. y Foster R.L. -Production of furfuraldehyde from xylose solutions by means of hydrochloric acid-sodium chloride system. -*J. Phys. Chem.*, 40, 133-34 (1936)
- (12) Grignard V. -"Traité de Chimie Organique". -T. VIII. -Ed. Masson et Cie., Paris (1947)
- (13) Grignard V. -"Traité de Chimie Organique". -T. XVIII. -Ed. Masson et Cie., Paris (1945)
- (14) Griswold J., Klecka M.E. y West R.V.O. -Analysis of furfural-water solutions. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 696-98 (1946)
- (15) Hågglund E. -"Chemistry of Wood". -Ed. Academic Press, Inc., New York, (1951)
- (16) Hallsworth E.G. -The analysis of fibrous and carbohydrate constituents of feeding stuffs. The furfural yielding components. *J. Soc. Chem. Ind.*, 58, 357 T (1939)

- (17) Hughes E. E. y Acree S. F. -Quantitative estimation of furfural at 0°C with Bromine. -Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, 123-4 (1934); 9, 318-21 (1937)
- (18) Hughes E. D. y Watson H. B. -The reaction of Bromine with aliphatic acids. - II. -Alfa and gamma-ketonic acids. - J. Chem. Soc., 1945-54 (1945)
- (19) Hurd Ch. D. e Isenhour Ll. L. -Pentose reactions. -I. Furfural formation. - J. Amer. Chem. Soc., 54, 317-30 (1932)
- (20) Iddles H. A. y Jackson C. E. -Determination of carbonyl compounds by means of 2-4-dinitrophenylhydrazine. -Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 454-58 (1934)
- (21) Iddles H. A. y Robbins P. J. -Determination of furfural produced from hard woods. -Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 55-57 (1933)
- (22) Kline G. M. y Acree S. F. -Volumetric determination of pentoses and pentosans. Bur. Standards J. Res., 8, 25-35 (1932)
- (23) Launer H. F. y Wilson W. K. -Determinations of pentosans in pulps and papers. J. Res. Nat. Bur. Standards., 22, 471-84 (1939)
- (24) Maaskant L. -Quantitative determination of furfuraldehyde and hydroxymethyl-furfuraldehyde with p-nitrophenylhydrazine. -Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 218-21 (1937)
- (25) Marshall Ch. R. y Norris F. W. -Determination of methylpentoses single and in simple mixtures. -Biochem. J., 31, 1053-60 (1937)
- (26) Milton R. F. y Waters W. A. -"Methods of Quantitative Micro-analysis". - Ed. Edward Arnold, Londres., (1949)
- (27) Norris F. W. y Resch C. E. -The analysis of carbohydrates of cell-wall of plants. Relation between uronic anhydride content and furfuraldehyde yield. Biochem. J., 29, 1590-96 (1935)
- (28) Ott E. -"Cellulose and Cellulose Derivatives". -Ed. Interscience Publis. Inc., New York., (1943)
- (29) Pervier N. C. y Gortner R. A. -The estimation of pentoses and pentosans. - Ind. Eng. Chem., 15, 1167-69; 1255-62 (1923)
- (30) Powell W. J. y Whittaker H. J. -The determination of pentosans in wood cellulose. -J. Soc. Chem. Ind., 43, 351-53 (1924)
- (31) Reynolds H., Osburn O. L. y Werkman C. H. -Determination of furfural yielding constituents of plant materials. -Iowa State Coll., J. of Science., 7, 443-51 (1933)
- (32) Rogers H. R. -Furfural determination. -Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 319-21 (1944)
- (33) Simon E. -Determination de furfurol et methyl-furfurol sous forme de 2-4-dinitrophenylhydrazone. -Bull. Soc. Chim., 54, 2148 (1933)
- (34) Stillings R. S. y Browning B. L. - Photocolorimetric determination of furfural. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 499-502 (1940)

- (35) Trost F.-The analysis of pentosans.-C. Abs., 28, 7324 (1935)
- (36) Tschelinsoff W.W. y Nikitin E.K.-Dosage de petites quantites de furfural.-  
Bull. Soc. Chim., Cinquieme Serie, T. I., 184-89 (1934)
- (37) Whistler B ., Martin A.R. y Harris M.-Determination of uronic acids in ce-  
lulose materials.-J. Res. Nat. Bur. Standards., 24, 13-23 (1941)
- (38) Winton A.L. y Winton K.B.-"Análisis de Alimentos".-Ed. HASA., Bs. Aires (1947)
- (39) Wise L.E.-"Wood Chemistry".-Reinhold Publishing Corp., New York., (1944)
- (40) Youngburg G.E.-Micro-method of determination of pentoses and pentosans.-  
J. Biol. Chem., 73, 599-606 (1927)
-

P A P T E                      E X P E R I M E N T A L

M E T O D O S   D E   V A L O R A C I O N   E N S A Y A D O S

Han sido ensayados los siguientes métodos de valoración de furfural:

|                       |   |  |
|-----------------------|---|--|
| Métodos Gravimétricos | { | 1°-Precipitación con fteroglucina<br>2°-Precipitación con 2-4-dinitro-fenil-hidracina<br>3°-Precipitación con ácido tiobarbitúrico |
| Método Volumétrico    | { | 4°-Valoración mediante el método llamado del "mate-bromato". Técnica de Powell y Wittaker.   |

Para estos ensayos hemos utilizado una solución alcohólica que contenía cinco gramos de furfural en 500 ml.-El furfural se obtuvo de acuerdo con la técnica de Adams y Voorhees (1), el que se purificó por doble redestilación al vacío, desechándose en cada caso el 15 % aproximadamente, correspondiente a la fracción inicial y final del destilado.

Técnica para la obtención del furfural

En un balón de cinco litros se colocan 450 g. del material-ya sea trigo o cebada- y 700 g. de  $CaCl_2$  y se añaden 1.500 ml. de  $H_2SO_4$  al 10 %. Se agita el balón con el fin de homogeneizar la mezcla de sustancias, se conecta cuidadosamente un tubo vertical de refrigeración y el recipiente se coloca en un baño de agua hirviendo. El balón está conectado

aplicado al balón mediante un tubo de goma, como se indica en el dibujo, en forma tal que el excedente del líquido destilado fluya por gravitación hacia el balón de reacción, lográndose de esta manera que el proceso sea continuo.

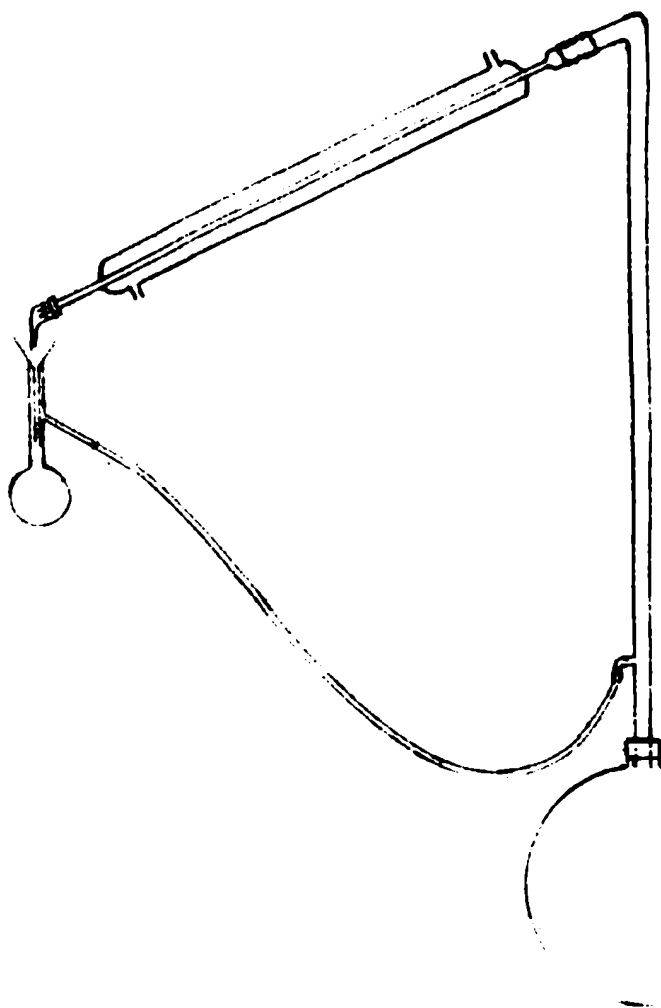


Figura 1. Aparato empleado para la obtención de ácido acético.



El furfural obtenido se purificó por doble redestilación al vacío, en balón de Claisen, habiendo destilado el aldehído a una temperatura comprendida entre 65° y 68°C. Sobre el producto obtenido, prácticamente incoloro, se determinó el punto de congelación, efectuándose lecturas cada 15 segundos. La marcha del enfriamiento del furfural fué la siguiente:

|           |           |
|-----------|-----------|
| - 33.2 °C | - 38.2 °C |
| - 34.2 °C | - 39.0 °C |
| - 35.2 °C | - 39.0 °C |
| - 36.2 °C | - 38.5 °C |
| - 37.2 °C | - 37.0 °C |

A partir del último valor anotado, - 37 °C, la temperatura se mantuvo constante hasta la completa solidificación del furfural. Los valores obtenidos por distintos autores son: - 36.5°C (13)(15) y - 38.7 °C (20).

También Ray (27), ha efectuado determinaciones de la tensión superficial del furfural obtenido por nosotros, hallando los valores correspondientes entre las siguientes temperaturas absolutas: 293.1 °K y 345.1 °K. Los valores que cita la bibliografía coinciden con los hallados (20).

#### MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

##### 1°-Precipitación con floroglucina (4)(5)(29)(31)(33)

Se preparó el reactivo disolviendo 3,666 g de floroglucina, cuyo punto de fusión era de 219°C y procedía de The Solleman & Bell Co., Norwood O., U.S.A., en 500 ml. de ácido clorhídrico al 12 % (densidad 1,06). La solución se dejó reposar una semana antes de su empleo (4).

Con el fin de determinar la influencia que podía tener en la precipitación del furfural, el empleo de distintas cantidades de floroglucina, se pesaron 0,4468 g de furfural puro y se disolvieron en 1.000 ml de ácido clorhídrico al 12 %. Se dividió dicho volumen en cuatro fracciones de 250 ml, cada una de las cuales contenía 0,1117 g de furfural, a las que se añadieron distintas cantidades de solución de floroglucina, previamente filtrada, llevándose el volumen a 400 ml, obteniéndose los resultados expresados en el cuadro n° 1.

C U A D R O    N° 1

Valoración de Furfural  
con distintas cantidades de floroglucina

| Furfural | Solución de floroglucina |        | Relación molar furf./flor. | Peso del floroglúcido | Furfural hallado | Furfural recuperado |
|----------|--------------------------|--------|----------------------------|-----------------------|------------------|---------------------|
| g        | ml                       | g      |                            | g                     | g                | %                   |
| 0,1117   | 20                       | 0,1466 | 1:1                        | 0,1782                | 0,0951           | 85,2                |
| 0,1117   | 30                       | 0,2200 | 1:1,5                      | 0,2120                | 0,1126           | 100,8               |
| 0,1117   | 40                       | 0,2933 | 1:2                        | 0,2128                | 0,1130           | 101,2               |
| 0,1117   | 40                       | 0,2933 | 1:2                        | 0,2122                | 0,1127           | 100,9               |

También se efectuaron determinaciones empleando una solución que contenía 1 g de furfural en 100 ml de alcohol etílico. Los resultados se indican en el cuadro n° 2.

CUADRO n° 2

## Valoración de furfural con floroglucina

| Solución de furfural | Solución de floroglucina | Relación molar aproximada | Peso del floroglúcido | Furfural hallado | Furfural recuperado |
|----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------|---------------------|
| ml                   | ml                       |                           | g                     | g                | %                   |
| 1,25                 | 5                        | 1:2                       | 0,0200                | 0,0130           | 104                 |
| 1,25                 | 5                        | 1:2                       | 0,0210                | 0,0135           | 108                 |
| 2,5                  | 10                       | 1:2                       | 0,0440                | 0,0255           | 102                 |
| 2,5                  | 10                       | 1:2                       | 0,0446                | 0,0258           | 103,2               |
| 5                    | 20                       | 1:2                       | 0,0922                | 0,0505           | 101                 |
| 5                    | 20                       | 1:2                       | 0,0914                | 0,0501           | 100,2               |
| 10                   | 35                       | 1:2                       | 0,1872                | 0,0997           | 99,7                |
| 10                   | 35                       | 1:2                       | 0,1880                | 0,1002           | 100,2               |

2°- Precipitación del furfural con 2-4-dinitrofenilhidracina (11)(19)(28)

El reactivo fué preparado en el laboratorio a partir de clorobenceno. Esta sustancia, gentilmente facilitada por el Dr. Brioux, se purificó por destilación empleándose la fracción que destiló a 132 °C.

En primer término se obtuvo el 1-cloro-2-4-dinitrobenzenceno mediante la técnica que nos fuera indicada por el Dr. Bühler, que consiste en agregar clorobenceno ( 50 g ) poco a poco y agitando a ácido sulfúrico concentrado (d:1,84 ) que contiene la cantidad de nitrato de sodio ( 75 g ) correspondiente a dos moles por mol de clorobenceno. El nitrato de sodio se disolvió en 300 ml de ácido sulfúrico. Se deja una hora a temperatura ambiente, agitando a menudo y luego se



indicados por las tablas (10)(18)

El reactivo se disolvió en ácido clorhídrico al 12 % en calentándose en un baño de agua a la cantidad teórica necesaria para precipitar el furfural. Presenta ésto el inconveniente de la gran cantidad de líquido a filtrar dada la poca solubilidad de la 2-4-dinitrofenilhidracina (100 ml de HCl al 12 % disolvió

0,261 g.) También se disolvió el reactivo en ácido sulfúrico al 20 % (31), no presentando en este caso ninguna ventaja sobre el anterior por cuanto es necesario en éste caso un mayor número de lavados con agua para evitar la carbonización del producto cuando se lleva el precipitado a constancia de peso. La 2-4-dinitrofenilhidracina del furfural no es higroscópica. Debe indicarse que la solución del reactivo debe ser preparada inmediatamente antes de su empleo pues hemos observado que la solución de unos días presenta en suspensión cristales de color rojizo.

Se efectuó la valoración del furfural empleando una solución que contenía 1 g de dicho aldehído en 100 ml de alcohol; obteniéndose los resultados anotados en el cuadro n° 3. Los contenidos de furfural en el precipitado se calculan multiplicando el peso del mismo por el factor 0,3478.

### CUADRO N° 3

#### Valoración de furfural con 2-4-dinitrofenilhidracina

| Soluc. de furfural | Solución del reactivo |        | Relación molar | Peso del precipitado | Furfural hallado | Furfural recuperado |
|--------------------|-----------------------|--------|----------------|----------------------|------------------|---------------------|
| ml                 | ml                    | g      |                | g                    | g                | %                   |
| 1,25               | 67                    | 0,2573 | 1:10           | 0,0352               | 0,0122           | 97,6                |
| 1,25               | 67                    | 0,2573 | 1:10           | 0,0358               | 0,0124           | 99,2                |
| 2,5                | 134                   | 0,5146 | 1:10           | 0,0716               | 0,0249           | 99,6                |
| 2,5                | 134                   | 0,5146 | 1:10           | 0,0724               | 0,0252           | 100,8               |
| 5                  | 268                   | 1,0292 | 1:10           | 0,1436               | 0,0499           | 99,8                |
| 5                  | 268                   | 1,0292 | 1:10           | 0,1428               | 0,0496           | 99,2                |



Para preparar la solución de ácido tiobarbitúrico se procedió de la siguiente manera: Se machacó en un mortero 1 g del reactivo humedecido con un poco de agua hasta que se obtuvo una pasta, añadiéndose luego ácido clorhídrico al 12 % (d:1,06). Se calentó luego hasta la disolución total del reactivo y luego de enfriado se filtró. Se obtuvo una solución que contenía 0,950 g de ácido tiobarbitúrico en 500 ml de HCl al 12%.

También se empleó la solución que contenía 1 g de furfural en 100 ml de alcohol, para valorar mediante el ácido tiobarbitúrico el aldehído presente.

Los resultados obtenidos se transcriben en el cuadro n° 4, calculados a partir del peso del precipitado mediante el factor 0,4324.

#### CUADRO N° 4

Valoración de furfural mediante el empleo del ácido tiobarbitúrico

| Soluc. de furfural 1% | Solución de reactivo |        | Relación molar aproxim. | Peso del precipitado | Furfural hallado | Furfural recuperado |
|-----------------------|----------------------|--------|-------------------------|----------------------|------------------|---------------------|
| ml                    | ml                   | g      |                         | g                    | g                | %                   |
| 1,25                  | 15                   | 0,0285 | 1:1,5                   | 0,0284               | 0,0123           | 98,4                |
| 1,25                  | 15                   | 0,0285 | 1:1,5                   | 0,0288               | 0,0124           | 99,2                |
| 2,5                   | 30                   | 0,0570 | 1:1,5                   | 0,0590               | 0,0255           | 102,0               |
| 2,5                   | 30                   | 0,0570 | 1:1,5                   | 0,0586               | 0,0253           | 101,2               |
| 5                     | 60                   | 0,1140 | 1:1,5                   | 0,1170               | 0,0506           | 101,2               |
| 5                     | 60                   | 0,1140 | 1:1,5                   | 0,1182               | 0,0511           | 102,2               |
| 10                    | 120                  | 0,2280 | 1:1,5                   | 0,2350               | 0,1016           | 101,6               |
| 10                    | 120                  | 0,2280 | 1:1,5                   | 0,2344               | 0,1013           | 101,3               |

En todos los casos se llevó el volumen a 360 ml con ácido clorhídrico al 12%, añadiéndose luego el reactivo y completando a 500 ml. La furfurilideno-malonil-tiocarbamida se filtró, al día siguiente de precipitada, en crisol

de Goosh (22)(30), mediante succión por vacío. El precipitado se lavó con HCl al 12 % (21), con el fin de eliminar el exceso de reactivo.

La filtración es más lenta que cuando se filtra el furfural-floroglúcido.

#### 4°-Valoración mediante el método de Powell y Whittaker (5)(25)(31)(33)

La solución del reactivo se preparó disolviendo 2,782 g de bromato de potasio y 50 g de bromuro de potasio, en 1.000 ml de agua. El bromato de potasio procedió de Theodor Schuchardt, Görtlitz y el bromuro de potasio de la Mallinckrodt Chemical Works, New York.

La técnica seguida fué la siguiente: se tomaron distintos volúmenes de la solución alcohólica que contenía 1 g de furfural cada 100 ml y se llevó a 200 ml con ácido clorhídrico al 12 %, se añadieron luego 25 ml de la solución de "bromato-bromuro" se agitó y se dejó en la oscuridad durante una hora. Al cabo de dicho lapso se le agregó a cada frasco 10 ml de solución de yoduro de potasio al 10 % y se tituló con solución 0,1 N de tiosulfato de sodio el iodo puesto en libertad, empleándose almidón como indicador (22). Al mismo tiempo se realiza un ensayo "en blanco" que permite determinar la cantidad de iodo liberada por 25 ml de solución de bromato-bromuro. La técnica que hemos indicado es la que propusieron Powell y Whittaker (25)

A la diferencia entre la cantidad de mililitros de solución 0,1 N de tiosulfato de sodio empleada en el ensayo en blanco y la que se utilizó para determinar el iodo puesto en libertad por el exceso de bromo que no reaccionó con el furfural presente en la muestra, se la multiplica por 0,0024 y se obtienen los gramos de furfural que contenía aquella. El citado factor está calculado considerando que se combinan cuatro átomos de bromo por cada molécula de furfural.



Los resultados obtenidos fueron los indicados en el siguiente cuadro n.º 5

CUADRO N.º 5

Valoración de Furfural  
Método de Powell y Whittaker

| Solución de furfural |        | Sol. 0,1 N de $S_2O_3Na_2$ testigo | Sol. 0,1 N de $S_2O_3Na_2$ muestra | Diferencia | Furfural hallado | Furfural recuperado |
|----------------------|--------|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------------|---------------------|
| ml                   | g      | ml                                 | ml                                 | ml         | g                | %                   |
| 1,25                 | 0,0125 | 24,79                              | 19,44                              | 5,35       | 0,0128           | 102,4               |
| 1,25                 | 0,0125 | 24,79                              | 19,46                              | 5,33       | 0,0128           | 102,4               |
| 2,5                  | 0,0250 | 24,79                              | 14,07                              | 10,72      | 0,0257           | 102,8               |
| 2,5                  | 0,0250 | 24,79                              | 14,05                              | 10,74      | 0,0258           | 103,2               |
| 5                    | 0,0500 | 24,79                              | 3,79                               | 21,00      | 0,0504           | 100,8               |
| 5                    | 0,0500 | 24,79                              | 3,81                               | 20,98      | 0,0503           | 100,6               |

También, con el fin de comparar este método con el de la floroglucina se pesaron 0,3400 g de furfural puro y se llevó el volumen a 1.000 ml. con solución de ácido clorhídrico al 12 %. Se tomaron 250 ml de la solución así preparada, que contenían 0,0850 g de furfural, y se añadieron 35 ml de solución de floroglucina, llevándose el volumen a 400 ml con la solución de ácido clorhídrico. Se valoró además el contenido en furfural mediante el método del bromato-bromuro. En éste caso con el fin de evitar posibles pérdidas de Bromo al añadir la solución de ioduro de potasio, se colocó en el interior de cada frasco un tubo cerrado a la llama que contenía 10 ml de la solución de ioduro de potasio al 10 %, el que una vez transcurrido el tiempo fijado por el método de Powell y Whittaker (25), se rompía por agitación. Los detalles de la técnica seguida se han explicado en la página anterior. Se obtuvieron los resultados que hemos anotado en el cuadro n.º 6.





que se obtiene al destilar el producto de un exceso de ácido levulínico y siendo probable que contenga ácido levulínico que podría contener el halógeno (17), se efectuaron las siguientes pruebas: se preparó una solución que contenía 1,0556 g de furfural en 10 ml de ácido clorhídrico al 12% y se adicionó 20 g de ácido levulínico en 50 ml de agua.

El ácido levulínico utilizado procedió de The British Drug House Ltd. Londres. Se controló su pureza obteniéndose la 2,4-dinitrofenilhidrazona y la fenilhidrazona. El punto de fusión de la primera resultó 206 °C, que coincide con los datos por distintos autores (14)(18), mientras que la fenilhidrazona no presenta un punto de fusión definido.

Se tomaron distintos volúmenes de la solución de ácido levulínico, los que junto con 2 ml de la solución de furfural se diluyeron con ácido clorhídrico al 12% hasta completar 300 ml. La técnica seguida ha sido la de Powell y Whitaker, con la modificación que hemos indicado.

Los resultados se transcriben en el cuadro n° 8, de la página siguiente.

CUADRO N° 8

Valoración de furfural en presencia de ácido levulínico

Método de Powell y Whittaker(modificado)

| Soluc.de<br>ác.levulinico |       | Soluc.de<br>furfural |        | Soluc. 0,1 N<br>de $S_2O_3Na_2$<br>testigo | Soluc. 0,1 N<br>de $S_2O_3Na_2$<br>muestra | Diferencia | Furfural<br>hallado | Furfural<br>recuper. |
|---------------------------|-------|----------------------|--------|--|--|------------|---------------------|----------------------|
| ml                        | g     | ml                   | g      | ml   | ml   | ml         | g                   | %                    |
| 0,5                       | 0,200 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,14                                      | 8,89       | 0,0213              | 100,9                |
| 0,5                       | 0,200 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,22                                      | 8,81       | 0,0211              | 100,0                |
| 1                         | 0,400 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,20                                      | 8,83       | 0,0212              | 100,4                |
| 1                         | 0,400 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,18                                      | 8,85       | 0,0212              | 100,4                |
| 2                         | 0,800 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,18                                      | 8,85       | 0,0212              | 100,4                |
| 2                         | 0,800 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,24                                      | 8,79       | 0,0211              | 100,0                |
| 3                         | 1,200 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,14                                      | 8,89       | 0,0213              | 100,9                |
| 3                         | 1,200 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,20                                      | 8,83       | 0,0212              | 100,4                |
| 4                         | 1,600 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,16                                      | 8,87       | 0,0213              | 100,9                |
| 4                         | 1,600 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,26                                      | 8,77       | 0,0210              | 99,5                 |
| 5                         | 2,000 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,18                                      | 8,85       | 0,0212              | 100,4                |
| 5                         | 2,000 | 2                    | 0,0211 | 25,03                                      | 16,18                                      | 8,85       | 0,0212              | 100,4                |

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Adams C.A. y Custogno A.E.-Factors affecting the determination of furfural.  
The Analyst., 76, 57-67 (1951)
- (2) Adams R. y Voorhees V. "Organic Syntheses".-Coll. Vol 1. Ed. John Wiley & Sons  
Inc., New York (1932) o "Síntesis Orgánicas" trad. F. Galvet  
F. Jordán. Ed. Gustavo Gili S.A., Barcelona (1950)
- (3) Allen J.F.H. "Organic Syntheses" F XIII -Ed. John Wiley & Sons, New York, N.Y.  
o "Síntesis Orgánicas", trad. F. Galvet y F. Jordán -Vol II  
Ed. Gustavo Gili S.A., Barcelona (1950)
- Association Official Agricultural Chemists. "Official and Tentative Methods  
of Analysis". -Ed. A.O.A.C., Washington, (1945)
- (5) Eugene C.A. y Zerban F.W. "Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis"  
Ed. John Wiley & Sons Inc., New York (1941)
- (6) Cosío L.-Contribución al estudio sobre el aprovechamiento industrial de res-  
duos agrícolas. -Tesis. -Univ. Bs. Aires., Fac. Ciencias Exact. Fis.  
y Nat., (1946)
- Chelnitsev V.V.-Determination of furfural.-Chem. Abstr., 31, 3509 (1937)
- (8) Doré Ch. "The Methods of Cellulose Chemistry". -Ed Chapman & Hall Ltd.  
Londres, (1950)
- (9) Dax A.W. y Plaicance G.P. -Comparison of barbituric acid, thiobarbituric acid  
and malonyl-guanidine as quantitative precipitants for furfural.-  
J. Amer. Chem. Soc., 38, 2070-71 (1916)
- (10) Dunlop A.P. -Furfural formation and behaviour.-Ind. Eng. Chem., 40, 20-9 (1948)
- (11) Fernández O., Socías L. y Torres C. -La 2-4-dinitrofenilhidracina en la deter-  
minación cuantitativa de compuestos carbonílicos.  
An. Soc. Esp. de Fis. y Quim., 30, 37-49 (1932)
- (12) Fontella S.M. -Determination of furfural from some farm by products.-  
Chem. Abstr., 36, 2347 (1942)
- (13) Grenard V. "Traité de Chimie Organique". -T. XVIII. -Ed. Masson et Cie.  
Paris (1915)
- (14) Heilbron I.M. "Dictionary of Organic Compounds" -Ed. Oxford Univ. Press.  
New York (1936)
- Ridgman Cr. D. "Handbook of Chemistry and Physics" -Ed. Chemical Rubber Pub. Co.,  
New York (1940)
- Baker J.H., Peterson W. y E.P. -Distribution of pentosans in the corn  
plant during the stages of growth. J. Agric. Res., 23, 615-63 (1933)

- (17) Hughes E.D. y Watson H.B. -The reactions of bromine with aliphatic acids.  
II. Alfa and gamma-ketonic acids.-J. Chem. Soc., 1945-54 (1929)
- (18) Hurtriss E.H. y Mulliken S.P. -"Identification of Pure Organic Compounds"  
Ed. John Wiley & Sons Inc., New York (1941)
- (19) Iddles H.A. y Robbins P.J. -Determination of furfural produced from hard woods.  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 55-57 (1933)
- (20) International Critical Tables. - Vol. I y IV. -Nat. Res. Council., McGraw-Hill  
Book Co. Inc., New York (1926)
- (21) Kline G.M. y Acree S.F. -Volumetric determinations of pentoses and pentosans.  
Bur. Standards J. Res., 8, 25-35 (1932)
- (22) Koltoff I.M. y Sandell K.B. -"Textbook of Quantitative Inorganic Analysis."  
Ed. MacMillan Co., New York., (1941)
- (23) Mateo Tinaso A. -Cellulose from corn-cobs. -Chem. Abst., 42, 8468 (1948)
- (24) Pervier N.C. y Gortner R.A. -The estimation of pentoses and pentosans.  
Ind. Eng. Chem., 15, 1255-62 (1923)
- (25) Powell W.J. y Whittaker H.J. -The determination of pentosans in wood cellulose.  
J. Soc. Chem. Ind., 43, 351-3 (1924)
- (26) Retamal P. y Soza H. -Ensayo de quimurgia en algunos residuos de la agricultura  
nacional. Tesis-Univ. de Concepción (Chile)., Fac. de Quim. y Farm.  
1948.
- (27) Rey P. -Estudio de la tensión superficial de líquidos puros en función de la  
temperatura. -Tesis. -Univ. Bs. Aires. -Fac. C. Ex. Fis. y Nat., (1952)
- (28) Reynolds H., Osburn O.L. y Workman C.H. -Determination of furfural yielding con-  
stituents of plant materials. -Iowa State Coll., J. of Science.,  
7, 443-51 (1933)
- (29) Schorger A.W. -"The Chemistry of Cellulose and Wood". -Ed. McGraw-Hill Book Inc.,  
New York., (1926)
- (30) Weisberger A. -"Technique of Organic Chemistry". -Vol. III. -Interscience Publish.  
Inc., New York., (1950)
- (31) Winton A.L. y Winton K.B. -"Análisis de Alimentos". -Trad. F.J. Vallejo. -Ed. Hispano  
Americana S.A., Bs. Aires., (1947)
- (32) Winton A.L. y Winton K.B. -"The Structure and Composition of Foods. -Vol. I.,  
Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York., (1932)
- (33) Wise L.E. -"Weed Chemistry". -Ed. Reinhold Publishing Corp., New York., (1944)

CONTENIDO EN PENTOSANOS EN LABÍOS DE DISTINTAS VARIETADES DE MAIZ

Valoración del furfural destilado por distintos métodos:

| Muestra                  | Humed. | Peso de muestra | Peso del precipitado |         |          |      | Sol. O. L. N.                                 |       | Furfural Pentosano |              |
|--------------------------|--------|-----------------|----------------------|---------|----------|------|---|-------|--------------------|--------------|
|                          |        |                 | florogl.             | tiobar. | 2-4-din. |      | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> |       | g/sust. seca       | g/sust. seca |
|                          | %      | g               | g                    | g       | g        | ml   | ml  | g     | g                  |              |
| Genoso argentino (1950)  | 15,45  | 0,500           | 0,0424               | 0,0498  | 0,0624   | 8,92 | 7,39  | 26,79 | 43,74              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 25,46 | 43,11              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 25,66 | 43,80              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 25,32 | 43,20              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 20,00 | 35,82              |              |
| Amargo presoz (1950)     | 12,25  | 0,500           | 0,0422               | 0,0502  | 0,0628   | 8,95 | 7,43  | 25,70 | 43,09              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 24,72 | 42,27              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 24,89 | 42,36              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 24,48 | 41,86              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 20,32 | 34,75              |              |
| Carguill 300 (1950)      | 10,32  | 0,500           | 0,0404               | 0,0498  | 0,0610   | 8,74 | 6,89  | 24,13 | 41,20              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,64 | 40,42              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,67 | 40,47              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,41 | 40,03              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 18,45 | 31,55              |              |
| Colorado Manfredi (1950) | 9,70   | 0,500           | 0,0408               | 0,0490  | 0,0620   | 8,87 | 7,25  | 21,77 | 41,33              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,45 | 40,17              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,87 | 40,82              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,56 | 40,29              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 19,27 | 32,95              |              |
| Hickory King (1950)      | 8,56   | 0,500           | 0,0386               | 0,0472  | 0,0614   | 8,83 | 6,35  | 22,62 | 38,64              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 22,60 | 38,60              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,35 | 39,27              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 23,17 | 39,32              |              |
|                          |        |                 |                      |         |          |      |   | 16,67 | 28,50              |              |

Se han obtenido resultados concordes con los tres métodos gravimétricos empleados y con el método volumétrico del "bromato-bromuro" de Powell y Whittaker modificado, trabajando a temperatura ambiente. Empleando la técnica volumétrica pero trabajando a 0 °C, se han obtenido valores bajos comparados con los habidos por los otros métodos, del mismo modo que cuando trabajamos con soluciones puras de furfural



CUADRO N° 10

CONTENIDO DE PENTOSANOS EN MARIOS DE DIFERENTES VARIETADES E HIBRIDOS DE MAIZ

Valoración según técnica de la A.C.A.C.

| Variedad<br>ó<br>Híbrido  | Cosecha<br>año | Mojeada | Peso de<br>muestra<br>gms. | Pos. del florog | Fur. fur. a<br>sust. seca | Pentosanos<br>a. sustar.<br>gms. |       |
|---------------------------|----------------|---------|----------------------------|-----------------|---------------------------|----------------------------------|-------|
|                           |                | F       | E                          | C               | S                         | S                                |       |
| Caroso y gallico          | 1950           | 25,45   | 0,500                      | 0,2398          | 0,2402                    | 25,45                            | 43,52 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2444          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2386          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2420          |                           |                                  |       |
| Anango y verdeo           | 1950           | 12,25   | 0,500                      | 0,2324          | 0,2321                    | 24,60                            | 42,06 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2308          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2364          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2320          |                           |                                  |       |
| Colorado Manfredi         | 1950           | 9,70    | 0,500                      | 0,2182          | 0,2182                    | 23,16                            | 39,60 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2168          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2204          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2176          |                           |                                  |       |
| Cangull 300               | 1950           | 16,32   | 0,500                      | 0,2184          | 0,2182                    | 23,16                            | 39,60 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2146          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2226          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2174          |                           |                                  |       |
| Hickory King              | 1950           | 8,55    | 0,500                      | 0,2136          | 0,2163                    | 22,96                            | 39,26 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2154          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2188          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2174          |                           |                                  |       |
| E. A. V. 49-4015          | 1950           | 12,04   | 0,500                      | 0,2156          | 0,2148                    | 22,81                            | 39,0  |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2108          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2172          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2156          |                           |                                  |       |
| Colorado Klein            | 1949           | 13,56   | 0,500                      | 0,2154          | 0,2131                    | 22,64                            | 38,71 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2124          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2102          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2146          |                           |                                  |       |
| Amarillo Klein            | 1950           | 11,12   | 0,500                      | 0,2074          | 0,2089                    | 22,20                            | 37,96 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2062          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2126          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2094          |                           |                                  |       |
| Amarillo Canario<br>Klein | 1949           | 11,40   | 0,500                      | 0,2068          | 0,2081                    | 22,12                            | 37,82 |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2034          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2098          |                           |                                  |       |
|                           |                |         | 0,500                      | 0,2124          |                           |                                  |       |

(continuación)

| Variedad<br>ó<br>Híbrido | Cosecha<br>año | Humedad<br>% | Peso de<br>maestra<br>seca |        | Peso del<br>floroglúcido<br>Promed. |   | Furfural<br>s. sust.<br>seca<br>% | Pentosanos<br>s. sustan.<br>seca<br>% |
|--------------------------|----------------|--------------|----------------------------|--------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------------------|
|                          |                |              | g                          | g      | g                                   | g |                                   |                                       |
| Colorado Manfredi        | 1949           | 16,48        | 0,500                      | 0,2088 |                                     |   | 22,09                             | 37,77                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2100 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2052 | 0,2078                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2074 |                                     |   |                                   |                                       |
| F.A.V. 386               | 1950           | 14,30        | 0,500                      | 0,2084 |                                     |   | 21,99                             | 37,60                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2068 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2052 | 0,2068                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2074 |                                     |   |                                   |                                       |
| Bureka Yellow            | 1950           | 17,42        | 0,500                      | 0,2002 |                                     |   | 21,48                             | 36,73                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2018 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2064 | 0,2020                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1995 |                                     |   |                                   |                                       |
| H-355                    | 1950           | 10,22        | 0,500                      | 0,1968 |                                     |   | 21,20                             | 36,25                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1988 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1974 | 0,1953                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,2044 |                                     |   |                                   |                                       |
| Hickory King             | 1949           | 11,25        | 0,500                      | 0,1948 |                                     |   | 20,78                             | 35,53                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1980 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1906 | 0,1952                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1976 |                                     |   |                                   |                                       |
| Colorado Klein           | 1950           | 10,99        | 0,500                      | 0,1902 |                                     |   | 20,57                             | 35,17                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1946 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1950 | 0,1932                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1932 |                                     |   |                                   |                                       |
| F.A.V. 399               | 1950           | 14,30        | 0,500                      | 0,1924 |                                     |   | 20,38                             | 34,85                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1946 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1884 | 0,1914                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1932 |                                     |   |                                   |                                       |
| Long White Flint         | 1949           | 9,38         | 0,500                      | 0,1858 |                                     |   | 19,77                             | 33,80                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1804 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1816 | 0,185                               |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1944 |                                     |   |                                   |                                       |
| Curenton Portefa         | 1950           | 14,34        | 0,500                      | 0,1848 |                                     |   | 19,71                             | 33,70                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1866 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1850 | 0,1849                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1832 |                                     |   |                                   |                                       |
| Santa Fé n° 3            | 1950           | 11,40        | 0,500                      | 0,1856 |                                     |   | 19,57                             | 33,46                                 |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1848 |                                     |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1832 | 0,1835                              |   |                                   |                                       |
|                          |                |              | 0,500                      | 0,1804 |                                     |   |                                   |                                       |

CUADRO N.º 11

CONTENIDO DE FENOLANINA EN MUESTRAS DE DISTINTAS VARIETADES INTERIORES DE MAÍZ

Método del "bromato-bromuro"

Técnica de Powell y Whittaker modificada

| Variedad<br>6<br>Ejemplar | Cosecha<br>año | Humedad<br>% | Peso de<br>muestra<br>seca<br>g | Volumen<br>destilado<br>empleado<br>ml | Sol. 0,1 N<br>S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub><br>Prom. |       | Fenolana<br>en sust.<br>seca<br>% | Fenolana en<br>muestra<br>seca<br>% |
|---------------------------|----------------|--------------|---------------------------------|--|--|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|
|                           |                |              |                                 |  | ml   | ml    |                                   |                                     |
| Cereso Argentino          | 1950           | 15,15        | 0,500                           | 100                                    | 12,26  | 13,27 | 21,12                             | 43,46                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,21  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,28  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,20  |       |                                   |                                     |
| Anargo precoz             | 1950           | 12,05        | 0,500                           | 100                                    | 12,62  | 12,61 | 24,21                             | 41,10                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,70  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,56  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,58  |       |                                   |                                     |
| Cargado 300               | 1950           | 10,32        | 0,500                           | 100                                    | 12,26  | 12,27 | 23,55                             | 30,25                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,32  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,28  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,22  |       |                                   |                                     |
| Colorado Manfredi         | 1950           | 9,70         | 0,500                           | 100                                    | 12,11  | 12,12 | 23,25                             | 39,77                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,08  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,15  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 12,12  |       |                                   |                                     |
| Hickory King              | 1950           | 8,54         | 0,500                           | 100                                    | 11,82  | 11,82 | 22,68                             | 38,78                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,81  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,89  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,75  |       |                                   |                                     |
| E.A.V. 19-1015            | 1950           | 12,04        | 0,500                           | 100                                    | 11,78  | 11,78 | 22,61                             | 38,65                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,82  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,76  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,78  |       |                                   |                                     |
| Colorado Klein            | 1949           | 13,55        | 0,500                           | 100                                    | 11,74  | 11,69 | 22,44                             | 38,37                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,72  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,68  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,64  |       |                                   |                                     |
| Amarillo Canario<br>Klein | 1949           | 11,12        | 0,500                           | 100                                    | 11,57  | 11,57 | 22,21                             | 37,98                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,61  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,59  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,61  |       |                                   |                                     |
| Amarillo Klein            | 1950           | 11,40        | 0,500                           | 100                                    | 11,48  | 11,52 | 22,12                             | 37,84                               |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,54  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,50  |       |                                   |                                     |
|                           |                |              |                                 | 100                                    | 11,58  |       |                                   |                                     |





# : C F W A :

|                    |      |       | 26.17 |
|--------------------|------|-------|-------|
|                    |      |       | 26.10 |
|                    |      |       | 30.00 |
|                    |      |       | 32.37 |
|                    |      | 27.91 | 27.91 |
| and 11             | 1910 | 31.07 | 27.93 |
| 11                 | 1910 | 27.77 | 27.72 |
|                    | 1910 | 27.10 | 26.07 |
|                    | 1910 | 35.71 | 26.76 |
| 11 317             | 1910 | 26.27 | 25.13 |
| 11 317 King        | 19   | 35.53 | 34.37 |
| Colorado Klein     | 1910 | 35.17 | 34.92 |
| F.A.M. 309         | 1910 | 31.67 | 31.47 |
| Long White Flint   | 1819 | 33.30 | 31.07 |
| Grantston postcard | 1910 | 33.70 | 32.15 |
| Scott's P&H-23     | 1910 | 33.15 | 32.10 |



En las tres muestras que presentaron mayor porcentaje de pentosanos se efectuaron ensayos de valoración de dichas sustancias en los siguientes métodos:

- Gravimétrica {
  - Precipitación con floroglucina (4) (26)(32)(33)
  - Precipitación con Sodio acetarbitarico (5)(9)(21)(31)
  - Precipitación con 2-Diaminofenilhidracina (11)(19)(20)
  
- Volumétrico {
  - Método de Fowell y Hittaker (5)(25)(31)(33) modificado

Los resultados se transcriben en el cuadro nº 14.

| Muestra | Método       | Cantidad | Observaciones |
|---------|--------------|----------|---------------|
| 1       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 2       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 3       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 4       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 5       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 6       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 7       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 8       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |
| 9       | Gravimétrica | 0.15 g   | -             |

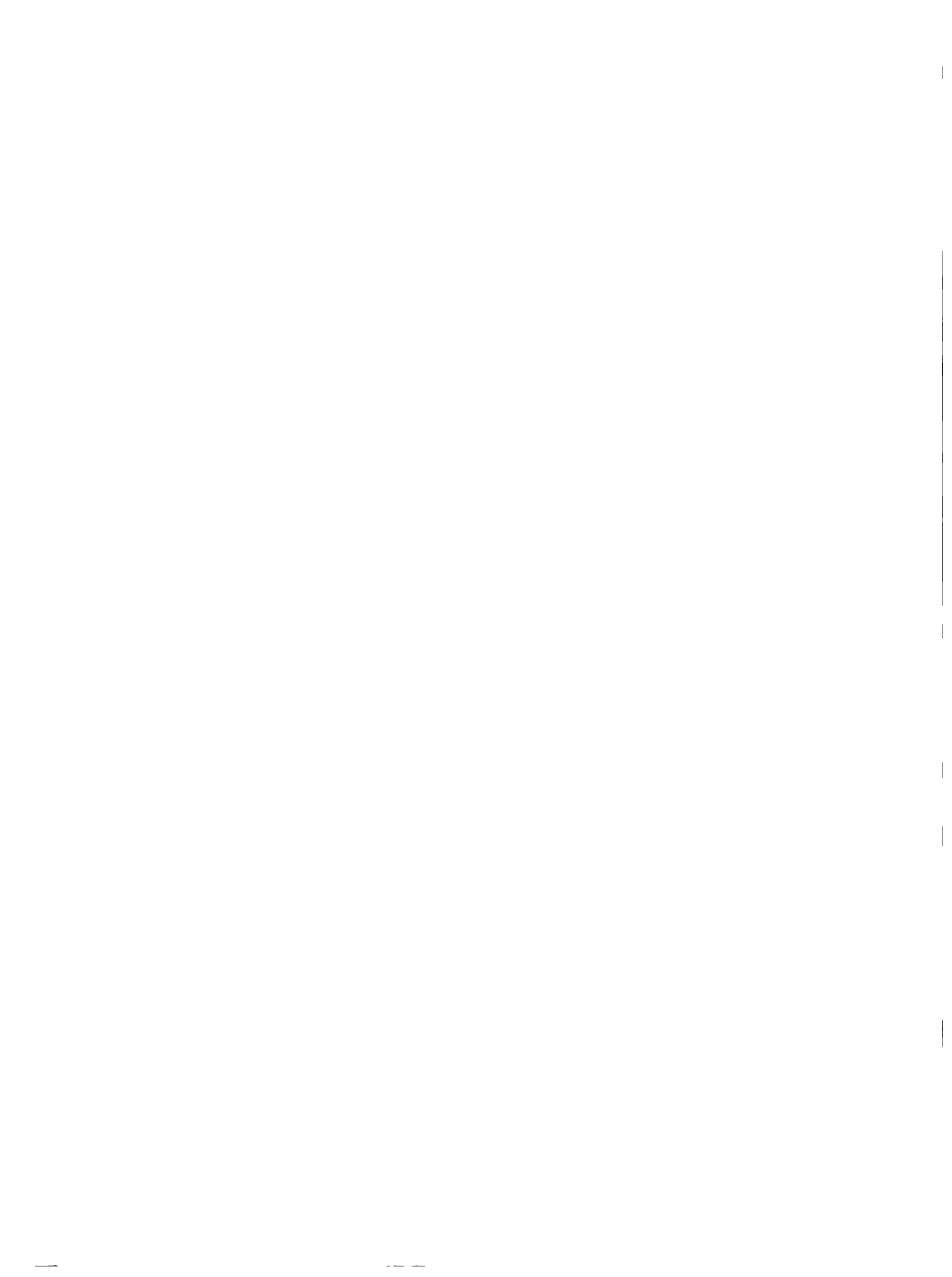












CUADRO N° 18

CONTENIDO DE PENTOSANOS EN CASCARAS DE SEMILLAS DE GIRASOL DE DISTINTAS VARIETADES

Comparación de Resultados

| Variedad                     | Procedencia        | Estado Grano                | Estado Tallos               |
|------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                              |                    | Pentosanos<br>s. sust. seca | Pentosanos<br>s. sust. seca |
|                              |                    | %                           | %                           |
| Saratov Selección Pergamino  | Fac. Agron. y Vet. | 30,33                       | 30,37                       |
| La Previsión n°9             | Pergamino          | 30,11                       | 30,04                       |
| Saratov Selección Pergamino  | Pergamino          | 30,03                       | 29,41                       |
| Advance                      | Canadá             | 29,46                       | 29,34                       |
| Kruglik Selección Pergamino  | Pergamino          | 29,27                       | 29,05                       |
| Blanco Selección Pergamino   | Fac. Agron. y Vet. | 28,20                       | 27,87                       |
| Sunrise                      | Canadá             | 27,91                       | 27,91                       |
| Selección Klein              | Pergamino          | 26,91                       | 26,45                       |
| Skorospelhi Selec. Pergamino | Fac. Agron. y Vet. | 26,09                       | 25,90                       |
| Henon'te                     | Canadá             | 25,03                       | 25,19                       |
| Skorospelhi Selec. Pergamino | Pergamino          | 24,67                       | 24,26                       |









*Handwritten signature*

*Handwritten signature*