

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la formación de furfural a partir de hemicelulosa

Koch, Ricardo Antonio

1959

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

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

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

Cita tipo APA:

Koch, Ricardo Antonio. (1959). Contribución al estudio de la formación de furfural a partir de hemicelulosa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1005_Koch.pdf

Cita tipo Chicago:

Koch, Ricardo Antonio. "Contribución al estudio de la formación de furfural a partir de hemicelulosa". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1005_Koch.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

" Contribución al estudio de la formación de
furfural a partir de hemicelulosas "

(Resumen)

Tesis doctoral de Ricardo Antonio Koch

Trabajo realizado bajo la dirección del
Profesor Titular Dr. Adolfo Leandro Montes.

Res. de Tesis. 1005

Noviembre de 1959

El presente trabajo es una contribución al estudio cinético de la formación de furfural a partir de hemicelulosas.

Para enfocar dicho problema fué necesario estudiar independientemente la cinética de hidrólisis de hemicelulosas a pentosas en primer lugar, y luego la cinética de transformación de pentosas en furfural.

Las experiencias se realizaron sobre un material de elevado contenido en hemicelulosas (marlos de maíz), y sobre d-xilosa, pentosa tipo de las hemicelulosas.

El estudio de la cinética de hidrólisis de hemicelulosas fué desarrollado a través de una técnica propia para éstas que permite eludir clásicos y largos procedimientos de análisis de la química vegetal/. El camino aquí desarrollado consiste fundamentalmente en realizar digestiones en distintos medios ácidos determinando periódicamente los porcentajes de hemicelulosa remanentes a través de la formación de furfural. La justificación teórica de dicha técnica obligó a realizar un análisis conceptual sobre hemicelulosas para establecer la validez de la relación biunívoca entre la desaparición de hemicelulosa y la aparición de furfural. Además se demostró experimentalmente que para las condiciones establecidas no hay formación de furfural o derivados (metil- e hidroximetil-furfural) a partir de las fracciones no hemicelulósicas.

La transformación de d-xilosa en furfural en medio ácido se estudió controlando periódicamente la cantidad de furfural formado. Dicha cantidad corresponde a la suma del furfural separado por arrastre con vapor de H₂O más el que resta en digestión y que es determinado por cálculo. Esto último hizo necesario una consideración teórica y práctica del equilibrio líquido-vapor para concentraciones inferiores a 0,2 % de furfural en H₂O.

Todas las determinaciones de furfural se efectuaron empleando la técnica volumétrica de Powell y Whitaker ligeramente modificada.

A continuación resumimos las conclusiones indicadas al final del presente trabajo.

1.- Criterio seguido en el concepto de hemicelulosas y su relación con la formación de furfural.

Se acepta la definición de Schulze de hemicelulosas como la fracción vegetal más fácilmente soluble en medios ácidos y alcalinos diluidos. Se indica su composición fundamental: pentosas, metil-pentosas, hexosas y ácidos urónicos. Estos compuestos, con excepción de las hexosas, son las únicas fuentes de furfural y metil-furfural aparecidos por digestiones ácidas de sustancias vegetales. De aquí se desprende la relación directa entre hemicelulosas y furfural.

2.- Relaciones estequiométricas entre la formación de furfural a partir de pentosas y hexosas.

Experimentalmente se verificó que en digestiones con HCl 12% se lograba un rendimiento superior al 98 % de transformación de d-xilosa en furfural, mientras que con d-glucosa y celulosa (algodón) solo aparecen vestigios de furfural.

3.- Estudio cinético de hidrólisis de hemicelulosas de marlos de ma a través de la formación de furfural.

Dicha cinética queda expresada por la ecuación de reacción de primer orden. Los valores de la constante de reacción son sensiblemente próximos para distintas concentraciones de HCl y H₂S y en general más del 70 % de hemicelulosa es hidrolizada en los primeros 15 minutos.

4.- Estudio cinético de la transformación de d-xilosa en furfural.

Corresponde también a una reacción de primer orden, pero con valores muy diferentes para la constante de reacción según la acidez empleada. Pero en general es un proceso más lento que el anterior.

5.- Estudio de las características del arrastre de furfural con vapor de H₂O a presión atmosférica.

Se determinó para concentraciones inferiores a 0,2% de furfural en H₂O la siguiente expresión que rige el equilibrio líquido-vapor:

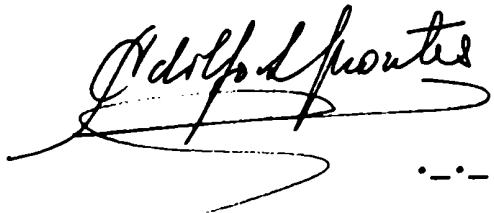
$$x_v = x_l \cdot 7,5$$

donde x_v : composición del vapor ; x_l : composición del líquido.

6.- Valoración de furfural.

Se empleó en todos los casos la técnica de Powell y Whitaker , pero efectuando la digestión a 45°C durante 15 minutos y empleándose el siguiente factor de conversión: 1 ml S203''N/10: 2,45 mg furfural.

Se obtuvieron recuperaciones superiores a 99,9 % (promedio) con desviaciones en $\pm 0,3$ % .


.....



Contribución al estudio de la formación de

furfural a partir de hemicelulosas".

Ricardo Antonio Koch

Tesis doctoral

Trabajo realizado bajo la dirección del
Profesor titular Adolfo Leandro Montes.

INTRODUCCION.

El presente trabajo es una contribución al estudio de la hidrólisis de hemicelulosas a través de la formación de furfural. Se planteará en primer lugar conceptualmente la relación experimental entre hemicelulosas y la formación de furfural. Luego se estudiará la cinética de hidrólisis de hemicelulosas aplicando la relación anterior. Finalmente se comparará la cinética de hidrólisis antedicha con la velocidad de pasaje de pentosas a furfural.

Las experiencias se realizarán sobre marcos de maíz, elegidos por su elevado contenido en hemicelulosas, y con d-xilosa, pentosa tipo de las hemicelulosas. Las hidrólisis se efectuarán con acidez clorhídrica y sulfúrica, pues corresponden a los medios empleados en hidrólisis analíticas e industriales.

Para la valorización de furfural se elegirá la técnica de Powell y Whitaker por resultar la más apropiada para las cantidades y concentraciones de furfural a determinar.

A lo largo de todo el trabajo se hará especial mención sobre la incidencia de los errores experimentales.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

ANTECEDENTES SOBRE LA FORMACION DE FURFURAL A PARTIR DE SUBSTANCIAS VEGETALES.-

El compuesto químico hoy perfectamente individualizado por furfural aparece por primera vez citado en la literatura por Dobereiner en 1832 (1) como "aceite artificial de hormigas". La cita de referencia no precisaba otra característica de dicha substancia que la de aparecer durante la preparación de ácido fórmico a partir de azúcares con ácido sulfúrico y MnO_2 . Esta observación correspondía a experiencias realizadas por Dobereiner hacía ya varios años atrás. Algunos contemporáneos suyos llevaban la antigüedad del particular aceite a 1821(2).

Años más tarde Emmet (3) , 1839, confirma las experiencias de Dobereiner y hace extensiva la aparición del aceite a experiencias realizadas en forma similar , pero con vegetales en lugar de azúcar. La fórmula mínima del aceite será establecida correctamente ya en 1840 por Stenhouse: $C_5H_4O_2$ (4). En atención a la preparación de dicha substancias a partir de productos vegetales y en particular salvados de cereales será denominada por Fownes en 1845: furfurol (del latín: furfur:salvado y Ol: aceite) (5). En atención a la nomenclatura general de química orgánica será sustituida más tarde por la terminación "ol" por la correspondiente a la función aldehído, y de esta manera resultará furfural.

Las técnicas de preparación de furfural recibieron especial atención en los trabajos de Cahours (6), von Babo (7), Volckel, Schwanet, Gudkow, Williams, Heill y Hill - citados todos estos últimos por K.P. Monroe (8)- durante la segunda mitad del siglo pasado. Luego volverán a ser considerados recién en la segunda década del presente siglo.

Lo reseñado hasta aquí muestra el empirismo que rodeó las primeras experiencias y conocimientos sobre el furfural. Dicho empirismo se veía perfectamente justificado por los ~~excesivos~~ conocimientos químicos sobre la estructura vegetal que se tenían al promediar el siglo XIX.

Históricamente podemos considerar que los conocimientos químicos sobre la estructura vegetal se inician con los trabajos de Henry Braconnot que establece en 1819 (9) que las substancias

vegetales se disuelven parcialmente cuando son sometidas a la acción del ácido sulfúrico dando lugar a la formación de azúcares.

El concepto de celulosa como constituyente común a todas las sustancias vegetales será establecido en 1839 por Payen (10) como resultado de sus disoluciones con ácido nítrico.

El camino general al que se seguía era el empleo de diferentes agentes químicos que tenían la virtud de atacar selectivamente las sustancias vegetales permitiendo concluir de esa manera la existencia de distintas fracciones. Como consecuencia de este sistema empírico de estudio se creó inicialmente una verdadera anarquía de conceptos y fracciones (Detalles históricos sobre el tema pueden hallarse en la obra de Erik Hagglund, "Wood Chemistry". 1951) Una de dichas fracciones denominada "wood gum" ha de tener estrecha relación con la formación de furfural expuesta anteriormente. Esta fracción se identificaba como constituida por sustancias solubles en medio alcalino y luego pptables. por alcohol(11) (12).

Trabajando sobre estos "wood gum" Friedrich Koch en 1887 (13) efectuó hidrólisis ácidas logrando cristalizar un tipo de azúcar cuyas constantes (poder rotatorio, punto de fusión, etc) no coincidían con las correspondientes hexosas. En 1889 determinan Wheeler y Tollens(14) que los azúcares preparados por Koch son carbohidratos de 5 átomos de carbono. Denominaron dicho azúcar: xilosa en atención a su origen (xilum: madera).

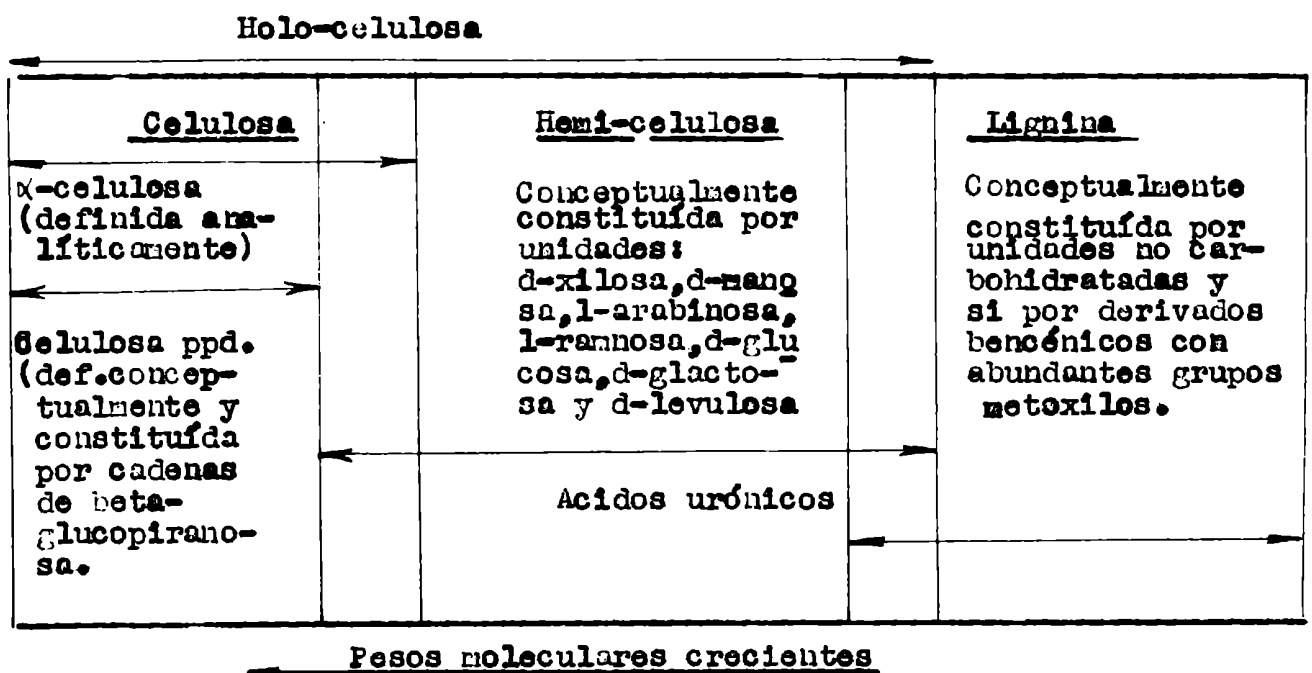
El camino científico desde la comprobación de la existencia de pentosas naturales hasta su determinación a través de su transformación en furfural es mérito de Tollens y sus químicos asociados que desarrollaron y explicaron toda la técnica entre los años 1889 y 1896. (15) (16) (17) (18)

En 1891 Schulze impondrá con mucha fortuna el concepto de "hemi-celulosa" (19) definido como una fracción caracterizada por su debilidad para resistir la acción hidrolítica de ácidos y

álcalisis diluidos. (Esta fracción incluía los "wood gum").

En el capítulo siguiente analizaremos conceptualmente las hemi-celulosas para explicar su relación directa con la aparición de furfural.

Finalmente daremos a continuación un sencillo esquema general del estado actual de los conocimientos de la química de la madera que pretenden eliminar conceptos encontrados y confusos que existían a fines del siglo XIX. Dicho esquema establece fundamentalmente la existencia de 3 fracciones en los tejidos vegetales a saber: celulosa, hemi-celulosa y lignina. Ello no implica que dichas fracciones se hallen perfectamente delimitadas y cuanto más agudo pretende ser el análisis más compleja resulta la línea divisoria. En la obra de Louis E. Wise y Edwin C. Jahap "Wood Chemistry" 1952 (publicado por la A.C.S.: monografía Nº 97) se presenta el esquema siguiente:



CONCEPTO Y COMPOSICIONES DE HEMI-CELULOSAS.

Los trabajos de Schulze publicados en 1891(19) definieron la existencia de una fracción en los tejidos vegetales caracterizada por su debilidad para resistir la acción hidrolítica de ácidos y álcalis diluidos. Dicha fracción fue denominada por el autor: hemicelulosa. Dada pues su concepción empírica las hemicelulosas deben ser estudiadas a través de resultados experimentales.

Como norma general el camino que se sigue en las investigaciones de hemicelulosas es el siguiente:

- a) aislamiento de la hemicelulosa del tejido vegetal;
- b) purificación de la hemicelulosa extraída;
- c) hidrólisis de la misma en medio ácido a fin de llegar a determinar las unidades carbohidratadas constituyentes
- d) determinación del contenido en furfural y CO₂, para concluir con dichos datos el contenido en pentosanos y ácidos urónicos;
- e) dosaje de grupos metoxilos;
- f) determinación del poder rotatorio en medio alcalino.

La aislación de hemicelulosa se efectúa mediante extracciones alcalinas cuyas características varían de un autor a otro. Ch. Darce las expone brevemente en su obra (21) de la siguiente manera. Las hemicelulosas son habitualmente extraídas en frío con soluciones de NaOH 4 a 5%. En algunos casos se efectúan tratamientos previos del material vegetal con el objeto de eliminar sustancias pécticas y mucilaginosas, tales como, digestiones en agua destilada en soluciones de (COONH₄)₂ (0,5%) o con soluciones acuo-alcohólicas (1%) en frío. la técnica suele ir acompañada también de cloraciones previas con el objeto de solubilizar lignina.

Realizada la extracción alcalina la hemicelulosa se ppta. del extractivo con ácido acético. Se lava el pptado. con solución alcohólica 70%, y finalmente se seca al vacío. Generalmente antes del secado final suelen efectuarse varias redisoluciones y reprecipitaciones en medios alcalinos y ácidos respectivamente; a veces se emplea para su disolución $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{OH})_2$ con posterior pptación también por acidificación.

A este esquema general de extracción se suman fraccionamientos de hemicelulosa en lo que debemos llamar: sub/fracciones. Los esquemas presentados a continuación nos muestran las técnicas seguidas por Preece(22) y por O'Dwer (23) que nos conducen a sus respectivas sub-fracciones hemicelulósicas.

| Técnica de Preece | Técnica de O'Dwer |
|--|---|
| <p>Extractivo alcalino de tejidos vegetales +CH₃COOH</p> <p>↓</p> <p>ppta. Hc:A Filtrado</p> <p> + 1/2 vol. CH₃COCH₃</p> <p>↓</p> <p>ppta. Hc:B Filtrado</p> <p> + 1 vol. CH₃COCH₃</p> <p>↓</p> <p>ppta. Hc:C</p> | <p>Extractivo alcalino de tejidos vegetales +CH₃COOH</p> <p>↓</p> <p>ppta. Hc:A Filtrado</p> <p> + C₂H₅OH</p> <p>↓</p> <p>ppta. Hc:B</p> |

Comentarios sobre distintas técnicas de extracción se presentan en la obra de Wise y Jahn (24).

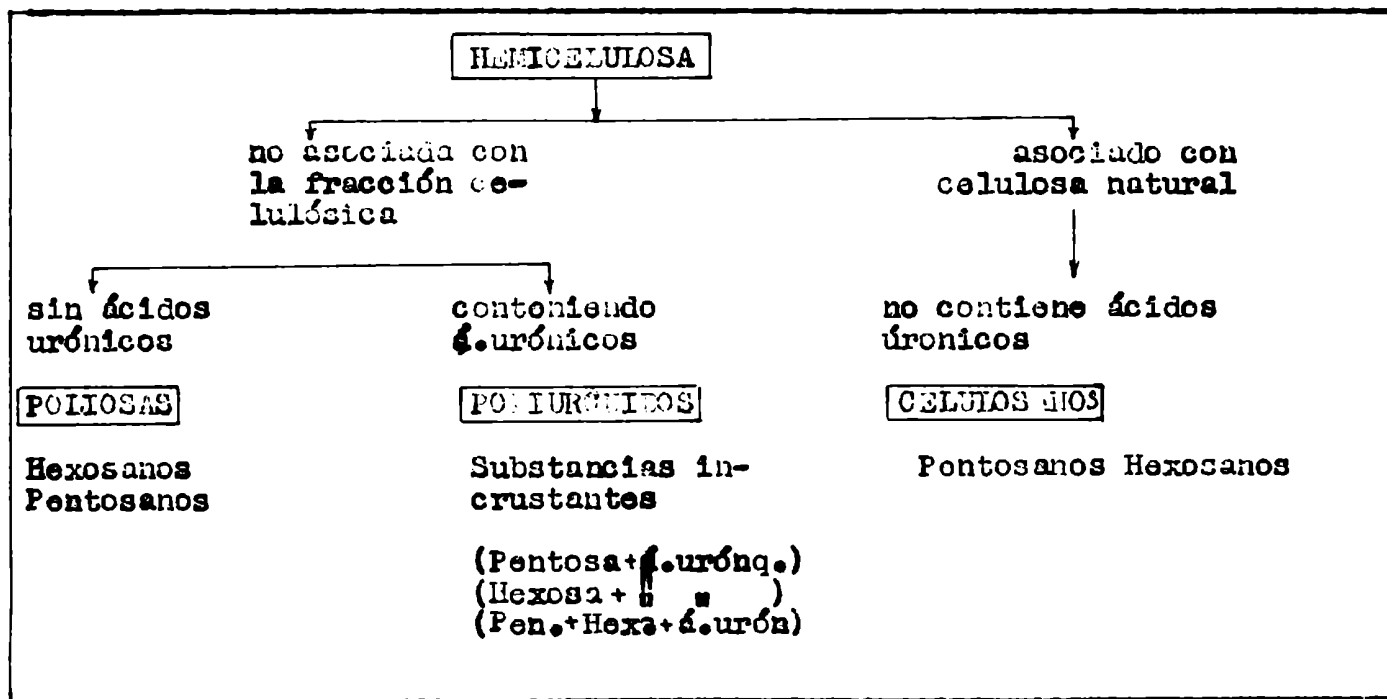
Constituyentes de hemicelulosas.-

Wise y Jahn (24) indican que las hemicelulosas se caracterizan por estar constituidas en su mayor parte por un número reducido de monosas, a saber: d-xilosa, d-manosa y d-glucosa; a las cua-

les se deben agregar: l-arabinosa, d-galactosa, d-levulosa y l-ramnosa. Estas últimas se hallan en menores proporciones.

Merece ser particularmente destacada la presencia de ácidos urónicos: dado que las pentosas no son productos directos de fotosíntesis su origen debe buscarse en la oxidación de hexosas y en consecuencia los ácidos urónicos presentes muestran una etapa intermedia de dicha oxidación. La descarboxilación ulterior por acción enzimática daría origen a las pentosas(20)(25).

Algunos autores han pretendido establecer artificiosas clasificaciones de hemicelulosas en base a la presencia de estos ácidos urónicos independientemente de las técnicas analíticas de extracción. Así aparecen los llamados "celulosanos", "poliurónidos hemicelulósicos" y, finalmente, las "poliosas hemicelulósicas" establecidos por Haweley y Norman(26). El cuadro siguiente que representa estos conceptos fué sacado de la obra de Norman(20).



de hemicelulosas

Veremos a continuación ejemplos de tejidos vegetales de plantas anuales. Citaremos datos bibliográficos referentes a salvado de trigo, alfalfa, caña de azúcar, caña de maíz, cáscara de avena y analizaremos los trabajos de Preece sobre marlos de maíz.

Salvado de Trigo: (27) hemicelulosa con gran porcentaje de d-xilosa y además l-arabinosa, d-glucosa y ácidos urónicos

Alfalfa : (28) hemicelulosa con gran porcentaje de d-xilosa y ácidos urónicos; pequeñas cantidades de l-arabinosa

Caña de azúcar (*Sacharum officinarum* L) : (24) hemicelulosa con 91% de d-xilosa, 5% de ácidos urónicos y 4% de l-arabinosa

Maíz, tallo (*Zea mais*): (29) hemicelulosa con 66,5% de d-xilosa, 24,5% l-arabinosa y 9,0% de ácido glucurónico

Maíz, marlo (idem anterior) : (22) hemicelulosa constituida fundamentalmente por xilosa. Preece cita como antecedentes sobre la constitución de la hemicelulosa de marlos de maíz unos trabajos de Johnson en 1896 que separó la misma por pptación. alcohólica sobre el extractivo alcalino determinado además su fórmula bruta ($C_5H_8O_4$) : Consideró dicho autor que no era nada más que un polímero de xilosa sin otras complicaciones. Preece verá sin embargo la posibilidad de fraccionar dicha hemicelulosa, obteniendo fracciones similares pero nunca idénticas.

Analizaremos a continuación los trabajos de Preece sobre hemicelulosas de marlos de maíz publicados en *The Biochemical Journal* 24,971(1930) muy especialmente, dado que toda la parte práctica del presente trabajo se realizará con marlos de maíz. La técnica seguí a por Preece fué la siguiente:

(“400 gramos de marlos molidos son tratados con 2 litros de agua fría durante 1 hora; luego se vierte la mezcla sobre 2 litros de solución al 1% de oxalato de amonio calentado previamente a 90°C, manteniendo el sistema resultante a esa temperatura durante 2 a 3 horas; se enfría y se filtra a través de gasa o muselina. El insoluble es tratado nuevamente en condiciones

similares a la descripta, pero con solución de oxalato de amonio 0,5%."

B) Eliminación de lignina

("El insoluble anterior se extrae por 2 veces consecutivas con 3 litros de alcohol 50% conteniendo 1% de NaOH; cada extracción se realiza calentando a reflujo durante 2 horas, filtrando cada vez por gasa o meselina. Finalmente el residuo se calienta 1 hora a reflujo con 3 litros de alcohol 50% y se filtra.")

c) Extracción y fraccionamiento de hemicelulosas.

("El insoluble anterior se extrae con una solución de NaOH 4%: la extracción se realiza en frío con 3 litros de solución cada vez por 3 veces consecutivas. Duración de la extracción 2 horas por extracción.

A continuación se reúnen los extractivos y se neutraliza con CH_3COOH y ppta. la hemicelulosa, subfracción "A". Se separa por centrifugación y se lava repetidas veces con agua. Finalmente el pptado. se seca con alcohol y se pesa.

Al filtrado resultante de la separación de Hc:A se le adiciona la mitad de su volumen de acetona y ppta. la hemicelulosa, subfracción "B". Dicho pptado. se purifica por redisolución en medio alcalino y reprecipitación en medio ácido. Finalmente se seca y se pesa.

El filtrado resultante se emplea para la pptación. de la última fracción: hemicelulosa "C" mediante el agragado de igual volumen de acetona".)

(Los detalles de la técnica fueron copiados de la obra de Ch. Dorée (21).) Siguiendo estos detalles experimentales prece llegó a los siguientes valores:

| Fracción | rendimiento sobre 400 g de marlo |
|-----------|----------------------------------|
| Hc: A | 32 |
| Hc: B | 24 |
| Hc: C | 6 |
| Hc(A+B+C) | 62 (15,5% sobre marlo) |

El análisis de cada fracción efectuado por Preece se resume en el cuadro siguiente:

| | Hc:A | Hc: B | Hc:C |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| FURFURAL % | 61,49 | 57,31 | 54,57 |
| A. urónicos (exp. furf.) | 0,63 | 0,87 | 1,33 |
| Pentosanos (" ") | 60,86 | 56,54 | 53,34 |
| Xilanos % | 94,36 | 87,50 | 82,70 |
| Arabanos % | - | - | - |
| Metil-pentosanos % | - | 7,01 | 7,42 |
| Anhídridos urónicos % | 3,76 | 5,20 | 7,40 |

El análisis de los valores del cuadro anterior nos lleva al siguiente cuadro de contenido en furfural en los marlos de maíz:

$$\text{Furfural en 400 g de marlo: } 32 \cdot 0,6149 + 24 \cdot 0,5731 + 6 \cdot 0,5457$$

$$: 36,7054 \text{ g}$$

que expresado en % es igual a : 9,71 % de furfural referido a marlo de maíz anhidro.

Realizando una determinación de furfural en marlos siguiendo las técnicas correspondientes del A.O.A.C. (69) obtendremos valores alrededor del 24%. Finalmente para abultar datos al respecto traeremos a colación un trabajo de Dunning y Lathrop (30) que cita una recuperación de 16,8% de xilosa expresada en furfural. Resumiendo tenemos, pues, que mientras el total de furfural contenido en la hemicelulosa aislada por Preece correspondía a 9,17 % de marlo, por otros caminos dicho valor llega a 24 y 16,8%.

Criterio analítico general, de hemi-celulosas.-

El análisis del contenido de hemi-celulosa de materiales vegetales se puede efectuar por 2 caminos diferentes(24), a saber:

- a) por extracción de la hemi-celulosa con soluciones alcalinas según las técnicas ya vistas,
- b) a través del análisis de las unidades carbohidratadas constituyentes de hemi-celulosa y liberadas por hidrólisis, o de la determinación de compuestos derivados de aquellas.

Una posibilidad concreta de este último camino es la diagnosis de hemi-celulosa a través de la formación de furfural. Su justificación es sencilla: si el furfural tiene su origen en pentosas y ácidos urónicos, y éstos son constituyentes que sólo aparecen en la fracción hemicelulósica de los materiales vegetales, la relación furfural a hemi-celulosa está en razón directa.

El razonamiento anterior es frecuentemente criticado alegando que la formación de oxi-metil-furfural a partir de hexosas celulósicas falsean los resultados. La experiencia en cambio nos mostrará que la formación de dicho compuesto no puede llegar a perturbar la relación que establecimos más arriba. En efecto: si sometemos independientemente y en iguales condiciones experimentales: xilosa, glucosa, y celulosa(algodón) al arrastre con vapor de agua en medio HCl 12%, la experiencia indica que mientras se logra recuperar más del 90% de xilosa como furfural, en el caso de la hexosa y de la celulosa sólo aparecen vestigios de furfural o derivados.

.....

Aplicación de los conceptos anteriores a la determinación de HEMI-celulosa en marlos de maíz.

Volvamos a considerar ahora los datos experimentales obtenidos sobre marlos de maíz por Preece (22) y los compararemos con los valores publicados por Dunning y Lathrop (30) y con los obtenidos en la parte experimental

de este trabajo aplicando las técnicas del A.C.A.C. para la determinación de pentosas sobre marlos de maíz. [Ya indicamos anteriormente que mientras el furfural contenido en las hemi-celulosas obtenidas por Preece correspondía a un 9,17% de marlo, Dunning y Latherop aislaron de-xilosa pura cristalizada ^{en} un porcentaje que expresado en furfural corresponde a 16,8% de marlo; y que aplicando la técnica del A.O.A.C. se lograba un rendimiento del 24% en furfural de marlo.]

Debemos concluir entonces lo siguiente: que el estudio de la presencia de hemi-celulosas a través de técnicas extractivas es imperfecto, y que la determinación indirecta a través de la formación de furfural constituye fundamentalmente un camino mucho más sencillo que revela valores superiores a los anteriores, valores que deben acercarse más a la realidad por el origen único del furfural en la fracción hemi-celulósica según se justificó más arriba.

Es por todas estas razones que en el presente trabajo se realizará un estudio cinético sobre hidrólisis de hemi-celulosas de marlos de maíz a través del control de la aparición de furfural, según las técnicas que se indicarán más adelante.

ANTECEDENTES SOBRE LA CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DE HEMI-CELULOSAS
DESPRENDIDOS DE LOS CONOCIMIENTOS DE LA QUÍMICA DE LA CELULOSA.-

El primer antecedente sobre la cinética de hidrólisis de hemi-celulosas lo hallamos en la propia definición de éstas, establecida por Schulze en 1891(19), de la cual se desprende la idea de su mayor velocidad de hidrólisis respecto de la celulosa.

No se ha logrado aún explicar claramente esta diferencia de estabilidad: algunos autores encuentran como causa de esa diferencia la presencia de polímeros con cadenas más cortas en las hemi-celulosas que en la celulosa(24); W. Harris(31) bosqueja la idea de tratarse de distintos grados de cristalización, más perfecta en la celulosa que en la otra fracción.

Experiencias sobre la velocidad de desaparición o hidrólisis de hemi-celulosas se observan indirectamente en trabajos sobre hidrólisis ácida de madera que indiquen en los extractivos la variación de la relación: $\frac{\text{Glucosa}}{\text{Otros azúcares}}$. Dicha relación se observa que resulta siempre creciente. (19) Paralelamente si reunimos datos sobre el análisis de los residuos de hidrólisis observamos que la relación: $\frac{\text{celulosa}}{\text{hemi-celulosa}}$ también resulta creciente.

Ambas observaciones nos llevan a la siguiente conclusión: primero, la evidencia experimental de la mayor fragilidad de las hemi-celulosas; y, en segundo, lugar el conocimiento que los principales constituyentes de las hemi-celulosas no corresponden a unidades glucosídicas.

La mayor fragilidad de la hemi-celulosa se manifiesta aún en condiciones muy suaves, tales como larga exposición de madera en agua a temperatura ambiente. (19)

Realizando tratamientos de madera en agua a elevada temperatura se observa disolución hasta un 30% de su peso; analizando los extractivos se observa que un 75% de las sustancias extraídas

corresponden a pentosanos, mientras que la madera en cuestión sólo contenía inicialmente un 29,5%.(31)

Vamos ahora algunos valores cuantitativos de velocidad de disolución extraídos de la bibliografía general de celulosa. Emplearemos para ello análisis generales de maderas realizados en condiciones que resultan aprovechables para nuestro tema. Aplicaremos sobre ellos el siguiente esquema:

- a) azúcares reductores - azúcares fermentables : Az. no fern.
- b) Az. no fermentables se identifican con pentosanos.
- c) Finalmente, las pentosanas se identifican con las hemicelulosas. (Debe señalarse que la adaptación de dicho esquema a nuestro tema sólo aspira a aproximaciones de cinética de hidrólisis, y no pretende discutir aquí el 100% de su validez.)

Merced a este esquema podemos aprovechar abundantes trabajos efectuados sobre materiales vegetales y bosquejar un camino aproximado para el estudio de la cinética de hidrólisis de hemicelulosas. La no fermentabilidad de las pentosanas vale para las condiciones establecidas para la fermentación de glucosa, pero ello no significa que las pentosanas no puedan ser fermentables por otros caminos.(32)

Analizaremos un cuadro de valores presentado por E. Harris en el capítulo de hidrólisis de maderas en la obra de Wise y Jahn (19) Combina en dicho cuadro valores experimentales de tres diferentes trabajos a saber:

- a) Kressman: U. S. Dept. Agr. Bull., 893 (1922)
- b) Sosman, Eubl y Harris: I/30, 17 35, (1945)
- c) Freeman y Peterson: I/30, Anal. Ed., 13, 603 (1941)

A dichos valores les agregamos aquí los que resultan por cálculo de la aplicación del esquema indicado anteriormente

| HIDROLISIS BREVES (sin indicación exacta de tiempo) | | | | | | | | | | HIDROLISIS COMPLETAS | | | |
|---|---------------|-----------------|--------------|----------------------|--------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------------|-------------|-------------|--|
| Muestra No | Az.Red. | Az.Red. | Az.Red. | Az.Ferm. | Cellulosa disuelta | FERMENTOSANOS | | Az.Red. | Az.Ferm. | FERMENTOSANOS | | Dif | |
| | % mad. (a) | % tot.az (x) | % az. (a) | % tot. celul. (x) | % mad. (x) | %pert (x) | % azuc. (h) | % mad. (h) | % azuc. (h) | Calc. (x) | Exp. (c) | %mad (x) | |
| 1 | 18,93 | 27,8 | 34,04 | 13,2 | 11,5 | 63,0 | 68,2 | 71,0 | 19,8 | 21,7 | -1,9 | | |
| 2 | 23,61 | 33,4 | 71,44 | 28,0 | 6,8 | 66,4 | 70,5 | 35,3 | 10,4 | 10,4 | 0,0 | | |
| 3 | 25,16 | 35,8 | 72,90 | 31,5 | 6,3 | 53,8 | 61,8 | 62,0 | 11,7 | 7,5 | -4,2 | | |
| 4 | 21,00 | 31,4 | 74,45 | 27,2 | 5,4 | 57,4 | 66,8 | 66,2 | 9,4 | 7,0 | -2,4 | | |
| 5 | 21,13 | 31,7 | 75,19 | 27,8 | 5,3 | 57,5 | 66,6 | 66,2 | 9,2 | 6,0 | -3,2 | | |

(a) Datos de Kressmann

(b) " " Seaman

(c) " " Freeman

(x) " calculados para el presente trabajo

Una idea de la aproximación del cálculo por este camino se indica en la última columna del cuadro en la cual se establecen las diferencias en porcentajes de madera entre los valores de hemi-celulosa resultantes del cálculo indicado y los valores experimentales de determinación directa de pentosanos .

La mayor velocidad de hidrólisis de las hemi-celulosas se ve reflejada en el cuadro anterior en los siguientes valores: mientras en las hidrólisis breves se alcanzó a solubilizar un promedio de 32% de los azúcares reductores totales, ya la relación porcentual de hemi-celulosas disuelta era del 60%, mientras que de celulosa sólo el 26%.

De esta manera si se lograran reunir cifras correspondientes a distintos períodos de tiempo de "hidrólisis breves" estaríamos en condiciones de establecer los valores de las constantes de hidrólisis para la hemi-celulosa. Es decir: la experiencia anterior nos da valores de hemi-celulosa hidrolizada en un cierto intervalo t_1 ; ahora deberíamos hallar valores para intervalos t_2 , t_3 , t_4 , etc. y construir el cuadro de valores correspondiente

| Intervalo (min) | Hemi-celulosa remanente (100 - x) |
|--------------------|--------------------------------------|
| t_1 | 100-60 |
| t_2 | 100- x_2 |
| t_3 | 100- x_3 |
| • | • |
| • | • |

Finalmente adaptar dichos valores al grado de ecuación cinética correspondiente y concluir el valor de la constante cinética: K .

Fundamentalmente lo que pretendemos indicar con este modelo o camino de cálculo es que ya existía la manera experimental de calcular las ecuaciones cinéticas de hidrólisis de hemi-celulosas.

Otros antecedentes sobre cinética de hidrólisis de hemi-celulosas.

Citaremos a continuación algunos trabajos que enfocan intencionalmente el problema cinético de hemi-celulosas, pero sin apartarse de las técnicas generales de la celulosa.

Miller y Swanson (33) en 1925 efectuaron experiencias Picea glauca(.....) realizando hidrólisis con ClH diluido a 96°C durante 6 horas. hacen notar los autores que con concentraciones crecientes de ClH desde 0,05% hasta 3%, se observa que independientemente de la solubilización de celulosa CrossBevan aparecen azúcares reductores en solución, cuyo origen estaría en porciones solubilizables en el método de Cross Bevan para celulosa(24) Dicho en otras palabras: que la cantidad de azúcares reductores que aparecen son superiores a la cantidad que corresponde por la simple solubilización de celulosa con rolada por el método de Cross Bevan.

Un acercamiento mayor sobre el problema vemos en los trabajos de Aronovsky y Gotner (34) en los cuales introducen en estudio de hidrólisis de madera- Jack pine-(.....) el juego de 2 variantes: tiempo y temperatura. En el cuadro siguiente tenemos resumidas las experiencias que se realizaron a pH:7

| Tiempo Horas | Temperatura ° C | Porcentaje de Pentosanos | | | |
|--------------|-----------------|--------------------------|----------|-------|------------|
| | | Residuo | Extracto | Total | Diferencia |
| 2 | 100 | 90,7 | 4,6 | 95,3 | 4,7 |
| 4 | • | 88,8 | 4,5 | 93,3 | 6,7 |
| 8 | • | 92,4 | 6,1 | 98,5 | 1,5 |
| 12 | • | 92,7 | 6,1 | 98,8 | 1,2 |
| 24 | • | - | - | - | - |
| - | 148 | 56,2 | 32,8 | 89,0 | 11,0 |
| 2 | • | 48,5 | 31,7 | 80,2 | 19,8 |
| 4 | • | 41,9 | 28,7 | 70,6 | 29,4 |
| 8 | • | 47,3 | 19,2 | 56,5 | 43,5 |
| 12 | 170 | • | • | • | • |
| • | • | 30,7 | 27,9 | 58,6 | 41,4 |
| 2 | • | 22,5 | 9,5 | 32,0 | 68,0 |
| 4 | • | 20,8 | 6,1 | 26,9 | 73,1 |
| 8 | • | 16,3 | 5,2 | 21,5 | 78,5 |
| 12 | • | • | • | • | • |
| 8 | 186 | 8,1 | 4,2 | 12,3 | 87,6 |

En el cuadro anterior se observa la hidrólisis progresiva de pentosanos en razón directa de la temperatura y el tiempo de digestión. En la última columna se observa además la importancia que adquiere la velocidad de destrucción de pentosanos a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de digestión.

Este problema de la destrucción de monosacáridos en general y xilosa en particular es considerado en un trabajo de Seaman(35) con abundantes gráficos aclaratorios; citamos este trabajo además como referencia concreta de lo que muchos autores indican sobre la rapidez de hidrólisis de hemi-celulosas. Seaman afirma que la hidrólisis de hemi-celulosas ocurre tan fácilmente que requiere un tiempo insignificante comparado con el necesario para hidrolizar celulosa.

Hidrólisis sobre Aspen wood(....) (36) revelan que dicha madera en 4 horas de calentamiento a 100°C en solución de ácido sulfúrico 2% pierde hasta 21% de su peso. En solución encontramos 50% de la hemi-celulosa inicial. Agrega el autor que la celulosa requiere más de un año de calentamiento en esas condiciones para solubilizar a su vez el 50%.

ANTECEDENTES CINÉTICAS SOBRE LA FORMACION DE FURFURAL A PARTIR DE
HEMI-CELULOSA.-

Dado que los antecedentes citados anteriormente no presentan un camino ni preciso, ni sencillo para el estudio de la cinética de hidrólisis de hemi-celulosas, lo plantearemos en el presente trabajo, según ya se indicó, a través de la formación de furfural. Resultará así un método propio para las hemi-celulosas independientemente de las tediosas técnicas de la química de la celulosa.

Corresponde analizar en primer lugar la hidrólisis ppd. de la hemi-celulosa, es decir el pasaje de ésta a monosas, y luego las características cinéticas que corresponden a la transformación de las pentosas a furfural. Existen antecedentes sobre ambas etapas en la bibliografía que trataremos a continuación.

Dunlop y Peters 92) citan experiencias realizadas en el Chemical Department de la compañía Quaker Oats (USA) que estudian la cinética de hidrólisis de furfurógenos de marlos de maíz. La técnica seguida en esta publicación consiste en hacer digestiones ácidas con marlos de maíz molidos, variando los tiempos de digestión. Finalizadas las mismas se separaba la fase líquida que contenía los productos de hidrólisis. El insoluble era lavado abundantemente, sumándose los lavados a la solución extractiva inicial. A continuación se efectuaban determinaciones de furfural en la fase líquida y en el residuo. La cantidad obtenida en cada una de dichas fracciones se refería porcentualmente a la cantidad de furfural total que se formaba a partir de los marlos sometidos a la técnica de determinación de pentosanos de A.O.A.C. Los datos publicados corresponden a una única serie de experiencias para las cuales establecieron las condiciones siguientes:

- A) Temperatura: 100°C
- B) Relación sólida/líquido: 1/18
- C) Acidez sulfúrica: 0,916 N

Resultados obtenidos:

| Balance de material | Duración en minutos de las digestiones | | | | |
|---------------------|--|--------------|-------------|-------------|-------------|
| | 30 | 60 | 128 | 300 | 420 |
| <u>Hidrolizado</u> | | | | | |
| % de furfurógenos | 73,0 | 75,3 | 80,9 | 84,6 | 83,6 |
| % de furfural libre | 2,0 | 2,4 | 2,5 | 4,1 | 6,7 |
| <u>Residuo</u> | | | | | |
| % de furfurógenos | 23,7 | 22,6 | 16,3 | 11,2 | 7,9 |
| Totales | 98,7 | 100,3 | 99,7 | 99,9 | 98,2 |

Los valores indicados en este cuadro muestran la rapidez con que ocurre la hidrólisis del 70% de furfurógenos y la lentitud del 30% restante.

Expresan en dicho trabajo que la hidrólisis de furfurógenos a su forma soluble-monosas-corresponde a una ecuación de primer orden y calculan para la constante de reacción los siguientes valores:

- a) para los primeros 30 minutos k_1 : 0,048
- b) " " siguientes 30" k_2 : 0,005
- c) " " después de 60" k_3 : 0,002

Observaciones sobre estas diferentes velocidades de hidrólisis de furfurógenos ya habían sido indicadas por Kunz (37) y por Cooke (38), llegando a expresar la formación de furfural por una expresión matemática: (x : % de furfurógenos; \bar{v} : mililitros destilados)

$$x = 0,00133 t + 8,27 + \frac{390}{t}$$

La representación gráfica de dicha expresión corresponde, para valores iniciales de t , a una línea recta; luego se transforma en hipérbola. Esto sugiere que la reacción es inicialmente casi instantánea (orden cero), y luego se torna lenta. Las expe-
(2) casi paralela al eje de las abscisa.

riencias fueron realizadas controlando la cantidad de furfural que iba apareciendo al someter el material vegetal a la técnica de Tollens para la determinación de furfurógenos (que es la del AOAC) Dichos valores, pues, no diferencian lo que es hidrólisis ppd. y pasaje de pentosas a furfural.

Esta etapa final ha sido estudiada por Hurd e Isenhour (39) empleando como pentosa tipo la xilosa. La técnica consistió en realizar destilaciones de distintas soluciones ácidas de xilosa. La técnica empleada y los resultados obtenidos serán analizados en la parte experimental del presente trabajo.

.....
Antes de entrar en la parte experimental efectuaremos una breve consideración sobre las técnicas de dosage de furfural.

VALORIZACION DE FURFURAL

En el cuadro siguiente resumiremos los principales métodos aplicables para la determinación de furfural.

MÉTODOS

REACTIVOS

GRAVIMÉTRICOS

Fierroglucina
Acido Tio-Barbitúrico
2-4 Dinitro-Fenilhidracina

VOLUMÉTRICOS

Bromuro-Bromato
Bisulfito
Sulfito
Hidroxilamina
Otros

COLOREMÉTRICOS

Anilina
Xilidina
Orcinol
(Espectros de absorción)

Tratándose de soluciones diluidas de furfural el método a elegir depende de la exactitud que se requiera y del tiempo que se disponga. En general los métodos que proporcionan mejores resultados son los gravimétricos. Debe destacarse no obstante que con la técnica volumétrica que emplea solución reactivo bromuro-bromato se logran también resultados muy satisfactorios. Para determinaciones rápidas pero poco precisas (elevado error porcentual) son recomendables las técnicas colorimétricas. En particular son excelentes para soluciones muy diluidas y para la diagnosis entre furfural, hidroxifurfural y metil-furfural.

En el caso de tratarse de analizar furfural comercial con un contenido en furfural que oscila alrededor de 99,5 a 99,9% no existe método satisfactorio a pesar de la diversidad existente y siempre se debe recurrir a la determinación de impurezas y concluir de allí el contenido en furfural (2).

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

A) Determinación con floroglucina.-

Consiste en la pptación. de furfural con floroglucina en medio ácido clorhídrico 12% y desage del pptado formado, luego de medio día de reposo, mediante filtración através de placa filtrante y secado a 100- 105^oC hasta constancia de peso.

Esta técnica fué bosquejada por Counciler (40) y luego elaborada por diversos autores entre los que debemos mencionar fundamentalmente a Tollens con sus químicos asociados (41). Fröber publicó sus famosas tablas (42), producto de una larga y paciente observación, que relacionan la cantidad de pptado. y su equivalencia en furfural y pentosas. Finalmente Schorger (43) standarizó el método para sustancias vegetales en general.

El método historiado anteriormente es la técnica oficialmente aceptada para la determinación de furfural por el A.O.A.C. (Official and Tentative Methods of Analysis 2nd. Ed. Washington (1946)

Preparación de la solución reactivo de floroglucina: se prepara disolviendo 11g de floroglucina (sin di-resorcina) en 300 ml de HCl 12% a ebullición; luego se diluye hasta 1.500 ml con HCl 12% (si hubiera di-resorcina presente ppta. luego de una semana inutilizando por consiguiente el reactivo.)

Técnica de pptación.: como norma general se debe agregar el doble de reactivo de la cantidad estequiométricamente necesaria para la pptación. del furfural presente. Así por ejemplo, sobre una solución que contengan aprox.: 100 a 150 mg de furfural se deben agregar 40 ml de reactivo de floroglucina y diluir el sistema resultante a 400ml con HCl 12%. La solución adquiere a los pocos minutos una coloración verde oscura; el floroglúcido (furfural + floroglucina) comienza a pptar. La pptación, se realiza a temp. ambiente y se abandona en reposo durante 16 horas. Luego se filtra por placa filtrante o filtro Gosh. Se lava el pptado. con 150 ml de agua (debe standarizarse el agua de lavado para evitar errores por solubilidad) y luego se seca en estufa a 100 - 105 ^oC durante 4 horas hasta constancia de peso. Pero en general conviene standarizar el tiempo de secado también a fin de evitar diferente destrucción térmica. La pesada debe efectuarse rápidamente para evitar absorción

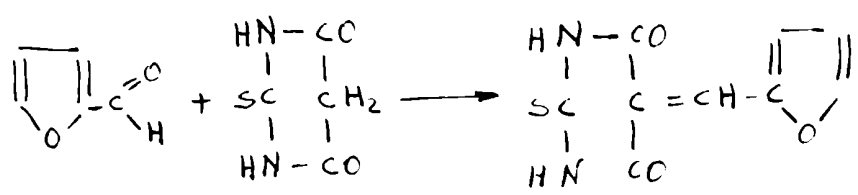
Finalmente conociendo la pesada del floroglúcido se calcula la cantidad correspondiente de furfural mediante las tablas de Kröber (21) Críticas del método no obstante cuidarse exactamente las standardizaciones previstas suelen observarse diferencias en los resultados por diversas causas. En primer lugar la floroglucina forma compuestos insolubles también en esas condiciones con metil-furfural, hidroximetil-furfural y formal, compuestos que constituyen una seria interferencia pues acompañan normalmente al furfural de los destilados vegetales. Algunos autores pretenden efectuar purificación del floroglúcido del furfural por sucesivos lavados aprovechando diferentes solubilidades de los restantes floroglúcidos (78). En general no resultan métodos satisfactorios. En segundo lugar la composición del pptado. formado entre furfural y floroglucina no es definida y varía alrededor de un valor promedio 1:1 molar. Depende en cada caso de la cantidad de exceso de reactivo presente. Además resulta un inconveniente de orden práctico la duración de cada determinación.

Error del método en la obra de Dunlop y Peters "The Furans" (2) se presenta en la pág. 302 una tabla de valores comparativos de análisis efectuados sobre 50 mg. de furfural. Sobre 10 determinaciones se obtiene un promedio de 106,47% de furfural recuperado con desviaciones entre el valor promedio y los experimentales de $\pm 2,39\%$

.....

B) Determinación con ácido tío-barbitúrico.

Esta técnica fue elaborada por Dox y Plaisance (44) y consiste en la precipitación de furfural con ácido tío-barbitúrico y dosaje del furfuralideno-malonil-tioureas formado.



En la obra de Dunlop y Peters (2) se cita una abundante bibliografía al respecto. Agregan dichos autores que en general no ofrece mayores ventajas de pptación que la floroglucina. Häglund (45) cita el hecho

favorable de no pptar. con formol. Además Wise (24) afirma que la pptación. de hidroximetil-furfural no ocurre si se halla en pequeñas cantidades presente; admite, no obstante, que en su presencia los datos de furfural resultan siempre altos.

El reactivo se emplea en solución HCl 12% al 0,2 %; en general se agraga un exceso de 6 a 8 veces al cantidad necesaria de reactivo.

Resultados experimentales del método sobre 7 determinaciones sobre 50 mg de furfural da un promedio de 103,47 % de furfural recuperado, con desviaciones entre el valor promedio y los experimentales de $\pm 0,93$ %

C) Determinación con 2-4 dinitro-fenilhidracina.-

La fenilhidracina aparece como agente pptante. entre los primeros trabajos de Tollens sobre determinaciones de furfural (46) Años más tarde se ensayarán derivados nitrados, en particular la 2-4 dinitro-fenilhidracina que forma un pptado. de composición definida fácilmente filtrable y no higroscópico (47) (48).

No obstante estas óptimas características no es el método más recomendable, pues el reactivo forma pptados. insolubles con todas las sustancias que posean grupos carbonilo. Resultan en consecuencia grave interferencia la presencia de formol, acetona, á. levulínico y demás derivados del furfural citados anteriormente.

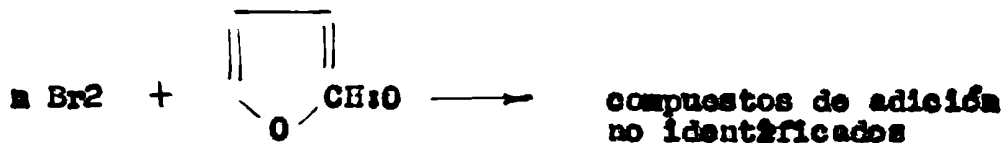
El reactivo se emplea en solución clorhídrica 12 % al 0,38 % y se debe preparar en el momento. Otras técnicas emplean en cambio ácido sulfúrico 20% (49).

En los laboratorios de la Quaker Oats Co U.S.A. se realizaron experiencias comparativos con distintas técnicas para este reactivo. Los resultados están presentados esquemáticamente en la obra de Dunlop y Peters. Los porcentajes de recuperación oscilan entre 99,0 100,0 %; las desviaciones entre el valor promedio y los experimentales llega en algunos casos a ser menor del 0,20 %.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS.-

A) Valoración con solución de bromuro-bromato.-

La reacción fundamental que tiene lugar no es conocida aún hoy en día:



(los valores de "n" varían según las técnicas empleadas entre 1 y 2)

El antecedente más antiguo de este procedimiento corresponde a Van Dck en 1919 (51): trabajaba con solución acuosa de Br₂ sobre furfural, valorando el exceso de Br₂ por yodometría. El desarrollo ulterior del método se puede resumir de la siguiente manera:

a) Pervier y Gotner(52) sustituyen el empleo de Br₂ por una solución de bromuro y bromato. Controlaban la titulación midiendo electroquímicamente el exceso de Br (Ultimamente algunos trabajos han insistido por este camino (53) (54)(55).

B) Powell y Whittaker (56), emplean también la solución de bromuro-bromato, pero valorando el exceso de Br₂ por yodometría.

En ambos casos se notaba cierta irregularidad en los resultados por efecto de la temperatura. Magister (57) enfocó el problema y verificó la reacción tenía lugar en 2 etapas bien diferenciadas:

1) la primera rápida, correspondiente al consumo de la primera molécula de Br₂, y

2) la segunda lenta, correspondiendo al consumo de la segunda molécula de Br₂.

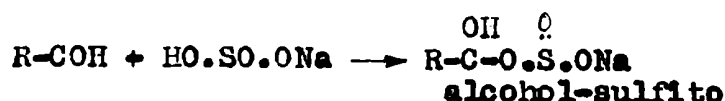
Esta segunda etapa era particularmente muy lenta a bajas temperaturas. Ello promovió técnicas que standardizaron la temperatura de experimentación a 18°C (58) y a 0°C (59).

En la obra de Dunlop y Peters (2) existen valores comparativos sobre las técnicas citadas, y trabajando sobre 50 mg de furfural recuperan 99,98% y 101,53% respectivamente, las desviaciones entre el valor promedio y los experimentales llegan a ±1,07 y ± 0,35% respectivamente.-

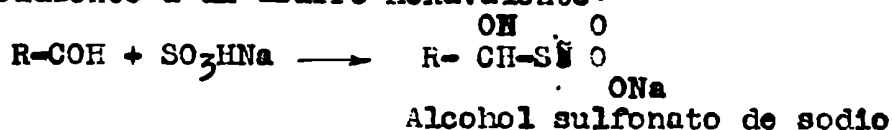
B) Valoración con solución de bisulfito.- (Método general de aldehidos)

Las ecuaciones generales de aldehidos que interpretan esta reacción son las siguientes (64):

a) interpretación que justifica su fácil hidrólisis en medio alcalino:



b) interpretación que justifica la aparición de un espectro correspondiente a un azufre hexavalente:



El método aplicado al furfural fué citado por Jollos (60) : empleaba una solución alcohólica de furfural a la cual agregaba un exceso por yodometría.

Es un método muy poco recomendable por lo impreciso del viraje final. Este aspecto lo explican teóricamente Kolthoff y Stenger (61) alegando que al ir desapareciendo SO_3H' por oxidación con sol. de I_2 , provoca la hidrólisis del complejo aldehídico existente.

C) Valoración de furfural por alcalimetría en presencia de sulfito.- (método general de aldehidos)

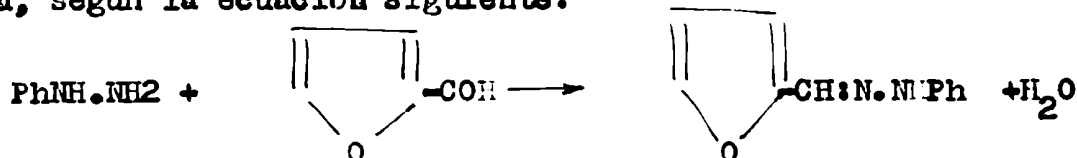
El método se basa en la siguiente reacción general para aldehidos:



Consiste en el dosaje alcalimétrico del NaOH formado. Existen estudios teóricos sobre el método, de Kolthoff y Stenger(61). Prácticamente resulta muy poco viable para la valoración de furfural (2).-

D) Valoración de furfural con solución de fenilhidracina.-

Ch. Dorée (21) cita la valoración de furfural con sol. de fenilhidracina, según la ecuación siguiente:

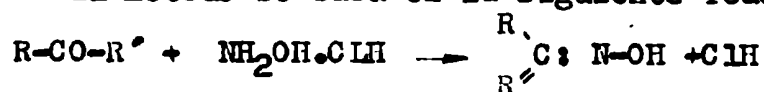


Valorando el exceso de fenilhidracina agrega o con solución I_2 N/10 según la ecuación siguiente: $Ph.N_2 + 2 I_2 = PhI + 3HI + N_2$

E) Valoración de furfural con solución de hidroxilamina.-

(Método general para acetonas y aldehidos)

El método se basa en la siguiente reacción:



La aplicación cuantitativa de dicha técnica para el dosaje de furfural fué citada por Smith y Bryant (79). Posteriormente se introdujo la modificación del agregado de piridina para favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la oxima formada (2). La valoración consiste en la acidimetría de la acidez formada. La exactitud del método es muy discutida, y tuvimos serias dificultades para ver el viraje con nitidez.

MÉTODOS COLORIMÉTRICOS.-

Los métodos colorimétricos encuentran un excelente ejemplo de aplicación en las técnicas de dosaje de furfural dado que éste se caracteriza por una habilidad extraordinaria para formar compuestos coloreados con diversos reactivos. Los más difundidos son: anilina, xilidina y orcinol (66)

Una larga serie de reactivos presentan Dunlop y Peters (2) que con su correspondiente indicación bibliográfica indicaremos brevemente a continuación:

| REACTIVO | COLOR | BIBLIOGRAFIA |
|------------------|-------------|---|
| Beta-naftilamina | azul-rojizo | Ermann, J. Prakt. Chem., 56, 113 (1897) |
| Bencidina | azul | McCauce, Biochem., 20, 1111 (1926) |
| Difenilamina | verde | S. tacey, etc., Nature 157, 740 (1946) |
| Alfa-naftol | violeta | Foulger, J. Biol. Chem., 92, 355 (1946) |
| Indol | anaranjado | Feigl, Compt. Rend. Soc. Biol., 65., 283 (1908) |
| Pirrol | rojo | ..idem..... |
| Tiofeno | verde | ..idem..... |
| Acido cólico | rojo | Mylius, Chem. Centr., 1242 (1887) |
| Oxi-dimorfina | verde | Breton: C.C.: 40, 5362 (1946) |

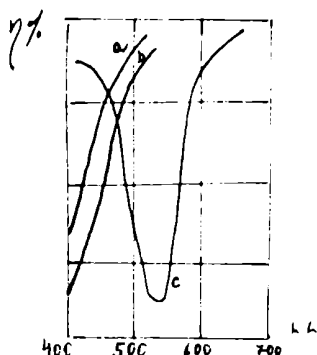
Colorimetría con anilina.-

En 1850 Stenhouse (67) observó la formación de un intenso color rojo entre furfural y anilina en presencia de ácido clorhídrico. Años más tarde fué retomada la experiencia dosándose furfural colorimétricamente (68). En 1935 el A.O.A.C. (69) adopta esta técnica para

el dosaje de pequeñas cantidades de furfural.

Variando el pH y el ácido empleado se ha tratado de aumentar la sensibilidad de la reacción. Las técnicas del A.O.A.C. proveen una concentración límite de : $1/400.000$.

Un aporte importante para esta reacción es la aplicación de espectrofotometría. Stillings y Browning (70) recomiendan trabajar con una longitud de onda de $5,180 \text{ \AA}$. de esta manera no se ve afectada la determinación de furfural por la presencia de otros derivados del furfural, tales como: metil-furfural y hidroximetilfurfural. Las respectivas bandas de absorción están desplazadas respecto de la del furfural. Ver el esquema siguiente:



a: metil-furfural
b: hidroximetil-furfural
c: furfural
d: Transmisión

Un grave inconveniente en la técnica de la anilina es la inestabilidad del color. Duncan (73) trata de favorecer la estabilidad mediante el agregado de ácido oxálico y fosfato disódico. Con el mismo objeto Adams y Castagne (74) agregan además CINA.

Detalles de la técnica con anilina según el A.O.A.C.-

Válido para determinaciones entre $30,0$ y $3,0$ mg de furfural / litro. Sobre una muestra de 10 a 20 ml, que correspondan entre $0,05$ a $0,30$ mg de furfural, agregar 50 ml de alcohol etílico 50° (libre de furfural, 2 ml de anilina incolora y $0,5$ ml ClH (d: $1,125$) : se abandona el sistema durante 15 min. en baño maría de 15°C . a continuación se efectúan las comparaciones colorimétricas con soluciones tipos sometidas a igual tratamiento y que contengan las siguientes cantidades de furfural: $0,05$ - $0,10$ - $0,15$ - $0,20$ - y $0,30$ mg de furfural.

En base a estas características podemos calcular:
Concentración límite: $1/400.000$; límite de identificación: 2
error promedio: 10% .

TRABAJO EXPERIMENTAL

SELECCION DEL METODO PARA LA VALORACION DE FURFURAL.

El método elegido para el presente trabajo en la valoración de furfural en soluciones acuosas diluidas es el método volumétrico de Powell y Whitaker, ligeramente modificado. Las razones de esta elección se pueden justificar de la manera siguiente.

Si bien las técnicas colorimétricas tienen concentraciones límites de sensibilidad mucho mayores que los restantes métodos analíticos, las concentraciones de furfural que se obtienen a través de las hidrólisis de materiales furfurógenos resultan demasiado elevadas para su aplicación directa. Dichas concentraciones son en cambio perfectamente aplicables a las técnicas gravimétricas y volumétricas cuyos errores porcentuales son inferiores a los de las primeras. Entre las disyuntiva del empleo de técnicas gravimétricas o volumétricas la existencia de errores e interferencias similares, hace que el factor "tiempo necesario" para una determinación decida la elección. Finalmente entre todos los métodos volumétricos vistos anteriormente la técnica de Powell y Whitaker es la que presenta mejores antecedentes.

A continuación analizaremos dicho método y standardizaremos las condiciones a emplear en el presente trabajo.

Trabajo experimental :

- a) Material volumétrico empleado
- b) Preparación de solución tipo de furfural
- c) Drogas y soluciones empleadas
- d) Características de la técnica seguida
- e) Error de titulación
- f) Resultados obtenidos

.....

a) Material volumétrico empleado.-

- 1) Matraces: 1 matraz de 1.000 ml; diferencia: $\pm 0,3$ ml ; error: 0,03%
- 1 " " 500 " ; " $\pm 0,15$ ml ; " : 0,03%
- 1 " " 250 " ; " $\pm 0,10$ ml ; " : 0,04%

| | Capacidad real | Error % |
|--------------------------------|-------------------|---------|
| 2) Pipetas: 1 pipeta de 50 ml: | 50,038 ± 0,007 ml | 0,01 |
| 1 " " 25 " : | 24,989 ± 0,005 " | 0,02 |
| 1 " " 20 " : | 19,982 ± 0,003 " | 0,02 |

3) Bureta : 1 bureta de 25 ml calibrada; error de lectura : 0,02 ml
(El error porcentual varía según la magnitud de la lectura.)

.....

b) Preparación de solución tipo de furfural.-

Droga empleada: furfural fabricado por Fural S.A. (Carmen -Sta.Fe) y purificado por destilación a 10 mm de Hg de presión . Responde a las siguientes características de pureza:

| | |
|------------------------------------|-------------|
| Densidad 20°/20°C..... | 1,161 |
| Humedad | 0,02 % |
| Acidez orgánica(Equiv/l)..... | 0,02 |
| Sulfatos..... | no contiene |
| Cenizas | 0,01 % |
| Punto de ebullición (760 mm Hg) .. | 161,7 °c |

La densidad fué determinada con balanza de Mohr.

La humedad se determinó aplicando extracción con solvente con la técnica Dean-Stark.

La acidez orgánica (acidez total) se determina acidimétricamente en medio alcohólico .

La ausencia de sulfatos se verificó en medio alcohólico con Cl₂Ba.

La cenizas se determinaron a 1,100 °C

El punto de ebullición se determinó empleando un sistema similar al de Davis (80)

Técnica de dilución : pesar aproximadamente 1 g de furfural al 1/10 mg y diluir a 1 litro en matraz aforado . Error de la solución :

| | |
|-----------------------|---------------|
| a) Error de pesada : | 0,01 % |
| b) Error volumétrico: | <u>0,03 %</u> |
| Error total: | 0,04 % |

Concentración de la solución empleada :

$$1 \text{ ml} \equiv 1,0105 \pm 0,0004 \text{ mg de furfural (error : 0,04}$$

Técnica empleada y errores correspondientes al medir : 5, 10 , 20 y 25 ml de la solución anterior (estas mediciones se efectuaron para controlar el método de valoración de furfural).

Medición de 5 ml: se pipetearon 50 ml de la solución inicial , se diluyó a 500 ml en matraz aforado; de la 2da. dilución se pipetearon 50 ml

(Estos 50 ml contienen , pues, 5 ml de la primera dilución)

Errores volumétricos que inciden :

| | | |
|-----------------------------|-------------|---|
| a) Error primera dilución : | 0,04 | % |
| b) " pipeta de 50 ml : | 0,01 | % |
| b) " pipeta de 50 ml : | 0,01 | % |
| d) " matraz de 500ml : | <u>0,03</u> | % |
| Error total : | 0,09 | % |

Medición de 10 ml : idem al caso anterior , con la diferencia que :
2da. dilución se lleva a 250 ml ; errores volumétricos que inciden

| | | |
|-----------------------------|-------------|---|
| a) Error primera dilución : | 0,04 | % |
| b) " pipeta de 50 ml : | 0,01 | % |
| c) " matraz de 250ml : | 0,04 | % |
| d) " pipeta de 50 ml : | <u>0,01</u> | % |
| Error total: | 0,10 | % |

Medición de 20 ml: se pipetea directamente de la dilución inicial
20 ml con la pipeta de 20 ml; por consiguiente los errores volumé-
tricos que inciden son :

| | | |
|-----------------------------|-------------|---|
| a) Error primera dilución : | 0,04 | % |
| b) " pipeta de 20 ml : | <u>0,02</u> | % |
| Error total: | 0,06 | % |

Medición de 25 ml: idem anterior con la diferencia que se pipetea
25 ml con la pipeta correspondiente ; por consiguiente los errores
volumétricos que inciden son:

| | | |
|-----------------------------|-------------|---|
| a) Error primera dilución : | 0,04 | % |
| b) " pipeta de 25 ml : | <u>0,02</u> | % |
| Error total: | 0,06 | % |

En el cuadro siguiente resumiremos los valores hallados:

| Vol. primera dilución nominal | Errores totales de dilución | mg de furfural medidos |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 5 ml | 0,09 % | 5,06 ± 0,005 |
| 10 ml | 0,10 % | 10,12 ± 0,01 |
| 20 ml | 0,06 % | 20,19 ± 0,01 |
| 25 ml | 0,06 % | 25,25 ± 0,01 |

c) Reactivos y soluciones empleadas.-

1.-) SOLUCION DE S2O3²⁻ N/10 :

Reactivo empleado: S2O3Na2.5H2O puro, marca E.Merck Darmstadt
Preparación de la solución empleada: se disuelven 24,819 g del reactivo en H2O destilada y se lleva a 1.000 ml en matraz aforado.
Control de solución : se controla versus Cr2O7K2 (tipo primario), pro-análisis, marca E.Merck , Darmstadt

2.-) SOLUCION Br⁻/BrO3⁻ N/10 :

Reactivos empleados: Br2 tipo para análisis, marca Mallinckrodt, y BrO3K, igual al anterior (Ambos reactivos responden a las normas de pureza de la A.C.S.)

Preparación de la solución empleada: se disuelven 9,920 g de BrK junto con 2,783 g de BrO3K en H2O destilada y se lleva a 1.000 ml en matraz aforado.

Control de la solución : se controla v. solución valorada de S2O3²⁻N/10 (tipo secundario)

3.-) SOLUCION IK 10 % :

Reactivo empleada : IK puro, marca Riedia (Responde a las especificaciones de la F.A.I.F.)

Preparación de la solución : se pesan 100 g de IK y se disuelven en agua destilada ; se lleva a 1.000 ml con probeta.

(Esta solución no se controla)

4.-) SOLUCION HCl 12 % :

Reactivo empleado : HCl para análisis marca Atanor ; responde a las normas A.C.S. la solución contiene 35 a 38 % p/p de HCl

Preparación de la solución empleada: se diluyen un volumen de reactivo con 2 volúmenes de H2O destilada. Finalmente se ajusta la densidad de la solución a 1.060 g/cm³

•••••

d) Características de la técnica seguida:

Para la valoración de furfural se siguió la técnica de Powell y Whitaker ligeramente modificada .

En un erlenmeyer de 500 ml para yodometría se agregan 100 ml de muestra problema (que debe contener entre 10 y 30 mg de furfural) , 50 ml de solución HCl 12 % y 20 ml de solución N/10 de Br⁻/BrO3⁻. Se tapa y se agrega solución de IK 10 % en la tapa ad hoc del erlenmeyer .

Se abandona al abrigo de la luz durante 15 minutos en estufa a 45°C (esta temperatura de digestión nos ha dado valores reproducibles en las determinaciones, mientras que la simple digestión a temperatura ambiente ofrecía datos dispares para determinaciones idénticas. Hacemos esta salvedad, pues en el método original se indica la digestión a temperatura ambiente)

Finalmente se titula con solución de 3203'' N/10 el yodo que es liberado al destapar el erlenmeyer e introducirse automáticamente la solución de yoduro en el seno de la solución que contiene exceso de Br₂.

Los valores hallados con la solución tipo de furfural se indican en el cuadro siguiente:

| Mg de furfural agregados (aprox. 0,01 mg) | Titulación (Vol. ensayo en blanco - vol. consumido tit) | mg de furfural (factor: 2,45) | Recuperación % |
|---|---|-------------------------------|----------------|
| 5,06 | 2,06 | 5,05 | 99,80 |
| | 2,08 | 5,10 | 100,79 |
| | 2,06 | 5,05 | 99,80 |
| 10,12 | 4,14 | 10,14 | 100,19 |
| | 4,12 | 10,02 | 99,01 |
| | 4,14 | 10,14 | 100,19 |
| 20,19 | 8,26 | 20,24 | 100,24 |
| | 8,28 | 20,29 | 100,49 |
| | 8,26 | 20,24 | 100,24 |
| 25,25 | 10,22 | 25,28 | 100,12 |
| | 10,23 | 25,18 | 99,71 |
| | 10,28 | 25,18 | 99,71 |
| Promedio: | | | 99,98 |
| Desviación promedio: | | | ± 0,35 |

El factor 2,45 empleado es empírico y se justifica por el hecho de no tratarse de un consumo estequiométrico de Br₂ por parte del furfural, consumo que como se indicó anteriormente no responde a ninguna ecuación conocida aún.

e) Error teórico del método.-

1) Error de titulación (T.E.): en este caso corresponde al error de titulación yodométrica. De acuerdo con las normas de química

-mica analítica general el error de titulación (T.E.) se calcula (61) de acuerdo con la expresión :

$$T.E.: \frac{a \cdot v \cdot 100}{N \cdot V}$$

donde : a) concentración del yodo cuando desaparece el color azul del medio (indicador almidón)

v: volumen final del sistema

V: volumen del sistema antes de titular

N: normalidad de la solución a titular

Para nuestro caso particular tenemos :

$$T.E. : \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 110}{0,02 \cdot 90} : \pm 0,2 \%$$

2) Error de lectura en la bureta :

la lectura se efectúa con una aproximación de 0,02 ml . Dado que los volúmenes leídos son del orden de : 15 a 20 ml , el error porcentual de cada lectura es $\pm 0,1 \%$. Como el número de lecturas que se efectúan por titulación son 2 , (pues una está implícita en la titulación de la solución Br^+/BrO_3^- y que corresponde al ensayo en blanco el error total de bureta es :

$$0,1 \cdot 2 : 0,2 \%$$

3) Error en la normalidad de la solución de $S_2O_3^{2-} N/10$:

esta solución es valorada versus $Cr_2O_7^{2-}$ tipo primario y su error es de 0,1 %

4) Errores de pipeta :

corresponden a la medición de muestra y de 20 ml de solución Br^+/BrO_3^- . La suma de ambos es inferior a 0,05 %

Suma total de los errores teóricos del método:

| | | |
|------------------------|-----|---|
| error de titulación : | 0,2 | % |
| " " bureta : | 0,2 | |
| " $S_2O_3^{2-} N/10$: | 0,1 | |
| " de pipeta : | 0,1 | |
| total | 0,6 | % |

Errores experimentales observados: los valores indicados anteriormente muestran un error promedio inferior al 0,4 % ; algunos autores han logrado hasta 0,3 y 0,2 % (2) solamente , con evidente compensación de errores.

CONDICIONES ANALÍTICAS DE HIDRÓLISIS PARA LA DETERMINACION DE FURFURAL

A PARTIR DE CARLOS DE MAÍZ, (materiales vegetales, hemicelulosas , pentosas , etc)

En capítulos anteriores hemos presentado lo planteamientos teóricos de la formación de furfural a partir de hemicelulosas y la aproximación de la validez de la relación directa entre furfural y hemicelulosas . A continuación expondremos brevemente las condiciones experimentales de la hidrólisis analíticas (69)(21)

Técnica de hidrólisis: una cierta cantidad de muestra furfurógena equivalente a unos 100 a 150 mg de furfural se colocan en un balón de 3 bocas de 500 ml de capacidad , muido de un refrigerante para destilación un termómetro hasta 120°C (no indispensable) y una ampolla de decantación que contenga solución HCl 12%. En el interior del balón se agregan sobre la muestra pesada al 1/10 mg unos 200 ml de solución HCl 12 y se inicia el calentamiento . Se destila a razón de 3 ml por minuto cada vez que se recogen 50 ml de destilado se reponen en el interior del balón 30 ml de solución HCl 12 % mediante la ampolla de decantación

La destilación se continúa hasta ausencia de reacción positiva de furfural sobre un papel de filtro embebido en solución acética de anilina .(La solución acética de anilina se prepara con anilina incolora de la siguiente manera y en lo posible poco antes de ser empleada:

| | |
|-------------------------|----------|
| Anilina | 6 ml |
| CH ₃ COOH(c) | 4 ml |
| Q2550W 50% | 90 ml |
| H ₂ O c.s.p. | 100ml). |

Prácticamente resulta más apropiado standerizar la cantidad de destilado a separar , por ejemplo : 350 ó 400 ml. Finalmente se lleva a volumen a 500 ml en matraz aforado y sobre porciones alícuotas se determina el contenido en furfural.

Parte experimental : determinación de furfural en carlos de maíz

a) Preparación de la muestra:

- 1) Elección de los carlos
- 2) Molienda
- 3) Determinación de humedad

b) Hidrólisis

c) Valoración del furfural formado

d) Apreciación del error experimental

1) Elección de los marlos de maíz a emplear.

Dado que existen antecedentes (84) que muestran diferentes rendimientos en furfural para distintas variedades de marlos de maíz (*Zea mais L.*) elegimos marlos de una única variedad eliminando de esta manera una variante que no hace al objeto del presente trabajo . Variedad elegida : Colorado Klein.

2) Molienda.

Los marlos son partidos en trozos de pocos cm de longitud y luego introducidos en un molino de discos accionado a mano . Los trozos se muelen repetidas veces hasta obtener una finura homogénea y que pase completamente por tamiz malla N°80 (no se separan porciones muy finas con el objeto de que la muestra sea representativa del marlo total). De esta manera se prepararon 5 Kg de muestra que se empleó a lo largo de este trabajo .

3) Determinación de humedad.

Se determina directamente sobre la muestra molida colocando la misma en estufa a 100-105°C hasta constancia de peso .

4) Hidrólisis y valoración de furfural; resultados obtenidos.

| | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|
| g de muestra | 1,0310 | 0,2772 | 0,4045 |
| Humedad % | 8,000 | 8,000 | 8,000 |
| g netos de muestra | 0,9915 | 0,2571 | 0,3722 |
| mg de furfural | 248,8 | 63,7 | 91,5 |
| Furfural % | 24,9 | 24,8 | 24,6 |

5) Apreciación del error experimental.

| Valores hallados | Promedio | Dif. absoluta | Dif. % |
|------------------|----------|---------------|--------|
| 24,9 | 24,8 | - 0,1 | - 0,4 |
| 24,8 | | 0,0 | |
| 24,6 | | - 0,2 | |

Expresión exacta del resultado : 24,8 - 0,1 %

Estimación de los errores teóricos que inciden.

| | |
|------------------------------|--------|
| a) pesada de muestra : | 0,01 % |
| b) med.vol. destilado: | 0,03 % |
| c) med.vol. titulación: | 0,01 % |
| d) error método. titulación: | 0,35 % |
| | <hr/> |
| total: | 0,40 % |

De la consideración de los errores teóricos y las diferencias porcentuales observadas concluimos que estas últimas son perfectamente justificables , y dentro del error del 0,4 % los valores obtenidos de la muestra de marlos son perfectamente reproducibles.

Nota: la validez de esta técnica de hidrólisis , destilación y arrastre de fu fural proveniente de hemicelulosas ha sido largamente criticada y se han insinuado diversas modificaciones experimentales . Escapa al objeto del presente trabajo un estudio crítico sobre el tema que con bastante extensión ha sido considerado en la obra de Wise & Jahn (24)

·-·-·

Hidrólisis cuantitativa para la determinación defurfural a partir de xilosa.

Con iguales características experimentales que las indicadas anteriormente dosaremos el furfural proveniente de xilosa ,

Reactivo empleado : d-xilosa pura , marca E. Merck-Darmstadt

Resultados obtenidos :

| Xilosa anhidra gramos | Equiv. furfural gramos | furfural hallado gramos | Rendim. % |
|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------|
| 0,0940 | 0,0602 | 0,0594 | 98,7 |
| 0,1010 | 0,0646 | 0,0639 | 98,9 |
| 0,0720 | 0,0461 | 0,0453 | 98,3 |
| 0,0905 | 0,0579 | 0,0568 | 98,1 |

(Para estas determinaciones rigen los mismos errores teóricos previstos más arriba en las determinaciones sobre marlos de maíz; error: 0,4 %)

Expresión exacta del resultado : 98,5 ± 0,4 %

Nota : el promedio hallado de recuperación de xilosa bajo la forma de furfural en las determinaciones anteriores es elevado en comparación con los datos presentados por algunos autores que sólo alcanzan al 75 % (2) . La desaparición de furfural se explica por destrucción del furfural en medio ácido o de sus componentes intermediarios (82)(83). En general la reproducción de datos requiere condiciones de hidrólisis perfectamente standarizadas .

Otra observación interesante de hacer nota es la siguiente . Si bien el empleo de HCl 12 % y su reposición periódica en igual volumen al destilado , la concentración resultante en el balón va en aumento acercándose al valor de 20,2 % (azeótropo de HCl-H₂O) . Si en lugar de permitir este aumento de concentración de HCl mantenemos constante la concentración de 12 % a través de toda la destilación observaremos que la transformación de xilosa a furfural se ve sensiblemente disminuída ; y si por otra parte efectúáramos toda la destilación con HCl 20,2 % verificaríamos que el de recuperación disminuye sensiblemente . El cuadro siguiente resume los valores observados . En todos los casos la destilación se efectúa a razón de 3 ml/minuto. Se indican los % de recuperación .

| Tiempo | Método común | HCl 12 % cte. | HCl 20,2 % |
|--------|--------------|---------------|------------|
| 5 min | 3,2 % | 2,4 % | 16,5 % |
| 10 " | 9,0 | 8,1 | 37,3 |
| 15 " | 16,4 | 14,8 | 58,0 |
| 20 " | 25,4 | . | 71,0 |
| 25 " | 36,7 | 26,2 | 80,0 |
| 30 " | 47,4 | . | 85,2 |
| 40 " | 68,8 | 36,8 | 88,8 |
| 60 " | 91,8 | 48,9 | 89,6 |
| 75 " | 97,0 | 58,8 | 89,7 |
| 90 " | 98,4 | . | . |
| 105 " | . | 70,0 | . |
| 130 " | . | 76,4 | . |

La concentración y reposición de HCl 12 % queda pues justificada y es la norma general aceptada por todos los autores . Algunos pretende no obstante hallar mayores porcentajes de recuperación por agregado de sales (p.ej.: ClNa) en el balón . Las razones teóricas de este agregado son consideradas en un trabajo de Curtis & Hatt (83). Para otras técnicas modificadas ver (52)

DETERMINACION DE LA ECUACION CINNETICA CORRESPONDIENTE AL PASAJE DE HEMICELULOSA (de marlos de maíz) A FENTOSAS.

Dadas la s consideraciones conceptuales previstas en la introducción del presente trabajo abordaremos la faz experimental admitiendo la relación directa entre hemicelulosa y furfural.

Las experiencias se realizaron sobre hemicelulosa de marlos de maíz .

Plan a desarrollar:

- a) determinación de furfurógenos remanentes en marlos de maíz sometidos a digestiones en medio ácido.
- b) aplicación de los resultados obtenidos a la ecuación de reacción de primer orden :

$$K : \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

Técnica empleada:

una muestra de aprox. 5 g de marlos de maíz , pesados con apreciación del mg , mblida y homogenizada a través de tamiz malla 60 y de humedad conocida, se someta a un calentamiento a reflujo en medio ácido durante un intervalo . (Ver nota 1 al pie de la técnica)

Terminado el período de digestión se filtra con la mayor celeridad posible al vacío a través de placa filtrante de vidrio fritado Se lava el insoluble con H₂O caliente (70°C) hasta ausencia de acidez y de azúcares reductores en el filtrado . Se pesa la placa de vidrio previamente tarada con el pptado. para determinar la cantidad de inso - luble obtenido /; finalmente sobre porciones alícuotas de éste se de - termina la humedad y el contenido de furfurógenos (Ver nota 2)

Nota 1: la acidez a emplear será sulfúrica y clorhídrica y de concentra - ciones determinadas para cada experiencia en particular. El tiempo de digestión se controla con cronómetro ; no obstante no se puede aspirar a una suspensión del período de digestión en un intervalo menor de 30 a 60 segundos , aún filtrando con toda rapidez (lecturas de tiempo se harán en consecuencia con la aprox. del minuto)

Nota 2: la celeridad de la filtración tiene por objeto separar rápida - mente las fases sólida y líquida para evitar mayor hidrólisis fuera del tiempo previsto , lo que falsearía los datos.

Por otra parte y dado lo incómodo de controlar los filtrados y verificar la ausencia de acidez y azúcares reductores durante la filtración a vacío, standardizaremos los lavados: se empleará un volumen de lavados igual al triple del volumen de la digestión.

Condiciones que se deben especificar:

- a) acidez a emplear
- b) tiempo de digestión
- c) relación: sólido líquido

Expresión de los resultados:

el contenido de furfural hallado en el residuo de hidrólisis se expresa porcentualmente tomando como 100 % la cantidad de furfural obtenible a partir del marlo inicial.

Finalmente con los valores hallados se confeccionan las tablas correspondientes para la aplicación de la ecuación cinética de primer orden. El valor de la constante de reacción buscado se extrae del gráfico:

$$t : f (\ln a/a-x)$$

Exactitud de los resultados. Criterio seguido.

La exactitud de los resultados dependen a priori de los errores propios de cada determinación. Ya hemos considerado anteriormente el error correspondiente a la determinación a la determinación de furfural a partir de marlos de maíz e igual a 0,4%. Las pesadas de marlo molido primero y de residuo después se pueden efectuar hasta con la precisión de 1/10 mg cuidando los detalles experimentales (Esto último lo indicamos especialmente para la pesada del residuo dado su elevada humedad). Este error de pesada provoca en consecuencias errores experimentales menores al 0,01 %.

No obstante todas estas apreciaciones y consideraciones

los resultados experimentales obtenidos del contenido de furfural en el residuo de hidrólisis ofrecen diferencias que oscilan alrededor del 5% para condiciones experimentales idénticas.

Resumiendo lo expresado anteriormente tenemos:

a) incidencia teórica de errores:

| | |
|---|--------|
| 1) pesada de marlo molido al 1/10 mg: | 0,01 % |
| 2) " del residuo de hidrólisis al 1/10 mg: | 0,01 % |
| 3) pesadas para la determinación de humedad al 1/10 mg: | 0,01 % |
| 4) determinación de furfural : | 0,4 % |

Incidencia teórica total de errores 0,5 %

b) diferencias observadas entre determinaciones idénticas:(prom.) 5 %

(Ver nota al pie de página)

De lo anterior podemos concluir entonces que es suficiente efectuar las pesadas con 0,1 % de aproximación (al mg) , y expresar el resultado final del contenido de furfural del residuo con la aproximación del 1%.

Nota: la diferencia del orden de 5% observada entre 2 determinaciones se debe en gran parte a la dificultad de suspender el período de calentamiento con suficiente rapidez; ya se indicó anteriormente que no obsta poder leer el tiempo con la precisión del segundo el enfriamiento tarda hasta 60 segundos , de manera que la aproximación de lectura sólo tiene sentido con una aproximación de 1 minuto. Esto produce un error elevado para períodos cortos de tiempo .

Serie N° 1

Digestión en medio H₂SO₄ N/0,95

Relación sólido/líquido : 1/18

Muestra empleada : 4,600 g de marlo molido (calculado anhidro)

Resultados experimentales: (los valores aquí obtenidos se comparan con los datos publicados por A.P.Dunlop y F.W.Peters (2)).

| Tiempo min | Residuo húmedo g | H ₂ O % | Residuo anhidro g | Furfural en el residuo | |
|---------------|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------------|-------|
| | | | | g | % (a) |
| 15 | 14,402 | 79,4 | 2,967 | 0,310 | 29,0 |
| 30 | 12,250 | 76,5 | 2,379 | 0,273 | 24,4 |
| 60 | 16,554 | 80,8 | 3,197 | 0,247 | 19,6 |
| 120 | 12,521 | 79,0 | 2,621 | 0,183 | 16,0 |
| 300 | 12,245 | 78,9 | 2,598 | 0,117 | 10,3 |

(a) :este % se refiere al total de furfural del marlo.

Aplicación de los resultados obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden:

| Tiempo | a (%) | a-x (%) | a/a-x | ln a/a-x | (ln a/a-x) (a) |
|--------|-------|---------|-------|----------|----------------|
| 15 | 100 | 29,0 | 3,5 | 1,24 | 1,24 |
| 30 | 100 | 24,4 | 4,1 | 1,41 | 1,44 |
| 60 | 100 | 19,6 | 5,1 | 1,63 | 1,48 |
| 120 | 100 | 16,0 | 6,2 | 1,83 | 1,81 |
| 300 | 100 | 10,3 | 9,7 | 2,27 | 2,18 |

(a) corresponden a los valores publicados (2) En el gráfico podrá observarse que los valores de la constante resultantes de la representación gráfica son coincidentes .

Serie N°2Digestión en medio H_2SO_4 2N

Relación sólido/líquido : 1/18

Muestra empleada : 4,600 g de marlo anhidro

Resultados experimentales:

| Tiempo min | Residuo húmedo g | H_2O % | Residuo anhidro g | Furfural en el residuo | |
|---------------|---------------------|-------------|----------------------|------------------------|------|
| | | | | g | % |
| 30 | 12,683 | 78,1 | 2,785 | 0,226 | 19,8 |
| 30 | 12,406 | 77,2 | 2,841 | 0,218 | 19,1 |
| 60 | 13,145 | 79,5 | 2,699 | 0,178 | 15,6 |
| 60 | 12,472 | 78,2 | 2,746 | 0,171 | 15,0 |
| 120 | 11,064 | 76,4 | 2,625 | 0,123 | 10,8 |
| 120 | 10,435 | 74,6 | 2,654 | 0,107 | 9,4 |
| 180 | 8,211 | 68,3 | 2,605 | 0,104 | 9,1 |
| 240 | 11,090 | 77,1 | 2,545 | 0,095 | 9,3 |

Aplicación de los resultados obtenidos para el cálculo de la constante de la ecuación cinética de reacción de primer orden:

| Tiempo | a (%) | a-x (%) | a/a-x | $\ln a/a-x$ |
|--------|-------|---------|-------|-------------|
| 30 | 100 | 19,8 | 5,0 | 1,62 |
| 30 | 100 | 19,1 | 5,2 | 1,65 |
| 60 | 100 | 15,6 | 6,4 | 1,89 |
| 60 | 100 | 15,0 | 6,7 | 1,89 |
| 120 | 100 | 10,8 | 9,2 | 2,22 |
| 120 | 100 | 9,4 | 10,6 | 2,36 |
| 180 | 100 | 9,1 | 11,0 | 2,39 |
| 240 | 100 | 8,3 | 12,0 | 2,48 |

Serie N° 3

Digestión en medio HCl N/1

Relación sólido/líquido : 1/10

Muestra empleada : 4,600 g de marlo (calculado anhidro)

Resultados experimentales :

| Tiempo min | Residuo húmedo g | H ₂ O % | Residuo anhidro g | Furfural en el residuo | |
|---------------|---------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|------|
| | | | | g | % |
| 30 | 11,800 | 76,5 | 2,764 | 0,189 | 16,6 |
| 30 | 23,643 | 88,5 | 2,721 | 0,198 | 17,4 |
| 60 | 13,068 | 79,5 | 2,674 | 0,125 | 11,0 |
| 60 | 12,032 | 77,5 | 2,716 | 0,123 | 10,8 |
| 120 | 10,123 | 74,4 | 2,574 | 0,091 | 7,9 |
| 120 | 10,990 | 77,0 | 2,538 | 0,093 | 8,2 |
| 180 | 11,243 | 78,0 | 2,480 | 0,076 | 6,7 |
| 180 | 10,624 | 76,2 | 2,535 | 0,077 | 6,8 |
| 240 | 9,342 | 73,5 | 2,475 | 0,058 | 5,2 |

Aplicación de los resultados obtenidos para el cálculo de la constante de la ecuación cinética de reacción de primer orden:

| Tiempo | a (g) | a-x (%) | a/a-x | ln a/a-x |
|--------|-------|---------|-------|----------|
| 30 | 100 | 16,6 | 6,0 | 1,79 |
| 30 | 100 | 17,4 | 5,7 | 1,76 |
| 60 | 100 | 11,0 | 9,1 | 2,20 |
| 60 | 100 | 10,8 | 9,3 | 2,22 |
| 120 | 100 | 7,9 | 12,6 | 2,53 |
| 120 | 100 | 8,2 | 12,2 | 2,50 |
| 180 | 100 | 6,7 | 14,9 | 2,70 |
| 180 | 100 | 6,8 | 14,7 | 2,68 |
| 240 | 100 | 5,2 | 19,2 | 2,95 |

Serie N° 4

Digestión en medio HCl 2 N

Relación sólido/líquido

Muestra empleada: 4,600 g de marlo (calculado anhidro)

Resultados experimentales :

| Tiempo min | Residuo húmedo g | H ₂ O % | Residuo anhidro g | Furfural en el residuo | |
|---------------|---------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|-----|
| | | | | g | % |
| 30 | 12,043 | 78,0 | 2,650 | 0,093 | 8,1 |
| 30 | 12,022 | 77,9 | 2,637 | 0,093 | 8,1 |
| 60 | 11,289 | 78,5 | 2,427 | 0,081 | 7,1 |
| 60 | 11,645 | 78,1 | 2,550 | 0,086 | 7,6 |
| 120 | 10,684 | 75,8 | 2,598 | 0,056 | 4,9 |
| 120 | 11,246 | 77,4 | 2,542 | 0,050 | 4,4 |
| 180 | 11,602 | 77,4 | 2,486 | 0,047 | 4,1 |
| 180 | 9,935 | 72,3 | 2,475 | 0,043 | 3,8 |
| 240 | 9,814 | 75,0 | 2,454 | 0,029 | 2,5 |
| 240 | 10,935 | 78,0 | 2,406 | 0,029 | 2,5 |

Aplicación de los resultados obtenidos para el cálculo de la constante de la ecuación cinética de reacción :

| Tiempo | a (%) | a-x (%) | a/a-x | ln a/a-x |
|--------|-------|---------|-------|----------|
| 30 | 100 | 8,1 | 12,3 | 2,51 |
| 30 | 100 | 8,1 | 12,3 | 2,51 |
| 60 | 100 | 7,1 | 14,1 | 2,63 |
| 60 | 100 | 7,6 | 13,2 | 2,57 |
| 120 | 100 | 4,9 | 20,4 | 3,01 |
| 120 | 100 | 4,4 | 22,7 | 3,12 |
| 180 | 100 | 4,1 | 24,3 | 3,19 |
| 180 | 100 | 3,8 | 26,3 | 3,27 |
| 240 | 100 | 2,5 | 40,0 | 3,86 |
| 240 | 100 | 2,5 | 40,0 | 3,86 |

Cuadro comparativo de los valores hallados de K gráficamente a partir de los valores experimentales:

| Acidez | K_1 | K_2 | K_3 |
|---------------------------------------|-------|--------|--------|
| H ₂ SO ₄ 0,95 N | 0,048 | 0,0050 | 0,0024 |
| H ₂ SO ₄ 2,0 N | 0,054 | 0,0070 | 0,0025 |
| HCl 1,0 N | 0,058 | 0,014 | 0,0048 |
| HCl 2,0 N | 0,087 | - | 0,0057 |

Observando el gráfico N° 1 vemos que independientemente de la acidez empleada se hidrolizan en los primeros 15 minutos más del 70 % de la hemicelulosa presente. Para dicho porcentaje se verifican los valores de K_1 .

Los valores K_2 y K_3 corresponden a porcentajes menores de hemicelulosas e hidrolizables muy lentamente.

Nota: podría insinuarse cierta relación entre estas fracciones más resistentes a la hidrólisis ácida y las fracciones que se obtienen a través del método clásico de análisis de la hemicelulosa por extracciones sucesivas.

•-•-•-•-•

| | |
|------------|------------|
| <p>100</p> | <p>100</p> |
| <p>100</p> | <p>100</p> |

Hidrólisis de hemicelulosas de varlos de raíz.

| Curva | Acidez del medio |
|-------|---------------------------------------|
| 1 | H ₂ SO ₄ 0,95 N |
| 2 | 2,0 N |
| 3 | HCl 1,0 |
| 4 | 2,0 |

Observación : la línea roja muestra que independientemente de la acidez empleada en los primeros 15 min. ya ha sido hidrolizada más del 70% de la hemicelulosa presente.

DETERMINACION DE LA ECUACION CINETICA CORRESPONDIENTE AL PASAJE DE PENTOSAS DE HARLOS DE MAIZ (XILOSA) A FURFURAL.

La parte experimental del pasaje de pentosas a furfural se realizó con xilosa en atención a la composición de hemicelulosas de harlos de maíz que fueron indicadas anteriormente.

Consideraciones generales : estas experiencias se realizaron fundamentalmente con juicio crítico , ya que los valores cinéticos del pasaje de xilosa a furfural , a presión atmosférica. ya fueron estudiados por Hurd e Isenhour (39). No obstante volvemos sobre el cálculo experimental dado que las condiciones de trabajo publicadas nos revelan ciertas imprecisiones . La técnica seguida por dichos autores consiste en destilar una solución de xilosa en medio ácido , manteniendo la acidez del medio constante y separando fracciones del destilado a intervalos determinados. En ellas se analiza el contenido en furfural , con lo cual se concluye la velocidad de transformación de xilosa en furfural.

La incertidumbre que provoca este criterio es la siguiente : cual es la magnitud del error que se introduce en el cálculo cinético al despreñar la porción de furfural , ya formado , pero que no alcanza a destilar en el intervalo correspondiente . O planteado en otros términos: que relación existe entre la velocidad de formación y la velocidad de destilación .

Con la aplicación de la técnica que indicaremos a continuación trataremos de aclarar estos conceptos .

Plan a desarrollar :

- a) Determinación de furfural formado a partir de xilosa sometida a digestiones en medio ácido .
- b) Aplicación de los resultados obtenidos a la obtención de ecuación de primer orden:

$$K \ ; \ 1/t \ . \ \ln \ a/ a-x$$

Técnica empleada :

en un balón tres bocas de 500 ml de capacidad munido de una ampolla de decantación , termómetro y refrigerante dispuesto para destilación , se coloca alrededor de 0,2 g de xilosa pesados al 1/10 mg y 250 ml de la solución ácida prevista. La acida emplear será HCl 5 SO_4H_2 y su concentración se indicará en cada caso particular , así como las condiciones para mantener constante dicha concentración . Además debe mantenerse constante también el volumen de la solución de digestión . El furfural formado durante la digestión se irá separando parcialmente por arrastre con vapor de H_2O . A intervalos preestablecidos se separan los destilados , fracciones en las cuales se determina furfural con la técnica indicada anteriormente . (Se indica , pues , el volumen destilado y su volumen de furfural)

Condiciones que se deben especificar :

- a) xilosa empleada
- b) intervalos en que se retirarán los destilados
- c) temperatura de digestión observada

Expresión de los resultados :

se indicarán : los tiempos de destilación (0 min. corresponde a la primera gota) ; los volúmenes destilados en cada intervalo ; los mg de furfural contenidos en cada fracción ; la concentración resultante en mg/ml (que corresponde naturalmente al vapor desprendido durante ese intervalo y que nos permitirá conocer la concentración de furfural en el líquido) ; la concentración en mg/ml de furfural en la solución en digestión (Véase nota : 1) y el total de mg de furfural en la solución a un cierto tiempo de digestión . Con los valores medidos y calculados , se indican luego para un tiempo "t" el total de mg de furfural destilados y el total de furfural formado (es decir , el destilado más el contenido en la solución) . Estos últimos valores se expresan en porcentajes de xilosa original . Con estos valores % se confeccionan 2 tablas : a) la correspondiente al cálculo de la constante de reacción tomando sólo en cuenta el furfural destilado , y b) idéntica a la anterior pero considerando todo el furfural formado

Nota N° 1. Equilibrio líquido-vapor del sistema H₂O- furfural.

Los valores correspondientes al equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica para el sistema H₂O-furfural, sólo se hallan publicados para concentraciones de furfural en la fase líquida superiores a 0,2 % (85). Dado que en nuestras experiencias se trabaja por lo general con concentraciones mucho menores fué necesario comprobar si la extrapolación efectuada a partir de los valores publicados se verificaba experimentalmente. A continuación indicaremos los valores publicados para concentraciones de furfural entre 0,2 y 5,0 % en la fase líquida. (p: 760 mm de Hg)

| % de furfural en peso | |
|-----------------------|------------|
| fase líquida | fase vapor |
| 0,2 | 1,5 |
| 0,4 | 3,0 |
| 0,6 | 4,4 |
| 0,8 | 5,8 |
| 1,0 | 7,0 |
| 1,5 | 10,0 |
| 2,0 | 12,7 |
| 2,5 | 15,0 |
| 3,0 | 17,1 |
| 3,5 | 19,0 |
| 4,0 | 20,7 |
| 4,5 | 22,2 |
| 5,0 | 23,6 |

Tomando como referencia los valores indicados más arriba establecimos para concentraciones inferiores a 0,2 % la expresión analítica siguiente por extrapolación lineal :

$$X_v : 7,5 \cdot X_l$$

donde X_v : composición del vapor ; y X_l : composición del líquido

Comprobación experimental :

la comprobación experimental se realizó estudiando dinámicamente el equilibrio líquido-vapor empleando el mismo sistema de destilación utilizado en los ensayos con xilosa, pues, es en particular en esas condiciones que nos interesa conocer la relación líquido vapor.

En un balón de 500 ml se colocaron sucesivamente soluciones con distintas concentraciones de furfural y se destilaron en todos los casos 25 ml solamente ; en el destilado se determinó la cantidad de furfural presente que nos permitió indicar la concentración del destilado y la concentración remanente en el balón

Resultados obtenidos: concentración de furfural en

| mg/ml fase líquida | | | mg/ml fase vapor | |
|--------------------|-------|-------|------------------|-----------|
| inicial | final | media | hallada | calculada |
| 0,060 | 0,025 | 0,042 | 0,33 | 0,34 |
| 0,120 | 0,061 | 0,090 | 0,65 | 0,67 |
| 0,300 | 0,148 | 0,224 | 1,66 | 1,68 |
| 0,880 | 0,400 | 0,640 | 4,84 | 4,80 |
| 3,200 | 1,58 | 2,39 | 17,4 | 17,9 |

En primera aproximación los datos experimentales obtenidos justifican la expresión analítica considerada.

.....

Errores experimentales teóricos:

- a) Pesada de xilosa : $\pm 1/10$ mg (E : 0,1 %)
 - b) Lectura de tiempo: ± 1 seg (E : 0,01 %)
 - c) Errores sobre el destilado:
 - i) vol. dest. : (leído con probeta) $\pm 0,2$ ml (E : 0,4 %)
 - ii) valoración del furfural:(error del método) E : 0,4 %
 - iii) concentración del destilado(suma de los 2 anteriores): error 0,8 %.
 - d) Errores sobre la digestión :
 - i) vol. de la solución(250 ml ± 10 ml): E : 4,0 %
 - ii) contenido en furfural(implica suma del error de la concentración del destilado más el error de lectura de la solución en digestión) : E : 5,0 %
 - e) Error en la expresión del total de furfural formado (corresp de a la suma prorrateada de los errores del furfural destilado y del que resta en solución):
 - a) furfural destilado : $n \cdot 0,4$ (donde n varía según el Nº de fracciones considerado)
 - b) furfural en digestión : 5,0 %

Nota: el error total podrá estimarse alrededor de : 3 %, para las primeras fracciones será mayor - por la gran incidencia del error del furfural del balón -, luego disminuirá hasta alrededor de 1% cuando la mayor parte del furfural haya destilado.-

f) Error experimental teórico en la expresión de la constante

$$K : 1/t \cdot \ln a/a-x$$

Dicho error será función de los errores experimentales de t y x

1) error de t : 0,01 %

2) error de x : varía de 1 a 3 %

Los valores de K tendrán, en consecuencia, los mismos errores porcentuales de x, ya que los de t resultan despreciables.

No obstante las diferencias observadas entre los valores de K determinados en iguales condiciones experimentales oscilan alrededor de 5%. Esto nos permitirá expresar los resultados con un error de 5%. De acuerdo con estas consideraciones será suficiente indicar las lecturas experimentales con las siguientes aproximaciones:

a) tiempo : lectura al 1/10 min

b) volumen destilado : lectura al 1/20 mg

c) furfural destilado : lectura al 1/20 mg

d) " en la solución en digestión : lectura al 1/20 mg

e) " total : lectura al 1/5 mg

f) porcentaje de xilosa transformada : lectura al 1/10%

g) logaritmo natural : lectura al 1/100 ln

Nota: las diferencias experimentales observadas y que superan la exactitud prevista muestran que la transformación de xilosa en furfural no responde a un único camino, y que en consecuencia la cinética puede verse alterada por la presencia de reacciones secundarias.

Resultados obtenidos:

Serie Nº1.-

Digestión en medio sulfúrico :16,5 %p/p (D_4^{20} : 1,1131)

Pentosa empleada: 0,1150 g de xilosa anhidra pura , marca E.Merck

Volumen de digestión: 250 ml

Temperatura de digestión : 103 °C

| Tiempo | | Destilado | | | Digestión | Furfural formado | Xilosa transf. | |
|--------|------|-----------|-------|--------|-----------|------------------|----------------|--------------|
| min | ml | mg F | mg/ml | E mg F | mg F | mg | % dest. x_1 | % tot. x_2 |
| 10 | 45,5 | 1,47 | 0,032 | 1,5 | 1,1 | 2,5 | 2,0 | 3,4 |
| 20 | 45,0 | 1,47 | 0,032 | 2,9 | 1,1 | 4,0 | 3,9 | 5,4 |
| 30 | 46,0 | 1,52 | 0,033 | 4,5 | 1,1 | 5,6 | 6,1 | 7,5 |
| 40 | 46,5 | 1,75 | 0,038 | 6,2 | 1,3 | 7,5 | 8,4 | 9,9 |
| 50 | 45,5 | 1,47 | 0,032 | 7,7 | 1,1 | 8,8 | 10,4 | 11,9 |
| 60 | 45,5 | 1,52 | 0,033 | 9,2 | 1,1 | 10,3 | 12,4 | 13,9 |
| 70 | 46,0 | 1,52 | 0,033 | 10,7 | 1,1 | 11,8 | 14,6 | 16,1 |
| 80 | 46,5 | 1,75 | 0,038 | 12,5 | 1,3 | 13,7 | 16,9 | 18,6 |
| 90 | 45,0 | 1,47 | 0,033 | 13,9 | 1,1 | 15,0 | 18,9 | 20,4 |

Aplicación de los resultados obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden:

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|----------|---------|-----------------------|---------|
| | min | $a-x_1$ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ | $a-x_2$ |
| 10 | 98,0 | 0,02 | 96,6 | 0,04 |
| 20 | 96,1 | 0,04 | 94,6 | 0,06 |
| 30 | 93,9 | 0,06 | 92,5 | 0,08 |
| 40 | 91,6 | 0,08 | 90,1 | 0,10 |
| 50 | 89,6 | 0,11 | 88,1 | 0,13 |
| 60 | 87,6 | 0,13 | 86,1 | 0,15 |
| 70 | 85,4 | 0,15 | 83,9 | 0,18 |
| 80 | 83,1 | 0,17 | 81,4 | 0,21 |
| | 81,1 | 0,20 | 79,6 | 0,23 |

(Ensayo en las mismas condiciones de la serie N° 1)

Pentosa empleada: 0,1648 g de xilosa anhidra

Resultados obtenidos:

| Tiempo | Destilado | | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-----------|--------|---------------------|--------------------|----------------------|
| min | mg F | E mg F | % (x ₁) | a - x ₁ | ln $\frac{a}{a-x_1}$ |
| 10 | 5,48 | 5,5 | 5,2 | 94,8 | 0,05 |
| 30 | 3,17 | 8,7 | 8,2 | 91,8 | 0,11 |
| 45 | 3,17 | 11,8 | 11,2 | 88,8 | 0,12 |
| 60 | 3,32 | 15,1 | 14,7 | 85,3 | 0,16 |
| 90 | 3,26 | 18,4 | 17,4 | 82,6 | 0,19 |

Con los valores extraídos de las tablas a) y b) se construye el gráfico correspondiente, leyéndose en el mismo los valores promedios de K_a y K_b :

$$K_a : 0,0023$$

$$K_b : 0,0024$$

$$\text{Diferencia} : 0,0001 \text{ (aprox.: 4\%)}$$

Serie N° 2.

Digestión en medio H₂SO₄ : 20,5 %p/p (D₄²⁰ : 1,1509)

Pentosa empleada : 0,3070 g de xilosa anhidra pura ,marca F.Merck

Volumen de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 106 °C

Resultados experimentales obtenidos:

| Tiempo | Destilación | | | | Digestión | Furf. form. | Xilosa transf. | |
|--------|-------------|------|-------|--------|-----------|-------------|------------------------|-----------------------|
| | ml | mg F | mg/ml | E mg F | mg F | mg | % dest. x ₁ | % tot. x ₂ |
| 10 | 45,0 | 8,10 | 0,180 | 8,1 | 6,0 | 14,1 | 4,6 | 7,2 |
| 20 | 46,0 | 8,72 | 0,189 | 16,8 | 6,3 | 23,2 | 8,6 | 14,7 |
| 30 | 48,0 | 9,48 | 0,198 | 26,3 | 6,3 | 32,6 | 13,5 | 16,3 |
| 40 | 45,5 | 7,13 | 0,152 | 33,4 | 5,3 | 38,8 | 17,1 | 19,4 |
| 50 | 45,0 | 6,25 | 0,139 | 39,7 | 4,7 | 44,3 | 20,3 | 22,2 |
| 60 | 45,5 | 6,22 | 0,137 | 45,9 | 4,7 | 50,6 | 23,6 | 25,7 |
| 70 | 45,0 | 5,90 | 0,131 | 51,8 | 4,3 | 56,1 | 26,7 | 28,6 |
| 80 | 35,0 | 4,60 | 0,131 | 56,4 | 4,3 | 60,7 | 29,0 | 30,9 |
| 90 | 37,0 | 4,82 | 0,130 | 61,2 | 4,3 | 65,6 | 31,3 | 33,4 |
| 100 | 46,0 | 5,91 | 0,128 | 67,1 | 4,3 | 71,5 | 34,4 | 36,4 |
| 110 | 46,0 | 5,66 | 0,123 | 72,8 | 4,0 | 76,8 | 37,4 | 39,1 |
| 120 | 45,0 | 4,81 | 0,108 | 77,6 | 3,7 | 81,3 | 39,6 | 41,3 |
| 130 | 44,5 | 4,70 | 0,105 | 82,3 | 3,3 | 85,6 | 42,2 | 43,6 |

Aplicación de los resultados al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden:

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|----------|------------------|----------------------|------------------|
| | min | a-x ₁ | ln $\frac{a}{a-x_1}$ | a-x ₂ |
| 10 | 95,4 | 0,05 | 92,8 | 0,08 |
| 20 | 91,4 | 0,09 | 88,3 | 0,13 |
| 30 | 86,5 | 0,12 | 83,7 | 0,18 |
| 40 | 82,0 | 0,16 | 80,6 | 0,22 |
| 50 | 79,7 | 0,23 | 77,8 | 0,25 |
| 60 | 76,4 | 0,26 | 74,3 | 0,30 |
| 70 | 73,3 | 0,31 | 71,5 | 0,34 |
| 80 | 71,0 | 0,34 | 69,1 | 0,37 |
| 90 | 68,7 | 0,38 | 66,7 | 0,41 |
| 100 | 65,6 | 0,42 | 63,6 | 0,45 |
| 110 | 62,6 | 0,47 | 60,9 | 0,50 |
| 120 | 60,4 | 0,50 | 58,7 | 0,53 |
| 130 | 57,8 | 0,55 | 56,4 | 0,57 |

(Ensayo realizado en las mismas condiciones de la serie E^o 2)

Pentosa empleada : 0,1954 g de xilosa anhidra

Resultados obtenidos:

| Tiempo | | Destilado | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-------|-----------|----------------------|--------------------|----------------------|
| min | mg F | E mg F | % (x ₁) | a - x ₁ | ln $\frac{a}{a-x_1}$ |
| 15 | 10,86 | 10,9 | 8,7 | 91,3 | 0,09 |
| 45 | 10,16 | 21,0 | 16,8 | 83,2 | 0,18 |
| 60 | 7,96 | 29,0 | 23,2 | 76,8 | 0,26 |
| 75 | 6,62 | 35,6 | 28,1 | 71,9 | 0,33 |
| 90 | 6,22 | 41,8 | 33,5 | 66,5 | 0,41 |

Con los valores extraídos de las tablas a) y b) se construye el gráfico correspondiente, leyéndose en el mismo los valores promedios de K_a y K_b :

$$K_a : 0,0042 \text{ l/min}$$

$$K_b : 0,0044 \text{ l/min}$$

$$\text{Diferencia} : 0,0002 \text{ (aprox.: 5 \%)}$$

Serie Nº 3

Digestión en medio H₂SO₄ : 32,4 % p/p (D_4^{20} : 1,2382)

Pentosa empleada : 0,2355 g de xilosa anhidra pura , marca E. Merck

Volumen de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 109 °C

Resultados experimentales obtenidos :

| Tiempo | Destilado | | | | Digestión | Furfural formado | Xilosa transf. | |
|--------|-----------|-------|-------|-------|-----------|------------------|----------------|------------------------|
| | min | ml | mg F | mg/ml | E mg F | mg F | mg | % dest. x ₁ |
| 10 | 15,0 | 13,18 | 0,293 | 13,2 | 9,7 | 22,8 | 8,7 | 15,2 |
| 20 | 15,5 | 19,77 | 0,434 | 33,0 | 14,3 | 47,3 | 21,8 | 31,4 |
| 30 | 15,0 | 25,02 | 0,556 | 58,0 | 18,7 | 76,6 | 38,3 | 50,8 |
| 40 | 14,0 | 16,12 | 0,366 | 74,1 | 12,0 | 86,1 | 49,2 | 57,1 |
| 50 | 14,5 | 10,90 | 0,245 | 85,0 | 8,0 | 93,0 | 56,4 | 61,7 |
| 60 | 15,0 | 10,76 | 0,239 | 95,8 | 8,0 | 103,8 | 63,8 | 68,8 |
| 70 | 16,0 | 8,82 | 0,192 | 104,6 | 6,3 | 110,9 | 69,0 | 73,6 |
| 80 | 16,0 | 6,17 | 0,134 | 110,7 | 4,3 | 115,1 | 74,2 | 76,3 |
| 90 | 16,0 | 4,73 | 0,102 | 115,5 | 3,3 | 118,8 | 76,4 | 78,8 |
| 100 | 15,5 | 4,36 | 0,095 | 119,8 | 3,3 | 123,2 | 79,4 | 81,7 |
| 110 | 15,5 | 3,50 | 0,077 | 123,3 | 2,7 | 126,0 | 81,8 | 83,7 |
| 120 | 15,5 | 1,72 | 0,038 | 125,1 | 1,3 | 126,4 | 83,0 | 83,8 |

Aplicación de los resultados al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden :

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|----------|------------------|----------------------|------------------|
| | min | a-x ₁ | ln $\frac{a}{a-x_1}$ | a-x ₂ |
| 10 | 91,3 | 0,09 | 84,8 | 0,15 |
| 20 | 78,2 | 0,25 | 68,6 | 0,38 |
| 30 | 61,7 | 0,48 | 49,2 | 0,71 |
| 40 | 50,8 | 0,68 | 42,9 | 0,85 |
| 50 | 43,6 | 0,82 | 38,3 | 0,96 |
| 60 | 36,2 | 0,99 | 31,2 | 1,16 |
| 70 | 31,0 | 1,17 | 26,4 | 1,33 |
| 80 | 25,8 | 1,35 | 23,7 | 1,45 |
| 90 | 23,6 | 1,46 | 21,2 | 1,55 |
| 100 | 20,6 | 1,58 | 18,3 | 1,70 |
| 110 | 18,2 | 1,70 | 16,3 | 1,81 |
| 120 | 17,0 | 1,77 | 16,2 | 1,82 |

(Ensayo realizado en las mismas condiciones de la serie N° 3)

Ponto sa empleada : 0,3106 g de xilosa anhidra

Resultados obtenidos:

| Tiempo | | Destilado | | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-------|-----------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|--|
| min | mg F | Σ mg F | \bar{x} (x ₁) | a - x ₁ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ | |
| 10 | 33,08 | 33,1 | 16,5 | 83,5 | 0,18 | |
| 20 | 28,37 | 61,5 | 30,7 | 69,3 | 0,37 | |
| 30 | 19,97 | 81,4 | 40,7 | 59,3 | 0,52 | |
| 40 | 17,46 | 98,9 | 49,5 | 50,5 | 0,68 | |
| 50 | 15,57 | 112,5 | 56,3 | 43,7 | 0,83 | |
| 60 | 12,55 | 124,8 | 62,3 | 37,7 | 1,07 | |
| 75 | 10,76 | 135,6 | 67,8 | 32,2 | 1,13 | |

Con los valores extraídos de las tablas a) y b) se construye el gráfico correspondiente , leyéndose en el mismo los valores promedios de K_a y K_b

$$K_a : 0,016 \quad 1/\text{min}$$

$$K_b : 0,019 \quad 1/\text{min}$$

$$\text{Diferencia : } 0,003 \quad (\text{aprox.: } 17 \%)$$

Serie Nº 4

Digestión en medio H_2SO_4 40,0 %p/p ($D_4^{20} : 1,3028$)

Pentosa empleada : 0,3967 g de xilosa anhidra pura, marca E. Merck

Volumen de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 112 °C

Resultados experimentales obtenidos:

| Tiempo | | Destilado | | | Digestión | Furfural formado | Xilosa transf. | |
|--------|-------|-----------|-------|--------|-----------|------------------|----------------|--------------|
| min | ml | mg F | mg/ml | Σ mg F | mg F | mg | %dest. x_1 | % tot. x_2 |
| 5 | 22,5 | 31,48 | 1,398 | 31,5 | 46,3 | 77,8 | 12,4 | 30,6 |
| 10 | 22,0 | 45,08 | 2,049 | 76,6 | 67,9 | 141,5 | 30,3 | 56,9 |
| 15 | 23,0 | 45,32 | 1,992 | 122,4 | 66,3 | 183,7 | 47,2 | 74,3 |
| 20 | 22,5 | 29,60 | 1,315 | 152,0 | 41,0 | 195,9 | 59,9 | 77,1 |
| 30 | 45,0 | 29,40 | 0,653 | 181,4 | 21,4 | 202,8 | 71,4 | 79,8 |
| 60 | 120,0 | 18,17 | 0,151 | 199,6 | 5,0 | 204,6 | 77,8 | 80,5 |

Aplicación de los resultados obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden:

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| min | $a-x_1$ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ | $a-x_2$ | $\ln \frac{a}{a-x_2}$ |
| 5 | 87,6 | 0,13 | 69,4 | 0,37 |
| 10 | 69,7 | 0,36 | 43,1 | 0,84 |
| 15 | 52,8 | 0,64 | 25,7 | 1,36 |
| 20 | 40,1 | 0,91 | 22,9 | 1,47 |
| 30 | 28,6 | 1,25 | 20,2 | 1,60 |
| 60 | 22,8 | 1,48 | 19,5 | 1,64 |

Nota : la experiencia no se prolonga más tiempo, pues como se verá luego en el gráfico la desviación es muy sensible y se debe explicar como producida ~~xxxx~~ por destrucción de xilosa sin previa ~~en~~ formación de furfural.

(Ensayo efectuado en las mismas condiciones de la serie N° 4)

Pentosa empleada : 0,1705 g de xilosa anhidra

Resultados obtenidos :

| Tiempo | Destilado | | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-----------|--------|-------------|----------|-----------------------|
| min | mg F | E mg F | % (x_1) | $a-x_1$ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ |
| 5 | 18,06 | 18,1 | 16,5 | 83,5 | 0,18 |
| 10 | 17,74 | 35,8 | 33,7 | 66,3 | 0,41 |
| 15 | 17,34 | 53,1 | 48,6 | 51,4 | 0,66 |
| 20 | 9,26 | 62,4 | 57,1 | 42,9 | 0,84 |
| 30 | 17,56 | 80,0 | 73,1 | 26,9 | 1,31 |
| 40 | 2,86 | 82,8 | 75,9 | 24,1 | 1,42 |

Con los valores extraídos de las tablas a) y b) se construye el gráfico correspondiente, leyéndose en el mismo los valores promedio de K_a y K_b :

$$K_a : 0,045 \text{ l/min}$$

$$K_b : 0,088 \text{ l/min}$$

$$\text{Diferencia} : 0,043 \text{ (aprox.: 100 \%)}$$

Serie N°5

Digestión en medio H₂SO₄ 14,0 %p/p (D_4^{20} : 1,3384)

Pentosa empleada : 0,0925 g de xilosa anhidra pura , marca E.Merck

Volument de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 113°C

Resultados experiemntales obtenidos:

| Tiempo | | Destilado | | | Digestión | Furfural formado | Xilosa transf. | |
|--------|------|-----------|-------|--------|-----------|------------------|-------------------------|-----------------------|
| min | ml | mg F | mg/ml | % mg F | mg F | mg | % destr. x ₁ | % tot. x ₂ |
| 5 | 22,0 | 15,39 | 0,699 | 15,4 | 23,0 | 38,4 | 27,0 | 66,8 |
| 10 | 22,0 | 15,58 | 0,708 | 31,0 | 23,6 | 54,6 | 52,4 | 92,1 |
| 15 | 22,0 | 6,81 | 0,309 | 37,8 | 10,3 | 46,1 | 64,0 | 81,2 |
| 20 | 22,5 | 2,25 | 0,100 | 40,0 | 3,3 | 43,4 | 67,8 | 73,2 |
| 25 | 22,0 | 1,10 | 0,050 | 41,1 | 1,7 | 43,0 | 69,4 | 72,2 |
| 30 | 22,5 | 0,50 | 0,022 | 41,6 | 1,0 | 42,3 | 70,6 | 71,4 |

Aplicación de los resultados obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden :

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| min | a-x ₁ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ | a-x ₂ | $\ln \frac{a}{a-x_2}$ |
| 5 | 73,0 | 0,31 | 35,2 | 1,04 |
| 10 | 47,6 | 0,74 | 7,9 | 2,54 |
| 15 | 36,0 | 1,02 | 18,8 | 1,67 |
| 20 | 32,2 | 1,13 | 26,8 | 1,32 |
| 25 | 30,6 | 1,18 | 27,8 | 1,28 |
| 30 | 29,4 | 1,22 | 28,6 | 1,25 |

Nota: la evidente destrucción de furfural después de los 10 minutos hace que no puedan tenerse en cuenta los valores hallados para tiempos superiores a los 10 minutos iniciales (La destrucción debida a la elevada concentración sulfúrica se manifiesta muy visiblemente sobre furfural ya formado)

(Ensayo efectuado en las mismas condiciones de la serie N° 5)

Pentosa empleada : 0,2105 g de xilosa anhidra

Resultados experimentales:

| Tiempo | Destilado | | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-----------|--------|--------|------------------|----------------------|
| | mg F | S mg F | | a-x ₁ | ln $\frac{a}{s-x_1}$ |
| 5 | 44,62 | 44,6 | 33,1 | 66,9 | 0,40 |
| 10 | 22,20 | 66,8 | 49,6 | 50,4 | 0,69 |
| 15 | 17,42 | 84,2 | 62,5 | 37,5 | 0,98 |
| 20 | 9,81 | 94,1 | 70,1 | 29,9 | 1,21 |
| 30 | 3,95 | 98,0 | 72,8 | 27,2 | 1,30 |

Con los valores extraídos de las tabelas a) y b) se construye el gráfico correspondiente, leyéndose en el mismo los valores pro-
de K_a y K_b

$$K_a : 0,069 \text{ 1/min}$$

$$K_b : 0,25 \text{ 1/min}$$

$$\text{Diferencia} : 0,181 \text{ (apróx.: 300 \%)}$$

Serie Nº 6

Digestión en medio HCl 7,0 %p/p (D_4^{20} : 1,0338)

Pentosa empleada : 0,1555 g de xilosa anhidra pura , marca E.Merck

Volumen de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 102 °C

Resultados obtenidos:

| Tiempo | Destilado | | | E mg F | Digestión | Furfural formado | Xilosa transform. | |
|--------|-----------|------|-------|--------|-----------|------------------|-------------------|--------------|
| | ml | mg F | mg/ml | | mg F | mg | % dest. x_1 | % tot. x_2 |
| 15 | 66,0 | 4,12 | 0,062 | 4,1 | 2,0 | 6,1 | 4,1 | 6,1 |
| 30 | 68,0 | 8,72 | 0,128 | 12,8 | 4,3 | 17,2 | 12,9 | 17,2 |
| 45 | 68,0 | 7,85 | 0,115 | 20,7 | 3,7 | 24,4 | 20,8 | 24,4 |
| 60 | 67,5 | 6,86 | 0,102 | 27,6 | 3,3 | 30,9 | 27,7 | 31,0 |
| 75 | 68,0 | 8,08 | 0,118 | 35,6 | 4,0 | 39,6 | 35,8 | 39,8 |
| 90 | 68,0 | 6,88 | 0,101 | 42,5 | 3,3 | 45,8 | 42,6 | 46,1 |
| 105 | 67,0 | 5,39 | 0,081 | 47,9 | 2,7 | 50,6 | 48,1 | 50,8 |
| 120 | 67,0 | 4,66 | 0,069 | 52,6 | 2,3 | 54,9 | 52,8 | 55,1 |

Aplicación de los resultados obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de ecuación de reacción de primer orden:

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| | a-x ₁ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ | a-x ₂ | $\ln \frac{a}{a-x_2}$ |
| 15 | 95,9 | 0,04 | 93,9 | 0,06 |
| 30 | 87,1 | 0,14 | 89,8 | 0,11 |
| 45 | 79,2 | 0,23 | 75,6 | 0,28 |
| 60 | 72,3 | 0,32 | 69,0 | 0,37 |
| 75 | 64,2 | 0,44 | 60,2 | 0,51 |
| 90 | 57,4 | 0,55 | 53,9 | 0,62 |
| 105 | 51,9 | 0,66 | 49,2 | 0,71 |
| 120 | 46,2 | 0,77 | 44,9 | 0,80 |

Nota : la constancia de la concentración de HCl 7,0% se mantiene reponiendo periódicamente el volumen destilado con solución 0,01 N de HCl

(Ensayos en las mismas condiciones de la serie N° 6)

Pentosa empleada : 0,2844 g de xilosa anhidra

Resultados experimentales obtenidos:

| Tiempo | Destilado | | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-----------|--------|--------|------------------|----------------------|
| | mg F | E mg F | | a-x ₁ | ln $\frac{a}{a-x_1}$ |
| 15 | 14,94 | 14,0 | 8,2 | 91,8 | 0,08 |
| 30 | 29,20 | 41,1 | 24,2 | 75,8 | 0,30 |
| 60 | 9,35 | 53,5 | 29,3 | 70,7 | 0,35 |
| 75 | 8,46 | 62,0 | 34,1 | 65,9 | 0,43 |
| 90 | 7,53 | 69,5 | 38,2 | 61,8 | 0,49 |

Con los valores extraídos de las tablas a) y b) se construye el gráfico correspondiente, leyéndose en el mismo los valores promedios de K_a y K_b :

$$K_a : 0,0065 \text{ l/min}$$

$$K_b : 0,0062 \text{ l/min}$$

$$\text{Diferencia} : 0,0003 \text{ (aprox.: 5 \%)}$$

Serie N° 7

Digestión en medio HCl 12,0 % p/p (D_4^{20} : 1,0574)

Pentosa empleada : 0,2230 g de xilosa anhidra pura, marca E.Merck

Volumen de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 103 °C

Resultados experimentales obtenidos:

| Tiempo | Destilación | | | | Digestión | Furfural formado | Xilosa transf. | |
|--------|-------------|-------|-------|-------|-----------|------------------|----------------|---------------|
| | min | ml | mg F | mg/ml | E mg F | mg F | mg | % dest. x_1 |
| 5 | 22,0 | 3,43 | 0,155 | 3,4 | 5,3 | 8,8 | 2,4 | 6,1 |
| 10 | 23,5 | 8,09 | 0,344 | 11,5 | 11,7 | 23,2 | 8,1 | 16,2 |
| 15 | 23,0 | 9,80 | 0,426 | 21,3 | 14,0 | 35,3 | 14,8 | 24,7 |
| 26 | 46,0 | 15,88 | 0,345 | 37,2 | 11,3 | 48,5 | 26,2 | 34,0 |
| 40 | 62,0 | 15,53 | 0,251 | 52,7 | 8,3 | 61,1 | 36,8 | 42,7 |
| 60 | 85,0 | 17,15 | 0,202 | 69,9 | 6,7 | 76,5 | 48,9 | 53,6 |
| 80 | 86,0 | 13,97 | 0,162 | 83,9 | 5,3 | 99,2 | 58,8 | 69,5 |
| 105 | 120,0 | 16,17 | 0,134 | 100,0 | 4,3 | 104,4 | 70,0 | 73,1 |
| 130 | 122,0 | 9,56 | 0,078 | 109,6 | 2,7 | 112,2 | 76,4 | 78,6 |

Aplicación de los datos obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden :

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|----------|---------|-----------------------|---------|
| | min | $a-x_1$ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ | $a-x_2$ |
| 5 | 97,6 | 0,02 | 93,9 | 0,06 |
| 10 | 91,9 | 0,09 | 83,8 | 0,18 |
| 15 | 85,2 | 0,16 | 75,3 | 0,28 |
| 26 | 73,8 | 0,30 | 65,0 | 0,42 |
| 40 | 63,2 | 0,46 | 57,3 | 0,56 |
| 60 | 51,1 | 0,67 | 46,4 | 0,77 |
| 80 | 41,2 | 0,89 | 30,5 | 1,19 |
| 105 | 30,0 | 0,20 | 26,9 | 1,22 |
| 130 | 23,6 | 1,44 | 21,4 | 1,54 |

Nota : idem..idem .., a la serie anterior, con la diferencia de emplear aquí sol. 0,12 N HCl.

(Ensayo realizado en las mismas condiciones de la serie N°7)

Pentosa empleada : 0,1950 g de xilosa anhidra

Resultados obtenidos :

| Tiempo | Destilado | | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-----------|--------|-------------|-----------|---------------------|
| min | mg F | E mg F | % (x_1) | $a - x_1$ | $\ln \frac{a}{a-x}$ |
| 15 | 24,70 | 24,7 | 19,8 | 80,2 | 0,22 |
| 30 | 16,15 | 40,9 | 22,8 | 67,2 | 0,40 |
| 60 | 23,25 | 64,0 | 51,3 | 48,7 | 0,72 |
| 75 | 6,06 | 70,1 | 56,6 | 43,4 | 0,83 |
| 90 | 1,44 | 71,5 | 61,4 | 38,6 | 0,95 |

Con los valores extraídos de las tablas a) y b) se efectúa la representación gráfica correspondiente leyéndose en el gráfico los valores promedios de K_a y K_b :

$$K_a : 0,011 \quad 1/\text{min}$$

$$K_b : 0,012 \quad 1/\text{min}$$

$$\text{Diferencia} : 0,001 \quad (\text{aprox.: } 9 \%)$$

Serie Nº 8

Digestión en medio HCl 15,0 %p/p ($D_4^{20} : 1,0725$)

Pentosa empleada : 0,1532 g de xilosa anhidra pura, marca E. Merck

Volumen de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 105 °C

Resultados experimentales obtenidos:

| Tiempo | Destilado | | | | Digestión | Furfural formado | Xilosa transf. | |
|--------|-----------|-------|-------|--------|-----------|------------------|----------------|------|
| | ml | mg F | mg/ml | E mg F | | | mg F | mg |
| 10 | 45,0 | 17,88 | 0,397 | 17,9 | 13,3 | 31,2 | 18,2 | 31,8 |
| 20 | 45,5 | 21,93 | 0,471 | 39,8 | 16,0 | 55,8 | 40,6 | 56,8 |
| 30 | 46,0 | 11,39 | 0,247 | 51,2 | 8,3 | 59,5 | 52,2 | 60,7 |
| 47 | 50,0 | 14,21 | 0,284 | 65,4 | 9,3 | 74,7 | 66,6 | 76,2 |
| 75 | 125,5 | 19,36 | 0,154 | 84,8 | 5,0 | 89,8 | 86,4 | 91,6 |
| 90 | 65,5 | 3,91 | 0,059 | 88,7 | 2,0 | 90,2 | 90,4 | 92,6 |
| 125 | 160,0 | 6,86 | 0,043 | 91,6 | 1,3 | 93,0 | 93,4 | 94,8 |

Aplicación de los resultados obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de reacción de primer orden :

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | | |
|--------|----------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| | min | a - x ₁ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ | a - x ₂ | $\ln \frac{a}{a-x_2}$ |
| 10 | | 81,8 | 0,20 | 68,2 | 0,38 |
| 20 | | 59,4 | 0,52 | 43,2 | 0,84 |
| 30 | | 47,8 | 0,74 | 39,3 | 0,93 |
| 47 | | 33,4 | 1,19 | 23,8 | 1,43 |
| 75 | | 13,6 | 1,99 | 8,4 | 2,47 |
| 90 | | 9,6 | 2,34 | 7,4 | 2,61 |
| 125 | | 6,6 | 2,71 | 5,2 | 2,95 |

Nota: idem, idem , a la serie anterior , con la diferencia que en este caso se emplea solución 0,14 N de HCl

(Ensayo para las mismas condiciones de la serie N° 8)

Pentosa empleada : 0,1430 g de xilosa anhidra

Resultados experimentales obtenidos:

| Tiempo | Destilado | | Xilosa | tabla a) | |
|--------|-----------|--------|-------------|-----------|-----------------------|
| min | mg F | E mg F | % (x_1) | $a - x_1$ | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ |
| 10 | 25,20 | 25,2 | 27,5 | 72,5 | 0,32 |
| 20 | 13,04 | 38,2 | 41,8 | 58,2 | 0,55 |
| 30 | 13,59 | 51,8 | 55,6 | 44,4 | 0,81 |
| 40 | 8,77 | 60,6 | 66,2 | 33,8 | 1,08 |
| 50 | 6,94 | 67,5 | 73,8 | 26,2 | 1,36 |
| 60 | 4,84 | 71,4 | 77,8 | 22,2 | 1,46 |

Con los valores extraídos de las tablas a) y B-) se construye el gráfico correspondiente, leyéndose en el mismo los valores promedios de K_a y K_b :

$$K_a : 0,026 \text{ l/min}$$

$$K_b : 0,029 \text{ l/min}$$

$$\text{Diferencia : } 0,003 \text{ (aprox.: } 10 \% \text{)}$$

Serie Nº 9

Digestión en medio HCl 20,2 %p/p (D_4^{20} : 1,1018)

Pentosa empleada : 0,1730 g de xilosa anhidra pura, marca E.Merck

Volumen de digestión : 250 ml

Temperatura de digestión : 110°C

Resultados experimentales obtenidos:

| Tiempo | Destilado | | | | Digestión | Furfural formado | Xilosa transf. | |
|--------|-----------|-------|-------|-------|-----------|------------------|----------------|------|
| | ml | mg F | mg/ml | E mgF | | | mg F | mg |
| 5 | 22,5 | 13,30 | 0,817 | 18,3 | 27,0 | 45,3 | 16,5 | 40,9 |
| 10 | 23,0 | 23,18 | 1,008 | 41,4 | 33,6 | 75,1 | 37,3 | 67,8 |
| 15 | 22,0 | 22,69 | 1,031 | 64,1 | 34,3 | 93,5 | 58,0 | 88,9 |
| 20 | 23,0 | 14,75 | 0,641 | 78,9 | 21,3 | 100,2 | 71,0 | 90,5 |
| 25 | 22,5 | 9,41 | 0,418 | 88,3 | 14,0 | 102,3 | 80,0 | 92,4 |
| 30 | 23,0 | 6,17 | 0,266 | 94,5 | 9,0 | 103,5 | 85,2 | 93,4 |
| 35 | 23,5 | 3,26 | 0,138 | 97,8 | 4,7 | 102,3 | 88,0 | - |
| 40 | 24,0 | 0,83 | 0,034 | 98,6 | 1,0 | 99,6 | 88,8 | - |
| 50 | 45,0 | 0,25 | 0,005 | 99,2 | 0,2 | 99,4 | 89,6 | - |

Aplicación de los resultados obtenidos al cálculo de la ecuación cinética de la reacción de primer orden :

| Tiempo | tabla a) | | tabla b) | |
|--------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| | a-x ₁ | ln $\frac{a}{a-x_1}$ | a-x ₂ | ln $\frac{a}{a-x_2}$ |
| 5 | 33,5 | 0,18 | 59,1 | 0,53 |
| 10 | 62,7 | 0,47 | 32,2 | 1,13 |
| 15 | 42,0 | 0,87 | 11,1 | 2,20 |
| 20 | 29,0 | 1,24 | 9,5 | 2,35 |
| 25 | 20,0 | 1,61 | 7,6 | 2,57 |
| 30 | 14,3 | 1,93 | 6,6 | 2,72 |
| 35 | 12,0 | 2,12 | | |
| 40 | 11,2 | 2,19 | | |
| 50 | 10,4 | 2,26 | | |

Nota: el volumen destilado se restituye periódicamente a la digestión con solución 20,2 % HCl (acetropo de H₂O-HCl)

| Tiempo min | Destilación | | Temperatura (x_1) | Tabla a) | |
|---------------|-------------|--------|--------------------------|-----------|-----------------------|
| | mg % | g mg % | | a - x_1 | $\ln \frac{a}{a-x_1}$ |
| 5 | 18,62 | 18,6 | 16,7 | 83,3 | 0,18 |
| 10 | 21,07 | 39,7 | 35,6 | 64,4 | 0,44 |
| 15 | 22,05 | 61,7 | 55,4 | 44,6 | 0,80 |
| 20 | 14,46 | 76,2 | 68,4 | 31,6 | 1,15 |
| 25 | 11,27 | 87,5 | 78,4 | 21,6 | 1,53 |
| 30 | 7,84 | 95,3 | 85,5 | 14,5 | 1,92 |
| 40 | 4,17 | 99,5 | 89,2 | 10,8 | 2,22 |
| 50 | 0,80 | 100,3 | 92,4 | 7,6 | 2,57 |

Con los valores extraídos de las tablas a) y b) se construye el g correspondiente, leyéndose en el mismo los valores promedio de K_a y K_b :

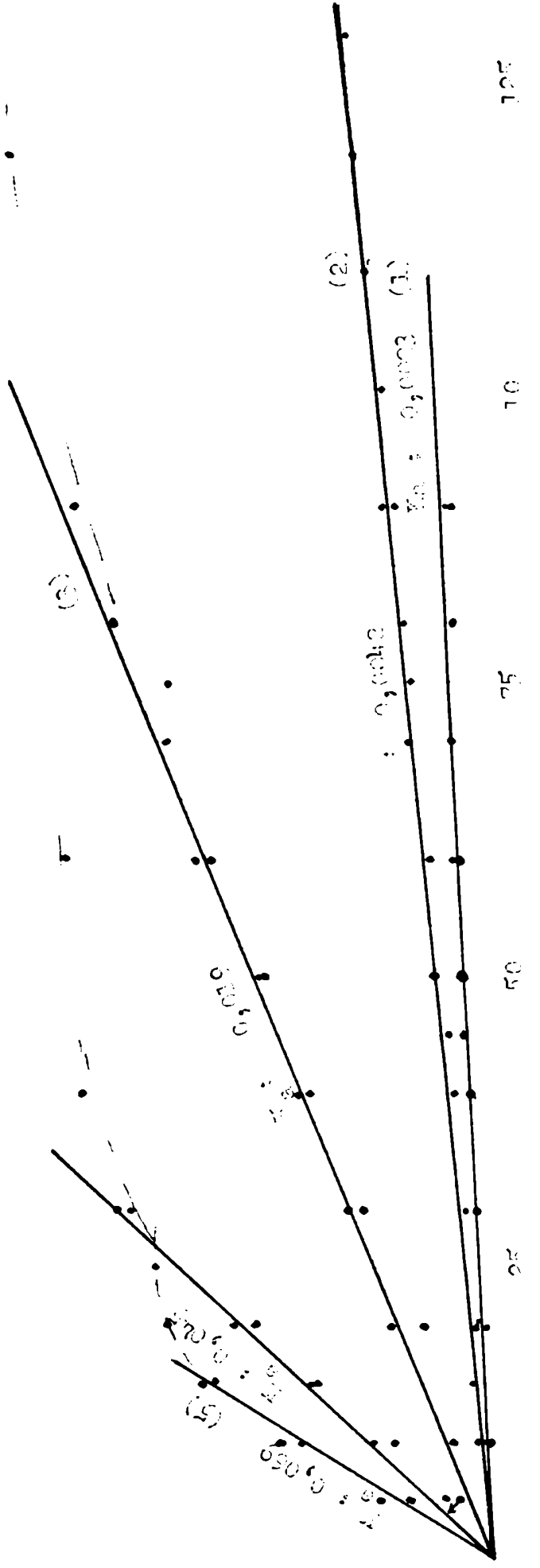
$$K_a : 0,063 \text{ l/min}$$

$$K_b : 0,14 \text{ l/min}$$

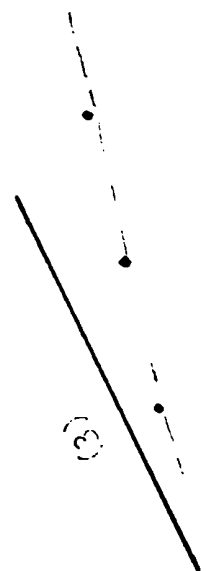
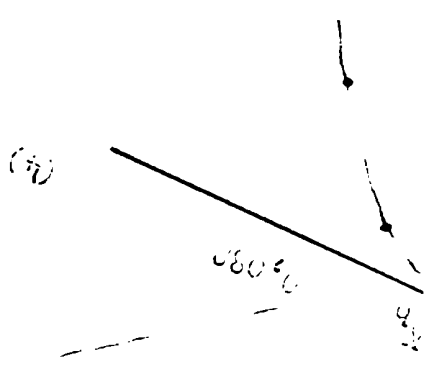
$$\text{Diferencia : } 0,077 \text{ (aprox.: 100 \%)}$$

z/a-z

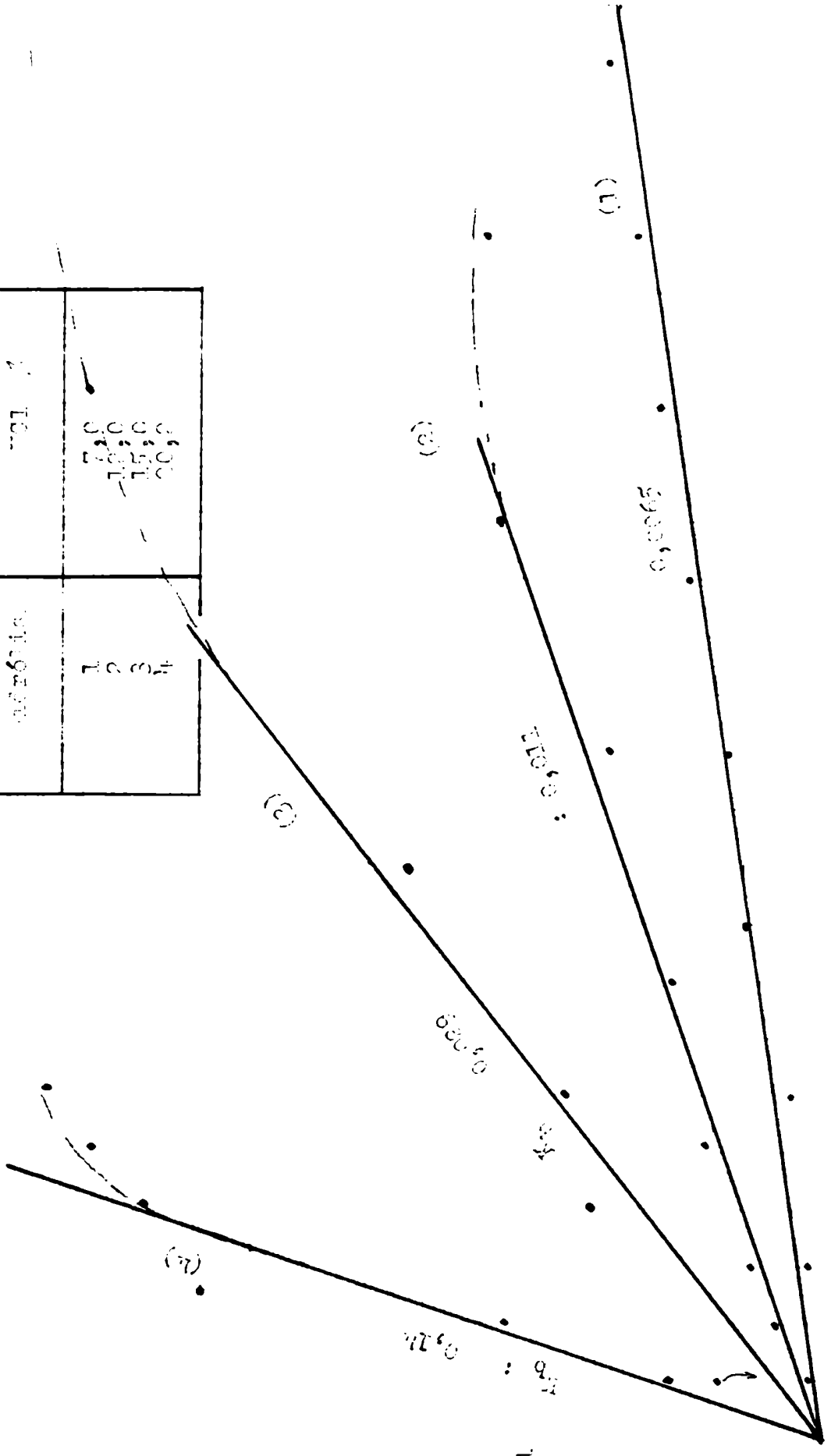
| Valores de a) | |
|---------------|--------|
| Experimento | Modelo |
| 1 | 20,5 |
| 2 | 20,5 |
| 3 | 32,4 |
| 4 | 40,0 |
| 5 | 44,0 |



| | | (b) | |
|-------|--------------------|--------------------|--|
| Value | Series | Mean | |
| 1 | 10, 20, 30, 40, 50 | 10, 20, 30, 40, 50 | |
| 2 | 10, 20, 30, 40, 50 | 10, 20, 30, 40, 50 | |



| Valores | Series b) |
|---------|-----------|
| admis. | 1 |
| 2 | 10,0 |
| 3 | 15,0 |
| 4 | 20,0 |



Cuadro comparativo de los valores hallados graficamente aplicando los valores indicados en las tablas a) y b).

1.- Valores de la constante cinética de reacción para digestiones en medio sulfúrico:

| % H ₂ SO ₄ | K _a | K _b | Diferencia |
|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 16,5 | 0,0023 | 0,0024 | 0,0001 (≈ 4 %) |
| 20,5 | 0,0042 | 0,0044 | 0,0002 (≈ 4 %) |
| 32,4 | 0,016 | 0,019 | 0,003 (≈15 %) |
| 40,0 | 0,045 | 0,088 | 0,043 (100 %) |
| 44,0 | 0,069 | 0,25 | 0,181 (300 %) |

2.- Valores de la constante cinética de reacción para digestiones en medio clorhídrico:

| % HCl | K _a | K _b | Diferencia |
|-------|----------------|----------------|-----------------|
| 7,0 | 0,0065 | 0,0065 | 0,0000 (≈ 0 %) |
| 12,0 | 0,011 | 0,012 | 0,001 (≈ 9 %) |
| 15,0 | 0,026 | 0,029 | 0,003 (≈ 11 %) |
| 20,2 | 0,063 | 0,14 | 0,077 (≈ 120 %) |

El objeto de estas determinaciones fué establecer un criterio crítico sobre la técnica de Hurd e Isenhour (39) en lo que respecta a las condiciones de formación de furfural y la capacidad de arrastre del vapor de agua sobre dicho furfural por simple destilación.

Las observaciones muestran que las diferencias entre K_a y K_b para concentraciones de sulfúrico (hasta 25,5%) y de clorhídrico (hasta 7 %) caben dentro del error experimental; para concentraciones superiores a las indicadas las diferencias son muy sensibles, aumentando a medida que crece la acidez.

Los valores de K_a corresponden a las condiciones experimentales de Hurd e Isenhour.

Nota: debe hacerse notar que existen diferencias entre los valores de las constante K publicados por Hurd e Isenhour y los valores hallados en el presente trabajo para iguales condiciones experimentales. Los valores publicados se indican a continuación :(en dichas experiencias no se especifica la variedad de marlo empleado)

| % H ₂ SO ₄ | K | % HCl | K |
|----------------------------------|--------|-------|---------|
| 19,2 | 0,0024 | 4,7 | 0,00021 |
| 25,5 | 0,0067 | 9,5 | 0,0042 |
| 32,0 | 0,011 | 14,2 | 0,012 |
| 40,0 | 0,017 | 16,5 | 0,017 |
| 52,0 | 0,042 | 18,8 | 0,032 |

.....

Conclusiones:

1.- Criterio seguido en el concepto de hemicelulosa y su relación con la formación de furfural.

Hemos aceptado el criterio general que define la hemicelulosa como la porción vegetal fácilmente soluble en medios ácidos y alcalinos débiles, indicando las técnicas particulares para su aislación y purificación. Se han indicado además las composiciones de diferentes hemicelulosas y en particular la correspondiente a marlos de maíz. Dado que las pentosas, metil-pentosas y ácidos urónicos se encuentran conceptual y fundamentalmente en la fracción hemicelulósica hemos seguido una relación proporcional directa entre la aparición de furfural, que dichos compuestos generan, y la desaparición de hemicelulosa.

2.- Relaciones estequiométricas entre la formación de furfural a partir de pentosas y hexosas.

Para corroborar la afirmación anterior hemos comprobado que mientras la formación de furfural a partir de α -xilosa se logra con un rendimiento alrededor del 98%, en iguales condiciones la α -glucosa y la celulosa (algodón) sólo dan vestigios de furfural.

3.- Estudio de la cinética de hidrólisis de hemicelulosas de marlos de maíz a través de la formación de furfural.

Hemos resumido los antecedentes de procedimientos que se acercaban al estudio de la cinética de hidrólisis de hemicelulosas, derivados de la química general de la celulosa. Dado que en general resultan métodos largos, tediosos e imprecisos hemos planteado y realizado el estudio de la cinética de hidrólisis de hemicelulosa de marlos de maíz a través de la formación de furfural. Las experiencias se realizaron a presión atmosférica y con distintas concentraciones de HCl y H_2SO_4 . En general la cinética de hidrólisis es rápida y puede observarse que más del 70% es hidrolizado antes de los primeros 15 minutos de digestión.

4.- Estudio cinético de la transformación de d-xilosa en furfural.

Dado que en los procedimientos analíticos e industriales comunes sólo es posible controlar la formación de furfural directamente, quisimos verificar si la transformación de pentosa en furfural respondía a las mismas características cinéticas de la hidrólisis de hemicelulosa. Las experiencias se realizaron con d-xilosa a presión atmosférica y con distintas concentraciones de HCl y SO_4H_2 .

El proceso corresponde en general a una transformación más lenta. En consecuencia no se puede apreciar el porcentaje de hemicelulosa hidrolizada a través de la medición directa del furfural aparecido.

5.- Estudio de las características del arrastre del furfural con vapor de H_2O a presión atmosférica.

Las experiencias realizadas con d-xilosa obligaron a una consideración de carácter cuantitativo del arrastre de furfural con vapor de H_2O . Para ello fué necesario estudiar las relaciones de equilibrio líquido-vapor para el sistema H_2O -furfural para concentraciones muy pequeñas de furfural en el líquido. Analíticamente se fijó por extrapolación de valores publicados la siguiente relación para concentraciones por debajo de 0,2 % :

$$X_v ; 7,5 \cdot X_l$$

(donde X_v : composición del vapor ; y X_l : composición del líquido. Dicha relación se verificó experimentalmente y se aplicó al cálculo cinético del pasaje de d-xilosa a furfural .

6.- Valoración de furfural .

Se empleó la técnica de Powell y Whitaker ligeramente modificada. La digestión se efectuó a 45 °C (en estufa) y se empleó un factor empírico de transformación (: 1 ml de $\text{SO}_3 \text{H} \text{ N}/10$: 2,45 mg de furfural) Se obtuvo una recuperación promedio sobre solución tipo de furfural de 99,9 % con una desviación promedio de $\pm 0,3$ %.

Bibliografía :

1. Döbereiner , Ann, 3 , 141(1832)
2. Dunlop & Peters, "The Furans" A.C.S. 1951
3. Emmet , Ann, 28,249 (1839)
4. Stenhouse, Ann, 35 ,301(1840)
5. Furnes , Ann, 35,301(1840)
6. Cahours , Ann,69,82 (1849)
7. Van Hobe, Ann, 85, 100(1853)
8. Menree, I/EC, 133,12(1821)
9. Breconnet ,Ann.Chem.& Phys.,12,172(1819)
10. Payen,Compt.Rend.,8,51(1839)-10,941(1840-)
11. Thomson,J.Prakt.Chem.,19,146(1879)
12. Fournade & Figuiet, Compt.Rend.,23,918(1846)
13. Koch, Ber.,20 Referate 145 (1887)
14. Wheeler & Tollens, Ber.,22,1046(1889)
15. Stone & Tollens, Ann.,249,227(1888)
16. Allen & Tollens, Ann., 260 ,301(1896)
17. Krüger & Tollens, Z.Angew.Chem.,9,44 (1896)
18. Tollens, Ann., 286, 301,(1895)
19. Schulze, Ber., 24, 2285(1891)
20. Norman,"The Biochemistry of Cellulose, Polysaccharides and Lignin"
Ed.: 1937.
21. Doré, " Les Methodes de la Chemie de la Cellulose" Ed.: 1949
22. Price, Bioch.J.,24,971(1930)
23. O'Deer,Bioch.J.,17,501,(1923)
24. Wise & Jahn"Wood Chemistry" Ed.: 1952
25. Tottingham. "Plant Biochemistry" Ed.: 1939
26. Hawley & Norman, I/EC.,24,1190(1932)
27. Norris & Price, Bioch.J.,24,60(1930)
28. Phillips & Davis, J.Agr. Research, 60,775 (1940)
29. Whaine & Phillips, J.Agr.Research,60,781 (1940)

30. Dunning & Lathrop , I/EC., 24, 37(1945)
31. Harris & Johnson, Paper Ind. and Paper World, 30,940 (1948)
32. Prescott & Dunn " Microbiologia Industrial " Ed.: 1950
33. Miller & Swanson, I/EC., 17,843 (1925)
34. Aronovsky & Gotner , I/EC., 22,264 (1930)
35. Seaman, U.S. Products Forest Laboratory- Madison, Wis.(1944)
36. Wise, Murphy & D'Addiceo, Paper Trade J., 35,122(1946)
37. Kunz, Biochem.Z., 74,312 (1916)
38. Cooke, Paper Trade J., 117,26 (1943)
39. Hurd & Isenhour , J.Amer. Chem .Sec., 54,317 (1932)
40. Councilor, Chem.Z., 13,966 (1894)
41. Krüger & Tollens , Chem.Centr.,1-576 (1896)
42. Krüger, Chem. Centr., 1,477,1119 (1901)
43. Schorger, I/EC., 15,748 (1923)
44. Dax & Flaisance, J.Am. Chem.Sec., 38,2156 (1916)
45. Higgland, "Wood Chemistry" Ed.: 1951
46. Tollens , Ber., 23, 175 (1890)
47. Simon, Biochem.Z., 247,171(1932)
48. Iddles & Jackson, I/EC., Anal.Ed., 5,55 (1933)
49. Fernandes, Socias & Torres, An. Soc.Esp.Fis.y Quim., 30,37(1932)
50. Reynolds, Osburn & Workman, Iowa State Col.J.Sci., 7,443 (1935)
51. Van Eck, C.A.: 14:509 (1920)
52. Pervier & Gotner , I/EC., 15,1255 (1923)
53. Klein & Acree, J. Research Ntl.Bur.Stand., 8 ,25 ,(1932)
54. Orisvold , I/EC., Anal.Ed., 18,696 (1946)
55. Demansky , C.A.: 46,11043 (1952)
56. Pevchl & Whitaker , J.Soc.Chem.Ind. London, 43,355 (1924)
57. Magisted , I/EC., Anal.Ed., 5, 253 (1933)
58. Kilgren & Tyden, C.A.: 24,1316 (1930)
59. Hughes y Acree , I/EC., Anal.Ed., 6, 123 (1934)
60. Jelle , Z.Anal. Chem. 45 ,196 (1906)
61. Kolthoff & Stenger , "Volumetric Analysis" Ed. 1942
62. Feinberg , Ann ., 49,87 (1913)
63. Parkinson y Wagner , I/EC., Anal.Ed., 6 , 433 (1934)
64. Zappi " Química Orgánica" Ed. 1949)

65. Siggia , "Quantitative Analysis Organic Via Functional Group" Ed.
66. Small & Small , "Colorimetric Methods of Analysis" Ed.: 1937
67. Stanhouse, Ann., 7^o, 276 (1850)
68. Feerster , Ber ., 15,230 (1882)
69. A.O.A.C. " Official and Tentative Methods of Analysis" 1935
70. Stillings & Browning, I/EC., Anal Ed. ,12,499 (1940)
71. Tollens , Ber, 25 ,2569 (1862)
72. Calvert , Am.Chem.J., 15, 276 (1893)
73. Duncan , I/EC., Anal. Ed.: 15,172 (1943)
74. Adams & Castagne , Can. J. Research ,26, 314 (1948)
75. Suminokura & Kobara, C.A.: 23.2908 (1928)
76. Yee, "Photometric Chemical" (1928)
77. Winton & Winton , "Análisis de Alimentos" Ed.1952
78. Jochi Fukai ,(Tokio Inst.Fern.) C.A.:23.1081(1929)
79. Bryant & Smith , J.An.Chem.Soc., 57,57 (1935)
80. Merton " Técnicas de trabajo Laboratorio de Química Orgánica" 19
81. Wilson , C.A.: 41.63831 (1947)
82. (Corresponde la cita (81))
83. Curtis & Hatt, J.Australian Sci. Research, 11,213 (1948)
84. Martínez, Tesis F.C.B.P. y N. (U.B.A.) 1950
85. Hains, Chem & Met.Eng.,26,779 (1922)
