

Cinética de la Reacción de Formación del Furfural de la Cascarilla de Café¹

O. Salas Solano*, R. Blanco Sáenz**

ABSTRACT

A kinetic study was conducted on the formation reaction of furfural obtained from coffee berry waste. This study was conducted under optimal experimental conditions and it was found that it follows first-order kinetics. Gas chromatography or ultraviolet spectroscopy was used to follow the progress of the reaction, with constant kinetic values of $(5.3 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $(5.4 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectively. The values of the kinetic constants obtained did not differ among themselves, when compared to the kinetic constants that correspond to the furfural formation reaction in the homogenous stage: $(5.6 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $(5.5 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, which were determined by gas chromatography and ultraviolet spectroscopy, respectively.

RESUMEN

Se estudió la cinética de la reacción de formación del furfural a partir de la cascarilla de café, en condiciones experimentales óptimas, y se determinó una ley cinética de primer orden. Para seguir el avance de la reacción, se utilizó cromatografía de gases o espectroscopia ultravioleta con un valor de las constantes cinéticas de $(5.3 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $(5.4 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Esos valores fueron no diferenciales entre sí al compararlos con las constantes cinéticas correspondientes a la reacción de formación del furfural en fase homogénea $(5.6 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $(5.5 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, determinadas por cromatografía de gases la primera, y la segunda, por espectroscopia ultravioleta.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la biotecnología en los países del Tercer Mundo se ha orientado fundamentalmente hacia la obtención de compuestos químicos con un valor agregado mayor que el de los cultivos productores de grandes cantidades de materiales, tradicionalmente considerados como desecho (Arias 1990). De especial interés para Costa Rica es la cascarilla del café que, por su alto contenido de pentosanas, se propone como una fuente de furfural.

Se ha planteado que la reacción para formar el furfural a partir de la cascarilla del café sigue dos etapas (Jaeggle 1976), como lo muestra la Fig. 1, con la

descomposición de las pentosanas a pentosas por medio de una reacción de hidrólisis, así como la deshidratación de las pentosas libres. Se han realizado estudios cinéticos de la etapa de deshidratación de las pentosas en presencia de ácidos minerales como el clorhídrico y el sulfúrico en fase homogénea (Hurd y Isenhour 1932) y se ha demostrado que la transformación de una pentosa a furfural sigue una ley cinética de primer orden, con respecto a la concentración de la pentosa.

Sin embargo, no hay informes sobre el estudio cinético de la reacción heterogénea de formación de furfural a partir de la cascarilla del café, en condiciones experimentales óptimas.

Con este estudio se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción para obtener furfural a partir de la cascarilla de café, en las condiciones de reacción establecidas por un estudio para optimar las variables importantes (Salas 1992), siguiendo el avance de la reacción con cromatografía de gases y espectroscopia ultravioleta.

¹ Recibido para publicación el 9 de junio de 1993.

* Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química; Universidad de Costa Rica, San Pedro de Montes de Oca 2060, C.R.

** Oficina Nacional de Normas y Unidades de Medida, Apartado postal 10216, San José 1000, C.R.

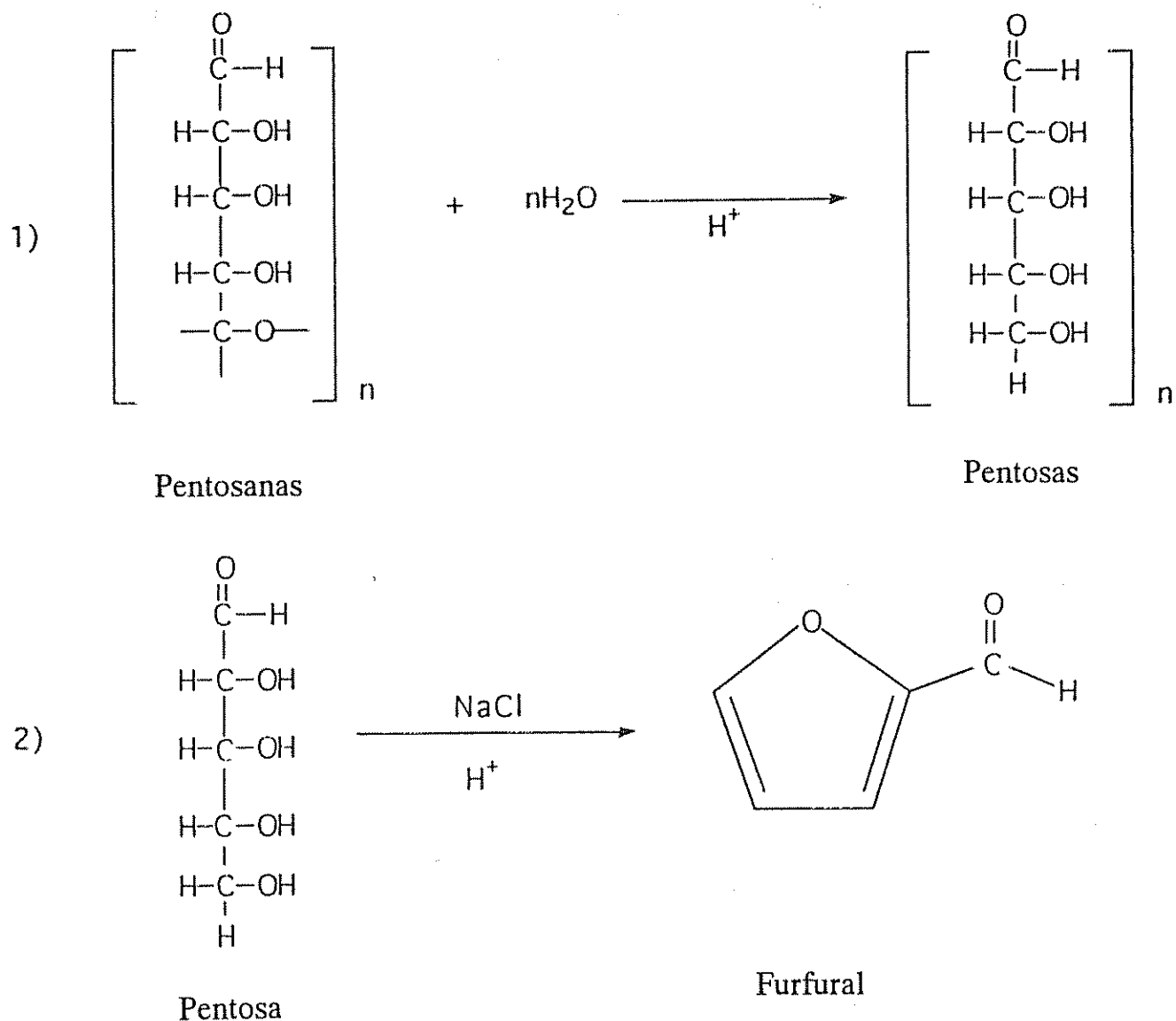


Fig. 1. Reacción de la formación de furfural a partir de las pentosas de la cascarrilla de café.

MATERIALES Y MÉTODOS

Aparatos

El sistema de reacción, que utiliza un método de arrastre con vapor sobrecalentado, se muestra en la Fig. 2.

Las medidas de absorbancia se realizaron por medio de un espectrofotómetro ultravioleta-visible marca Shimadzu, modelo UV-160, utilizando cubetas de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico.

El análisis cromatográfico se efectuó con un cromatógrafo de gases marca Shimadzu, modelo GC-16A, con detector de ionización de llama. Para la separación cromatográfica se usó una columna capilar 25 m x 0.25 mm *bounded soft* Superox II, 0.2 μm polietilenglicol (Carbowax 20M), *stock number* 995252, F41 84, Marca Alltech. En el procesamiento de los datos cromatográficos, se empleó un procesador marca Shimadzu, modelo CRHOMATO-PAC CR 6A. Las inyecciones se hicieron con una jeringa Alltech de 10 μl , 0.2 μl por división.

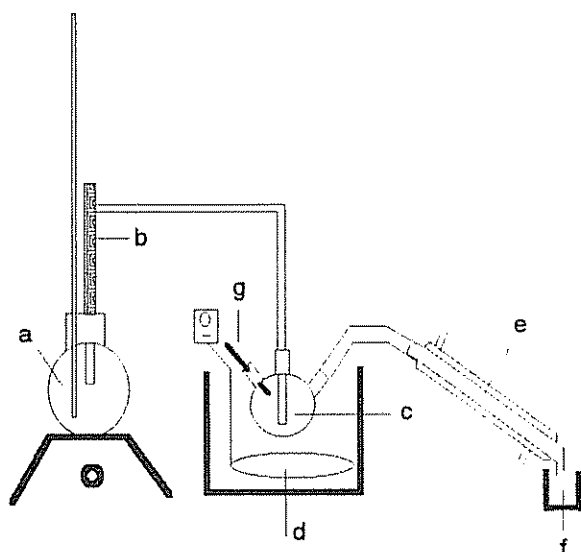


Fig. 2. Obtención de furfural a partir de la cascara de café: a) fuente de vapor de agua; b) dispositivo para el sobrecalentamiento del vapor de agua; c) reactor; d) baño de aceite con regulador de temperatura; e) condensador; f) recolección de la destilación; g) termómetro.

Reactivos

Para el estudio espectrofotométrico, se prepararon disoluciones con patrones de 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 y 5.00 mg/l de furfural. Se utilizó furfural para el análisis, lote 134934 L, marca Merck. El furfural se purificó de acuerdo con el método recomendado por la *Association of Official Analytical Chemists* (1985) mediante el procedimiento # 9 097, al que se le modificó el uso de etanol al 50% por agua destilada.

Se empleó ácido sulfúrico 95% - 97% de calidad analítica y cloruro de sodio para el análisis, ambos marca Merck, lote 731 y P-276, respectivamente.

Para el análisis por cromatografía de gases se usaron disoluciones con patrón de furfural de 100, 200, 400, 600 y 800 mg/l en agua destilada. El furfural se purificó según el procedimiento detallado empleado por Jaeggli (1976).

La cascara de café se recogió en el beneficio Santa Rosa, en Barreal de Heredia, con un porcentaje de humedad de 10.50 ± 0.04 ($n = 3$), un porcentaje de cenizas de 0.422 ± 0.002 ($n = 3$) y un calor de combustión de 4245 ± 64 cal/g ($n = 4$). La cascara

se usó en polvo, se sometió a una molienda y su tamaño se estandarizó pasándola por un tamiz de 35 mallas.

Procedimiento

Para una corrida típica se colocaron en el reactor 19.0 g de cascara de café, 13.75 ml de ácido sulfúrico al 95% - 97%, 11.15 g de cloruro de sodio y un volumen de 36.25 ml de agua destilada (medido con bureta). Estas condiciones se determinaron en un estudio posterior (Salas y Blanco 1992). Se introdujo el vapor sobrecalentado, con una temperatura de 300° centígrados. La temperatura dentro del reactor no se puede regular y su valor se encuentra determinado por el ascenso ebulloscópico por la concentración de los solutos presentes.

La temperatura interna del reactor en una corrida se determinó durante cada una de ellas con intervalos regulares (cada cinco minutos); se encontró que la variación máxima fue de cuatro grados centígrados. El baño de aceite se mantuvo a una temperatura de 97.0 ± 0.5 grados centígrados.

Se recogieron fracciones del destilado cada 5 min, durante 1 h, comenzando la recolección cuando el sistema presentaba una temperatura uniforme (menos de un minuto). Cada fracción se congeló en un baño de hielo-sal para calcular su concentración. Se anotó el tiempo de recolección de cada una y la temperatura a la cual se recogió, la cual se encontró entre $103.0^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ y $107.0^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ grados centígrados. La variación en la temperatura se debió a los cambios en la concentración de solutos, durante la reacción, y al arrastre con vapor sobrecalentado, parte del cual se condensó en el reactor.

La determinación de la concentración en cada vial se realizó simultáneamente por espectroscopia ultravioleta y cromatografía de gases, empleándose métodos directos de cuantificación con disoluciones de patrón de furfural. Se midió por espectroscopia ultravioleta la absorbancia a 277.0 nm y se interpoló en la curva de calibración.

Para el análisis por cromatografía de gases, las condiciones experimentales se establecieron de manera que se lograra una separación de la línea base entre los picos cromatográficos (Hurd e Isenhour 1932). Se consiguió una separación satisfactoria con una columna capilar Carbowax 20M (descrita en la

sección de aparatos) en las siguientes condiciones experimentales: temperatura de la columna 80°C, un flujo del gas de arrastre (nitrógeno) de 35 ml/min, una temperatura del inyector y detector de 240°C y un volumen de inyección de $1.4 \pm 0.1 \mu\text{l}$. Se midió el área del pico del furfural en esas condiciones y se interpoló en la curva de calibración obtenida previamente.

Cada corrida cinética se efectuó por triplicado. Con el fin de obtener un sistema cinético similar que sirviera de referencia, se estudió el comportamiento cinético de la aldopentosa ribosa, en las condiciones óptimas de reacción. Se siguió el mismo procedimiento y se sustituyeron 19.0 g de cascarilla de café por 4.52 g de ribosa (cantidad obtenida de acuerdo al porcentaje de pentosanas de la cascarilla de café, $23.8\% \pm 0.1\%$, determinada según Welcher (1975)). En este caso, el experimento se realizó por duplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para dos corridas típicas (Figs. 3 y 4), se observa el logaritmo de la fracción remanente de pentosanas, determinado por cromatografía de gases y espectroscopía ultravioleta en función del tiempo; se muestra un comportamiento lineal (coeficientes de correlación = 0.998 y 0.997), consistente en corridas repetitivas ($n=3$). Ese resultado indica que la reacción heterogénea para formar furfural, a partir de la cascarilla de café en solución acuosa de ácido sulfúrico y cloruro de sodio, sigue una ley cinética de primer orden.

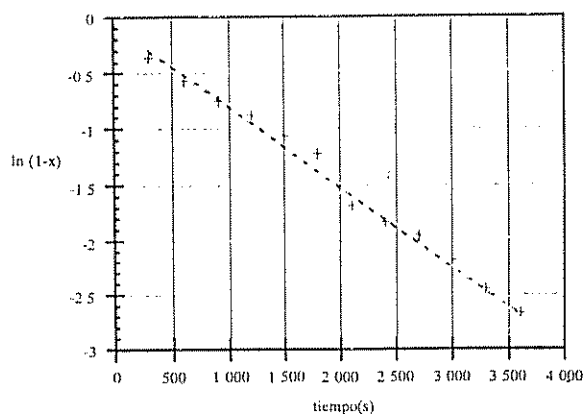


Fig. 3. Logaritmo de la fracción remanente de pentosanas en función del tiempo, determinado por cromatografía de gases.

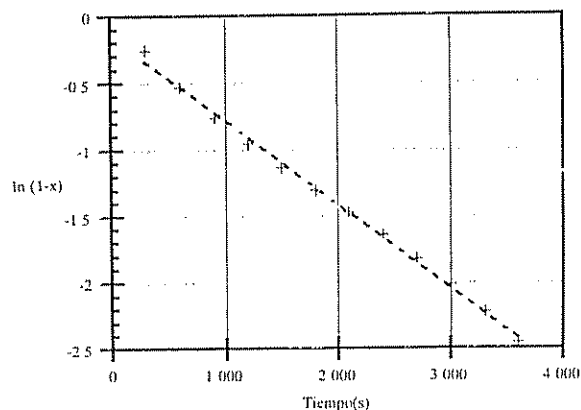


Fig. 4. Logaritmo de la fracción remanente de pentosanas en función del tiempo determinado por espectroscopia ultravioleta.

Los valores de las constantes cinéticas en el estudio por cromatografía de gases y espectroscopia ultravioleta se muestran en los cuadros 1 y 2, respectivamente.

Cuadro 1. Constantes cinéticas de la reacción de formación del furfural a partir de la cascarilla de café a las condiciones óptimas de reacción, seguida por cromatografía de gases.

Muestra	Constante cinética/s ⁻¹	Mediana
1	$(5.8 \pm 0.2) \text{E-4}$	
2	$(5.2 \pm 0.2) \text{E-4}$	$(5.3 \pm 0.3) \text{E-4}$
3	$(5.3 \pm 0.2) \text{E-4}$	

Cuadro 2. Constantes cinéticas de la reacción de formación del furfural a partir de la cascarilla de café a las condiciones óptimas de reacción, seguida por espectroscopia ultravioleta.

Muestra	Constante cinética/s ⁻¹	Mediana
1	$(5.4 \pm 0.3) \text{E-4}$	
2	$(5.4 \pm 0.1) \text{E-4}$	$(5.4 \pm 0.2) \text{E-4}$
3	$(6.0 \pm 0.2) \text{E-4}$	

El estudio cinético de la formación de furfural a partir de la aldopentosa ribosa en un medio homogé-

neo de reacción, indica que la transformación de la ribosa a furfural sigue una ley cinética de primer orden (Fig. 5). Los valores de la constante cinética (Cuadro 3) son similares a los obtenidos en el estudio cinético de la reacción heterogénea.

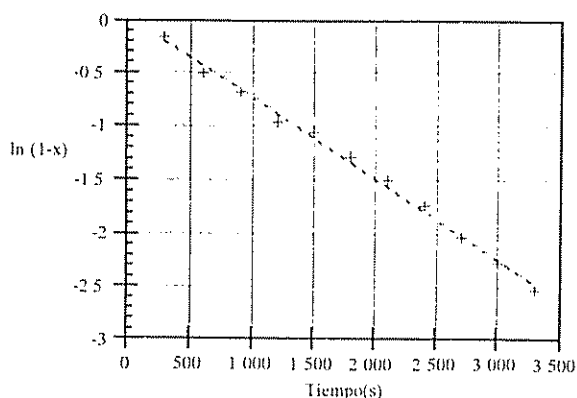


Fig. 5. Logaritmo de la fracción remanente en función del tiempo, determinado por cromatografía de gases.

Cuadro 3. Constantes cinéticas de la reacción de formación del furfural a partir de la ribosa a las condiciones óptimas de reacción.

Método de análisis	Constante cinética/s ⁻¹ n = 2
Cromatografía de gases	(5.6 ± 0.2) E-4
Espectroscopia ultravioleta	(5.5 ± 0.1) E-4

La comparación de estas constantes y de las cinéticas correspondientes a la reacción de descomposición de la cascarilla de café en un medio heterogéneo, determinadas también por cromatografía de gases y espectroscopia ultravioleta, se muestran en el Cuadro 4. La aplicación de la prueba F permitió aceptar o rechazar la hipótesis de que no hay diferencia significativa entre las constantes cinéticas, obtenidas en un medio de reacción heterogéneo y las correspondientes a un medio de reacción homogéneo; cada una se determinó por dos métodos de análisis diferentes. El valor de 10 de la razón F es menor que el valor de 27.2 para F₀ con un nivel de confianza del 99.95%, e indica que la hipótesis de que no hay diferencia entre las constantes cinéticas es aceptable. Sugiere que el proceso de optimar (Salas 1992)

determina que la reacción de formación del furfural a partir de la cascarilla de café, cuyo medio de reacción es heterogéneo, se comporte como una reacción en fase homogénea.

Cuadro 4. Análisis de variancia de las constantes cinéticas.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Variancia	Razón F
Entre grupos	*SSB = 6 x 10 ⁻¹	1	6 x 10 ⁻⁹	10
Dentro de los grupos	*SSW = 4 x 10 ⁻⁹	7	6 x 10 ⁻¹⁰	

* SSB: Es la suma de las desviaciones de las dos medias muestrales (una para las constantes obtenidas en medio heterogéneo y otra para las obtenidas en medio homogéneo) con respecto a la gran media de todas las muestras, al cuadrado

* SSW: Es la suma de las desviaciones de todas las observaciones con respecto a las medias muestrales correspondientes para todas las muestras, al cuadrado.

Puesto que el sistema es heterogéneo, los valores de las constantes cinéticas obtenidas merecen una discusión a la luz del posible paso determinante de la reacción.

Smith (1991) indica que las reacciones heterogéneas deben cumplir las siguientes etapas :

1. Difusión de los reactivos hacia la superficie;
2. adsorción de los reactivos en la superficie;
3. reacción de descomposición en la superficie;
4. desorción de los productos; y
5. difusión de los productos desde la superficie.

Cualquiera de estos procesos, o su combinación, puede ser lento y, en consecuencia, determinante en la velocidad de la reacción.

En el caso de la reacción de interés, si se considerara que la velocidad de la reacción de descomposición en la superficie, es muy pequeña en comparación con las velocidades de absorción de los reactivos y desorción de los productos, constituye el paso determinante de la reacción, esperándose un aumento en su valor y, por ende, en el porcentaje de rendi-

miento del furfural, al emplear cascarilla en polvo con respecto al de la cascarilla en forma natural, ya que la cascarilla de café en polvo provee un área superficial mayor. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos, al aplicar un diseño factorial (Salas 1992), se observó que el tamaño de la cascarilla no era una variable significativa en la reacción. Esto sugirió que la reacción de descomposición no era el paso determinante.

Si la velocidad en la difusión de los reactivos (agua, ácido sulfúrico y cloruro de sodio) fuera el paso determinante, se esperaría que la ley cinética de la reacción heterogénea fuera de orden cero, pues en el medio de reacción la concentración de los distintos reactantes era alta, lo que garantizaba un valor constante del gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la interfase. Sin embargo, los resultados mostraron que la reacción siguió consistente-

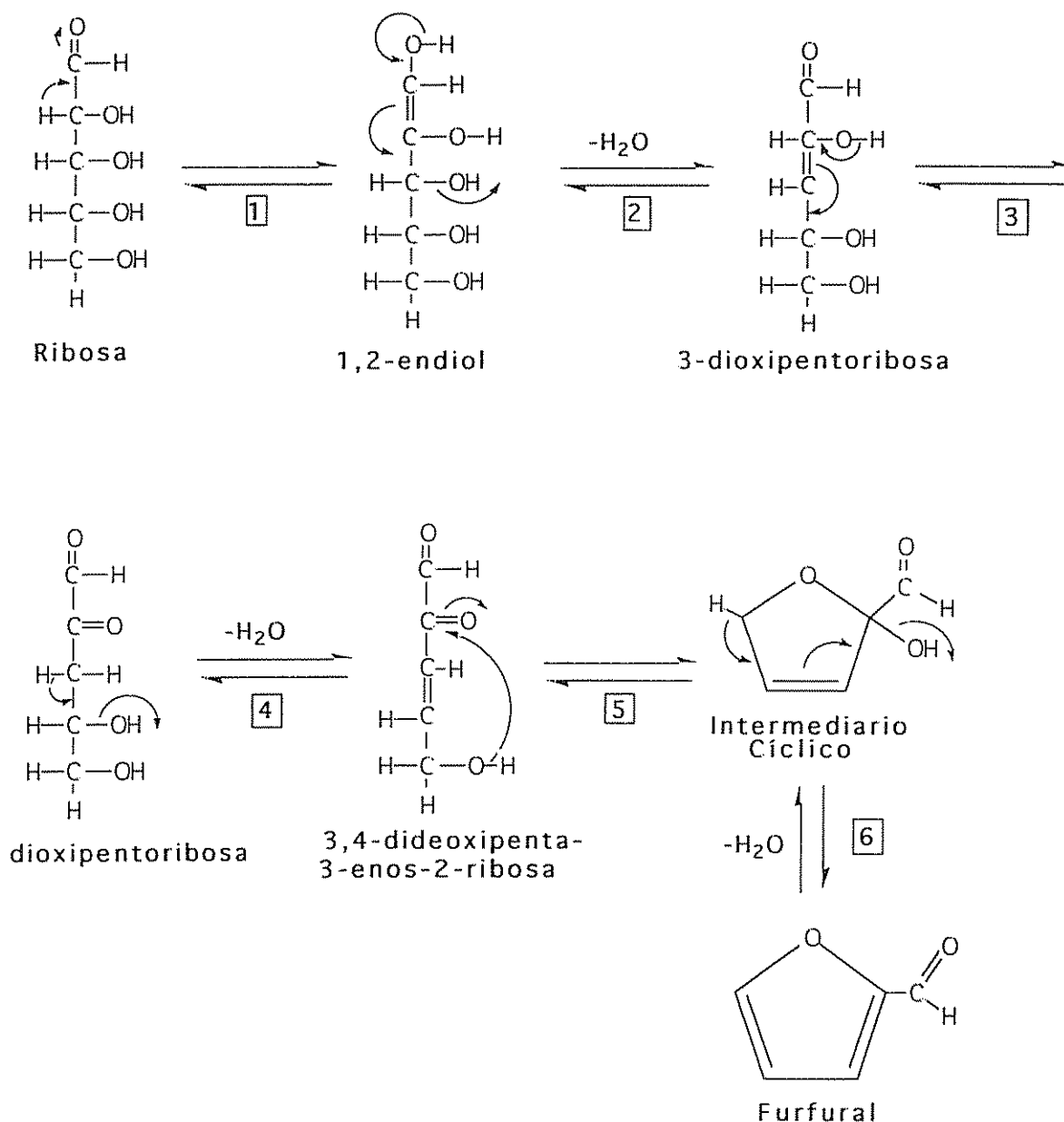


Fig. 6. Mecanismo de la reacción de la formación del furfural a partir de las pentosanas.

mente una ley cinética de primer orden. Por lo tanto, este resultado indicó que la velocidad de difusión y adsorción de los reactivos tampoco era el paso determinante.

Feather *et. al.* (1972) y Theander (1988) han demostrado el mecanismo de reacción en fase homogénea, el cual se esquematiza en la Fig. 6. En la primera etapa las pentosas (cadenas de pentosas) se hidrolizan a aldopentosas monoméricas.

En la segunda etapa, la deshidratación de las pentosas sigue los siguientes pasos (ejemplificado para el caso de la ribosa):

- 1) Formación reversible del 1,2 endiol.
- 2) Deshidratación del 1,2 endiol y origen de la forma enólica del 3-deoxipentoribosa.
- 3) Reordenamiento de este compuesto.
- 4) Deshidratación del compuesto al 3,4-dideoxipenta-3-enos-2-ribosa.
- 5) El 3,4-dideoxipenta-3-enos-2-ribosa se cicla.
- 6) Pérdida de una molécula de agua de este intermedio cíclico para formar el furfural.

Este mecanismo establece que en la reacción de formación del furfural a partir de las pentosas (medio homogéneo), el paso determinante corresponde a la etapa en la cual se forma el 1,2 endiol. Según los resultados, antes descritos, es posible que el paso determinante de la reacción heterogénea sea el mismo que para la homogénea. Este es un aspecto que merece estudios subsiguientes.

CONCLUSIONES

La reacción de formación del furfural a partir de la cascarilla de café sigue una ley cinética de primer orden y los valores de las constantes cinéticas determi-

nadas por cromatografía de gases y espectroscopia ultravioleta, son $(5.3 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $(5.4 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, las cuales son indiferenciables a un nivel de confianza entre sí, del 99.95%, ni de las constantes cinéticas correspondientes a la reacción de formación del furfural a partir de la ribosa, obtenidas en las mismas condiciones experimentales. La elucidación del mecanismo de la reacción requiere estudios posteriores.

LITERATURA CITADA

- ARIAS, S. 1990. Biotecnología: Amenazas y perspectivas para el desarrollo de América Central. DEI 185-221
- AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS) 1985. Official methods of analysis. Washington. D.C. 240 p.
- FEATHER, M.; HARRIS, D.; NICHOLS, S. 1972. Routes of conversion of D-xylose, hexuronic acids and L-ascorbic acid to 2-furaldehyde. *Journal of Organic Chemistry* (EE UU) 37:1606-1609.
- HURD, CH.; ISENHOUR, LL. 1932. Conversion of pentoses to 2-furaldehyde. *Journal of Organic Chemistry* (EE.UU.) 54:317-330.
- JAEGGLE, W. 1976. Furfural from husks of different agricultural products. *Escher Wyss News* (EE UU) 1:25-26.
- SALAS SOLANO, O. 1992. Obtención de furfural a partir de la cascarilla de café: Optimización de condiciones experimentales. Tesis Lic. en Química Universidad de Costa Rica. 38 p.
- SALAS, O.; BLANCO, R. 1992. Optimización SIMPLEX de la obtención de furfural a partir de la cascarilla de café. *Ingeniería y Ciencia Química*.
- SMITH, J. M. 1991. Ingeniería de la cinética química. CECSA (Ed.). Méx., D.F. 250 p.
- THEANDER, O. 1988. Aqueous high temperature transformation of carbohydrates relative to utilization of biomass. *Advances of Carbohydrates Chemistry and Biochemistry*. (EE UU) 46:273-325.
- WELCHER, F. 1975. Standard methods of chemical analysis. Florida Publishing Company. 1775 p.