

Cinética de las reacciones de ozonólisis de sacarosa, glucosa y fructosa

R. PÉREZ, M. GÓMEZ Y R. RAMOS

Dpto. Cinética Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba.

Recibido: 17 de junio de 1981

ABSTRACT. The ozonolysis of sucrose, glucose and fructose in 0,01 M borax buffer solution at 20°C, using sugar concentrations between 0,77 and $38,5 \cdot 10^{-5}$ M was studied. The kinetic, kinetic-diffusion and diffusion ranges of these reactions was determined, being the same for the three cases in this type of reactor. The rate constant values for sucrose, glucose and fructose were $(10,3 \pm 0,3) \cdot 10^2$, $(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$ and $(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$ l/mol • seg respectively.

RESUMEN. Se realizó un estudio de la reacción del ozono con la sacarosa, glucosa y fructosa en tampón de bórax 0,01 M a 20°C, en un intervalo de concentraciones de los azúcares de 0,77 – $38,5 \cdot 10^{-5}$ M. Se determinaron los rangos cinético, cinético-difusión y difusión de dichas reacciones, que resultaron similares para los tres casos en este tipo de reactor. Los valores de las constantes de velocidad determinados para la sacarosa, glucosa y fructosa resultaron $(10,3 \pm 0,3) 10^2$, $(3,3 \pm 0,1) 10^2$ y $(3,6 \pm 0,1) 10^2$ l/mol • seg respectivamente.

INTRODUCCION

La cinética de reacción de ozonólisis de diferentes azúcares ha sido muy poco estudiada. Existen algunos artículos publicados donde se proponen mecanismos de interacción del ozono con azúcares, no reportándose datos sobre las constantes de velocidad¹⁻³. Igualmente se discute ampliamente por distintos autores la posibilidad de alcanzar el rango cinético de la reacción de ozonólisis, que permita obtener valores de la constante de velocidad que no estén falseados por la limitación de la difusión del ozono de la fase gaseosa a la líquida, cuando se utilizan reactores de borboteo⁴⁻⁷.

El objetivo doble del presente trabajo, está relacionado con la determinación de las constantes de velocidad de ozonólisis de sacarosa, glucosa y fructosa, así como con la selección de condiciones experimentales que permitan obtener las constantes de velocidad en el rango cinético de la reacción.

PARTE EXPERIMENTAL

El estudio de las reacciones de ozonólisis de la sacarosa, glucosa y fructosa se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 65 ml de volumen, tal como se muestra en la Fig. 1. El reactor se proveyó con una placa de filtro poroso en su parte inferior. para asegurar una buena dispersión de la mezcla gaseosa de ozono-oxígeno y una rápida saturación del solvente con ozono, así como de un sistema para la inyección de la solución de la muestra de la sustancia, con una jeringuilla microlítica.

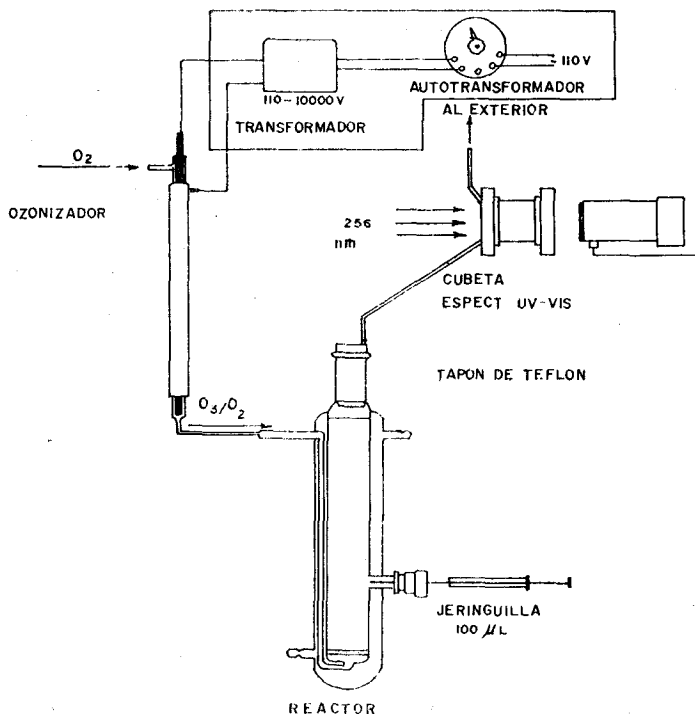


Fig. 1. Instalación utilizada para la determinación de las constantes de velocidad

El ozono fue obtenido a partir de oxígeno seco, haciendo pasar un flujo de oxígeno de 1,6-1,9 ml/seg regulado finamente con válvulas especiales, a través de un ozonizador construido para estudios cinéticos.

La concentración de ozono en la mezcla con oxígeno fue determinada en el flujo del gas a la salida del reactor, mediante un espectrofotómetro UV-VIS de doble rayo, con registrador acoplado, provisto de una cubeta de flujo de 1 cm de paso óptico. La concentración de ozono medida a 256 nm fue de $1,7-2,8 \cdot 10^{-4}$ M.

Los experimentos se realizaron en solución tampón de bórax 0,01 M de pH = 8,95, la cual se preparó con agua tratada previamente con ozono y posteriormente destilada. En la preparación de las soluciones se emplearon sacarosa, glucosa y fructosa de elevado grado de pureza, secadas convenientemente. La concentración de estos azúcares una vez inyectadas en el reactor fue de $0,77-38,5 \cdot 10^{-5}$ M. La temperatura en todos los casos se mantuvo en 20°C.

Los cálculos de las constantes de velocidad de la reacción se realizaron según la fórmula:

$$W = \frac{F}{V_L} (A_o - A_g) = k \cdot \alpha \cdot A_g [S]$$

Por lo que $k = \frac{F (A_o - A_g)}{V_L \cdot \alpha \cdot A_g [S]}$

donde

- W — velocidad de la reacción (mol/l.segundo)
- k_2 — constante específica de la velocidad (l/mol.segundo)
- F — Velocidad de flujo del gas (ml/segundo)
- V_L — volumen del solvente en el reactor (ml)
- α — coeficiente de Henry
- [S] — concentración del sustrato (mol/l)
- A_o — absorbancia del gas a la salida del reactor antes de la inyección de la sustancia
- A_g — absorbancia del gas a la salida del reactor durante la reacción, medida en el estado estacionario

La determinación del coeficiente de Henry para la solución de bórax se realizó en un reactor de borboteo de 500 ml de volumen, partiendo de la consideración que para solventes que disuelven muy poca cantidad de ozono, es importante la relación que hay entre la cantidad de ozono disuelto y de aquel que ocupa el volumen de la fase gaseosa. Aumentando el volumen del solvente se incrementa esta relación, por lo que disminuye el error en la determinación.

El valor del coeficiente de Henry medido en un reactor de borboteo se puede calcular por la fórmula:

$$\alpha = \frac{F \cdot t}{V_L} \cdot \frac{A_E}{A_T}$$

donde

- t — tiempo en que se alcanza la concentración de equilibrio
- A_E — área sombreada en la Fig. 2, correspondiente a la cantidad de ozono que se disuelve en el líquido
- A_T — área total comprendida entre las rayas discontinuas y los ejes de coordenadas y que corresponde a la cantidad total de ozono que pasó en el tiempo t

Este método, que fue comprobado para la determinación de α en solventes conocidos, se utilizó para calcular el coeficiente de la solución de bórax 0,01 M a 20°C y que resultó ser $\alpha_{20^\circ} = 0,14$.

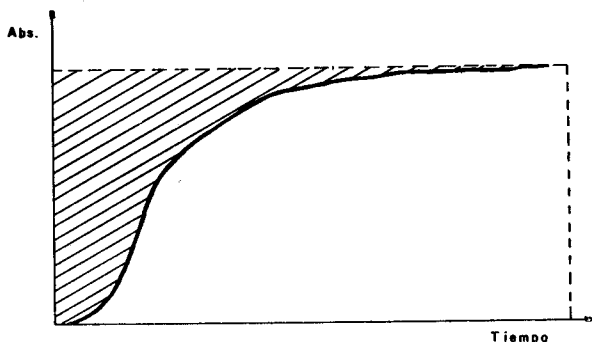


Fig. 2. Gráfico correspondiente a la determinación de la concentración de ozono en el flujo del gas a la salida del reactor

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos al inyectar diferentes cantidades de los azúcares en el reactor, pasando el flujo de ozono, se muestran en las Tablas I, II, III. En las mismas se pueden observar los valores de las constantes de velocidad a diferentes concentraciones, el inverso de estas constantes y la velocidad de la reacción en dependencia de la concentración del sustrato. Los valores de las constantes para cada uno de los puntos corresponden a los promedios de no menos de 10 determinaciones a una misma concentración.

Un gráfico para este tipo de dependencia, para el caso de la sacarosa, y que es similar a la glucosa y fructosa, se muestra en la Fig. 3.

TABLA I

Ozonólisis de sacarosa a 20°C

$[S] \times 10^5$ (mol/l)	k (l/mol.seg.)	$\frac{1}{k} \times 10^3$ (mol.seg/l)	$W \times 10^7$ (mol/l.seg)
0,77	1029 \pm 60	0,98	2,1
1,54	1025 \pm 48	0,98	4,0
2,31	1031 \pm 50	0,97	5,8
3,08	876 \pm 18	1,14	7,0
3,85	963 \pm 54	1,04	8,6
7,69	642 \pm 16	1,60	10,7
10,77	462 \pm 11	2,16	11,3
15,40	359 \pm 8	2,78	12,5
20,00	287 \pm 10	3,50	13,0
27,70	210 \pm 5	4,80	13,0
30,80	179 \pm 5	5,60	12,7
38,50	146 \pm 2	6,90	13,0

TABLA II

Ozonólisis de glucosa a 20°C

$[S] \times 10^5$ (mol/l)	k (l/mol.seg.)	$\frac{1}{k} \times 10^3$ (mol.seg/l)	$W \times 10^7$ (mol/l.seg)
0,77	325 ± 30	3,1	0,69
1,54	343 ± 25	2,9	1,4
2,31	318 ± 28	3,2	2,0
3,08	343 ± 23	2,9	2,8
3,85	313 ± 10	3,2	3,2
7,69	218 ± 10	3,7	5,2
11,50	223 ± 10	4,5	6,5
15,40	200 ± 10	5,0	7,4
19,20	178 ± 5	5,6	8,5
23,10	168 ± 5	5,8	9,1
30,80	135 ± 5	7,4	9,6
38,50	118 ± 3	8,5	10,5

Se puede observar, que existe una zona de independencia del valor de la constante específica de la velocidad k , y por consiguiente de $1/k$, de la concentración, cuando ésta es menor de $[S] = 3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, lo cual coincide con una proporcionalidad lineal, entre la velocidad de la reacción y la concentración de la sacarosa. En este intervalo de concentraciones, se puede considerar que la reacción transcurre en el rango cinético, es decir, no está limitada por la difusión.

En el intervalo de concentraciones de sacarosa de $3,3-21,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l aproximadamente, la velocidad de la reacción no observa una dependencia lineal aunque se incrementa. La dependencia de $1/k$ de la concentración se mantiene lineal. Este intervalo de concentraciones pudiese estar relacionado con el rango cinético-difusión de la reacción.

TABLA III

Ozonólisis de fructosa a 20°C

$[S] \times 10^5$ (mol/l)	k (l/mol.seg.)	$\frac{1}{k} \times 10^3$ (mol.seg/l)	W $\times 10^7$ (mol/l.seg)
0,77	363 \pm 70	2,8	0,8
1,54	345 \pm 28	2,9	1,5
2,31	363 \pm 40	2,8	2,3
3,08	370 \pm 25	2,7	3,2
3,85	358 \pm 23	2,8	3,9
7,69	358 \pm 10	2,8	7,1
11,50	288 \pm 8	3,5	8,5
15,40	230 \pm 3	4,4	8,8
19,20	215 \pm 8	4,8	9,8
23,10	200 \pm 5	4,8	11,0
30,80	170 \pm 5	6,0	12,2
38,50	135 \pm 5	7,2	12,5

A concentraciones superiores a $21,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, la velocidad de la reacción se hace independiente de la concentración de la sacarosa, aunque $1/k$ depende linealmente, pero con una pendiente mayor que el rango anterior.

Esta independencia de la velocidad de la reacción de la concentración del sustrato pudiese corresponder al rango de difusión de la reacción.

La influencia que tiene el rango en que transcurre la reacción en la determinación de la constante específica de la velocidad se hace evidente analizando los resultados obtenidos. Los valores de estas constantes para la sacarosa, glucosa y fructosa determinadas en el rango cinético resultaron iguales a $(10,3 \pm 0,3) 10^2$, $(3,3 \pm 0,1) 10^2$ y $(3,6 \pm 0,1) 10^2$

respectivamente, con un error relativo en la determinación inferior al 3%.

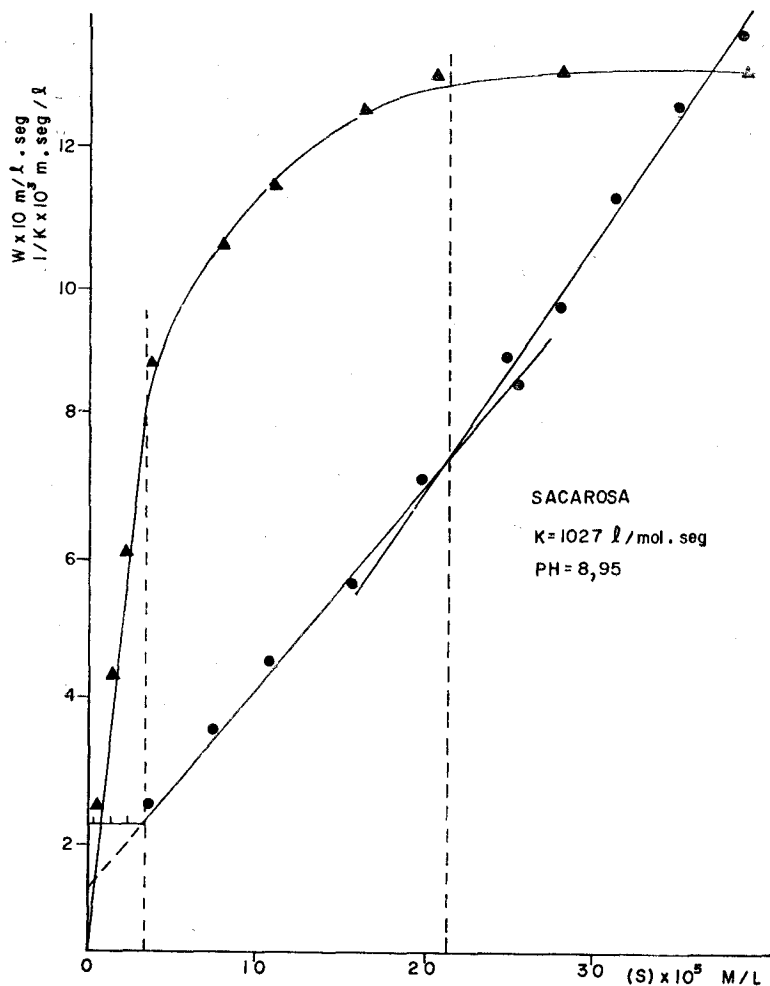


Fig. 3. Dependencia de la velocidad de ozonólisis y del inverso de la constante de velocidad observada de la concentración de sacarosa en tampón de bórax 0,01 M y $\text{pH} = 8,95$, $t = 20^\circ\text{C}$

Es de notar la elevada reactividad de la sacarosa con el ozono, con respecto a la glucosa y fructosa lo cual sugiere que la reacción tiene lugar preferentemente en la zona del enlace glicosídico de la sacarosa.

Hay que señalar que los azúcares forman complejos en soluciones de bórax, aunque la estructura no está bien determinada y son bastante débiles en el caso de la sacarosa, β -glucosa y fructosa, siendo fuertes en la α -glucosa, pero al parecer esto ejerce poca influencia en la reacción con el ozono.

REFERENCIAS

1. DESLONGCHAMPS P. US 3, 723, 506 (Cl. 260/484R; COTc) 27 Mar. 1973. *Appl.* 170, 984, 11 Aug. 1971.
2. DESLONGCHAMPS P., ATLANI P., FREHEL D., MALAVAR A. AND MOREAU CL. *Can. J. Chem.* 52, 3651, 1974.
3. DESLONGCHAMPS P. *Can.* 962, 264 (Cl 260-233.4), 04 Feb. 1975, *Appl.* 117, 029, 29 Jun. 1971.
4. KOMISSAROV V. D. Y GUERCHIKOV A. Y. *Cinética y Catálisis*, 15, 916, 1974 en ruso.
5. RAZUMOVSKI S. D. Y ZAIKOV G. E. *Cinética y Catálisis*, 16, 1624, 1975 en ruso.
6. LISITSIN D. M., POZNIAK T. I. Y RAZUMOVSKI S. D. *Cinética y Catálisis*, 17, 1049, 1976 en ruso.
7. ALEXANDROV YU. A., TARUNIN B. I. Y PEREPLETCHIKOV M. L. *Cinética y Catálisis* 17, 1162, 1976 en ruso.