

*Universidad Nacional Autónoma
de México*

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

TRATAMIENTO OXIDATIVO DE MELAZAS CON
RADIACIONES IONIZANTES DE ALTA ENERGIA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES
P R E S E N T A :
ALBERTO RODRIGUEZ SANCHEZ
MEXICO, D. F. 1983.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

Las melazas (mieles incristalizables) constituyen una mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos y representan un material abundante en la industria azucarera del país¹. El tratamiento con técnicas de irradiación y con ácidos fuertes, conducen a la producción de ácidos dicarboxílicos. La composición orgánica de esta mieles no es constante; sin embargo, la reacción puede ser conducida convenientemente utilizando sistemas diluidos a una concentración conocida de azúcares, como reductores totales (RT) y mediante la elección cuidadosa de dosis y razón de dosis². El ácido oxálico y tres compuestos poliméricos fueron obtenidos como productos de la radiólisis de melaza, siendo el ácido oxálico el producto más importante. Estos productos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas, cromatográficas, calorimetría diferencial de barrido, análisis por activación neutrónica, análisis elemental orgánico y difracción de rayos X³. Las condiciones teóricas y experimentales, han sido obtenidas estudiando el comportamiento de azúcares puros en tratamientos radiolíticos semejantes al considerado para la melaza, mediante experimentos planeados para evaluar el rendimiento del ácido oxálico de procesos conducidos con la participación y exclusión de catalizadores y oxígeno adicional. De esta manera se ha establecido una técnica más simple y segura para un máximo rendimiento de ácido oxálico a partir de la radiólisis de melaza.

RECONOCIMIENTO

Me complace expresar, desde aquí, mi más profundo agradecimiento a cuantos contribuyeron a la realización de esta tesis. En primer lugar, y muy especialmente, al Ffs., Javier Reyes Luján, Gerente de Aplicaciones en Ingeniería e Industria del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por su constante apoyo y facilidades para disponer de las instalaciones existentes en este centro de investigación. Igualmente, hago constar mi gratitud al M. en C., Luis Cabrera M. y Dr. Joaquín Palacios A., por sus valiosas sugerencias en el desarrollo de esta investigación y por su interés en la preparación y revisión de este trabajo.

CONTENIDO

		Página
Lista de Tablas		v
Lista de Ilustraciones		vii
CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	ASPECTOS TEORICOS	4
II.1	Radicales libres generados por radiólisis de sistemas acuosos	8
II.1.1	El electrón hidratado	8
II.1.2	El radical hidroxilo	10
II.2	Radicales secundarios	14
II.3	Eventos en soluciones acuosas por el paso de la radiación gamma o por electrones de 1 MeV	15
II.4	Oxidación radiolítica de compuestos orgánicos	16
II.5	Oxidación radiolítica de carbohidratos	16
CAPITULO III	ASPECTOS DE PRODUCCION INDUSTRIAL	
III.1	Costo de producción de alta energía	19
III.2	Rendimiento de la radiación	20
III.3	Dosis de radiación requerida para conseguir la transformación deseada	20
CAPITULO IV	DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
IV.1	Dosimetría. Diseño de irradiación	22
IV.2	Equipo e instrumental	22
IV.3	Materiales	23
IV.4	Experimentos con electrones acelerados de alta energía	23
IV.5	Experimentos con radiación gamma del ^{60}Co	24
IV.6	Técnicas analíticas	26

CAPITULO V	RESULTADOS	30
CAPITULO VI	DISCUSION	34
CAPITULO VII	CONCLUSIONES	56
CAPITULO VIII	REFERENCIAS	57

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Productos obtenidos de los procesos radiolíticos con electrones	60
2	Fórmula mínima y características de los compuestos poliméricos	61
3	Rendimiento de ácido oxálico para 30 KdY	62
4	Rendimiento de ácido oxálico en la radiólisis de sistemas oxigenados y no oxigenados de melaza	63
5	Técnicas establecidas para la obtención de ácido oxálico	64
6	Producción de ácido oxálico. Ventajas y desventajas respecto a otras técnicas	65
7	Propósitos específicos a corto plazo	66
8	Propósitos específicos a largo plazo	67
9	Proporción de reactantes	68
10	Concentración de reductores totales al inicio del proceso	69
11	Condiciones de irradiación	70
12	Tratamiento oxidativo de melaza. Rendimiento de producto crudo respecto a 1 000 g de melaza procesada a consumos diferentes de HNO_3	71
13	Tratamiento oxidativo de melaza. Rendimiento de ácido oxálico crudo y purificado respecto a 1 000 g de melaza procesada a consumos diferentes de HNO_3	72
14	Tratamiento oxidativo de melaza. Rendimiento de producto crudo total respecto a 1 000 g de melaza	73
15	Proceso irradiado. Purificación de fracción cruda obtenida con proceso irradiado a consumo máximo de HNO_3 . Fracción 1 (FC1)	74
16	Proceso irradiado. Purificación de fracción cruda obtenida con proceso irradiado a consumo máximo de HNO_3 . Fracción 2 (FC2)	75

17	Proceso no irradiado. Purificación de fracción cruda obtenida con proceso no irradiado a consumo máximo de HNO_3 . Fracción 1 (FC1)	76
18	Proceso no irradiado. Purificación de fracción cruda obtenida con proceso no irradiado a consumo máximo de HNO_3 . Fracción 2 (FC2)	77
19	Tratamiento oxidativo de melaza. Rendimiento de ácido oxálico purificado respecto a 1 000 g de melaza procesada a consumos diferentes de HNO_3	78
20	Causas probables que determinan la producción de ácido oxálico en los procesos oxidativos de melaza	79

LISTA DE ILUSTRACIONES

Tipo		Página
Esquema	1 Radiólisis de melaza con electrones de alta energía	80
Esquema	2 Proceso irradiado. Esquema de separación de fracción cruda obtenida con proceso irradiado a consumo máximo de HNO_3	81
Esquema	3 Proceso no irradiado. Esquema de separación de fracción cruda obtenida con proceso no irradiado a consumo máximo de HNO_3	82
Esquema	4 Proceso irradiado. Esquema de purificación de fracción cruda	83
Figura	1 Esquema del corte de la parte superior del irradiador Gammacell 220 (EACL)	84
Gráfica	1 Consumo nacional de ácido oxálico	85
Gráfica	2 Rendimiento de ácido oxálico purificado de procesos a consumos diferentes de HNO_3	86
Gráfica	3 Rendimiento de CO_2 por descomposición de CaCO_3	87
Gráfica	4 Variación de la temperatura durante el proceso oxidativo de melaza a consumo máximo de HNO_3	88
Gráfica	5 Variaciones del pH a consumo mínimo de HNO_3 en sistema ácido de melaza	89
Gráfica	6 Variaciones del pH a consumo máximo de HNO_3 en sistema ácido de melaza	90
Gráfica	7 Variaciones del pH a consumo medio de HNO_3 en sistema ácido de melaza. Proceso irradiado	91
Gráfica	8 Variaciones del pH a consumo medio de HNO_3 en sistema ácido de melaza. Proceso no irradiado	92
Gráfica	9 Variaciones en la producción de CO_2 a consumo medio de HNO_3 en sistema ácido de melaza	93
Gráfica	10 Variaciones en la producción de CO_2 a consumo mínimo de HNO_3 en sistema ácido de melaza	94

CAPITULO I

INTRODUCCION

El hecho de que la radiólisis fragmente compuestos orgánicos y dé origen a radicales que pueden, bien volver a combinarse para formar moléculas nuevas o bien utilizarse con fines substitutivos, permite establecer técnicas nuevas de síntesis orgánica. Esta posibilidad se hace cada vez más importante porque actualmente se conoce la naturaleza de los radicales que se originan en una amplia variedad de sistemas y porque la cantidad de productos obtenidos con ayuda de este procedimiento es cada vez más significativa. Por otro lado, el costo de producción es y seguirá siendo más accesible.

Pese al elevado número de trabajos que se han publicado, la cantidad de información sobre las reacciones inducidas válida para los químicos, es bastante limitada comparada con la existente para procesos convencionales. Los trabajos publicados sobre las reacciones inducidas por radiación con importancia industrial potencial, se limitan, generalmente, a señalar el hecho de que la reacción se obtiene con una fuente de radiación particular y con una información limitada de las condiciones experimentales y del producto, omitiendo la información relativa a los mecanismos de reacción que se establecen durante el proceso; algunas veces porque éstas se desconocen o porque son muy complejas.

La necesidad de simplificar los procesos y de abatir los costos de producción, podría ser una característica del creciente interés científico e industrial por las transformaciones químicas inducidas por radiación. Si se considera un siete grupos el total de procesos de importancia industrial que pueden ser inducidos mediante el empleo de radiaciones⁴ (polimerizaciones, injertos, curado de revestimiento, polimerización por enlaces cruzados, síntesis orgánica, modificación de materiales porosos y estabilidad de diferentes materiales), entonces podría evidenciarse que durante la última década, el mayor número de patentes corresponden a procesos poliméricos en contraste con los procesos de síntesis orgánica y modificación de materiales porosos.

En países como la URSS, las polimerizaciones parecen ser los procesos más populares que utilizan radiaciones. Para procesos de síntesis orgánica hay solamente tres instalaciones industriales que utilizan fuentes de radiación gamma del ^{60}Co , las cuales producen miles de toneladas por año de alquilsulfonatos, cloroalcanos, estabilizadores inorgánicos, etc.⁵⁻⁷.

En la actualidad las radiaciones están siendo utilizadas exitosamente para la síntesis de materiales que no pueden ser preparados de otra manera⁸, para la modificación de propiedades que no son alcanzables por otros medios^{9,10} y como una alternativa de tratamientos completamente diferentes¹¹. El empleo de las radiaciones en la esterilización de alimentos, ha estimulado un intenso estudio de los efectos de las radiaciones sobre una amplia diversidad de compuestos orgánicos; sin embargo, el estudio de los cambios químicos inducidos por las radiaciones sobre carbohidratos es aún limitado, no obstante que en años recientes se ha dado una importante atención a estos compuestos en vista del rol fisiológico que tienen y de su vasta incidencia en los alimentos. La acción de las radiaciones ionizantes sobre carbohidratos incluye cambios en el punto de fusión, en el pH, rotación óptica, poder reductor, viscosidad y absorción UV. La naturaleza precisa de estos cambios han sido examinados en detalle para azúcares al estado de sólido policristalino y como sistemas acuosos¹². Se ha demostrado, así mismo, que el oxígeno durante el proceso¹³ constituye una importante influencia en la naturaleza de los productos formados; de tal manera que, en la radiólisis de carbohidratos es vital mantener a los sistemas evacuados u oxigenados durante el proceso, de acuerdo con el objetivo de que se trate.

La literatura especializada reporta el efecto radiolítico en sistemas acuosos de azúcares puros¹⁴⁻¹⁷ y en condiciones bien definidas; sin embargo, no existe información de investigaciones en radiólisis de sistemas más complejos como lo es la melaza, de tal manera que en la actualidad el estudio de este tipo de sistemas implicaría señalar áreas de investigación básica para la comprensión de los diversos fenómenos en un proceso determinado. Científicamente, el establecimiento de tecnologías en el campo de la radiólisis de melaza, permitiría diseñar técnicas más simples de aplicación industrial y, desde el punto de vista social, la posibilidad de producir compuestos químicos industrialmente importantes

Mediante procesos de radiólisis, implicaría la creación de nuevas industrias con el consiguiente beneficio de otras fuentes de trabajo. De acuerdo con la información obtenida del Instituto Mexicano de Comercio Exterior (INCE)¹⁸, México importa ácidos dicarboxílicos de diferentes países para satisfacer el consumo interno de estos productos. El ácido oxálico es un producto totalmente de importación que puede ser obtenido a partir de la radiólisis de melaza con rendimientos satisfactorios. Las ventajas que ofrece esta técnica sobre las tradicionalmente utilizadas para la obtención del mismo producto, justifican el estudio de su factibilidad económica a mayor escala de experimentación.

El establecimiento de la tecnología básica para obtener ácido oxálico a partir de la melaza mediante reacciones químicas inducidas por radiación, es una posibilidad de la presente investigación y constituye el objetivo de esta tesis.

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS

La química de radiaciones es una rama de la Química relacionada con los efectos producidos por la absorción de energía de una radiación ionizante. Esta radiación puede ser del tipo electromagnética (rayos gamma o x) o del tipo partículas (electrones, partículas alfa, beta, etc.) y la fuente de radiación puede ser un radionúclido apropiado o un acelerador.

Las partículas cargadas pierden energía, en cualquier absorbedor, a través de una serie de interacciones coulombicas con los electrones de los átomos del absorbedor. Otras formas de pérdida de energía lo representan las sucesivas colisiones inelásticas que predominan en los procesos en los que intervienen partículas cargadas, tales como los electrones, con energías generalmente usadas en química de radiaciones. Usualmente éstas se encuentran comprendidas entre 0.5 a 20 MeV. La energía perdida por unidad de trayectoria de los electrones incidentes, está dada por las ecuaciones 1 y 2. Para electrones de velocidades no relativísticas está dada por la forma:

$$\frac{-dE}{dX} = \frac{4\pi e^4 NZ}{mv^2} \ln \frac{mv^2}{I} \quad (1)$$

Para electrones de velocidades relativísticas, a la ecuación (1) se incluye el término v/c . En esta ecuación, e, m , y v , son la carga, masa y velocidad, respectivamente, del electrón incidente. N es la densidad de los átomos del absorbedor y Z es el número atómico de los átomos del mismo absorbedor. NZ es, de este modo, igual al número de electrones por unidad de volumen del absorbedor. I es el potencial de ionización efectivo promedio del absorbedor, el cual está en términos logarítmicos en la ecuación (1). Una variación moderada en la magnitud de I tendría un efecto mínimo en la determinación de $-dE/dX$, denominado po-

der de frenado o transferencia lineal de energía (LET). El LET es siempre invariante con energías de 0.1 a 10 MeV pero aumenta marcadamente a bajas energías, tal como puede verse en la Fig.A¹⁹:

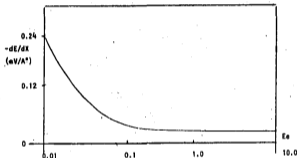


Figura A .- Transferencia Lineal de Energía, $-dE/dX$, como una función de la energía del electrón (0.01 a 10.0 MeV) en agua.

Una ecuación idéntica a la ecuación (1) proporciona el LET para iones pesados que es mucho más alto que para electrones de la misma energía. Una partícula alfa, por ejemplo, tendría aproximadamente 1 000 veces más LET que un electrón de la misma energía. Es así como la distribución espacial de la energía depositada depende de la calidad de la radiación incidente. Una importante consecuencia del LET sobre la densidad electrónica del absorbedor, es el hecho de que en soluciones diluidas (10^{-5} - $10^{-2}M$) el depósito de energía siempre se hace de manera exclusiva en las moléculas del solvente. De acuerdo con esto, las especies primarias producidas por irradiación en soluciones diluidas, son generadas por el solvente y no por el soluto. Por ejemplo, en solucio,

nes acuosas, las especies reactivas primarias producidas, son el radical hidroxilo (una especie oxidante) y el electrón hidratado (una especie reductora).

Con radiación electromagnética, la pérdida de energía se efectúa a través de tres importantes procesos que dependen de la energía del fotón y de la Z de los átomos del material absorbedor. En los rangos de energía generalmente usados en los estudios de química de radiaciones, el proceso dominante es la dispersión Compton, en la cual el fotón incidente cede parte de su energía a un electrón atómico y experimenta un retroceso como un fotón de energía reducida. La energía de los electrones Compton es una función del ángulo de dispersión del fotón y está dada por la expresión siguiente:

$$E_e = E_r \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{E_r}{mc^2} (1 - \cos \theta)} \right) \quad (2)$$

Donde θ es el ángulo de dispersión y E_r es la energía del fotón incidente.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre un absorbedor, la energía depositada se difunde a través de interacciones con los electrones Compton y sus electrones secundarios. El ^{60}Co es un radionúclido comúnmente usado como fuente de radiación gamma en química de radiaciones. Este radionúclido emite rayos gamma de 1.17 y 1.33 MeV con una energía promedio en el espectro de los electrones Compton ligeramente mayor a 0.5 MeV. Es importante señalar que de la radiación incidente solamente parte de ella es absorbida por el sistema. La energía total depositada involucra la interacción de los átomos absorbedores con los electrones secundarios y presentan un espectro de degradación continua de energía. Este espectro de energía continua resulta de las ionizaciones secundarias en las cuales el electrón impactante pierde energía y el electrón secundario de baja energía son proyectados del átomo absorbedor para hacerse parte del espectro electrónico. Estos procesos sucesivos continúan hasta que la energía de los electrones decae abajo de la energía de excitación de la molécula absorbido.

ra. Si el absorbedor es una solución diluida que contiene un soluto con un potencial de excitación menor que el del solvente, los electrones interactuarán preferentemente con el soluto. De esta manera, los procesos de interacción electrónica, los cuales producen estados de excitación electrónica, involucran la producción de electrones de todas las energías que, a su vez, generan concentraciones localizadas de especies primarias. De este modo, si un electrón secundario tiene una energía de unos pocos cientos de volts o menos, éste tendrá solamente una corta trayectoria y las especies primarias producidas desaparecerán en las proximidades de la zona de ionización. A estas regiones (20 a 50 Å de diámetro) se les denomina spurs^{20,21} y en ellas ocurren rápidas reacciones entre las especies que contienen, simultáneamente con la expansión difusiva que termina con la pérdida de su identidad en, aproximadamente, 40 nseg..

La fuente de radiación puede ser un radionúclido con propiedades específicas o una máquina, generalmente algún tipo de acelerador de electrones. El núcleo más comúnmente usado como fuente de radiación es el ⁶⁰Co, el cual es un emisor de rayos gamma con un tiempo de vida media de 5.27 años. Sus rayos emitidos tienen energías de 1.17 y 1.33 MeV. El tiempo de vida media es lo suficientemente grande como para que las razones de dosis sean efectivamente constantes durante el tiempo que requieren numerosos experimentos. Una variedad de acelerador de electrones se utiliza para estudios en química de radiaciones. Los más comúnmente usados son los aceleradores Van de Graaff y aceleradores lineales. En un acelerador Van de Graaff de electrones o de iones positivos, las partículas son aceleradas por un campo eléctrico de alto voltaje. En una operación normal, el haz producido es continuo con el tiempo. El Van de Graaff también puede ser operado para pulsos, controlando el voltaje sobre el haz de electrones. Los aceleradores lineales o aceleradores de microondas, son máquinas de pulsos repetitivos con una repetición de pulsos de varios cientos de pulsos por segundo. Los febrones, los cuales son aceleradores que operan como generadores de pulsos simples, producen pulsos muy cortos de electrones de elevada corriente por la descarga simultánea de un banco de capacitores.

Los aceleradores, en general, liberan pulsos muy intensos de electrones lo que permite se utilicen en técnicas de reacción rápida para estudios de cinética y mecanismos en sistemas químicos de radiación. La técnica de pulso

de radiólisis es, en cierto sentido, el pulso de electrones análogo a la técnica de fotólisis de flash con la diferencia de que el fotoflash es reemplazado por un corto (10^{-6} a 10^{-11} seg) e intenso pulso de electrones que es quien inicia las reacciones. La formación y decaimiento de especies transcientes o la formación de un producto, puede ser monitoreado en tiempo real por una variedad de técnicas de detección, las cuales pueden tener un tiempo de respuesta suficientemente corto. La medida de la absorción óptica después del proceso de pulso con electrones es el método de detección más comunmente usado y, tal vez, el más versátil. La técnica de pulso de radiólisis se está aplicando para tiempos del orden de pseg.. Existen otras técnicas de detección como la medida de conductancia para monitorear especies iónicas. La Resonancia paramagnética electrónica (EPR)²²⁻²⁴ se usa ampliamente para obtener información de transcientes reactivos.

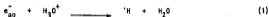
El empleo de técnicas para reacciones rápidas, ha proporcionado de talladas respuestas a numerosas preguntas en química de radiaciones. Como un ejemplo de la aplicación del pulso de radiólisis, podría citarse la posibilidad de generar selectivamente radicales aniónicos aromáticos^{25,26}, radicales catiónicos²⁷, carbaniones²⁸ o carbocaciones^{29,30}, los cuales pueden ser identificados mediante sus espectros de absorción óptica.

II.1 Radicales libres generados por radiólisis de sistemas acuosos

II.1.1 El electrón hidratado

Los radicales libres producidos en la radiólisis de sistemas acuosos comprende el rango de potenciales redox desde -2.9 a +2.65 volts. Si se considera que estos radicales pueden ser producidos en concentraciones micromolares en períodos de tiempos de unos pocos nseg., entonces no es de extrañarse que cada año se incremente el número de trabajos sobre este aspecto de la química de radiaciones. Los tipos de productos que generan las radiaciones en ciertos sistemas acuosos, ofrece clara evidencia de la existencia de dos diferentes radicales reductores. Por ejemplo, la radiólisis de soluciones neutras de cloroacetato generan iones cloruro como producto, en tanto que la radiólisis de soluciones ácidas del mismo soluto producen hidrógeno³¹. La explicación es que los electro,

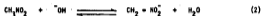
nes hidratados formados, reaccionan con cloruros para liberar iones cloruro; pero también pueden reaccionar con iones hidronio para producir radicales H₂ drógeno:



El electrón, como primera especie formada en la radiólisis del agua, posee una energía cinética de varias decenas de cientos de eV. Las grandes energías son rápidamente perdidas por excitación electrónica del agua y las bajas energías se pierden generando estados de excitación rotacional y vibracional hasta un límite de baja energía en el que el electrón entra en la banda de conducción del agua. La principal característica del electrón en las bandas de conducción es su alta movilidad, tal vez 10^5 veces mayor que la que corresponde al electrón hidratado³². Se han desarrollado varios estudios acerca de las posibles consecuencias químicas de la alta movilidad del electrón en agua, algunas veces llamado "electrón seco"^{33,34}. El tiempo de vida máxima de las especies (2 pseg) es menor que el tiempo de resolución del instrumento actualmente usado, de tal manera que su observación directa no es posible. El efecto de las concentraciones molares del soluto sobre el rendimiento inicial del electrón hidratado (aproximadamente 30 pseg), sugiere que existen reacciones del electrón seco con el soluto; pero, probablemente el electrón seco se desplaza solamente unos pocos diámetros moleculares antes de quedar atrapado. Los cálculos efectuados³⁵ con un exceso de electrones para un cluster de 4 moléculas de agua alrededor, orientan a las siguientes conclusiones: (1) La estabilidad es bastante fuerte debido a la presencia de un continuo. (2) Los dipolos del agua están orientados hacia el centro del cluster con una estructura no rígida. (3) La mínima configuración energética es con 4 átomos de oxígeno sobre un radio de 2.7 Å. Sin embargo, el espectro de EPR de helio fuertemente alcalino a la temperatura del H₂ líquido, es más consistente con 6 protones (3 moléculas de agua) alrededor del electrón³⁶.

11.1.2 El radical hidroxilo

La evidencia para la formación de radicales hidroxilo es, en cierto modo, indirecta; aunque se le ha detectado en hielo irradiado. El espectro de EPR del radical hidroxilo ha sido observado como aductos del $\text{HOCH}_2\text{NO}_2^-$ formado por reacción con la forma enólica del nitrometano³⁷:



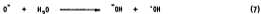
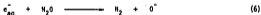
Otra evidencia implica comparaciones cinéticas de radicales hidroxilo probables generados de varias fuentes. La información es válida para la fotólisis del peróxido de hidrógeno:



Para la reacción de los electrones hidratados con H_2O_2 se originan las siguientes especies:



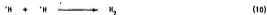
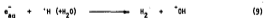
y para las reacciones con óxido nítrico, las especies que se originan son:



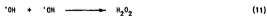
Los radicales de estas fuentes reaccionan con solutos con las mismas constantes de velocidad como los radicales oxidantes de la radiólisis del agua. El radical hidroxilo tiene un espectro UV asociado con una absorbancia máxima

a 230 nm. En su fase gaseosa esta absorción se desplaza a 307 nm. Los tipos de reacciones que establecen con especies neutras o con radicales libres, son la transferencia de electrones, como el mecanismo más frecuente de oxidación inducida para casos de aniones y cationes inorgánicos y abstracción de átomos de hidrógeno y adición de $\cdot\text{OH}$, constituyen los tipos más comunes de reacción con moléculas orgánicas. Las reacciones posteriores que se establecen entre las especies reactivas formadas en el medio de radiólisis y las generadas en el soluto, conducen a establecer mecanismos de reacción selectivamente oxidantes a la formación del producto final.

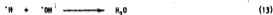
El concepto de rendimiento de radicales corresponde a sistemas en muy altas concentraciones³⁸ de soluto, porque los radicales producidos en agua son interceptados en tiempos breves después de su formación, cuando la concentración del soluto favorece la inmovilidad relativa de estas especies. De esta manera, la concentración de radicales libres decrece con el tiempo y esta función se refleja como un incremento en el rendimiento del o de los productos de radiólisis. Estos efectos están en concordancia con las predicciones basadas en el modelo de la ruta y formación de spurs. Los radicales libres se forman heterogéneamente en los spurs en donde se organizan a lo largo de la ruta. La concentración de radicales es lo suficientemente alta como para que las reacciones radical-radical puedan competir con la difusión del spur. Algunas de las reacciones esperadas que ocurren en los spurs son las que experimentan las fuentes de hidrógeno molecular:



Las fuentes de moléculas de peróxido de hidrógeno, se basan en las reacciones siguientes:



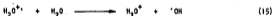
Las reacciones que reconstruyen a la molécula de agua se debe a las especies siguientes:



El siguiente modelo se acepta ahora para explicar la interacción de la radiación γ con la materia. La energía del electrón primario es absorbida en los spurs en el intervalo de 10^{-16} a 10^{-8} seg para rendir iones (H_2O^{+}), electrones hidratados (e_{aq}^-), y moléculas de agua excitadas (H_2O^*). El electrón migra alguna distancia de su ion padre durante el proceso de termalización y se hidrata cuando su energía se termaliza:

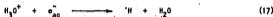
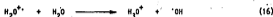


El proceso de hidratación ocurre en 10^{-11} seg. Las especies de H_2O^{+} reaccionan con moléculas de agua circundante dando lugar a la formación de radicales $\cdot OH$ y iones H_3O^+ :



Este proceso requiere de un tiempo aproximado de 10^{-13} seg. Las moléculas de agua excitada disipan su energía por colisión con otras moléculas de agua o bien interactúan con el soluto. De este modo, en el tiempo aproximado de 10^{-11} seg en el spur se encuentran iones de H_3O^+ , radicales $\cdot OH$ y electrones hidratados, como consecuencia de la presencia de una partícula ionizante primaria en el agua. Las especies H_3O^+ y $\cdot OH$, se encuentran localizadas en el centro de los spurs y los e_{aq}^- a lo largo de sus extremos. Estas especies interactúan con otras debido a su alta reactividad paralelamente con la difusión del spur.

La interacción de estas especies reactivas en el spur, puede resumirse en la siguiente secuencia:

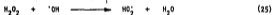


Las reacciones 18, 21 y 22 orientan a la formación de productos moleculares de la radiólisis del agua. Los e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$ y H_3O^+ se difunden en la solución para reaccionar con el soluto en, aproximadamente, 10^{-9} seg. La energía de las moléculas de agua excitada es muy baja para iniciar ionizaciones pero es suficiente para provocar rupturas homolíticas de sus enlaces H-O generando $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{H}$ en aproximadamente 10^{-13} seg. Estos radicales pierden su energía debido a colisiones con moléculas del medio y por recombinación para regenerar a la molécula de agua. A este fenómeno se le conoce como "efecto de jaula". Se supone, sin embargo, que en soluciones concentradas, las moléculas del soluto pueden penetrar a la "jaula" y reaccionar dentro de la misma con la molécula de agua excitada o con el subsiguiente par-radical. Ahora se acepta que las transformaciones químicas en sistemas acuosos irradiados y en soluciones acuosas diluidas, se deben a la formación de e_{aq}^- , $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, H_2 , H_2O_2 y H_3O^+ .

La formación de productos radicales es predominante en procesos con gammas o con X; en cambio, en procesos con partículas pesadas predominan los productos moleculares.

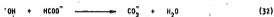
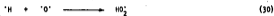
El exámen de estas reacciones sugiere que los rendimientos de H_2 disminuiría con el incremento en la concentración del soluto el cual reaccionaría con el e_{aq}^- o con el hidrógeno. Así mismo, el rendimiento de H_2O_2 también disminuiría con el incremento en la concentración del soluto el cual reaccionaría con el $\cdot OH$. En procesos con alto LET, en los cuales los spurs están densamente concentrados en la trayectoria, la formación del hidrógeno molecular y el H_2O_2 se incrementan a expensas del rendimiento de radicales, tal como ha sido observado experimentalmente³⁹⁻⁴¹.

Las especies oxidantes de vida media corta formadas como productos primarios de la radiólisis del agua por interacción entre ellas o por efecto de la radiación, favorecen el incremento de más especies oxidantes de acuerdo a la siguiente reacción:



11.2 Radicales secundarios

Casi todas las reacciones con e_{aq}^- , $\cdot H$ o $\cdot OH$, generan un radical secundario de algún tipo y cientos de ellos han sido estudiados. Algunos pueden formarse por la combinación de 3 radicales primarios y de esta manera pueden ser obtenidos en forma pura. Dentro de esta categoría son de especial interés el radical $HO_2\cdot$ y el ión O_2^- porque involucran procesos biológicos. El O_2^- puede formarse a partir de todos los radicales usando soluciones saturadas de aire u oxígeno:



Todas estas reacciones se completan en menos de 10^{-6} seg en soluciones a 10^{-3} M saturadas de aire.

11.3 Eventos en soluciones acuosas por el paso de la radiación gamma o por electrones de 1 MeV

Los eventos más significativos que se manifiestan en una solución acuosa por el paso de la radiación ionizante, se presenta en el siguiente cuadro⁴²:

TIEMPO (seg.)	EVENOS
10^{-18}	Partículas que atraviezen moléculas de agua.
10^{-15}	Tiempo entre ionizaciones sucesivas.
10^{-14}	Reacciones ión-molécula.
10^{-13}	Vibración molecular y disociación.
5×10^{-13}	Energía térmica.
10^{-12}	Reacción de electrones espitéricos. Solvatación.
10^{-11}	Recombinación de iones. Solvatación de electrones.
10^{-10}	Transferencia de energía por difusión.
10^{-6}	Estados de transición.
10^{-4}	Reacciones radical-radical.
$>10^{-3}$	Término de algunas reacciones. Proceso de algunas reacciones lentas.

Con este breve resumen se ha pretendido señalar: (a) La naturaleza de los procesos físicos involucrados en la absorción de energía proveniente de las radiaciones ionizantes, (b) Una descripción de la técnica de radiólisis de pulsos y (c) las aplicaciones de esta técnica para el estudio de las reacciones rápidas de las especies presentes en soluciones acuosas.

11.4 Oxidación radiolítica de compuestos orgánicos

La mayor parte de los radicales orgánicos son buenos receptores de moléculas de oxígeno, por esto es que es de especial interés el estudio de la acción de los rayos ionizantes sobre sistemas químicos en presencia de oxígeno cuya etapa final puede ser identificada fácilmente y determinada cuantitativamente. La química en la radiólisis de muchos sistemas acuosos simples orgánicos e inorgánicos, es adecuadamente explicada por la reacción de las especies $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- , etc. La información actualmente obtenida de sistemas acuosos conteniendo estructuras del tipo carbohidratos, por ejemplo, parece demostrar que la química de estos sistemas puede ser explicada en términos de reacciones de radicales libres y iónicas.

11.5 Oxidación radiolítica de carbohidratos

La química de radiaciones de carbohidratos, ilustra la gran complejidad observada cuando compuestos polifuncionales son irradiados. Un cambio en la actividad óptica de la solución y muchos productos químicos se observan en la radiólisis de soluciones de carbohidratos. En muchos aspectos, la radiólisis de estas moléculas presentan un comportamiento similar al de los alcoholes. La radiólisis de monosacáridos simples es, probablemente, mejor comprendida y al mismo tiempo sirve para ilustrar muchas de las reacciones esperadas con los carbohidratos poliméricos. La D-Glucosa, representativa de los azúcares simples, reacciona con los radicales primarios con las siguientes velocidades: con el e_{aq}^- aproximadamente $^{43} 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$; con el $\cdot\text{H}^{44}$, $4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ y con el $\cdot\text{OH}^{16}$, $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. La baja velocidad de reacción del e_{aq}^- es congruente con el hecho de que este azúcar está predominantemente en la forma hemiacetal ciclizada más bien que en su forma aldehídica¹⁶. El e_{aq}^- reacciona rápidamente con gru-

pos éter o alcohólicos. De este modo se explica que los radicales $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$ reaccionen rápidamente con la glucosa; mientras que el e_{aq}^- no reaccione o lo haga muy lentamente. La abstracción de átomos de hidrógeno de los átomos de carbono en la posición alfa a los grupos hidroxilo, orientan a radicales; los cuales, por subsecuente reacción con oxígeno, pueden producir radicales peroxi. Los radicales $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$ abstraen hidrógeno de los monosacáridos, mientras que los e_{aq}^- son relativamente no reactivos. Los productos formados por la irradiación de soluciones acuosas de glucosa así como también de sacarosa^{12,45-48} han sido identificados mediante cromatografía en placa y por trazadores radiactivos. Cuando el oxígeno está presente, los radicales reaccionan con éste para formar una fracción ácida y una fracción reductora. Los productos, ácido D-glucónico, D-glucosona y ácido D-glucorónico, por ejemplo, son, evidentemente, el resultado del ataque a los carbonos 1, 2 y 6, respectivamente, de una alfohexosa; mientras que, los fragmentos de 3 átomos de carbono podrían formarse por ataque al carbono 3, o 4.

La comprensión de la química de radiaciones de los carbohidratos, actualmente constituye un área de múltiples posibilidades^{49,50}; primeramente, porque permite un mayor conocimiento de los efectos de la radiación sobre sistemas biológicos y, en segundo lugar, porque representa la posibilidad de establecer una industria química basada en el empleo de las radiaciones.

Los principales tipos de transformaciones inducidas por la radiación en monosacáridos, tienen mucho en común con la radiólisis de polialcoholes. Sin embargo, la estructura más compleja de los monosacáridos da lugar a que se establezcan diferencias en su comportamiento. La presencia de un grupo aldehído, aún como hemiacetal, determina una mayor sensibilidad a la oxidación. Debido al carácter cíclico de los monosacáridos, la tensión estérica influye en el debilitamiento de ciertos enlaces C-H frente a los radicales $\cdot\text{OH}$. Generalmente los monosacáridos poseen, como una regla, dos posiciones para el ataque preferencial de los radicales $\cdot\text{OH}$. La característica estereoquímica de los monosacáridos, también influye en su deshidratación y en la ruptura de los enlaces C-C. El elemento más importante en la transformación de monosacáridos, puede atribuirse a los radicales $\cdot\text{OH}$. Esta posibilidad ha sido demostrada por el incremento de

Los rendimientos en la descomposición de monosacáridos en presencia de N_2O respecto a los procesos radiolíticos al vacío.

Los procesos oxidativos son el comportamiento inherente a la radiólisis de todos los monosacáridos con la formación de ácidos aldónicos o sus lactonas. La oxidación del C-1 es significativamente incrementada en procesos con atmósferas de N_2O . La transformación de los radicales del C-1 en productos de oxidación en ausencia de oxígeno, procede, probablemente, por la abstracción de un átomo de hidrógeno desde este radical; sin embargo, no está definido que este proceso de abstracción se realice en el C-1 o en el C-2. En atmósfera oxigenada, la formación de ácidos aldónicos se produce a través de reacciones con peroxiradicales.

CAPITULO III

ASPECTOS DE PRODUCCION INDUSTRIAL

Un nuevo y prometedor campo de investigación está ligado a las aplicaciones potenciales del tratamiento por radiación. El efecto de la radiación de alta energía sobre materiales orgánicos, es el de producir cambios en los enlaces químicos que no difieren en forma alguna de los cambios producidos por los medios convencionales. Para muchas de estas reacciones, el cambio químico total producido es proporcional a la dosis de radiación absorbida y es independiente de la intensidad de radiación; es decir, el tiempo durante el cual se recibe esta dosis total. Para estas reacciones es muy conveniente definir la reactividad del cambio químico en relación con la energía absorbida en electrón voltios (eV) por enlace modificado o como el número de moléculas destruidas o formadas por cada 100 eV absorbidos por la muestra (valor G). En estas reacciones el producto químico depende no solamente de la dosis total de radiación absorbida sino también de su intensidad. Este es el caso de las oxidaciones. En general, las radiaciones de alta energía pueden agruparse de acuerdo con la densidad de ionización producida y aunque para muchas aplicaciones esta densidad tiene mucha importancia, experimentalmente es mucho más conveniente tratar con electrones rápidos o radiación gamma, para los que la densidad iónica lineal es baja. Estos dos tipos de radiación provocan los mismos cambios químicos y la elección entre ambas depende principalmente de factores como el costo de producción, instalación y profundidad de penetración de la muestra al ser irradiada.

Cuando se conoce el valor G para un proceso químico bajo condiciones experimentales establecidas, el costo del tratamiento por irradiación puede computarse en base a 3 factores:

III.1 Costo de producción de alta energía

Este costo incluye factores como amortización del equipo de radiación, costos de mantenimiento de la instalación y asignaciones personales. Puede expresarse en pesos por kilovatio hora de radiación de alta energía

iii.2 Rendimiento de la radiación

En la práctica, es imposible utilizar toda la radiación emitida por la fuente. Parte de ella se transmite a la muestra irradiada o fuera de ella. En el cambio de una muestra se ocasionan pérdidas o durante la transmisión del haz a través del aire hasta la muestra. Desde luego, estas pérdidas están determinadas ampliamente por la geometría y tipo de muestra por irradiar:

iii.3 Dosis de radiación requerida para conseguir la transformación deseada

Esta variará, en gran medida, con la aplicación particular que se desee; pero, puede calcularse cuando se conozca el valor G . El costo aproximado de la radiación ionizante en un proceso comercial puede ser calculado si se conoce el volumen de producción y la dosis de radiación requerida para la reacción. La energía requerida para el proceso puede calcularse⁵¹ de la ecuación 3:

$$P = 1.44 \times 10^{-7} DmV \quad (3)$$

Donde P está en kilowatts, D es la dosis en Mega rad (Mrad) o su equivalente en Gray (Gy) y V es la producción en libras o su equivalente en kilos por año. El valor así calculado es la energía teóricamente requerida para una eficiencia del 100% de radiación absorbida y una completa conversión al producto final. Sin embargo, usualmente en procesos de síntesis química la eficiencia de radiación utilizada se expresa en términos de valor G y una relación similar a la ecuación 3, es más frecuentemente utilizada:

$$p = \frac{0.138 V}{GM_p} \quad (4)$$

Donde M_p es el peso molecular del producto. La constante numérica en esta ecuación, como en el caso de la ecuación 3, está calculada de los factores de conversión correspondientes (GM_p = gramos del producto por 6.023×10^{25} eV de energía). Como un ejemplo de la aplicación de esta ecuación, se tiene lo si

guiente: La producción de un material de $M_p = 60$ con $G = 10,000$; es de 20 millones de libras y requeriría 4.6 KW anualmente. En contraste, si la producción anual fuera de 20 millones de libras de material con un M_p de 60 obtenido de un proceso de reacción no en cadena con una G de 1, requeriría un consumo anual de 46,000 KW.

El costo de la operación de irradiación por kilo de producto es también una función de la dosis requerida. El costo de la radiación, c , en centavos de dolar por kilo de producto, está dada por la expresión 5:

$$c = 0.126 DmE \quad (5)$$

Donde E es el costo de la producción en dólares/KWh. Si esta expresión se relaciona con el valor G , la expresión 5 quedaría como:

$$c = \frac{121,000 E}{GM_p} \quad (6)$$

El valor E es un factor de importancia y depende fuertemente de la naturaleza de la fuente de radiación. Para procesos de síntesis química en laboratorio, por ejemplo, si la fuente de ^{60}Co proporciona una razón de dosis, I , de Mrad/h para un sistema orgánico de V litros, el número de gramos, W , de producto que puede ser generado en t horas, está dado por la expresión siguiente:

$$W = 0.00104 \times GM_p IVtd \quad (7)$$

Para condiciones usuales, aproximadamente 1 litro de densidad (d) 1 g/ml con I de aproximadamente de 1 Mrad/h, $W = 0.001 GM_{pt}$. Sin embargo, si, de la expresión 7 al igualarse a la dosis, D , de radiación absorbida convierte a esta expresión en:

$$W = 0.00104 \times GM_p DVd \quad (8)$$

Esta expresión es convenientemente aplicable a sistemas con d mayores de 1 en procesos con I bajas, expresado en Mrad/h y para una dosis máxima de 3 Mrad.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1 Dosimetría. Diseño de irradiación

Para los efectos del presente estudio, la razón de dosis se determinó por el método convencional de Fricke, usado como dosímetro secundario e irradiado en las mismas condiciones que la malaza en un reactor de flujo continuo. Esq. 1 y Fig. 1. Las características del reactor así como de los reactivos utilizados y la preparación del sistema para el inicio del proceso, están ampliamente descritos en trabajos previos^{2,52}.

IV.2 Equipo e Instrumental

Acelerador Van de Graaff (Instituto de Física de la UNAM)

Gammacell 220 (AECL)

Reactor Triga Mark-III de 1 MW

Detector de Ge-Li y NCA de 4096 canales

Reactor de acero inoxidable

Reactor de vidrio pyrex

Pirómetro, 0 - 150 °C, West Instruments con termopar de fierro constantán.

Equipo de sublimación al alto vacío

Difractómetro de rayos X

Calorímetro diferencial de barrido (DSC), DuPont, Mod. 990

(División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM)

Espectrofotómetro UV-VIS, Perkin Elmer, Mod. 202 (División de Estudios de Posgrado de la UNAM)

Espectrofotómetro IR, Perkin Elmer, Mod. 337 y 283B

Espectrómetro de RMN, Varian NMR-80-A (Instituto de Química de la UNAM)

Espectrómetro de Masas, Mod. AEI-MS-30 (Instituto de Química de la UNAM)
 Cromatógrafo de Gases con detector de ionización de flama, Varian,
 Mod. 1200

Pesajímetro digital pH/temperature meter, marca Extch. Mod. 671

IV.3 Materiales

Melaza, proporcionada por la Unión Nacional de Productores de Azúcar,
 S.A., (UNPASA). Las especificaciones promedio de esta miel final son:

Grado Brix a 20 °C (Dilución al doble).....	86.26
Sacarosa aparente (Polarización directa) ...	31.90 %
Reductores directos	18.39 %
Reductores totales	56.00 %

Ácido nítrico, R.A., Merck al 65%; d, 1.4

Ácido sulfúrico, R.A., Merck al 98%; d, 1.84

Pentóxido de vanadio, R.A., Merck

Cloruro férrico, R.A., J.T. Baker.

Oxígeno, gas comercial, AGA

IV.4 Experimentos con electrones acelerados de alta energía

Cuando la melaza es irradiada con electrones de 1 MeV en presencia de ácido nítrico (HNO_3) y oxígeno en condiciones normales de presión y temperatura, se obtiene ácido oxálico y tres compuestos poliméricos. Se ha estudiado el efecto de la dosis y razón de dosis en los rendimientos de procesos conducidos a 0.11 y 0.4 Gy/seg para dosis totales de 10 y 30 KGy. La separación de los productos de radiólisis se hizo por decantación y concentración posterior del licor madre. Las purificaciones se hicieron por recristalización de agua y por sublimación al alto vacío para la identificación estructural correspondiente. De la información analítica se calculó la fórmula mínima para el producto ácido y compuestos poliméricos³. En la Tabla 1 se muestra los productos de radiólisis para las diferentes fracciones obtenidas en las etapas de separación después del pro-

ceso. Como se observa, el ácido oxálico es el producto más importante obtenido con tratamientos que combinan dosis y razón de dosis diferentes.

Las características de los compuestos poliméricos se muestran en la Tabla 2. Sus rendimientos son comparativamente bajos respecto al ácido oxálico. El rendimiento de éste ha sido determinado respecto al peso de melaza utilizada y la Tabla 3 refiere estos rendimientos solamente para los tratamientos a 30 KÖy.

La naturaleza y rendimientos de los productos de radiólisis, indican que la presencia del oxígeno establece un patrón general en la degradación de las hexosas con influencia en la concentración de un producto principal. Los productos diferentes que se forman en iguales condiciones de proceso, puede atribuirse a reacciones secundarias diferentes o, a partir de especies primarias idénticas. Los resultados obtenidos sugieren que la formación y rendimiento de los productos de radiólisis, dependen de las condiciones de irradiación utilizadas.

IV.5 Experimentos con radiación gamma del ^{60}Co

Los experimentos fueron planeados para estudiar la influencia del oxígeno y de los catalizadores en sistemas ácidos de sacarosa y de melaza, utilizando radiación gamma del ^{60}Co en el irradiador Gammacell 220. La descripción detallada de estos experimentos ha sido reportada en trabajos previos⁵². Los resultados obtenidos se utilizaron en la realización de experimentos posteriores cuyas conclusiones constituyen la suma de un proceso simplificado para un rendimiento de ácido oxálico significativamente superior. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en los experimentos con melaza, para sistemas ácidos oxigenados y no oxigenados en presencia y con exclusión de catalizadores. En esta Tabla, los valores que se indican confirman que el máximo rendimiento de ácido oxálico se obtiene de sistemas en los que se excluye el suministro de oxígeno y se considera la presencia de catalizadores. El proceso es selectivo con alto rendimiento del producto debido a que las condiciones de acidez, razón de dosis y dosis total suministrada son favorables.

Industrialmente, la obtención de ácido oxálico considera el tratamiento de materia prima de determinada pureza y el control cuidadoso de temperatura

y presiones diferentes^{53,54}. Los rendimientos de ácido oxálico varían de acuerdo a la materia prima utilizada y, en todos los casos, siempre está referida a ésta, tal como se observa en la Tabla 5. El ácido oxálico es un material ampliamente utilizado como reactivo analítico, en la industria de tejidos, como agente decolorante, como purificador de diversos materiales, en metalurgia, en la industria de pinturas, en la industria de cerámicos, en la industria química, en la industria de tenería, en la industria automotriz, etc.. De acuerdo con la información obtenida del IMCE¹⁸, México importa ácido oxálico de diferentes países para satisfacer las exigencias internas crecientes, aumentando cada año el volumen de importación, tal como puede observarse en la Gráfica 1 en la que se señalan las importaciones que corresponden solamente a los años 1975 a 1980, inclusive.

El ácido oxálico es un producto que puede obtenerse de la radiólisis de melaza con rendimientos altos. Las ventajas que ofrece esta técnica sobre las tradicionalmente utilizadas para la obtención del mismo producto, justifican el estudio a mayor escala de experimentación. Una síntesis de las ventajas y desventajas que ofrece esta técnica puede verse en la Tabla 6. Las condiciones de experimentación hasta hoy establecidas podrían ser optimizadas para un más efectivo y económico proceso, efectuando un programa de experimentos a corto (1 año) y largo plazo (3 años) que considere el estudio cuidadoso de las variables críticas, dosis y razón de dosis, así como de la influencia de un generador de especies oxidantes, conforme se señala en las Tablas 7 y 8, respectivamente.

Las investigaciones realizadas posteriormente con propósitos de optimizar variables, fueron planeados con dos objetivos únicos:

- 1) Definir el consumo mínimo de HNO_3 para una máxima producción de ácido oxálico.
- 2) Definir la influencia del tiempo de postratamiento en el rendimiento del producto final.

Para el primer objetivo se decidió utilizar el 50% de la cantidad de HNO_3 considerado en experimentos con azúcares puros (3 057.0 g) y cuyo rendimiento de ácido oxálico fue máximo. Los experimentos posteriores fueron procesa-

dos con el 50% de HNO_3 correspondiente al experimento precedente, tal como se observa en la Gráfica 2 que simplifica los resultados de estos experimentos.

Identificar el mínimo consumo del reactivo ácido para un máximo rendimiento de producto, implica establecer un proceso económicamente atractivo debido a que el HNO_3 es el reactivo más costoso que se utiliza.

Para el segundo objetivo, se procesaron dos series de experimentos en las mismas condiciones. La primera serie comprende los experimentos con tiempos de reposo únicos. La segunda serie comprende los experimentos con tiempos de reposo diferentes. Para todos los casos, los experimentos se condujeron manteniendo vigentes las mismas condiciones de dosis y razón de dosis así como las proporciones de reactantes, con la variación única en el consumo del reactivo ácido para procesos con y sin el efecto oxidante de la radiación. A los procesos estudiados se les ha asignado la denominación máximo, medio y mínimo, para señalar el consumo de HNO_3 en las proporciones siguientes:

Máximo	3 057.0 g (2 184.0 ml)
Medio	1 528.0 g (1 092.0 ml)
Mínimo	764.0 g (546.0 ml)

La proporción de reactantes considerados para todos los tratamientos son como se señala en la Tabla 9. La concentración de RT al inicio del proceso se muestra en la Tabla 10. Los reactivos utilizados fueron de la misma calidad analítica empleados en experimentos anteriores⁵². Los procesos se efectuaron a temperatura ambiente. Las condiciones de dosis y razón de dosis para los sistemas que consideran el empleo de la radiación se encuentran en la Tabla 11. En todos los experimentos se han estudiado las variaciones de acidez (pH) y producción de dióxido de carbono (CO_2) durante todo el proceso. Los valores obtenidos representan el promedio de tres determinaciones para cada caso y han sido representados gráficamente para su correspondiente evaluación.

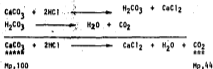
IV.6 Técnicas analíticas

La identificación de los productos de radiólisis, se ha realizado mediante el empleo de varias técnicas ampliamente detalladas en trabajos previos³.

La importancia de evaluar el pH, radica en la necesidad de conocer los límites de acidez en los que el sistema fluctúa durante el proceso, como una medida relacionada con la concentración de especies que influyen en el rendimiento del producto final. Evaluar el CO_2 constituye una posibilidad de conocer el consumo de carbohidrato base y el inicio de la descomposición significativa del producto final, coincidente con un valor en la escala del tiempo considerado. La técnica analítica para esta evaluación se estableció en base a las siguientes consideraciones:

Cuando la melaza es irradiada en un medio ácido del tipo $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$; su degradación genera la eliminación de gases diferentes entre los que puede señalarse al CO y CO_2 . El CO_2 representa una molécula estable generada de la hexosa base en los procesos irradiados y, muy probablemente, de reacciones de descomposición de radicales para los procesos que excluyen el efecto radiante. El CO_2 puede ser evaluado en base a diferentes intereses de análisis. De éstos, se optó por el de mayores posibilidades de precisión y que, básicamente, consiste en utilizar una solución valorada de hidróxido de bario $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$ en la que se hace burbujear, por un tiempo determinado, el gas que interesa evaluar. El exceso de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ no combinado se calcula utilizando una solución de ácido valorado. La diferencia con el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ originalmente usado, corresponde al combinado con el CO_2 . De este valor se calcula la cantidad de CO_2 libre que corresponde, en parte, a la producción real del sistema que lo genera. Se dice que esta evaluación es "en parte", porque dependiendo del volumen de CO_2 generado, variará la presión con que el flujo del gas emerge del sistema al reactivo de evaluación. A mayor presión, menor posibilidad de que el CO_2 se contacte con el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para combinarse. La respuesta de la reacción es a la inversa cuando la presión del gas es menor. Debido a esta limitación y a la falta de recursos para establecer una técnica más precisa que permita evaluar la producción de CO_2 , es que a esta técnica se le asigna un valor puramente relativo que sugiere la magnitud con que el CO_2 se genera durante el proceso. La puesta a punto de la técnica correspondiente, considera el empleo de sales puras en cantidades conocidas, desde las cuales pueda ser liberado el CO_2 en volúmenes valuables. Para este fin se optó por utilizar el carbonato de calcio (CaCO_3) y al ácido clorhídrico (HCl), reactivos analíti

cos (RA). Los cálculos establecidos para estos propósitos son los siguientes:
Teóricamente el CO_2 (Peso molecular, Mp, 44) está en proporción directa con el CaCO_3 (Mp, 100) utilizado, de acuerdo a la siguiente reacción:



En el experimento se utilizaron cantidades conocidas de CaCO_3 (0.5, 1.0, 2.0, 3.0 g) con el objeto de graficar a éstas con los Mp correspondientes al del CO_2 libre, tal como se observa en la Gráfica 3 cuyos valores corresponden al promedio de cinco determinaciones, para cada caso. La técnica utiliza los siguientes reactivos:

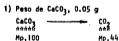
HCl, 1N
Ba(OH)₂
CaCO₃
Indicador (Fenolftaleína)

El modo de operación considerado es el siguiente:

Burbujear por 5 minutos el CO_2 liberado del CaCO_3 en un volumen de Ba(OH)₂ a concentración conocida. Agregar gotas del Indicador y titular el exceso de Ba(OH)₂ con HCl.



1 ml de HCl reacciona con 0.17134 g de Ba(OH)₂. Ejemplo de los cálculos considerados:



100.0 ————— 44.0
 0.05 ————— 0.022 g de CO₂

 Teóricamente combinable

2) Peso del Ba(OH)₂ original, 0.1 g



3) Gasto de HCl, 0.5 ml

1 ml de HCl reacciona con 0.17134 g de Ba(OH)₂

0,5 ml de HCl reacciona con 0.08567 g de Ba(OH)₂

4) 0.1 g - 0.08567 g = 0.01433 g de Ba(OH)₂

 Combinado con CO₂

5) 171.34 g de Ba(OH)₂ se combina con 44.0 g de CO₂

0.01433 g de Ba(OH)₂ se combina con 0.00367 g de CO₂

 Experimentalmente
 combinado

La cantidad de CO₂ experimentalmente no combinado, lo constituye la diferencia de ambos valores, combinable y combinado, que se pierde porque no todo el CO₂ que resulta de la descomposición del CaCO₃ reacciona con el Ba(OH)₂ lo que es debido a que la presión con que el CO₂ emerge es relativamente elevada, factor determinante en el tiempo de contacto con el reactivo [Ba(OH)₂] que es mínimo; además de que el proceso de combinación se realiza a vaso abierto. Se ha observado que la cantidad de CO₂ que se combina y la que se pierde, son proporcionales con la cantidad de CaCO₃ utilizado. Las consideraciones establecidas para esta técnica se mantuvieron vigentes, en todos sus aspectos, en las dos terminaciones que se realizaron durante los procesos oxidativos de melaza con y sin el efecto de la radiación.

CAPITULO V

RESULTADOS

Con el fin de obtener la información para los objetivos propuestos, los sistemas con y sin el efecto de la radiación fueron sometidos a un período determinado de reposo. A una serie de experimentos se les consideró un tiempo único de 20 días y a la otra serie, tiempos diferentes. Para todos los casos, los productos, como fracciones crudas, fueron separados por decantación y las aguas residuales concentradas para posterior decantación. A la fracción cruda obtenida de la primera decantación se le denominó FC1 y a la obtenida posteriormente, FC2. Los esquemas 2 y 3 están referidos a la separación de las fracciones crudas correspondientes a los procesos irradiado y no irradiado a consumo máximo de HNO_3 . La elección de este proceso como referencia, se debe a que el tratamiento aplicado permite obtener un máximo rendimiento de fracción cruda de relativa pureza y un residuo mínimo que corresponde a una mezcla de materiales orgánico e inorgánico no transformado. El mismo patrón de evaluación, en todos sus aspectos, ha sido considerado para los demás procesos. El rendimiento en gramos por ciento p/p de las fracciones crudas de ácido oxálico respecto a 1 000 g de melaza procesada a consumos diferentes de HNO_3 , se muestra en la Tabla 12. Esta tabla señala únicamente el porcentaje de ácido oxálico crudo respecto a 1 000 g de melaza utilizada en procesos con y sin el empleo de la radiación a diferentes consumos de ácido y a diferentes tiempos de reposo. Los resultados sugieren que los procesos que excluyen la radiación, requieren de un tiempo de reposo entre 14 a 17 días para una máxima concentración del producto; en cambio, los procesos que consideran el efecto radiante, la máxima concentración del mismo producto lo hace a los 9 días. Esto, en cuanto se refiere a los procesos conducidos a consumo medio y mínimo del reactivo ácido. Los valores de ácido oxálico crudo señalados en esta tabla se refieren nuevamente en la Tabla 13, como ácido oxálico crudo y purificado total obtenidos de 1 000 g de melaza.

La Tabla 14 refiere las consideraciones establecidas para evaluar el rendimiento del producto crudo total. Este rendimiento incluye la suma de la

fracción de ácido oxálico crudo y la fracción no transformada orgánica e inorgánica denominada "residuo". En esta tabla, los valores están referidos, específicamente, para el proceso a consumo máximo del reactivo ácido. Puede observarse una significativa diferencia entre los residuos correspondientes a los procesos irradiado y no irradiado que permite suponer una máxima transformación del sustrato base al producto final para el caso del proceso no irradiado. Sin embargo, el resultado experimental correspondiente, señalado en esta misma tabla, sugiere una máxima degradación del sustrato base y el establecimiento de reacciones de descomposición probablemente diferentes a las que se establecen en un proceso que incluye el efecto radiante.

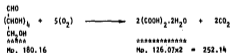
A objeto de que el rendimiento de ácido oxálico purificado fuera lo más representativo del proceso, se purificaron 10 muestras de, aproximadamente, 10 g cada una, por fracción cruda separada de cada proceso, conforme se muestra en las Tablas 15 a 18 que corresponden a las fracciones FC1 y FC2 para el proceso irradiado y FC1 y FC2 para el proceso no irradiado, respectivamente, a consumo máximo de HNO_3 . La técnica de purificación utilizada corresponde a la secuencia señalada en el Esquema 4. La identificación del producto final se hizo por espectrofotometría utilizando un espectrofotómetro IR Perkin Elmer, Mod. 283B.

El porcentaje de ácido oxálico purificado obtenido con el proceso a consumo máximo del reactivo ácido es, evidentemente, el más significativo de los procesos ensayados tal como puede observarse en la Tabla 19. La posibilidad de máximo rendimiento de ácido oxálico respecto al consumo necesario de HNO_3 , se cumple linealmente con el incremento del reactivo ácido utilizado para los procesos con y sin el empleo de la radiación, tal como puede observarse en la Gráfica 2 que relaciona el requerimiento del reactivo ácido con los porcentajes de ácido oxálico puro obtenido de cada proceso. En esta Gráfica, los valores utilizados corresponden solamente a los procesos a consumo máximo y medio de reactivo ácido y se ha omitido los rendimientos que corresponden a los procesos a consumo mínimo del mismo reactivo por considerarse no significativos. Existe una diferencia considerable en los rendimientos generados de los procesos irradiado y no irradiado con tratamiento a consumo máximo del reactivo ácido y, entre éstos, con los que corresponden al tratamiento a consumo medio del mismo reacti-

vo. Para el primer caso, esta diferencia se debe, básicamente, a los mecanismos de reacción que se establecen en ambos procesos que deben ser diferentes de las características de los procesos mismos durante el tratamiento correspondiente.

En los procesos sin irradiación la temperatura se incrementa progresivamente hasta un máximo, para luego decrecer y estabilizarse a temperatura ambiente después de, aproximadamente, 14 horas de iniciado el proceso. Este hecho implica la presencia de reacciones termoquímicas bien definidas que posteriormente pueden favorecer mecanismos de reacción degenerativos. Esta afirmación se fundamenta en hechos experimentales obtenidos de procesos con azúcares puros. En estos estudios se observó que los procesos que incluyen la radiación conducen a la formación prematura y abundante de ácido oxálico después de, aproximadamente, 18 horas de iniciado el proceso. Comportamiento que no experimenta un proceso al que se excluye la radiación y que ha sido conducido en las mismas condiciones. En un proceso que utiliza melaza como sustrato, este comportamiento no se presenta, lo cual es explicable dada las características especiales de este material.

Considerando el mecanismo de reacción sugerido en trabajos previos³ para explicar la formación de ácido oxálico mediante el tratamiento radiofónico de melaza, cada molécula de hexosa generaría dos moléculas de ácido oxálico dihidratado, según la siguiente reacción:



Como los sistemas estudiados se refieren a 1 000 g de melaza al 50% en RT, equivalente a 500 g de azúcares, podría calcularse la cantidad máxima de ácido oxálico que se obtendría de un tratamiento que posibilitara el 100% de conversión, mediante la siguiente estimación:

180.16	—————	252.14
500.00	—————	699.76
		AAAAA

699.76 g representa el 69.97 % de rendimiento como ácido oxálico puro dihidratado, respecto a 1 000 g de melaza usada. Sin embargo, el 100 % de conversión constituye un rendimiento ideal difícilmente obtenible; además de que, en nuestro proceso hay que considerar la naturaleza misma del material y pérdidas que representan las diversas etapas a las que se somete el producto crudo hasta su forma purificada. Considerando estas circunstancias para el proceso redolítico de melaza a consumo máximo de HNO_3 , existiría una diferencia de 17.5 % en el rendimiento, según la siguiente relación:

Rendimiento ideal de un proceso con el 100 % de conversión	69.9 %
Rendimiento obtenido experimentalmente	52.4 %
	17.5 %
	AAAAA

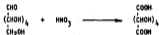
Esta diferencia podría explicarse, en parte, por las desventajas que ofrece la técnica de purificación utilizada cuya pérdida en por ciento es de 17.1%, tal como se observa en las Tablas 15 y 16. La diferencia de rendimientos (17.5 %), entre el que corresponde a un proceso con el 100 % de conversión (69.9 %) y el que corresponde al proceso a consumo máximo de reactivo ácido (52.4 %), se debería, principalmente, al proceso mismo, al material que impurifica el producto crudo y a las deficiencias de la técnica de purificación utilizada. De estas consideraciones podría aceptarse, como una realidad, la posibilidad de mejorar el rendimiento de ácido oxálico puro; pero, sin superar el límite de rendimiento que corresponde a un proceso con el 100 % de conversión.

El rendimiento de ácido oxálico purificado (52.4 %) obtenido con este proceso, corresponde a un valor G de 1 333.7 respecto a 1 000 g de melaza al 50 % en RT. Este valor se duplica a 2 674.6 si se relaciona con el contenido en RT presentes en la melaza utilizada.

CAPITULO VI

DISCUSION

La melaza es un sistema que, en su composición orgánica, está constituida por azúcares del tipo polihidroxialdehídos, polihidroxicetonas y por azúcares que pueden ser hidrolizados a ellos. El tratamiento de las formas polihidroxialdehídicas, como la glucosa, con un agente oxidante como lo es el HNO_3 , induce a la oxidación, no solamente del grupo $-\text{CHO}$ sino también del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$, orientándose a la formación del ácido glucárico:



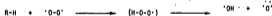
El hecho de que un proceso que excluye el empleo de la radiación conduzca a la formación de ácido oxálico en vez de ácido glucárico, se debe al efecto altamente oxidante de la combinación $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ y catalizadores para este tipo de reacciones.

Cuando los carbohidratos del tipo que constituyen la melaza son oxidados en estas condiciones, el ácido oxálico es el producto más importante entre los productos finales con rendimientos relativamente altos respecto al carbohidrato en sí. Sin embargo, las condiciones favorables para la producción de ácido oxálico con alto rendimiento, incluyen la condición de que el proceso se conduzca con un cuidadoso control de temperatura y con un exceso de carbohidrato en el sistema. En este tipo de procesos, el control de temperatura es vital para un máximo rendimiento debido a que esta variable contribuye a que el ácido oxálico se oxide a sí mismo y se destruya. Simpson⁵⁴ y Brooks⁵⁵, describen en detalle el proceso de oxidación para ácido oxálico partiendo de una solución de glucosa al 60%. En este proceso, considerando el establecimiento de condiciones ideales, el rendimiento de ácido oxálico es ligeramente mayor a dos moléculas por cada molécula de glucosa; aunque, teóricamente, el rendimiento debe ser de tres moléculas.



El empleo de esta técnica para la producción de ácido oxálico a nivel industrial, permite obtener un rendimiento del 50 % de ácido oxálico respecto a glucosa utilizada, Tabla 5. Esta diferencia en el rendimiento final, sugiere que es inevitable la pérdida de producto por efecto de la temperatura y de otros parámetros no controlados en el proceso, pese a que esta pérdida ya es minimizada con el empleo de los catalizadores en el sistema.

El uso de uno o de una combinación de catalizadores del tipo óxidos de vanadio, molibdeno, fierro o manganeso, conducen selectivamente al proceso a una máxima oxidación del sustrato. Las reacciones de oxidación catalizadas por superficies de óxidos metálicos, son algunos de los procesos más ampliamente aplicados para transformar materiales orgánicos en intermediarios químicos viables debido a la incorporación de grupos altamente específicos, tales como -CHO, -COOH, -C-C-, -C^o-C-, -CN. La selección de un catalizador está determinada por la velocidad de formación de productos deseados y no deseados. La especificidad del proceso lo determinan las condiciones de reacción, especialmente la temperatura que frecuentemente resultan de reacciones exotérmicas difíciles de predecir⁵⁶. Por otro lado, el enlace en la molécula de oxígeno (O-O) es más fuerte que el correspondiente a determinados enlaces en la molécula del sustrato carbonohidratado a ser oxidado. Debido a esto, es que las reacciones de oxidación se inician con la ruptura de enlaces en la molécula reactante. A la molécula de oxígeno se le considera como una especie biradical y, como tal, puede abstraer un átomo de hidrógeno:



En esta primera etapa, la especie biradical produce dos radicales libres y el resultado es el inicio de una reacción en cadena.

En nuestro proceso sin el empleo de la radiación y de fuentes externas de energía, la formación del ácido oxálico como producto principal se debe al establecimiento de reacciones puramente termoquímicas favorecidas por la selectividad de los catalizadores y del sistema ácido utilizado que conducen a procesos de oxidación vía ruptura de enlaces con la incorporación de oxígeno. En el substrato, los monosacáridos serían oxidados a través de reacciones similares con rupturas de los enlaces C-C. Esquemáticamente, este proceso podría representarse con la siguiente secuencia:



En esta etapa, el oxígeno vía sus electrones desapareados actuarían sobre los radicales formando especies oxidadas:



A altas temperaturas, estos radicales peroxi experimentan rupturas para generar el radical HO_2 ; pero, a bajas temperaturas estos radicales son lo suficientemente estables como para experimentar un segundo ataque a la molécula reactante para generar las siguientes especies:

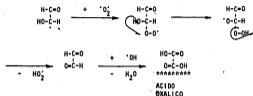


Este resultado recibe el nombre de reacciones en cadena degeneradas y las posibilidades de que se presenten en un proceso termoquímico, como en el caso presente, sí son posibles. En este proceso debe presentarse una competencia

constante entre las reacciones en cadena degeneradas y las que corresponden a las rupturas de radicales peroxi, ya que el sistema, particularmente cuyo proceso se efectúa a consumo máximo del reactivo ácido, experimenta reacciones exotérmicas violentas que ascienden hasta 85 °C después de 8 horas de iniciado el proceso, tal como puede observarse en la Gráfica 4.

Considerando que la melaza está constituida, básicamente, por un conjunto de azúcares reductores y no reductores, en este último caso sacarosa, podría aceptarse como un hecho que la sacarosa, en una primera etapa del proceso, se degradaría a sus constituyentes reductores incrementándose éstos en el sistema. De esta manera, el sistema estudiado puede ser considerado como un conjunto de monosacáridos, principalmente hexosas, cuyo comportamiento conduce a la formación del producto principal. Para el caso de los procesos sin el empleo de la radiación podría admitirse una sola vía que posibilite la formación del ácido oxálico a partir de los radicales peroxi y cuyo rendimiento sería consecuencia de la posibilidad de que se manifieste la competencia antes referida. La presencia de radicales $\cdot O_2$, $\cdot OH$, HO_2 , formados por esta competencia, facilitaría los procesos oxidativos hacia el producto final; sin embargo, los resultados experimentales sugieren que en esta etapa de formación se establecen otros mecanismos que determinan la descomposición del producto final a la formación de CO_2 ; o bien, que éste se forma a través de otros mecanismos más específicos.

Durante la etapa de reacción exotérmica, la estructura base se fragmentaría generando radicales primarios de dos carbonos que al interactuar con las especies oxidantes, orientaría la reacción a la formación del compuesto principal con descomposición parcial de éste. Sin embargo, superada esta etapa de reacción exotérmica, el proceso atenuaría su dinámica haciendo más lenta la formación del producto principal y favoreciendo otro tipo de mecanismos. El siguiente esquema representa el mecanismo probable para la formación del producto principal:



De este modo podría explicarse la formación del ácido oxálico obtenido de un proceso que considera la exclusión de toda forma de energía y el consumo máximo de reactivo ácido. Las variaciones de temperatura que se manifiestan en este tipo de procesos, no se observa en aquellos que se conducen a consumo medio y mínimo del mismo reactivo. En este último proceso, es posible que los mecanismos de reacción operen con deficiencia en los requerimientos de oxígeno y esta carencia determine que los procesos se orienten a otros mecanismos con limitada fragmentación del sustrato que resulta en decremento de la formación del ácido oxálico. Por otro lado, es necesario señalar que la proporción del reactivo ácido para estos procesos está en relación con el pH conveniente para la producción de especies oxidantes. Es evidente que los mecanismos oxidativos sí se establecen; pero, orientados hacia otras estructuras diferentes al del ácido oxálico. Los productos de oxidación podrían quedar ocluidos o en disolución en el volumen final que, para todos los procesos que excluyen el empleo de la radiación presentan consistencia siruposa.

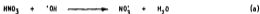
Una síntesis de las probables causas que determinan la producción de ácido oxálico en los diferentes procesos oxidativos de melaza, se indican en la Tabla 20.

La deficiente producción de ácido oxálico en los procesos a consumo medio y mínimo de reactivo ácido, con y sin la participación del efecto radiante, parece estar fuertemente influenciado por la capacidad oxidante del sistema

que, a su vez, depende de la concentración del reactante ácido necesario para proporcionar el requerimiento suficiente de oxígeno

Para los procesos que consideran la participación de la radiación, el HNO_3 contribuye más eficazmente en los mecanismos de oxidación que en aquellos procesos en los cuales se le excluye.

Mediante radiólisis de pulsos^{58,59} se ha demostrado que, cuando soluciones acuosas de HNO_3 son irradiadas se forman radicales nitrato. De acuerdo con estos trabajos, su formación tiene lugar como resultado de las reacciones de radicales hidroxilo, como una acción indirecta de la radiación:



Otra fuente de radicales nitrato⁶⁰ es la acción directa de la radiación sobre el ion nitrato:



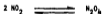
El incremento ácido en el sistema favorece la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ por descomposición del H_2O estableciéndose las reacciones (a) o (b). La acción directa de la radiación sobre el ion nitrato del HNO_3 está caracterizada por las siguientes reacciones⁶¹:



Se ha demostrado⁶¹ que a concentraciones ácidas mayores de 8 M, existe un decremento en la concentración de radicales nitrato asumiéndose que, bajo estas condiciones, parte del ácido se encuentra presente en su forma disociada. En este caso, la acción directa de la radiación sobre el HNO_3 podría representarse como:



Debido a que en un medio ácido el NO_2^+ es considerablemente más estable que el NO_3^+ y en un medio fuertemente ácido su estabilidad se incrementa significativamente, considerando, además, que en los procesos a consumo máximo del reactivo ácido la concentración de este reactivo, durante todo el proceso, oscila entre 0.9 a 8 M, aproximadamente⁵², es de suponer, entonces, que la descomposición del HNO_3 se efectúe vía su forma disociada y iónica, para generar, en ambos casos, radicales $\cdot\text{OH}$ que posteriormente intervienen en las reacciones oxidativas. Esto es congruente con las observaciones efectuadas durante el proceso en donde la eliminación de gases revela la presencia dominante de la forma NO_2^+ , por su color rojizo característico y, aunque la forma NO es incolora, no se excluye la posibilidad de su presencia. Sin embargo, esta forma, NO , podría reaccionar con el oxígeno presente en el sistema de acuerdo con el siguiente esquema de reacciones:



Con lo que, la posibilidad de su presencia en el conjunto de gases se decrementa, no así la forma NO_2 . Por otro lado, los radicales NO_3^+ pueden ser una fuente de oxígeno y de ácido nitroso a través de reacciones de combinación de $\cdot\text{OH}$ y NO_3^+ :



Se conoce⁶² que el HNO_4 y el N_2O_6 son especies de vida media suficientemente largas como para generar reacciones y provocar su descomposición a $\cdot\text{O}_2$, HNO_2 y NO_2^- .

El comportamiento del HNO_3 por efecto radiante, permite establecer una diferencia con los procesos en los que la radiación es excluida. En los procesos en los que se considera la participación del efecto radiante, se establecen reacciones que incluyen la producción constante de especies oxidantes provenientes del solvente y del reactivo ácido.

Las Gráficas 5 a 8 representan las variaciones del pH que se establecen en los procesos con y sin el empleo de la radiación, para los sistemas a consumo máximo, medio y mínimo del reactivo ácido, frente a los tiempos de cada evaluación y adición de reactivo. En estas gráficas, puede observarse las variaciones de la acidez en el sistema durante todo el tratamiento. Para todos los casos, se establece un pH relativamente igual que evidencia la acidez conveniente para favorecer la presencia de radicales oxidantes. Sin embargo, los resultados obtenidos de los procesos a consumo medio y mínimo de reactivo ácido, sugieren que el pH no es una variable determinante en la formación y rendimiento del ácido oxálico y aunque los valores promedio del pH señalan la presencia de especies oxidantes, es muy probable que los procesos de oxidación se orienten a la formación de estructuras diferentes. No obstante los valores de acidez, la proporción considerada del reactivo ácido influye selectivamente en la generación de procesos oxidativos y en los cuales el oxígeno parece decidir la formación y rendimiento

del ácido oxálico. Por otra parte, en el caso de los procesos con radiación de, be considerarse la variedad de reacciones químicas que son posibles sobre grupos específicos en los monosacáridos, particularmente a nivel de los grupos hidroxilo que dan a lugar a la concentración de especies que continúan descomponiéndose o reaccionando por horas o meses después de haber cesado la radiación, dando lugar a la formación de productos de posirradiación. El examen de estos efectos en los diferentes procesos estudiados, revela que para el caso de los procesos a consumo medio y mínimo de HNO_3 , la formación de ácido oxálico es prácticamente independiente del tiempo de posirradiación, tal como puede observarse en la Tabla 13. En esta Tabla puede observarse que la influencia del mismo parámetro respecto a 9 días de posirradiación, es casi igual que para 20 días en el proceso a consumo medio de reactivo ácido. Este comportamiento podría interpretarse como una limitada o ausente influencia del tiempo de reposo sobre los sistemas tratados. Sin embargo, un examen minucioso de este comportamiento que implique los mismos términos considerados para el examen actual, podría decidir la importancia de esta variable. En experimentos futuros podría repetirse estos procesos a consumos diferentes del reactivo ácido, proporcionando solamente 9 días de reposo, previo a los procesos de evaluación correspondiente.

Para los diferentes procesos estudiados, con y sin el empleo de la radiación a consumo medio y mínimo del reactivo ácido, se ha considerado la evaluación de CO_2 como una posibilidad que permita sugerir el consumo de reactante, carbohidratado y la descomposición significativa del ácido oxálico formado. Las Gráficas 9 y 10, permiten evaluar las fluctuaciones en la producción de CO_2 respecto a los tiempos considerados para su evaluación durante el proceso. En la Gráfica 9, correspondiente al proceso a consumo medio, puede observarse que la producción de CO_2 se incrementa progresivamente hasta las 26 horas, para el proceso con irradiación; mientras que en el proceso que excluye la radiación, la producción de CO_2 se incrementa hasta las 12 horas. Desde estos tiempos, para ambos casos, se inicia un decremento para posteriormente reiniciar un incremento menor. Estas variaciones de incremento y decremento en la producción de CO_2 , están, muy probablemente, relacionadas con los procesos de fragmentación y oxidación que el sustrato experimenta y puede suponerse que la máxima producción

de CO_2 a 26 y 12 horas de proceso, corresponden a las reacciones de fragmentación del sustrato, formación y descomposición de los productos de radiólisis. Es probable que procesos similares se establecen en todos los sistemas estudiados; sin embargo, la deficiente oxigenación del medio reactante, para los procesos a consumo medio y mínimo del reactivo ácido, posibilita el establecimiento de reacciones de competencia, entre procesos de formación y de descomposición del producto; o bien, orientan el proceso a la formación de otras estructuras. De acuerdo con esta posibilidad, en un sistema que considere un consumo medio de reactivo ácido y el suministro constante de un generador de especies oxidantes, tal como se sugiere en las Tablas 7 y 8, haría posible la eliminación de estas reacciones de competencia estableciéndose las condiciones más favorables para un proceso selectivo a la producción de ácido oxálico con máximo rendimiento. Las Gráficas 9 y 10, correspondientes a los procesos a consumo medio y mínimo del reactivo ácido, son similares y básicamente tienen la misma interpretación. Una información adicional que ofrecen estas gráficas, lo constituye la posibilidad de que los valores de máxima producción de CO_2 , para los procesos con irradiación, podrían corresponder al requerimiento de energía necesaria para los procesos de fragmentación y subsecuentes reacciones oxidativas; por lo que, muy bien podría suspenderse el proceso de irradiación en estos valores para continuar el proceso oxidativo espontáneamente; aunque, en estos casos, la posibilidad de que los procesos de posirradiación conduzcan a la formación de n compuestos estables, son bastante probables.

Es obvio que los procesos de formación y descomposición constituyen eventos simultáneos; sin embargo, para el proceso a consumo máximo del reactivo ácido, esta competencia es superada por los procesos oxidativos a la máxima concentración del producto final.

La fracción orgánica de la melaza lo constituyen principalmente monosacáridos del tipo aldohexosas y cetohehexosas, además del disacárido sacarosa. Esta última, en una primera etapa del proceso, se invierte para constituirse como un conjunto de monosacáridos (ceto y aldohexosas). De esta manera, el proceso se limita al tratamiento radiolítico de hexosas en un sistema ácido oxigenado. Por otro lado, la cantidad de productos por ruptura de los enla-

ces C-C se incrementa intensamente si las condiciones del proceso considera la inclusión de oxígeno^{63, 64}. Es muy importante señalar que los eventos dominantes en la irradiación de carbohidratos lo constituye la oxidación. Las estructuras polihidroxílicas presentes en el sistema son significativamente descompuestas por la acción de la radiación en solución acuosa y su degradación es acelerada en atmósfera oxigenada. Para sistemas acuosos altamente concentrados en presencia de oxígeno y a pH fuertemente ácido, la formación de los productos finales puede ser explicada convenientemente considerando la posibilidad de rupturas específicas en los enlaces C-C del soluto reactante, conforme se indica en el cuadro siguiente referido a la molécula de D-Glucosa, seleccionada como estructura tipo para ilustrar los procesos de fragmentación y subsecuentes rutas de reacción:

DEGRADACION EN LA RADIOLISIS ACIDA DE AZUCARES EN HELAZA
FRAGMENTACION DE D-GLUCOSA,

ALTERNATIVA	POSIBILIDAD DE RUPTURA	
	C ₅ -O	C ₁ -O
1	Acido oxálico Acido fórmico Dióxido de carbono	Acido oxálico Dióxido de carbono
2	Acido oxálico Acido fórmico Dióxido de carbono	Acido oxálico Dióxido de carbono

Ruptura del enlace C₅-O

Esta posibilidad de ruptura se basa en el hecho de que las transformaciones inducidas por la radiación de solutos en soluciones acuosas, ocurren principalmente como resultado de la interacción de las especies formadas por la radiólisis del agua, $^{\bullet}\text{OH}$, $^{\bullet}\text{H}$, e_{aq}^{-} . La abstracción del átomo de hidrógeno enlazado al C₁ determina la formación del radical primario Glycosil cuya reacción más importante es la adición de oxígeno para convertirse en un radical peroxil; o bien, propiciar la escisión del enlace C₅-O para convertirse en un grupo carbonilo. En esta posibilidad, es muy importante señalar que los radicales hidroxilo son especies altamente oxidantes y muy reactivas con polihidroxicompuestos, con los cuales la reacción más típica es la abstracción de átomos de hidrógeno enlazados al carbono que soporta grupos hidroxilo. De esta manera puede comprenderse la razón por la cual estructuras aparentemente estables pueden continuar reaccionando debido a la presencia de especies tan reactivas como el $^{\bullet}\text{OH}$, hasta que el producto que se forme adopte una configuración electrónica y estereoquímica estable.

Alternativa 1: Esta alternativa considera la formación de un grupo carbonilo en el C₁ a expensas de la ruptura del enlace C₅-O. La reacción más importante del radical formado es la adición de oxígeno para convertirse en un radical peroxil que genera los subsecuentes procesos de ruptura con eliminación de radicales HO_2^{\bullet} y agua, para formar ácido oxálico, ácido fórmico y dióxido de carbono, conforme se muestra en la secuencia de reacciones de Mecanismo 1.

Alternativa 2: Considerando que el radical III es sensible a reacciones con el oxígeno para convertirse en un radical peroxil y que la reacción con radicales $^{\bullet}\text{OH}$ y subsecuente deshidratación es la etapa principal para estabilizar a los productos finales, es muy probable que este radical, después de su reacción con el oxígeno, elimine radicales HO_2^{\bullet} y se fragmente para formar ácido oxálico, ácido fórmico y dióxido de carbono, de acuerdo a la ruta de reacciones que se muestra en Mecanismo 2.

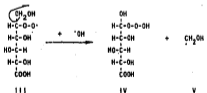
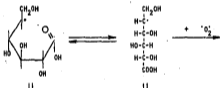
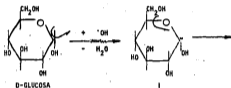
Ruptura del enlace C₁-C₂

Esta posibilidad se basa en la ruptura del enlace O-H del C₁ para generar un radical oxyl, reconocido como un radical sensible a procesos de fragmentación por efecto de la radiación⁶⁵. Permite explicar la formación de CO₂, abstracción de hidrógeno y eliminación de agua. Es congruente con los resultados experimentalmente obtenidos.

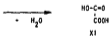
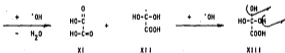
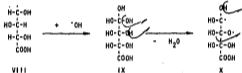
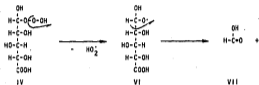
Alternativa 1 : La conformación adoptada por la molécula de D-Glucosa después de su apertura y adición de radicales [•]OH con eliminación de agua, propicia la eliminación de una molécula de dióxido de carbono; con lo que, a su vez, se genera la formación de un radical que reacciona rápidamente con el oxígeno para convertirse en un radical peroxi responsable de las subsecuentes reacciones de fragmentación. Esta alternativa explica la formación de dos moléculas de ácido oxálico y dos moléculas de dióxido de carbono por cada molécula de hexosa, conforme se muestra en la ruta de reacciones de Mecanismo 3.

Alternativa 2 : Otra posible ruta para explicar la formación del ácido oxálico, se basa en la velocidad de reacción del radical II con el oxígeno para formar un radical peroxi que se descompone posteriormente a radical HO₂[•] y el producto de oxidación. En esta alternativa, el CO₂ se formaría como resultado de la eliminación del C₁ y C₆; este último, como formaldehído que posteriormente adoptaría la forma hidroxilada para finalmente eliminarse como CO₂ por deshidratación, de acuerdo a la secuencia de reacciones que se señalan en Mecanismo 4.

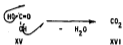
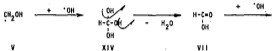
MECANISMO 1 .- DEGRADACION EN LA RADIOLISIS ACIDA DE AZUCARES EN MELAZA
FRAGMENTACION DE D-GLUCOSA
POSIBILIDAD DE RUPTURA C₅-O. ALTERNATIVA 1.



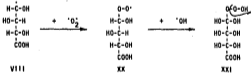
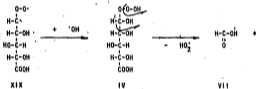
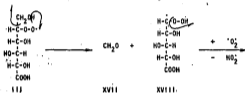
MECANISMO I.- Continuación...



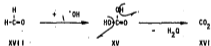
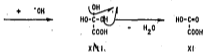
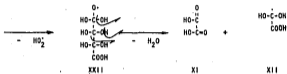
MECANISMO 1 .- Continuación...



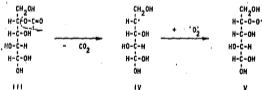
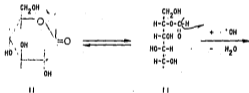
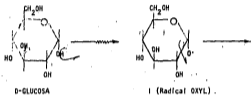
MECANISMO 2 -- DEGRADACION EN LA RADIOLISIS ACIDA DE AZUCARES EN MELAZA
 FRAGMENTACION DE D-GLUCOSA
 POSIBILIDAD DE RUPTURA C₅-O. ALTERNATIVA 2.



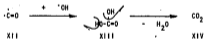
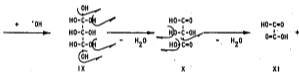
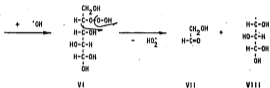
MECANISMO 2 .- Continuación...



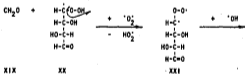
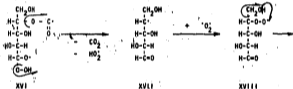
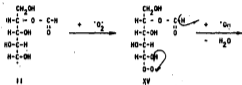
MECANISMO 3 .- DEGRADACION EN LA RADIOLISIS ACIDA DE AZUCARES EN MELAZA
 FRAGMENTACION DE D-GLUCOSA
 POSIBILIDAD DE RUPTURA C₁-C₂. ALTERNATIVA 1.



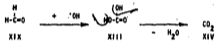
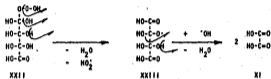
MECANISMO 3 Con tinción...



MECANISMO 4 .- DEGRADACION EN LA RADIOLISIS ACIDA DE AZUCARES EN MELAZA
FRAGMENTACION DE D-GLUCOSA
POSIBILIDAD DE RUPTURA C₁-C₂. ALTERNATIVA 2.



MECANISMO 4 .- Continuación...



CAPITULO VII

CONCLUSIONES

No es posible un balance económico de confianza en relación con el proceso convencional, debido a la falta de información sobre los rendimientos. Sin embargo, es muy probable que el costo de la reacción por radiación sea más bajo dada la simplicidad del proceso. El estudio de las conveniencias económicas solamente podría ser posible a través de una planta piloto que deberá ser, necesariamente, una planta de investigación; esto es, debe representar a la vez el papel de equipo normal de laboratorio a escala y señalar los fundamentos de la reacción, además de tener el tamaño adecuado y la capacidad para asegurar la posibilidad de diseñar una planta a escala normal, basándose en los resultados obtenidos.

El empleo de esta técnica para producir ácido oxálico a mayor escala dependerá; pues, del estudio que se haga de su factibilidad económica considerando la importancia que este producto tiene para el país.

El mercado bien definido que el ácido oxálico tiene en México, en cuanto a sus aplicaciones, determina una total dependencia del exterior ya que, este producto se obtiene solamente de importación. Además es necesario señalar que, a las aplicaciones tradicionales se está sumando nuevos usos por lo que es de esperar un aumento en su consumo y, así mismo, un incremento en el volumen de importación de no surgir un fabricante nacional. Esta circunstancia justifica la implementación de un proceso que permita, mínimamente, suprimir las importaciones en una primera etapa para, posteriormente, considerar la posibilidad de exportar el material obtenido a los mercados vecinos.

CAPITULO VIII

REFERENCIAS

- 1 Departamento de Promoción de Mielles Incristalizables de la Unión Nacional de Productores de Azúcar, S.A., (UNPASA).
- 2 Rodríguez S., et. al., Reporte Técnico, ININ, Mayo 1979
- 3 Rodríguez S., et. al., Informe Técnico, ININ, AI-81-2, Enero (1981)
- 4 I.Y. Bakkin, S.P. Solov'ev, Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow 107120, USSR.
- 5 I.R. Begishev, V.A. Poluektov, Teor. Eksp. Khim., 14, 819 (1978)
- 6 I.A. Grinevich, et. al., Zh. Org. Khim., 12, 1655 (1976)
- 7 V.T. Kosorotov, et. al., Khim. Vys. Energ., 12 81 (1978)
- 8 B.I. Vainstein, et. al., SU Pat N°316335 (1970); JAPAN Pat N°856450 (1977)
- 9 H.K. Mannedted, Radiat. Phys. Chem., 15, 1-124 (1980)
- 10 I. Kaetsu, M. Kunakura, M. Yoshida, Biotechnol. Bioeng., 21, 847 (1979)
- 11 Rodríguez S. y Reyes L., Radiat. Phys. Chem., Vol. 14, pp. 905-909, Pergamon Press Ltd. 1979
- 12 Rodríguez S. y Reyes L., Rev. Soc. Quím. Méx., 19, 2 (1975)
- 13 Kawakishi Sh., et. al., Carbohydrate Research, 39 (1975), pp. 263-269
- 14 Kawakishi Sh., et. al., Agric. Biol. Chem., 41, (6), pp.951-957 (1977)
- 15 Phillips G.O., et. al., Carbohydrate Research, 62 (1978), pp. 49-59
- 16 M.K. Kochetkov, L.I. Kurdjashov, et. al., Carbohydrate Research, 28 (1973) pp. 86-88
- 17 Kawakishi Sh., et. al., Carbohydrate Research, 39 (1975), pp.263-269
- 18 Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. Secretaría de Industria y Comercio. Dirección General de Estadística. Sección Importación.
- 19 L.M. Dorfman, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, J. of Chemical Education, Vol. 58, N°2 (1981)
- 20 Kupperman, A., Actions Chim., et. Biol. des Radiat. 5, 85 (1961)
- 21 Schwarz, H.A., J. Phys. Chem., 73, 1928 (1969)

- 22 Fessenden, R.W., *J. Phys. Chem.*, 68, 1508 (1964)
- 23 Smaller, B., Renko, J.R. and Avery, E.C., *J. Chem. Phys.*, 48, 5174 (1968)
- 24 Avery, E.C., Renko, J.R. and Smaller, B., *J. Chem. Phys.*, 49, 951 (1968)
- 25 Dorfman, L.M., *Accounts Chem. Res.*, 3, 224 (1970)
- 26 Aral, S. and Dorfman, L.M., *J. Chem. Phys.*, 41, 2190 (1964)
- 27 Shank, N.E. and Dorfman, L.M., *J. Chem. Phys.*, 52, 4441 (1970)
- 28 Dorfman, L.M., Sujdak, R.J., and Bockrath, B., *Accounts. Chem. Res.*, 9, 352 (1976)
- 29 Jones, R.L. and Dorfman, L.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 5715 (1974)
- 30 De Palma, V.M., Wang, Y. and Dorfman, L.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 5416 (1978)
- 31 Hayon, E. and Allen, A.O., *J. Phys. Chem.*, 65, 2181 (1961)
- 32 Rentzepis, P.M., Jones, R.P. and Jortner, J., *J. Chem. Phys.*, 59, 766 (1973)
- 33 Wolfe, R.K., Bronskill, M.J. and Hunt, J.W., *J. Chem. Phys.*, 53, 4211 (1970)
- 34 Jonah, C.D., Miller, J.R. and Matheson, M.S., *J. Phys. Chem.*, 81, 1618 (1977)
- 35 Newton, M.D., *J. Phys. Chem.*, 79, 2795 (1975)
- 36 Bales, B.L., Bowman, M.K. Kevan, L. and Schwartz, R.N., *J. Chem. Phys.*, 63, 3008 (1975)
- 37 Behar, D. and Fessenden, R.W., *J. Phys. Chem.*, 76, 1706 (1972)
- 38 *Journal of Chemical Education*, Vol. 58 Number 2 February 1981, p.103
- 39 Allan, J.T. and Scholes, G., *Nature*, 187, 218 (1960)
- 40 Hochanadel, C.J. and Chornley, J.A., *Radiat. Research*, 16, 653 (1962)
- 41 Michael, B.D., Hart, E.J. and Schmidt, K.H., *J. Phys. Chem.*, 75, 2798 (1971)
- 42 International Meeting on Radiation Processing. Full texts of invited papers October 26-31, 1980, p. 45
- 43 Selected Specific Rates of reactions of transients from water in aqueous solution. I. Hydrated electron NSRDS-NBS43
- 44 Selected Specific Rates of reactions of transients from water in aqueous solution. II. Hydrogen atom. NSRDS-NBS51

- 45 Rodríguez S., et. al., INEN, PT-F-73-12 (1973)
- 46 Rodríguez S., et. al., INEN, PT-F-74-3 (1974)
- 47 Rodríguez S., et. al., INEN, PT-F-76-20 (1976)
- 48 Rodríguez S., et. al., INEN, PT-F-76-23 (1976)
- 49 Kawekishi Sh., et. al., Carbohydrate Research, 39 (1975) pp. 263-269
- 50 T. Bucknall, et. al., Carbohydrate Research, 62 (1978) pp. 49-59
- 51 Hilton Burton and John L. Magee, "Advances in Radiation Chemistry", Vol. 1, Ed. Wiley-Interscience, 1969, p. 203
- 52 Rodríguez S., et. al., Informe Técnico INEN, AI-81-3, Enero (1981)
- 53 Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Vol. XIV, 2nd. Ed., John Wiley Sons, pp. 356-373 (1967)
- 54 G.S. Simpson, Patente USA 2,067,119 Aug. 9, 1933
- 55 U.S. PAT. 2,322,915 (June 29, 1943), S. Soltzberg (To Atlas Powder Co.)
- 56 B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schult, "Chemistry of Catalytic Processes". McGraw-Hill, Inc. (1979)
- 57 Phillips, G.O., Radiat. Res. 18, 446 (1963)
- 58 Daniels, M., J. Phys. Chem., 70, 3022 (1966)
- 59 R.K. Broskiewics, Intern., J. Appl. Rad. Isotopes, 18, 25 (1967)
- 60 Daniels, M., J. Phys. Chem., 73, 3710 (1969)
- 61 Proceedings of the Academy of Sciences, Physikal Chem., USSR, 215, 328 (1974)
- 62 Matthews, R.W., et. al., J. of Physical Chemistry, Vol. 76, N°19 (1972)
- 63 Kawekishi Sh., et. al., Carbohydrate Research, 39 (1975) pp. 263-269
- 64 Kochetkov, N.K., Kudrjashov, L.I. and Chlenov, M.A., "Radiation Chemistry of Carbohydrate". Pergamon Press, First edition 1979, pp.82-89, 218
- 65 Lindsay, D., et. al., J. Chem., 51,870 (1973)

TABLA 1 - PRODUCTOS OBTENIDOS DE LOS PROCESOS RADIOLITICOS CON ELECTRONES

DOSIS Kgy	RAZON DE DOSIS Gy/Seg	F R A C C I O N				
		1	2	3	4	5
10	0.113	O - A	O	-	O - B	-
10	0.44	O - A	-	-	O - A	-
30	0.113	O -	O	O - A	C	O - A
30	0.44	O -	-	O - A	-	-

O - Acido Oxalico

A - B - C - Compuestos polimericos

**TABLA 2 - FORMULA MINIMA Y CARACTERISTICAS DE LOS
COMPUESTOS POLIMERICOS**

COMPUESTO	FORMA	COLOR	PUNTO DE FUSION °C		FORMULA MINIMA	PESO MOLECULAR ¹⁾
A	Polvo cristalino	blanco	280	386	C_2O_4K	4786
B	Polvo cristalino	blanco	210	255	$C_9H_{14}O_{14}$	12882
C	Polvo cristalino	blanco	140	349	$N_3O_8K_4$	7586

1) Endoterma de 2 eventos (transición sólido-sólido y punto de fusión)

11) Determinado por cromatografía de permea gel

TABLA 3 - RENDIMIENTO DE ACIDO OXALICO PARA
30 KG_y

RAZON DE DOSIS Gy/seg	RENDIMIENTO %
0.113	47.3
0.4	33.1

TABLA 4 - RENDIMIENTO DE ACIDO OXALICO CRUDO EN LA RADIOLISIS DE SISTEMA OXIGENADO Y NO OXIGENADO DE MELAZA

REACTANTES g	OXIGENADO		NO OXIGENADO
Melaza 50% D/p en RT*	1,000.0	1,000.0	1,000.0
HNO ₃ 65% d, 1.4	2,424.0	2,424.0	3,056.7
H ₂ SO ₄ 95% D/p; d, 1.84	44.0	44.0	44.0
V ₂ O ₅	—	0.041	0.041
FeCl ₃	—	4.0	4.0
O ₂	4,046.4	4,046.4	—
DOSIS (KGy)	30.0	30.0	30.0
RENDIMIENTO %**	20.6	56.7	71.0

*. Reductores Totales

** Respecto a melaza usada

TABLA 5.-TECNICAS ESTABLECIDAS PARA LA OBTENCION DE ACIDO OXALICO

TECNICA	TEMPERATURA	SUSTRATO	RENDIMIENTO ***	PRODUCTO
Fusión Alcalina	240-285°C		50%	Oxalatos
Oxidación	65-71°C	Glucosa	50%	Acido Oxalico
Oxidación*	-10-12°C 66-82°C	Propileno	76%	Acido Oxalico
Síntesis**	253-380°C	Formiato		Oxalatos

(*) , Implica riesgos de explosiones violentas.

(**) , Implica empleo de elevadas temperaturas y presiones diferentes.

(***) , Respecto al sustrato

TABLA 6 .-PRODUCCION DE ACIDO OXALICO

VENTAJAS Y DESVENTAJAS RESPECTO A OTRAS TECNICAS

VENTAJAS del proceso radiolítico de melaza	VENTAJAS de otros procesos
<ol style="list-style-type: none"><li data-bbox="185 236 801 282">1. Emplea materia prima impura y compleja de producción nacional<li data-bbox="185 308 801 334">2. No requiere de temperatura ni presiones extras<li data-bbox="185 360 801 386">3. El proceso se realiza en condiciones ambiente<li data-bbox="185 412 801 458">4. El proceso es selectivo con producción de ácido oxálico relativamente impuro<li data-bbox="185 484 801 552">5. El rendimiento (54% de ácido oxálico puro) está referido con respecto a la melaza utilizada (50% en azúcares)	<ol style="list-style-type: none"><li data-bbox="832 236 1350 303">1. El proceso es selectivo con producción de ácido oxálico relativamente puro
DESVENTAJAS del proceso radiolítico de melaza	DESVENTAJAS de otros procesos
<ol style="list-style-type: none"><li data-bbox="185 650 801 676">1. El tiempo de proceso es relativamente largo	<ol style="list-style-type: none"><li data-bbox="832 650 1350 697">1. Se emplean reactivos químicamente puros<li data-bbox="832 723 1350 769">2. Se aplican temperaturas y presiones cuidadosamente controladas<li data-bbox="832 795 1350 883">3. El rendimiento (60-70% de ácido oxálico puro) está referido con respecto a la materia prima utilizada (glucosa, formiato, propileno, etc.)

TABLA 7.-- PROPOSITOS ESPECIFICOS A CORTO PLAZO [1 año]

ACTIVIDAD N°	REACTANTES [g]		IRRADIACION	
	MELAZA	REAC. ACIDO	D[KG _y]*	Ḑ[Gy/seg]**
1	1 000	1 528.0	30	0.167
2	1 000	1 528.0	---	----
3	1 000	764.0	30	0.167
4	1 000	764.0	---	----
5	<i>Repetir proceso óptimo 2 veces</i>		30	0.167
6	<i>Repetir proceso óptimo 2 veces</i>		---	----

* Dosis

** Razón de dosis

TABLA 8.-PROPOSITOS ESPECIFICOS A LARGO PLAZO [3 años]

ACTIVIDAD N°	REACTANTES	IRRADIACION	
	MELAZA, REAC. ACIDO	D [KGy]*	\dot{D} [Gy/seg]**
1	Repetir proceso óptimo	30	\dot{D}_1 \dot{D}_2 \dot{D}_3 \dot{D}_4
2	Repetir proceso óptimo 2 veces	30	\dot{D}_{xa} \dot{D}_{xb}
3	Repetir proceso óptimo	D1 D2 D3 D4	\dot{D}_x
4	Repetir proceso óptimo 2 veces	Dya Dyb	\dot{D}_x
5	Repetir proceso óptimo 2 veces	---	---

* , Dosis

** , Razon de dosis

TABLA 9.-PROPORCION DE REACTANTES

Reactantes	CONSUMO DE REACTIVO ACIDO (g)		
	MAXIMO	MEDIO	MINIMO
ELAZA al 50% en RT* , 1.3574	1000.0	1000.0	1000.0
H ₂ SO ₄ , 95-97% ; d, 1.84	44.0	44.0	44.0
NO ₃ , 65% ; d, 1.4	3057.0	1528.0	764.0
O ₃	0.041	0.041	0.041
Cl ₂	4.0	4.0	4.0
TOTAL (g)	4105.041	2576.041	1812.041

* Reductores Totales

TABLA 10-Concentración de reductores totales al inicio del proceso

REACTANTES	PESO (g)	VOLUMEN (ml)
Melaza al 50% p/p en RT* d. 1.3574	1000.0	737.0
H ₂ SO ₄ , 95-97%, d. 1.84	44.0	23.3
HNO ₃ , 65%, d. 1.4	400.0	292.0
V ₂ O ₅	0.041	
Fe Cl ₃	4.0	
T O T A L	1456.041	1052.3
%	34.34	47.51

(*), Reductores totales

TABLA 11.- Condiciones de irradiación

<i>RAZON DE DOSIS</i> <i>Gy/seg</i>	<i>DOSIS</i> <i>KGy</i>	<i>TIPO DE RADIACION</i>
0.167	30	G a m m a

TABLA 12-TRATAMIENTO OXIDATIVO DE MELAZA

Rendimiento* de producto crudo respecto a 1000 g de melaza procesada a consumos diferentes de HNO_3

Tiempo de post-tratamiento (días)	Consumo de reactivo ácido (g)					
	3 0 5 7		1 5 2 8		7 6 4	
	sí	no	sí	no	sí	no
20	71.0	49.7	17.8	17.0	1.56	* *
17				30.3		
14						2.68
9			22.8			

(*), Expresado en % P/p

Sí, Proceso con irradiación

no, Proceso sin irradiación

(* *), Rendimiento mínimo

TABLA 13 - TRATAMIENTO OXIDATIVO 72 DE MELAZA

Rendimiento* de ácido oxálico crudo y purificado respecto a 1000 g de melaza procesada a consumos diferentes de HNO_3

Tiempo de post-tratamiento (días)	PRODUCTO	Consumo de reactivo ácido (g)					
		3057		1528		764	
		SÍ	NO	SÍ	NO	SÍ	NO
20	CRUDO	716.0	497.0	178.0	178.0	15.0	●
	PURO	524.0	372.0	109.5	91.0	▲	●
17	CRUDO				302.0		
	PURO				180.1		
14	CRUDO						26.97
	PURO						8.48
9	CRUDO			228.0			
	PURO			112.0			

(*) , Expresado en gramos.

SÍ , Proceso con irradiación.

NO , Proceso sin irradiación

▲ , No purificado

● , No obtenido

TABLA 14.- TRATAMIENTO OXIDATIVO DE MELAZA

RENDIMIENTO DE PRODUCTO CRUDO TOTAL
RESPECTO A 1000g DE MELAZA

FRACCION CRUDA	P R O C E S O I R R A D I A D O	P R O C E S O N O I R R A D I A D O
1	5 2 0.0	3 2 7.6
2	1 9 0.0	1 7 0.0
Residuo	1 1 4.5	7 8.9
TOTAL*	824.5 [82.45%]	574.5 [57.45%]

(*) Seco

TABLA 15.- PROCESO IRRADIADO

PURIFICACION DE FRACCION CRUDA OBTENIDA CON PROCESO IRRADIADO A CONSUMO MAXIMO DE HNO_3 (3056.7g)

FRACCION 1 (FC1)

MUESTRA N°	PESO (g)	PRODUCTO A C I D O		PRODUCTO INSOLUBLE		PERDIDA *	
		g	%	g	%	g	%
1	10.0	79354	79.3	0.3888	3.8	1.6758	16.7
2	9.0	6.76	75.1	0.6393	7.1	1.6	17.7
3	9.5	7.3	81.1	0.41	4.5	1.29	14.3
4	9.2	6.1284	66.6	1.019	11.1	2.062	22.4
5	9.2	6.468	70.3	0.582	6.3	2.15	23.3
6	8.2	6.2	75.6	0.5	6.1	1.5	18.3
7	8.5	6.8	80.0	0.627	7.4	1.073	12.6
8	10.0	8.2	82.0	0.934	9.3	0.866	8.6
9	10.5	7.4	70.5	1.4	13.3	1.7	16.2
10	9.5	7.6	80.0	0.963	10.1	0.937	9.8
\bar{X}	9.36	7.08	76.0	0.75	7.9	1.48	15.9

(*), Pérdida en proceso de purificación

TABLA 16.- PROCESO IRRADIADO

PURIFICACION DE FRACCION CRUDA OBTENIDA CON PROCESO IRRADIADO A CONSUMO MAXIMO DE HNO_3 (3056.7g)

FRACCION 2 (FC2)

MUESTRA N°	PESO (g)	PRODUCTO A C I D O		PRODUCTO I N S O L U B L E		PERDIDA *	
		g	%	g	%	g	%
1	10.0	7.299	72.9	0.9974	10.0	1.7	17.0
2	9.0	6.597	73.3	1.1736	13.0	1.229	13.6
3	9.0	6.77	75.2	1.154	12.8	1.076	11.9
4	9.0	5.6515	62.8	1.655	18.4	1.69	18.7
5	8.8	4.8	54.5	1.258	14.3	2.742	31.1
6	9.0	5.6	62.2	1.235	13.7	2.165	24.0
7	9.5	6.84	72.0	1.025	10.8	1.635	17.2
8	9.0	5.873	65.2	1.112	12.3	2.015	22.4
9	8.0	5.684	71.0	0.964	12.0	1.352	16.9
10	9.0	6.972	77.4	1.082	12.0	0.946	10.5
\bar{X}	9.03	6.208	68.5	1.165	12.9	1.655	18.3

(*), Pérdida en proceso de purificación

TABLA 17.-PROCESO NO IRRADIADO ¹⁶

Purificación de fracción cruda obtenida con proceso no irradiado a consumo máximo de HNO_3 (3056.7g)

FRACCION I (FCI)

MUESTRA N°	PESO (g)	PRODUCTO ACIDICO		PRODUCTO INSOLUBLE		PERDIDA *	
		g	%	g	%	g	%
1	95	8.1415	85.7	0.71	7.5	1.6485	6.8
2	95	7.0680	74.4	0.4365	4.6	1.99	20.9
3	95	7.2862	76.7	0.5632	5.9	1.6506	17.4
4	94	5.2477	55.8	0.458	4.9	3.7	39.3
5	95	7.145	75.2	1.009	10.6	1.346	14.1
6	96	6.827	71.1	0.846	8.8	1.927	20.0
7	90	7.427	74.3	0.924	9.2	1.649	16.5
8	100	7.659	76.6	1.068	10.7	1.273	12.7
9	90	5.827	64.7	1.048	11.6	2.125	23.6
10	105	8.046	76.6	1.246	11.9	1.208	11.5
X̄	9.65	7.067	73.1	0.831	8.6	1.751	18.2

[*]. Pérdida en proceso de purificación

TABLA 18 .- PROCESO NO IRRADIADO

Purificación de fracción cruda obtenida con proceso no irradiado a consumo máximo de HNO₃ (3056.7g)

FRACCION 2 (FC2)

MUESTRA N°	PESO (g)	PRODUCTO A C I D O		PRODUCTO INSOLUBLE		PERDIDA *	
		g	%	g	%	g	%
1	100	8.177	81.7	1.543	15.4	0.28	2.8
2	9.5	7.323	77.0	1.187	13.2	0.99	10.4
3	9.8	7.9135	80.7	1.2115	12.3	0.675	6.8
4	10.0	8.671	86.7	1.122	11.2	0.207	2.0
5	9.0	6.824	75.8	0.968	10.7	1.208	13.4
6	9.0	5.896	65.5	0.9432	10.5	2.161	24.0
7	10.5	8.218	78.2	1.086	10.3	1.196	11.4
8	10.0	7.634	76.3	1.141	11.4	1.225	12.2
9	10.0	7.432	74.3	0.964	9.6	1.604	16.0
10	10.5	8.531	81.2	0.932	8.9	1.037	9.8
\bar{X}	9.83	7.662	77.7	1.109	11.3	1.058	10.9

[*]. Pérdida en proceso de purificación

TABLA 19.-TRATAMIENTO OXIDATIVO DE M E L A Z A

Rendimiento* de ácido oxálico purificado
respecto a 1000g. de melaza procesada a
consumos diferentes de HNO₃

Tiempo de post-tratamiento (días)	Consumo de reactivo-ácido (g)					
	3 0 5 7		1 5 2 8		7 6 4	
	SI	NO	SI	NO	SI	NO
20	52.4	37.2	10.8	9.1	•	•
17				18.0		
14						•
9			11.2			

(*) , Expresado en % 9/p

SI , Proceso con irradiación

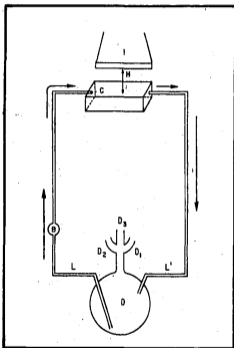
NO , Proceso sin irradiación

• , No evaluado

TABLA 20.- CAUSAS PROBABLES QUE DETERMINAN LA PRODUCCION DE ACIDO OXALICO EN LOS PROCESOS OXIDATIVOS DE MELAZA

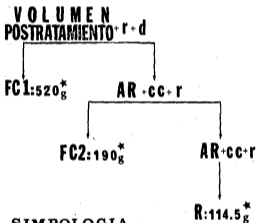
	PROCESO IRRADIADO	PROCESO NO IRRADIADO
1	Efecto oxidante de la radiación	—————
2	Efecto oxidante del sistema $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$	Efecto oxidante del sistema $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$
3	Efecto oxidante de superficies de óxidos metálicos (catalizadores)	Efecto oxidante de superficies de óxidos metálicos (catalizadores)
4	Contribución de especies oxidantes del solvente	—————
5	Oxidación vía radicales libres	Oxidación vía radicales libres con reacciones en cadena degenerado
6	Temperatura estable ($\sim 20^\circ\text{C}$)	Variación de temperatura ($85\text{-}19^\circ\text{C}$)

Esquema 1.- Disposición esquemática para el proceso de radiólisis de melaza con electrones de alta energía, donde puede apreciarse la posición de la ventana del acelerador de electrones Van de Graeff (I), separada por 1 cm (H) de la ventana del reactor de irradiación (C) que, a su vez, está unido al reactor de reacción (D) mediante un circuito cerrado (L, L'). El material es enviado bajo el haz de electrones a través de una bomba peristáltica (B).



ESQUEMA 2.- PROCESO IRRADIADO

ESQUEMA DE SEPARACION DE FRACCION CRUDA
OBTENIDA CON PROCESO IRRADIADO A
CONSUMO MAXIMO DE HNO_3 (3056.7g)



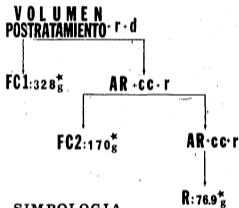
SIMBOLOGIA

- | | | |
|----|---|------------------|
| r | — | Reposo |
| d | — | Decantacion |
| FC | — | Fraccion Cruda |
| AR | — | Aguas Residuales |
| cc | — | Concentracion |
| R | — | Residuo |
| * | — | Seco |

ESQUEMA 3.- PROCESO NO IRRADIADO

82

ESQUEMA DE SEPARACION DE FRACCION CRUDA
OBTENIDA CON PROCESO NO IRRADIADO A
CONSUMO MAXIMO DE HNO₃ (3056.7g)



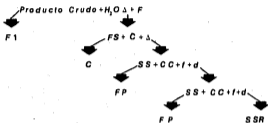
SIMBOLOGIA

- r ——— Reposo
- d ——— Decantación
- FC ——— Fracción Cruda
- AR ——— Aguas Residuales
- cc ——— Concentración
- R ——— Residuo
- * ——— Seco

ESQUEMA 4.- PROCESO IRRADIADO

83

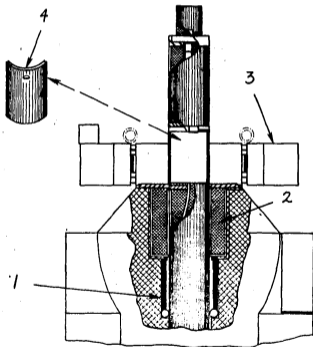
ESQUEMA DE PURIFICACION DE FRACCION CRUDA



SIMBOLOGIA

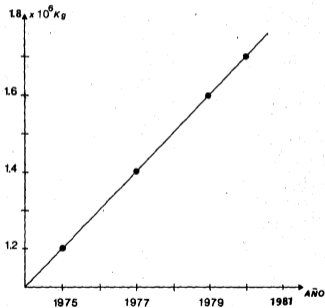
- Δ ————— Caliente
- F ————— Filtración
- F1 ————— Fracción Insoluble
- FS ————— Fracción soluble
- C ————— Carbón
- SS ————— Solución
- CC ————— Concentración
- f ————— Frío
- d ————— Decantación
- FP ————— Fracción purificada
- SSR ————— Solución impura con restos de ácido oxálico

Figura 1.- Esquema del corte de la parte superior del irradiador Gammacell 220 (ABUL), donde puede apreciarse la posición de la fuente anular (1), el blindaje de plomo (2), el collar de protección (3) y la cavidad que se cubre con una tapa (4) una vez colocada la muestra por irradiarse.

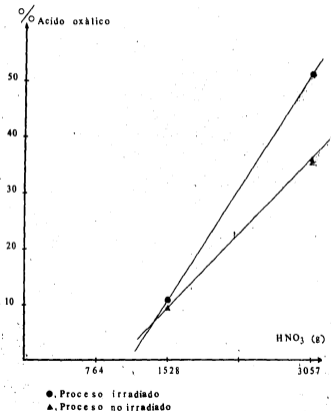


CONSUMO NACIONAL DE ACIDO OXALICO

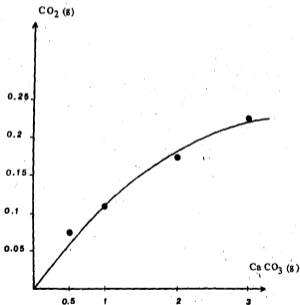
Gráfica 1



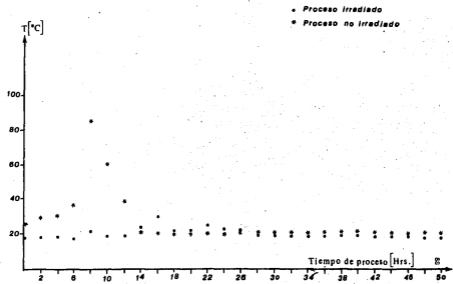
Gráfica 2.- Rendimiento de ácido oxálico purificado de procesos a consumos diferentes de HNO_3 ³⁶



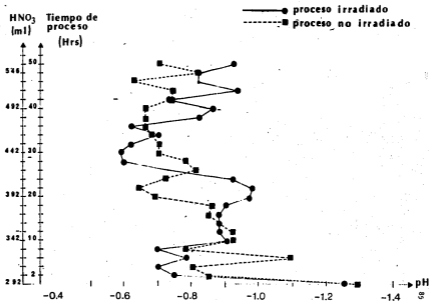
Gráfica 3.- Rendimiento de CO_2 por descomposición de CaCO_3



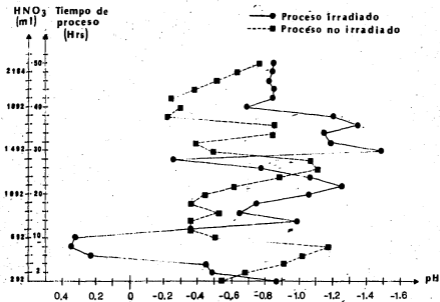
GRAFICA 4 -- VARIACION DE LA TEMPERATURA DURANTE EL PROCESO OXIDATIVO DE MELAZA, A CONSUMO MAXIMO DE HNO_3 [3056.7 g]



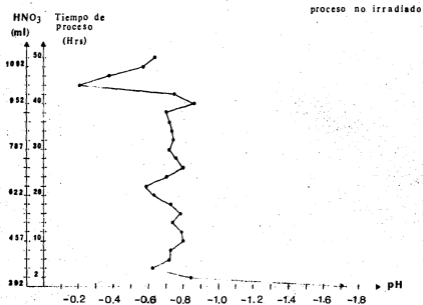
Gráfica 5.- VARIACIONES DEL pH A CONSUMO MINIMO DE HNO₃
EN SISTEMA ACIDO DE MELAZA



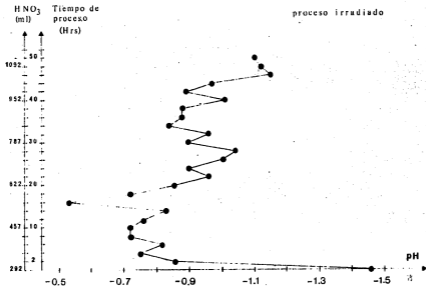
EN SISTEMA ACIDO DE MELAZA



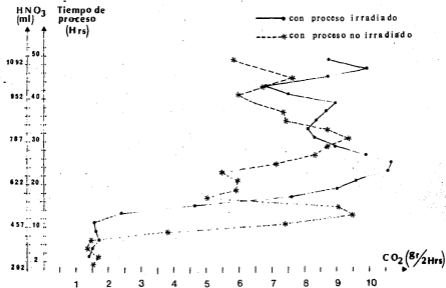
Gráfica 7.- VARIACIONES DEL pH A CONSUMO MEDIO DE HNO_3 EN SISTEMA ACIDO DE MELAZA



Gráfica 8.-VARIACIONES DEL pH A CONSUMO MEDIO DE HNO_3 EN SISTEMA ACIDO DE MELAZA



Gráfica 9 -VARIACIONES EN LA PRODUCCION DE CO₂ A CONSUMO MEDIO DE HNO₃ EN SISTEMA ACIDO DE MELAZA



Gráfica 10.- VARIACIONES EN LA PRODUCCIÓN DE CO_2 A CONSUMO
 MÍNIMO DE HNO_3 EN SISTEMA ACIDO DE MELAZA

