

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO SOBRE LA OXIDACION CATALITICA DE LAS
MIELES INCRISTALIZABLES DE LA CAÑA DE AZU
CAR PARA LA PRODUCCION DE ACIDOS OXALI-
CO Y TARTARICO.

T E S I S

TOMAS VIVEROS GARCIA

INGENIERO QUIMICO

1978



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.

TESIS 1978
AÑO M.C. ~~1978~~ 438
FECHA _____
PRBC _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

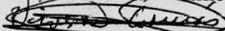
PRESIDENTE : JORGE RAMIREZ SOLIS
VOCAL : FRANCISCO LOZANO GARCIA
SECRETARIO : EDUARDO BARZANA GARCIA
1er. SUPLENTE : SANTIAGO CAPELLA
2do. SUPLENTE : SERGIO TREJO MARTINEZ

Sitio donde se desarrolló el tema :

LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

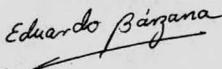
Nombre completo y firma del sustentante

~~TOMAS VIVEROS GARCIA~~



Nombre completo y firma del asesor del tema

M. en C. EDUARDO BARZANA GARCIA



A MIS PADRES

A ELOISA
LUCERO
JUAN FERNANDO

A MI MAMAINA

A MIS TIAS

ZOILA

NOEMI

A TUTY Y

ANSELMO

MI AGRADECIMIENTO A LOS MIEMBROS DEL
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA.
A JORGE RAMIREZ, FRANCISCO LOZANO Y
EDUARDO. BARZANA.

INDICE.

CAPITULO.	PAGINA.
1. INTRODUCCION	1
2. GENERALIDADES	3
3. MATERIALES Y METODOS	25
4. RESULTADOS Y RECOMENDACIONES	50
5. BIBLIOGRAFIA	68

CAPITULO 1

INTRODUCCION.

Uno de los problemas de la industrialización del país, es el desaprovechamiento de los subproductos de procesos. Su utilización en forma adecuada traería consigo una mayor integración de diferentes sectores de la producción. Caso típico son los derivados de la industria azucarera comunmente empleados como materia prima para la producción de ácidos orgánicos. Las melazas o mieles incristalizables se exportan en su mayoría y se encuentran sujetas a precios fluctuantes en el mercado internacional que difícilmente benefician al país exportador.

Los ácidos orgánicos en general son productos químicos con alta demanda nacional no superada por la capacidad de producción instalada siendo necesario recurrir a la importación de grandes volúmenes con la consecuente fuga de divisas.

Los ácidos oxálico y tartárico representan un claro ejemplo de alta demanda e importación debido a la carencia de tecnologías viables de producción.

El ácido tartárico es un subproducto de la fabricación del vino. Sintéticamente puede producirse por conversión del glioxal en cianhidrina e hidrólisis de ésta, reducción del ácido glioxílico con zinc en solución acética, hidroxilación del ácido fumárico o del ácido maleico, oxidación de carbohidratos y oxidación química o biológica

ca del ácido 5-cetoglucónico. Sin embargo, ninguno de estos métodos se ha desarrollado en escala industrial (36, 37).

El ácido oxálico se puede obtener por fusión alcalina de la celulosa, oxidación de azúcares con ácido nítrico, a partir del formato de sodio y es un subproducto común en la fermentación de azúcares como el caso de la fermentación cítrica (37).

El presente trabajo tiene como fin estudiar la utilización directa de melazas para la producción de ácidos oxálico y tartárico a través de la oxidación nítrica.

Se usan varios métodos para el análisis y separación de los productos de reacción, siendo ésta una de las etapas limitantes en la implementación del proceso.

Asimismo, se analizan varios parámetros que afectan la producción de ambos ácidos.

CAPITULO 2

GENERALIDADES

2.1. MIELES INCRISTALIZABLES: COMPOSICION Y PROPIEDADES.

Las mieles incristalizables de la caña de azúcar o melazas, son el producto final que se obtiene en la preparación del azúcar mediante una cristalización repetida. Como su nombre lo dice son las mieles de las que no puede cristalizar la sacarosa bajo ningún conjunto de condiciones físicas y técnicas óptimas (1).

Las melazas, altamente viscosas, no son un líquido homogéneo, o sea no son una solución. Contienen siempre compuestos en sus pensión de composición variable y en cantidades irregulares.

Los componentes de las melazas son:

- a) Componentes principales: agua, azúcares, no azúcares.
- b) Componentes secundarios: vitaminas, proteínas, compuestos a nivel de trazas.

Una composición media de las melazas de caña se da en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1.

COMPOSICION MEDIA DE LAS MELAZAS	
Constituyentes	%
Agua	20
Constituyentes orgánicos:	
Azúcares: Sacarosa	32
Glucosa	14
Fructosa	16
Rafinosa	
	} 62
No azúcares: Materiales nitrogenados ácidos libres y combinados, sustan- cias gomasas solubles.	10
Constituyentes inorgánicos:	
SiO ₂	0.5
K ₂ O	3.5
CaO	1.5
MgO	0.1
P ₂ O ₅	0.2
Na ₂ O	0.2
Fe ₂ O ₃	
Residuos de sulfatos	1.6
Cloruros	0.4
	} 8

MELAZAS DE ALTA CALIDAD.

Las melazas de alta calidad también llamadas melazas invertidas y meladura invertida de caña, no son en realidad melazas sino meladura invertida. La composición media de las melazas de alta calidad está dada en la Tabla 2, de donde pueden apreciarse las diferencias con las melazas estándares.

TABLA 2.1.2.
COMPOSICION DE LAS MELAZAS DE ALTA CALIDAD

Constituyentes	%
Agua	8 - 14
Materia seca	86 - 92
Azúcar total como	
Azúcar invertido	70 - 86
N _T Total	0.05 - 0.25
Carbono	28 - 36
Genizas totales	1.8 - 3.6
P ₂ O ₅	0.03 - 0.22
CaO	0.15 - 0.35
M _g O	0.12 - 0.25
K ₂ O	0.2 - 0.7
SiO ₂	0.07 - 0.25
Al ₂ O ₃	0.002 - 0.01
Fe ₂ O ₃	0.001 - 0.005

PROPIEDADES FISICAS DE LAS MELAZAS.

a) Viscosidad de las Melazas.

Las melazas muestran grandes diferencias de viscosidad, debidas principalmente a los contenidos variables de sólidos, y en menor grado a la calidad de la materia prima. A temperatura alrededor de 10°C la viscosidad de ellas puede ser tan grande que no es posible determinarla por medio de viscosímetros de escurrimiento u otros instrumentos de medida similares.

La viscosidad de una melaza depende de la temperatura y - del contenido de agua. De estudios de varias muestras de melaza se observa que cada muestra tiene una viscosidad crítica diferente, entendiéndose por viscosidad crítica, un aumento repentino de la viscosidad tan pronto como se supere un contenido específico de sólidos - totales. La región de la viscosidad crítica de las melazas de caña - está generalmente entre 81 y 85°Bx (grados Brix).

Fre kel (1) da la siguiente expresión para la relación de la viscosidad con la temperatura en el caso de líquidos:

$$\mu = A \times 10^{B/T}$$

donde:

μ : viscosidad

T : temperatura absoluta

A y B : constantes

Esta ecuación no se aplica de un modo exacto a las soluciones de azúcar, pero para fines prácticos puede ser útil.

Kaganoff propone la siguiente expresión para la relación - concentración-viscosidad de las soluciones de azúcar:

$$\mu = A \times 10^{Bb} (100-b)$$

donde:

μ : viscosidad

b : grados Brix de la solución

A y B : constantes.

Esta expresión nos da también cálculos aproximados de la viscosidad que pueden ser útiles en fines prácticos.

b) CALOR ESPECIFICO.

El calor específico de las melazas depende de la temperatura, concentración y pureza.

Cuanto menor es el cociente de pureza $Q(Q = \frac{S}{T} \times 100$; S: contenido de azúcar, T: materia seca), menor es el calor específico de las melazas.

Para fines prácticos, la siguiente ecuación da las capacidades caloríficas de las melazas:

$$C = 1 - [0.6 - 0.0018t + 0.0011 (100-Q)] \times \frac{Bx}{100}$$

donde: C: capacidad calorífica Gal/kg°C

t: temperatura, °C

Bx: grados Brix

Q: cociente de pureza.

2.2. USOS DE MELAZAS Y AZUCARES.

Debido a la composición de las melazas, la gran cantidad de azúcares que tienen, se ha deseado poder recuperar éstos o usarlos.

2.2.1. RECUPERACION DEL AZUCAR DE LAS MELAZAS.

La recuperación del azúcar de las melazas se puede hacer de las siguientes maneras:

- a) Procedimiento a base de sacaratos.- Los sacaratos son compuestos complejos de sacarosa con óxidos de los metales alcalinotérreos - poco solubles, como calcio, estroncio y bario. El rendimiento en sacarosa es de aproximadamente el 90% del azúcar de la melaza, en el que se separa el sacarato tricálcico ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$).
- b) Procedimiento a base de intercambio iónico.- Todos los no azúcares (sales, aminoácidos, ácidos) que están presentes en estado iónico se pueden eliminar del jugo clarificado mediante intercambio iónico. En este proceso la acción de los aniones y cationes de intercambio de las resinas sobre el jugo clarificado puede eliminar completamente las sales, los aminoácidos y los ácidos. Aun que la pureza de los jugos resultantes es grande, la eliminación no es económica.
- c) Procedimiento a base de empleo de disolventes.- Estos están basados en el efecto de disolventes orgánicos sobre el sistema sales-azúcar-agua. Sin embargo, estos procedimientos no son muy popu-

lares debido a su alto costo.

2.2.2. USO DE MELAZAS COMO ALIMENTO PARA GANADO.

El valor de la melaza como alimento se basa principalmente en su contenido de azúcar, que contiene una pequeña cantidad de proteína y que proporciona compuestos que no son azúcares ni proteínas que tienen valor nutritivo especialmente para los rumiantes. Sin em bargo el alto contenido de potasa obliga a limitar el consumo directo de melaza para animales vacunos de 1.5 a 2 kg por cabeza.

La alimentación de ganado con melaza ofrece notables venta jas:

1. Alimentos económicos de alta calidad, que aumentan la producción de leche y su contenido de grasa.
2. Compensación nutritiva del exceso de proteína de los forrajes ver des con adición de fibra cruda, alimento uniforme y acción preven tiva contra los trastornos de la fertilidad y ciertas enfermedades.

2.2.3. PROCESAMIENTO QUIMICO DE LAS MELAZAS.

De la gran cantidad de transformaciones químicas que se pueden realizar con los azúcares, podemos dividir las en 2 grandes grupos:

- A. La utilización bioquímica.
- B. El procesamiento químico.

A. Los procedimientos bioquímicos de las melazas tienen -

gran importancia técnica y económica. En la tabla 3 se tiene un resumen de los productos que se obtienen de las melazas.

TABLE 3
PROCESOS BIOQUIMICOS PARA LA UTILIZACION DE LAS MELAZAS

ORGANISMOS	PRODUCTOS DE FERMENTACION DE LAS MELAZAS	PRODUCTOS PRINCIPALES.
Fermentaciones anaeróbicas		
Levaduras	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_6O + CO_2 \\ C_3H_8O_3 + C_2H_4O + CO_2 \end{array} \right.$	alcohol etílico glicerina
Bacterias	$\left\{ \begin{array}{l} C_4H_{10}O + C_3H_6O + CO_2 + H_2 \\ C_4H_8O_2 + CO_2 + H_2 \\ C_3H_6O_3 \\ C_4H_{10}O_2 + C_2H_6O + CO_2 + H_2 \\ C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O \end{array} \right.$	Butanol, acetona ác. butírico ác. láctico 2,3 butilenglicol alcohol etílico ác. propiónico
Fermentaciones aeróbicas.		
Levaduras	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Levaduras para alimento} \\ \text{Levaduras nutrientes} \\ \text{Levaduras grasas} \\ \text{Levaduras para pan} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{no definidas} \\ \text{estequiométrica} \\ \text{mente.} \end{array} \right\}$ sustancia celular de las levaduras.
Bacterias	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O \\ C_6H_{12}O_7 \\ C_3H_6O_3 + C_2H_4O + CO_2 + H_2O \end{array} \right.$	ac. acético ac. glucónico Dioxiacetona
Hongos	$\left\{ \begin{array}{l} C_6H_8O_7 + H_2O \\ C_6H_{12}O_7 \\ C_4H_4O_4 + CO_2 + H_2O \\ C_2H_2O_4 + H_2O \end{array} \right.$	ac. cítrico ac. glucónico ac. fumárico ac. oxálico

La producción de ácido tartárico por métodos bioquímicos - ha sido estudiada (10, 11, 12). Se obtiene en un medio glucosado - complementado con NH_4Cl , KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y - pantotenato de calcio, usando mutantes de Glucobacter suboxydans.

Sin embargo la utilización de las melazas para producir - ácidos tartárico y oxálico por estos métodos tiene factores perjudiciales como son: contenido excesivo de ácido sulfuroso, los nitratos, los ácidos volátiles, las materias coloidales y en suspensión.

B.- El procesamiento puramente químico de los azúcares lo podemos dividir en reacciones con reactivos orgánicos y con reactivos inorgánicos.

B1.- Con reactivos orgánicos.- Pueden dar varios productos:

Los azúcares reaccionan con alcoholes para dar glicósidos: la glucosa y la fructosa con alcohol metílico dan α y β metilglucopiranosidos, α y β metilfructofuranósidos respectivamente.

Con ácidos aromáticos clorados, la glucosa y la fructosa reaccionan para dar benzoatos y sus derivados sustituidos que se utilizan para propósitos de identificación.

La glucosa y la fructosa reaccionan con diversos compuestos que contengan nitrógeno (RNH_2), incluyendo aminas alquílicas y arilicas, hidroxilamina, hidrazinas, amoníaco y aminoácidos. Las aminas

glicosílicas formadas por condensación de la glucosa y las aminas se han estudiado mucho, atendiendo a su uso como agentes humectantes y farmacéuticos. Las aminas aromáticas de la glucosa tienen aplicación como antioxidantes del hule.

Uno de los derivados de la sacarosa, su octametiléter, es un buen ablandador que se emplea en la producción de sustancias plásticas.

La octa-2-hidroxipropilsacarosa se emplea para el mismo propósito. En medicina se emplea un derivado, el carboximetil-éter que se utiliza para suministrar calcio en forma de sal por inyección (3).

Los éteres derivados de la sacarosa mas importantes son los alílicos. Las propiedades de la alilsacarosa particularmente su habilidad para polimerizar bajo el efecto del oxígeno del aire para dar resinas insolubles y resistentes al calor, han dado origen a un mínimo de aplicaciones prácticas (4).

Los ésteres derivados de la sacarosa con propiedades detergentes excelentes, son sus monoésteres y diésteres, formados al reaccionar con ácidos grasos superiores saturados e insaturados desde C_{12} hasta C_{18} .

Otro ester extraordinario de la sacarosa es su benzoilderivado que afecta favorablemente la termoplasticidad de materias plásticas.

ticas aún en pequeñas cantidades.

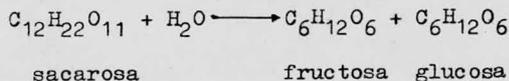
B2.- Con reactivos inorgánicos.

En general estas reacciones pueden clasificarse de la siguiente manera.

- I). Productos de la desintegración alcalina
- II). Productos surgidos de la acción con ácidos
- III). Productos de la reducción
- IV). Productos de la oxidación.

I) Productos de la desintegración alcalina.- El único producto importante es el ácido láctico (5). Se emplea en la industria de la alimentación, en las curtidorías y en la medicina. Además su pirólisis en ácido acrílico (6) constituye la base para la producción de resinas acrílicas al polimerizar los ésteres de acrilatos de alilo.

II). Productos surgidos de la acción de ácidos.- Debido al efecto de ácidos minerales, primero hay una inversión de la sacarosa en D-glucosa y D-fructosa:



La reacción continúa hasta dar 5-hidroximetilfurfural. Mediante variaciones la reacción puede producir cantidades equimoleculares de ácidos levulínico y fórmico (37).

III) Productos de la reducción.- En la hidrogenación de - azúcar invertida se obtienen los hidroxiazúcares sorbita y manita - (3). La sorbita es un edulcorante de gran importancia para los diabéticos y la materia prima para la producción de ácido ascórbico - (vitamina C). El metiléter, y el etiléter de los dianhidroderivados de sorbita y manita son ablandadores de gran valor en la producción de resinas artificiales.

IV) Productos de la oxidación.- Los productos mas importantes de la oxidación son los ácidos oxálico, tartárico, glucárico y glucónico. Los ácidos tartárico y glucárico se emplean principalmente en la industria alimenticia y el teñido de tejidos. El ácido glucónico se emplea sobre todo en la medicina para la introducción - de elementos de rastreo en organismos por medio de inyecciones intravenosas (3).

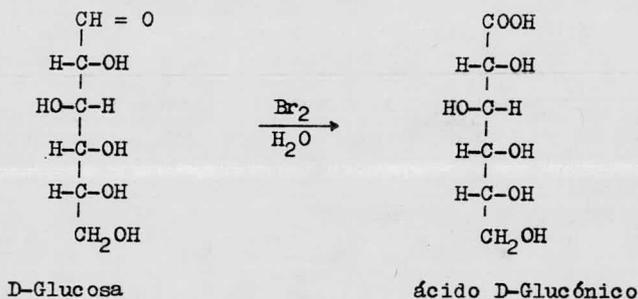
2.3. TRANSCURSO GENERAL DE LA OXIDACION DE SACARIDOS.

La presencia de grupos carbonilo en una molécula, junto con grupos alcohólicos primarios y secundarios y su arreglo, son la causa de la gran variedad de productos de la oxidación de sacáridos. Mientras que la función aldehídica es la que se somete más fácilmente a la oxidación, la función cetónica es muy resistente a los agentes de la oxidación. De ahí la diferencia en el comportamiento de aldosas y cetosas durante la oxidación.

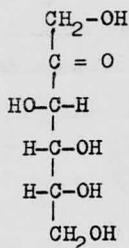
En la calidad de los productos terminados tiene una influencia decisiva el tipo de agente que se utilice y el pH del ambiente

La oxidación en un ambiente intensamente alcalino siempre produce la destrucción de la molécula del sacárido de modo que surge una mezcla variada de productos finales, desde ácidos aldónico, aldárico y oxálico, terminando con bióxido de carbono y agua.

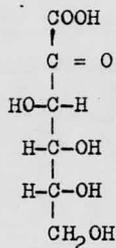
Una ligera oxidación con halógenos en un ambiente acuoso - ligeramente alcalino, conduce a la oxidación de las aldosas en ácidos aldónicos. Los mismos ácidos se forman también en un ambiente ligeramente ácido (8). De ésta manera con la oxidación de D-Glucosa obtenemos ácido D-Glucónico:



Las cetosas son estables en esas condiciones y no sufren cambios. Si se oxidan con cuidado en un ambiente ligeramente alcalino y por medio de oxígeno en platino, surgen ácidos 2-ceto-aldónicos:



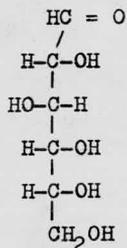
D-Fructosa



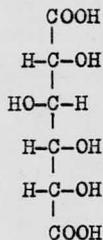
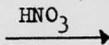
ácido 2-ceto-D-Glucónico

Si se emplean agentes oxidantes fuertes en un ambiente ácido, se produce asimismo la oxidación del grupo alcohólico primario en un grupo carboxilo con formación simultánea de ácido aldárico.

La oxidación de D-Glucosa con ácido nítrico produce ácido D-Glucárico (9):



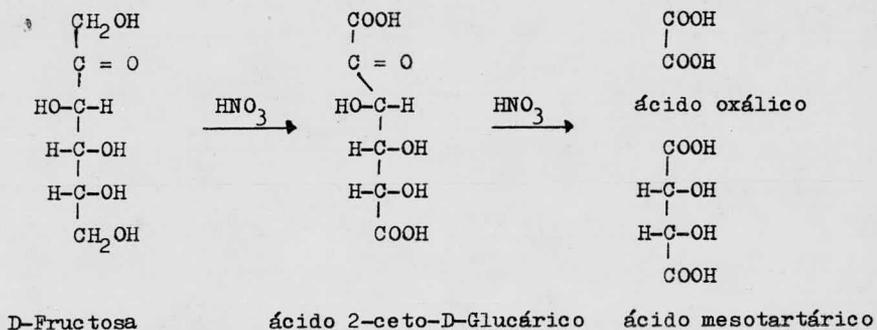
D-Glucosa



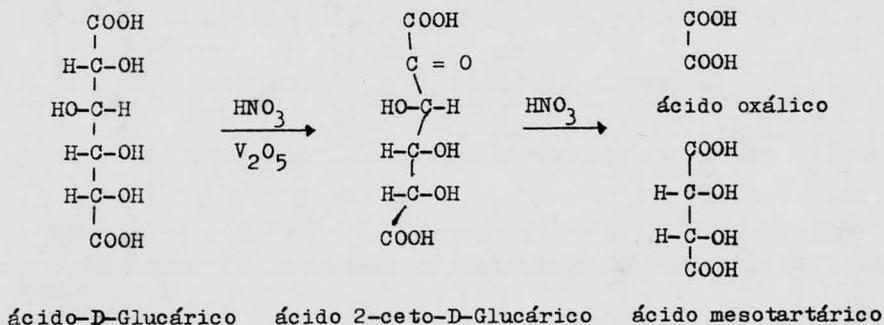
ácido D-Glucárico

La oxidación de D-fructosa en estas condiciones conduce en la primera etapa a la generación de ácido 2-ceto-D-Glucárico. Sin embargo este ácido es inestable en las condiciones de reacción y se-

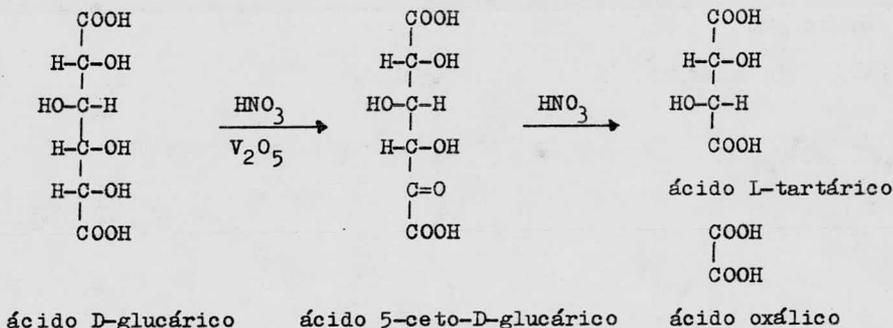
forma ácido aldárico con dos átomos de carbono menos (ácido mesotartárico en este caso):



La misma desintegración puede ocurrir si en la oxidación de aldosas se emplea la acción catalítica de óxidos de metales polivalentes, sobre todo de vanadio y molibdeno. Hay oxidación catalítica de ácido aldárico en C2 o C5 en la proximidad del grupo carboxílico, de modo que se forma transitoriamente el mismo ácido cetoaldárico - que el proveniente de la oxidación de cetosas. En estas condiciones podemos llegar de la D-Glucosa o bien al ácido mesotartárico con la oxidación en C-2:



o al ácido L-Tartárico con la oxidación en C-5:



Lo que se ha dicho acerca del transcurso general de la oxidación de monosacáridos vale en gran medida igualmente para los oligosacáridos y los polisacáridos solubles. En general existe sin embargo, la regla de que con el aumento de la longitud de la cadena del glicósido aumenta la resistencia contra los agentes de la oxidación y contra el pH del ambiente.

Durante la oxidación de sacarosa (α ,D-glucopiranosido- β -D-fructofuranósido). en un ambiente intensamente ácido, ocurre primero la ruptura hidrolítica de la unión glicósido. Se forma azúcar invertido, una mezcla de α -D-glucopiranososa y β -D-fructofuranosa que se somete a la oxidación propiamente.

Por lo tanto se trata de una mezcla de D-glucosa y D-fructosa que en su mecanismo de oxidación es idéntico al de ambos monosacáridos individuales. En general la oxidación de la sacarosa debería

distinguirse de la de D-glucosa y D-fructosa solamente en la energía de activación necesaria para la inversión.

La oxidación de los azúcares de la melaza con ácido nítrico sin catalizadores especiales produce una mezcla de ácido D-glucárico (formado de la D-glucosa) ácido tartárico y ácido oxálico (de la D-fructosa).

Si se emplean entonces catalizadores, aún puede surgir de la D-glucosa una mezcla de ácidos oxálico y tartárico. No se sabe con seguridad todavía, si la D-glucosa dá origen con prioridad al ácido mesotartárico o al ácido L-tartárico. Es posible que juegue cierto papel la lactonización del ácido D-glucárico, que influenciaría su oxidación preferentemente en C-2 y por lo tanto la formación del ácido mesotartárico.

Debido al efecto del ambiente ácido y de la alta temperatura surgen procesos de epimerización durante los cuales se crea un equilibrio entre los ácidos L-tartárico, mesotartárico y D-tartárico. Es por eso que se puede suponer la presencia de las tres formas del ácido tartárico en los productos finales de la oxidación de los azúcares.

2.4. USOS DE LOS ACIDOS OXALICO Y TARTARICO.

El ácido tartárico es utilizado en la preparación de bebidas como acidulante; en tabletas y polvos efervescentes. Se emplea en la industria textil, en la limpieza y pulido de metales, así como en ciertos tipos de trabajo fotográfico (35, 37). Sus sales mas-

importantes son:

- a) El bitartrato de potasio usado en la industria panificadora, así como en el estañado electrolítico del hierro y del acero.
- b) Tartrato de sodio y potasio usado en la manufactura de quesos y como laxante.
- c) Tartrato de potasio y antimonio usado como expectorante en jara-
bes contra la tos y en la industria textil para fijar los colores
básicos en algodón.

El ácido oxálico es consumido en buena parte por la indus-
tria textil, en el teñido y estampado del algodón y en el blanqueo de
fibras vegetales; se usa también en el curtido del cuero. Sirve pa-
ra pulimento de metales, ingrediente de limpiadores de madera y para
quitar manchas de tinta y herrumbre (37). Sus sales más importantes
son:

Oxalato de sodio, de potasio, de calcio, de amonio, oxalato ácido -
de sodio y oxalato ácido de potasio, todos ellos usados principalmen-
te en Química Analítica.

Los ésteres oxálicos neutros son buenos disolventes de la
nitrocelulosa y tienen algún uso en lacas especiales cuando se nece-
sita un solvente que se evapore lentamente.

2.5. ASPECTOS ECONOMICOS.

Las melazas en México, como subproductos provenientes de -
la fabricación de sacarosa, tienen poca comercialización interna de-

jando gran parte para la exportación. Datos recabados para los años 1973 y 1974 de la producción de melazas se encuentran en la Tabla 4.

TABLA 4
PRODUCCION DE MELAZAS

ESTADO	1973 (TONS.)	1974 (TONS).
Campeche	15,100	15,216
Colima	20,912	26,898
Chiapas	11,175	10,188
Guerrero	2,002	2,200
Jalisco	137,922	142,210
Michoacán	36,336	44,640
Morelos	89,863	89,933
Nayarit	40,705	55,524
Oaxaca	68,128	56,595
Puebla	39,418	44,959
San Luis Potosí	42,760	40,747
Sinaloa	125,636	136,749
Tabasco	45,647	51,199
Tamaulipas	86,178	72,107
Veracruz	503,210	479,392
TOTAL:	1,264,992	1,268,557

En 1974 el consumo interno de mieles incristalizables fue de 398,893 toneladas, las cuales estuvieron distribuidas según su uso de la siguiente manera:

Alcohol	-	43,329 tons.
Levadura	-	23,423 tons.
Alimento de ganado	-	329,118 tons.
Otras industrias	-	3,023 tons.

La cantidad de la exportación de melaza a 85°Brix a 20°C, para dicho año fue 714,919 toneladas las cuales tuvieron un precio de 708 pesos/tonelada.

El ácido tartárico se obtiene en forma industrial como subproducto de la fermentación de la uva dentro del proceso de fabricación de vinos. En México sin embargo, la producción de tartárico no satisface las demandas del mercado nacional y tiene que importarse según se aprecia en la Tabla 5.

TABLA 5 (15)
IMPORTACIONES DE ACIDO TARTARICO

AÑO	CANTIDAD KG.	VALOR PESOS	VALOR UNITARIO PESOS/KG.
1965	770,059	6,383,087	8.29
1966	860,968	7,379,236	8.57
1967	923,548	8,556,441	9.26

AÑO	CANTIDAD KG.	VALOR PESOS	VALOR UNITARIO PESOS/KG.
1968	863,370	8,390,113	9.72
1969	936,246	9,250,055	9.88
1970	1,171,467	11,684,078	9.97
1971	1,178,798	12,169,000	10.32
1972	1,026,961	11,171,986	10.88
1973	1,031,903	13,589,534	13.17
1974	830,373	18,970,050	22.85
1975	581,827	12,603,917	21.66
1976	910,955	16,759,289	18.40
1977	775,449	19,644,061	25.33

El ácido oxálico también es importado y en la Tabla 6 se encuentran los volúmenes en Kg. y su valor en pesos.

Los ácidos oxálico y tartárico han sido recomendados por el IMCE y SIC como productos promovibles que se consideran susceptibles de ser fabricados en nuestro país (7); y como hemos visto, un método probable para producirlos industrialmente es por la oxidación de melazas, siendo el presente trabajo un estudio experimental de los factores que pueden limitarlo.

TABLA 6 (15)
IMPORTACION DE ACIDO OXALICO

AÑO	CANTIDAD KG.	VALOR PESOS	VALOR UNITARIO PESOS/KG.
1966	386,012	1,922,432	4.98
1967	374,730	1,905,975	5.09
1968	651,763	2,808,960	4.31
1969	525,008	2,338,624	4.45
1970	729,111	3,232,412	4.43
1971	867,866	3,873,437	4.46
1972	833,034	3,777,576	4.53
1973	1,370,058	6,439,219	4.70
1974	623,098	5,028,560	8.07
1975	1,222,756	10,782,228	8.82
1976	814,146	8,303,359	10.20
1977	1,395,602	23,725,506	17.00

CAPITULO 3

MATERIALES Y METODOS.

3.1. ANALISIS DE LAS MELAZAS.

Para poder determinar la importancia y efecto de parámetros tales como concentración y temperatura, es necesario conocer la composición de las melazas principalmente en lo relacionado a azúcares.

La determinación de la sacarosa en melazas incluye la determinación del azúcar invertido original y la determinación del azúcar total como azúcar invertido después que la sacarosa ha sido hidrolizada a dextrosa y levulosa. En ambos casos la determinación es efectuada por titulación con el reactivo de Fehling.

La técnica empleada fue la de Lane y Eynon (13, 14) en la que la acción reductora del azúcar invertido precipita el óxido cuproso de una solución Fehling que contiene iones cúpricos. Se utiliza azul de metileno como indicador, el cual se reduce a su forma leuco incolora debido a un ligero exceso de azúcar invertido después de que todo el cobre ha sido precipitado. En este punto el color azul del indicador desaparecerá y la solución se tornará de color rojo debido al óxido cuproso.

Al determinar azúcar en melazas algunos compuestos no azúcares influyen los resultados obtenidos por este método.

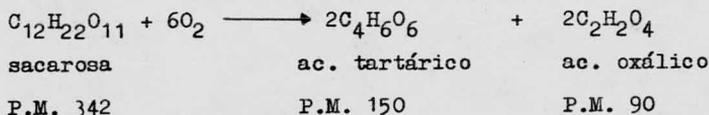
El calcio presente forma un complejo con la glucosa y la -

fructosa produciendo resultados aparentemente bajos. Este efecto se elimina secuestrando el calcio con un agente acomplejante fuerte tal como el EDTA, antes de la determinación. Otro método recomendado es remover el calcio precipitado con oxalato de potasio al 5% y filtrando, analizando entonces el filtrado. La solución además debe clarificarse (en cualquiera de los casos), para lo cual se usa acetato de plomo; ya clarificada la solución de melaza se procede a la determinación del azúcar.

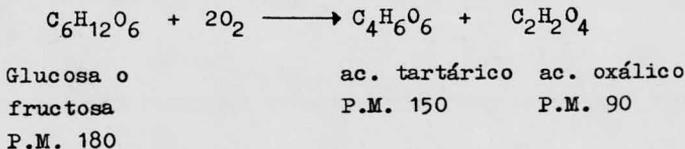
La densidad de la melaza, dada como grados Brix, se determinó por medio de un refractómetro de campo.

3.2. CONDICIONES DE REACCION.

De acuerdo al transcurso teórico de la oxidación de la sacarosa, de una molécula de ésta obtenemos 2 moléculas de ácido tartárico y 2 moléculas de ácido oxálico según la ecuación siguiente:



Si pensamos en el mecanismo de la reacción descrito brevemente en el capítulo anterior, la parte reaccionante real será el monosacárido:



De aquí observamos que de 100 g de azúcar (glucosa o fructosa) se obtendrán teóricamente 83.3g de ácido tartárico y 50 g de ácido oxálico.

Esta reacción ha sido estudiada anteriormente por varios investigadores entre los que destacan Soltzberg (16) y Brätschneider et al. (3, 17, 18, 19). Soltzberg, primero, se dedicó a este problema usando en sus ensayos glucosa y algunos polisacáridos y oligosacáridos capaces de dar glucosa por hidrólisis (tales como almidón, dextrina, miel de maíz, sacarosa, etc.).

Después de una serie de experimentos, determinó las siguientes condiciones elementales de la reacción:

1. La concentración óptima del ácido nítrico está entre 40 y 70%.
2. La cantidad óptima de ácido nítrico corresponde a una relación molar del ácido al sacárido entre 5/1 a 7.5/1.
3. La presencia de óxidos de nitrógeno en cantidades bajas afecta favorablemente el transcurso de la oxidación. Los óxidos se forman solos durante la reacción, de modo que existe autocatálisis; sin embargo es recomendable añadir una pequeña cantidad de nitrato de sodio para asegurar su presencia al principio de la reacción.
4. Las sales o los óxidos de metales polivalentes (de vanadio, molibdeno, manganeso, etc.) que se añaden en cantidades pequeñas como catalizadores, catalizan la desintegración oxidativa del ácido alárdico en ácido tartárico y ácido oxálico.
5. El sistema de reacción presenta tres etapas durante las cuales hay

que mantener las condiciones térmicas de la reacción en los siguientes límites: en la etapa inicial de inducción la temperatura aumenta espontáneamente de 20 a 35-40°C. Después se produce la reacción principal, que es exotérmica, durante la cual la temperatura no debe exceder de 75°C. Los mejores resultados se obtienen si la temperatura se mantiene dentro de los límites de 65 a 70°C. La tercera etapa se muestra cuando la temperatura empieza a bajar espontáneamente. Con el fin de facilitar el aislamiento de los productos finales de la oxidación, la mezcla de reacción en esta tercera etapa se calentó a 90-95°C para eliminar los óxidos de nitrógeno.

6. El tiempo tomado en la primera etapa está entre 20 y 40 minutos, mientras que en la segunda etapa es de 45 a 120 minutos. Resultando en un tiempo total de 300 a 600 min.

Más tarde este sistema fue estudiado por Bretschneider et al. quienes trataron glucosa, fructosa y sacarosa con ácido nítrico bajo las condiciones reportadas por Soltzberg optimizandolas estadísticamente por el método de Box y Wilson, y obtuvieron lo siguientes:

1. La concentración óptima de ácido nítrico es de 63.3%
2. La cantidad óptima de ácido nítrico es de 6.6 moles por mol de monosacárido.
3. La cantidad de catalizador usado - pentóxido de vanadio- está en una relación de 0.003% en peso de la cantidad de azúcar usada.
4. La temperatura óptima de reacción es de 72°C.
5. El tiempo óptimo de reacción es de 200 min. Un tiempo de reacción

mayor de 200 minutos produce un decremento de grupos carboxilo y esto hace que su influencia sea negativa en el rendimiento obtenido.

Con estas condiciones de reacción Bretschneider et al. encontraron un rendimiento de 55%, o sea un 50% más que el encontrado por Soltzberg.

Lo que se estudió en este trabajo fue la influencia de la temperatura y la relación molar ácido nítrico-sacárido (en la melaza), así como la presencia del catalizador (pentóxido de vanadio), manteniendo constantes el tiempo de reacción y la concentración del ácido nítrico en los valores dados por Bretschneider.

3.3. EQUIPO

El equipo usado en la reacción consistió en lo siguiente:

Un matraz kitasato donde se colocó la mezcla reaccionante, en la salida principal tenía acoplado un termómetro para observar la temperatura de la reacción, la salida lateral estaba conectada a un frascolavador que contenía solución de hidróxido de sodio y cuyo fin era absorber los óxidos de nitrógeno desprendidos.

El matraz estaba colocado en un baño de agua con agitación marca New Brunswick modelo R-76 provisto de un motor reciprocante y controles en la velocidad de agitación y la temperatura. La agitación dada por el baño era suficiente para alcanzar un buen mezclado

de los componentes de la reacción y una buena disipación del calor - generado, Figura 1.

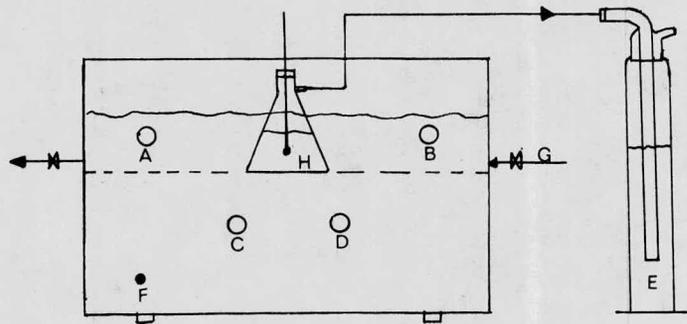
Para los análisis se contó con los equipos necesarios para el desarrollo de las técnicas cromatográficas en capa fina y gases.

El equipo de cromatografía de gases consistió en un cromatógrafo Perkin Elmer modelo F11 con detector de ionización de flama, acoplado a un registrador Mckee Pedersen, Figura 2.

3.4. METODOS DE ANALISIS.

Los productos de la reacción se analizaron en formas qualitativa y cuantitativa, o sea se intentó llevar a cabo la separación y determinación de ácidos de la mezcla de reacción.

Se entiende por separación el proceso por el cual los constituyentes son aislados. En muchos análisis, particularmente aquellos que involucran productos naturales complejos, la interferencia de otros compuestos evita la determinación directa de un constituyente determinado. Se hace entonces necesario separar el compuesto en cuestión antes de determinarlo. Una separación adecuada requiere la formación de una nueva fase y su aislamiento. En la separación de los compuestos A y B la nueva fase formada debe contener idealmente aA excluyendo aB, mientras que la otra fase debe contener exclusivamente aB. La separación puede efectuarse por una reacción química o un proceso físico, o con mayor frecuencia por una combinación de -



- A.- Calor
- B.- Velocidad de agitación
- C y D.- Control de temperatura
- E.- Frasco lavador
- F.- Encendido
- G.- Agua
- H.- Reacción

Fig.1 Equipo de reacción

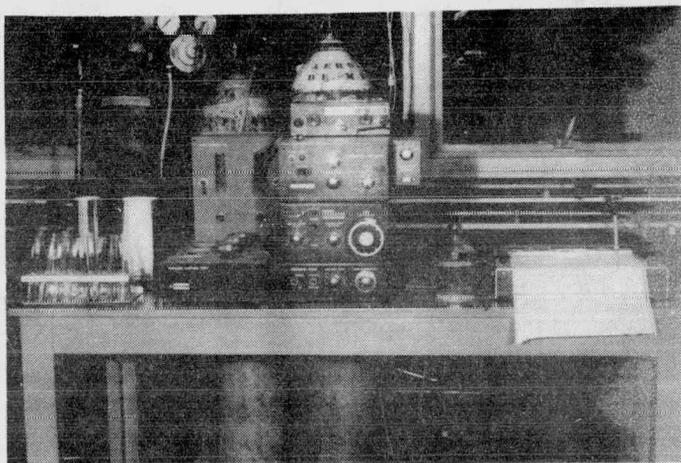


Fig.2 Cromatógrafo de gases

ambos.

El primer paso de una separación (Figura 3) es físico en el sentido de que el análisis se empieza casi siempre con una fase homogénea y se forma una nueva fase. El segundo y último paso en una separación consiste en una segregación de las 2 fases del sistema heterogéneo formado en el primer paso. Algunas veces los dos pasos son simultáneos (27).

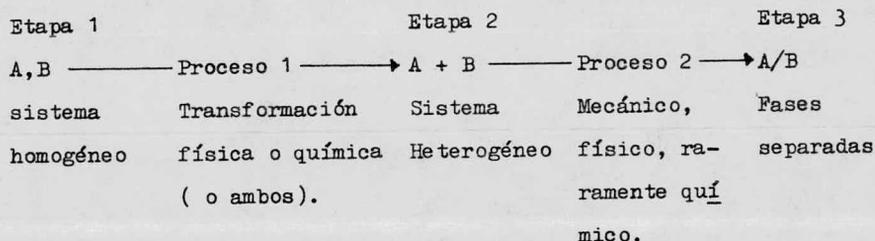


Figura 3.- Trayectoria de la separación.

En la separación de los constituyentes se hace uso de propiedades físicas y químicas de los mismos.

Las técnicas que se emplearon para la identificación, separación y cuantificación fueron:

1. Cromatografía de capa fina.
2. Cromatografía de gases.
3. Cristalización y precipitación con sales.
4. Espectroscopía de infrarrojo.

1.- El análisis por cromatografía de capa fina fue utilizado para determinar cualitativamente la presencia de los ácidos oxálico y tartárico. El uso de este método así como el de cromatografía de gases se debe a la especificidad y sensibilidad que tienen en la separación e identificación de compuestos similares, requieren de microcantidades de material y los procedimientos son rápidos y eficientes.

La velocidad de movimiento de un compuesto durante la cromatografía de capa fina depende de su distribución o partición continua entre 2 fases líquidas, una móvil (orgánica) y la otra estacionaria (acuosa), teniendo efectos considerables también el intercambio iónico y la adsorción (20) por el soporte. El valor de R_F (definido como el cociente de la distancia recorrida por la muestra entre la distancia recorrida por el frente del solvente) de una sustancia dada es constante bajo condiciones cuidadosamente controladas de temperatura, composición del solvente, naturaleza y contenido de agua del soporte y la distancia viajada por el solvente (eluyente). La diversidad de los valores de R_F exhibido por grupos de carbohidratos isoméricos es un resultado de los diferentes arreglos estéricos de los grupos hidroxilo.

La elección de un solvente correcto está gobernada por muchos factores, notablemente la solubilidad de la mezcla en la fase líquida móvil, la estabilidad del solvente y su reactividad hacia la mezcla a ser separada. Otra variable que tiene un profundo efecto en la movilidad de moléculas cargadas tales como ácidos aldónicos y

aldurónicos es el pH de la fase móvil o de la fase líquida estacionaria. Este efecto puede ser estandarizado regulando el pH de la fase estacionaria o agregando un exceso de ácido o base a la fase móvil - para que la molécula se mueva como forma iónica o no iónica.

De acuerdo con esto, para el tipo de compuestos que vamos a manejar los sistemas de solvente escogidos fueron los siguientes:

1. n-Butanol-ácido fórmico-agua (4:1:5 V/V) (21). Este es un sistema de 2 fases. La fase acuosa se coloca inicialmente en el fondo de la cámara para saturar el cromatograma, antes de agregar la fase ligera.
2. Eter etílico-ácido fórmico-agua (20:5:3, V/V) (22). Sistema de dos fases en que se utiliza el procedimiento anterior para efectuar la elusión.

Los cromatogramas usados fueron de 2 tipos:

- a) Rollo de aluminio impregnado en un lado en silicagel como soporte, de Merck.
- b) Rollo de aluminio impregnado en un lado de celulosa, de Merck.

Los siguientes reactivos fueron usados como reveladores de los cromatogramas para la detección de los ácidos orgánicos (21, 22):

- 1.- Nitrato de Plata amoniacal.- Volúmenes iguales de soluciones - 0.1M de nitrato de plata y 0.1N de hidróxido de amonio se mezclan inmediatamente antes de usar. El cromatograma rociado es secado a temperatura ambiente lejos de la luz directa del sol. Los me-

jores resultados se obtienen si el cromatograma se mantiene en la oscuridad por varias horas antes de verlo.

- 2.- Rociar fuertemente el cromatograma con una solución al 10% de ferrocianuro de potasio y dejar que seque, rociarlo después con sulfato férrico amoniacal en solución al 0.5% en etanol de 70%, dejando que seque al aire. Se trata entonces por 5 ó 10 minutos a 100°C, durante el cual el color del fondo cambia de un azul tenue a uno más oscuro. Finalmente rociarlo con solución de amoníaco al 10%, el color del fondo desaparece y el de las manchas cambia al segundo color dado en la Tabla 6.
- 3.- Metavanadato de amonio.- Se rocía el cromatograma con una solución saturada de metavanadato de amonio, el cual da un color amarillo con la mayoría de los ácidos y color ladrillo con el ácido tartárico, por lo que podemos considerarlo como reactivo específico para este ácido.
- 4.- El cromatograma se rocía con una solución al 0.04% de azul de bromofenol en etanol al 95%, se seca y se rocía después con una solución de verde de bromocresol al 0.4% en etanol al 95% ajustado a pH de 5.5. Los ácidos se notan como manchas amarillas en fondo verde azulado.

TABLA 6

DETECCION DE ACIDOS ORGANICOS EN CROMATOGRAMAS

ACIDO	COLOR DE REACCION					
	REVELADOR 1		REVELADOR 2		REVELADOR 3	REVELADOR 4
	Luz del día	Luz ultravioleta.	Primer color	Segundo color		Fondo verde azuloso
Mesotartárico	Blanco	-	azul-verde	azul-verde	amarillo	amarillo subido
Oxálico	Blanco	-	azul	azul	amarillo	amarillo subido
Tartárico	Blanco	rosado	-	azul-gris	ladrillo	amarillo subido
Glucónico	Amarillo con orilla rosada.	amarillo	azul-gris	gris	amarillo	amarillo subido

2.- Cromatografía de gases.- La separación de mezclas de compuestos por cromatografía de gases depende de la distribución entre la fase gas móvil y la fase líquida estacionaria, la cual se mantiene en un soporte sólido inerte en una columna. Cada distribución efectiva es denominada un plato teórico. La separación entre dos componentes dependerá del número de platos teóricos en la columna y la separación por plato-teórico. Esto último depende de la naturaleza de la fase líquida estacionaria. Las fases líquidas no polares dan usualmente tiempos de retención más cortos y picos más simétricos - que las fases polares, las cuales dan mejor separación de compuestos similares. La eficiencia de una columna, o alternativamente el número de platos teóricos, está afectada por varios parámetros: las velocidades de difusión en las dos fases, la naturaleza y rapidez de flujo del gas acarreador, la temperatura y las propiedades físicas de la columna (23).

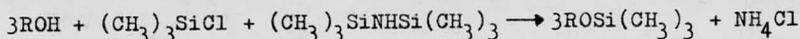
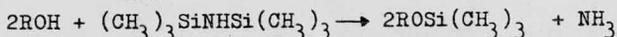
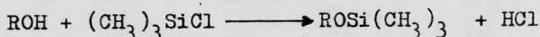
Desde la primera prueba de la cromatografía de gases a carbohidratos y ácidos orgánicos, se ha aplicado esta técnica a varios tipos de derivados, pero como es necesario que las muestras sean volátiles y térmicamente estables se han probado varias técnicas para la debida aplicación de este método analítico.

Las técnicas más conocidas para convertir carbohidratos en derivados volátiles son:

- a). Metilación.- Se forman los metil esterres o éteres de los carbohidratos o ácidos. Puede hacerse por 2 métodos normales.

- a1). Interesterificación con HCl metálico; por este método el material a esterificar debe estar anhidro, tiene la ventaja de que no es necesaria una saponificación preliminar.
- a2). Esterificación con diazometano; por este método la muestra no necesita estar absolutamente seca, sin embargo el diazometano es muy tóxico y tiende a explotar.
- Esta técnica no es cuantitativa y se lleva mucho tiempo.
- b). Acetilación.- La acetilación de carbohidratos se ha usado para su análisis por cromatografía de gases. La reacción es cuantitativa en un 95% y puede efectuarse aún con muestras acuosas; sin embargo la acetilación rigurosa puede causar cambios no deseados en la composición de la mezcla.
- c). Trimetilsililación.- Es el avance más significativo en la cromatografía de gases de carbohidratos, la aplicaron Sweeley et al. en 1963 (24). Propusieron una mezcla de trimetilclorosilano (TMS-Cl) y hexametildisilazano (HMDS) en una relación volumétrica de 1:2.

Un posible mecanismo de reacción es:



Los ácidos por su parte se convierten en los silil-ésteres. El agua reacciona rápidamente para dar eter de hexametilsililo.

Este último método fue escogido para analizar los productos de reacción.

Para que la sililación sea completa es necesario que los reactivos esten en solución, y el solvente más usado es la piridina en la cual los carbohidratos y sus derivados sililados son solubles.

La sililación se llevó a cabo en un recipiente sellado, usando Trisil-Z de Pierce Chemical Co., a una temperatura de 65°C - durante media hora. El trisil-z fue agregado en una relación de - 0.5 ml por miliequivalente de hidrógeno activo, por este medio los hidrógenos activos de los grupos hidroxilo y carboxilo se reemplazan por el grupo trimetilsililo (25).

La columna usada fue una OV-17 al 3% (26) que tiene como fase estacionaria una mezcla metilsilicona fenilo, soportada en - chromosorb WAW, DMCS.

3.- Cristalización y precipitación de sales.- Este método fue utilizado para la determinación y separación de los ácidos - oxálico y tartárico debido a su fácil desarrollo y sencillez experimental.

En la Tabla 7 se aprecia la alta solubilidad del ácido - tartárico en agua a bajas temperaturas.

TABLA 7 (18)
 SOLUBILIDAD DE LOS ACIDOS OXALICO Y TARTARICO EN AGUA.
 (g/100 ml. solución)

Temperatura °C	0	10	20	40	60	100
Acido Oxálico	3.54	6.06	9.52	21.5	44.3	120
Acido Tartárico	115	126	139	176	218	343

Debido a esta limitación el método usado fue el de cristalización del ácido oxálico a bajas temperaturas y precipitación - fraccionada de los ácidos por medio de sales. Las solubilidades de algunas sales de los ácidos oxálico y tartárico en agua y en otros - solventes se encuentran expresados en la Tabla 8..

TABLA 8 (28, 29).

PROPIEDADES FISICAS DE LOS ACIDOS OXALICO Y TARTARICO Y SUS SALES DE CALCIO

SUSTANCIA	FORMA CRIS- TALINA	PUNTO DE EBU- LLICION °C	PUNTO DE EBU- LLICION °C	SOLUBILIDAD EN 100 PARTES			OTROS SOL- VENTES.
				AGUA	ALCOHOL	ETER	
Ac. oxálico $H_2C_2O_4$	Incoloro Rómbico	186-7 d	Sublima 100	10 ²⁰ 120 ¹⁰⁰	24 ¹⁵ abs	1.3 ¹⁵ abs	-
Ac. oxálico $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Incoloro Monoclínico	10.15	-2H ₂ O, 100	-	-	-	-
Ac. Mesotartárico	Cristales	159-60	-	120 ¹⁵	-	-	-
Ac. Tartárico (Racémico)	Triclínico	205-6	-H ₂ O, 100	20.6 ²⁰	2 ⁰	0.09	-
Ac. Tartárico (d o l)	Monoclínico	168-70	descompone	139 ²⁰ 343 ¹⁰⁰	25 ¹⁵ abs	0.4 ¹⁵	-
Oxalato de calcio CaC_2O_4	Incoloro Cúbico	descompone	-	0.00067 ¹³ 0.0014 ⁹⁵	-	-	Soluble en ácidos; In- soluble en ac. acético
Oxalato de calcio $CaC_2O_4 \cdot H_2O$	Incoloro	-H ₂ O, 200	-	insoluble	-	-	Soluble en ácidos; Insoluble en ac. acético
Tartrato de calcio (d) $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Incoloro Rómbico	descompone	-	0.0266 ⁰ 0.0689 ^{37.5}	-	-	Ligeramente soluble en alcohol.
Tartrato de calcio (Racémico) $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Triclínico polvo	-4H ₂ O, 200	-	0.0032 ⁰ 0.0078 ^{37.5}	-	-	Soluble en HCl. Insoluble en ac. acético.
Mesotartrato de calcio $CaC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$	Blanco Mono- clínico o polvo triclí- nico	-3H ₂ O, 170	-	insoluble 0.16 ¹⁰⁰	-	-	0.28 ¹⁸ 0.85 ¹⁰⁰ en ac. acético.

Con estas propiedades el proceso empleado fue el siguiente:

La mezcla de reacción se colocó a 0°C para cristalizar - gran parte del ácido oxálico presente. Después de esto y sabiendo - los valores que tienen los pKa's de los ácidos (Tabla 9) se procedió a subir el pH hasta 5-6 agregando CaCl₂ para precipitar el oxálico - restante en forma de oxalato de calcio - se realizaron pruebas en so luciones conocidas de ácidos oxálico y tartárico para analizar el - efecto del pH sobre la precipitación; los precipitados fueron anali- zados por cromatografía de capa fina encontrándose que el mejor valor de pH para precipitar el oxálico como sal de calcio se encuentra en- tre 5 y 6, y para el tartárico entre 10 y 11 - se filtró el precipi- tado y se le ajustó el pH al filtrado entre 10 y 11 agregando más - CaCl₂ para precipitar el tartárico presente.

TABLA 9 (30)

VALORES DE pKa y Ka PARA LOS ACIDOS OXALICO Y TARTARICO			
Acido	Reacción	pKa	Ka
Oxálico	$(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{COOHCOO}^-$	1.25	5.6×10^{-2}
	$(\text{COOHCOO}^-) \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{COO}^-)_2$	4.28	5.2×10^{-5}
Tartárico	$\text{H}_2\text{Tar} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HTar}^-$	3.04	9.1×10^{-4}
	$(\text{CHOH-COOH})_2 = \text{H}_2\text{Tar}$ $\text{HTar}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{Tar}^{2-}$	4.37	4.3×10^{-5}

4.- Espectroscopía de Infrarrojo.- Se sabe que los átomos

excitados emiten luz de valores de longitud de onda definidos, y la dispersión de esta luz por un espectroscopio o espectrógrafo produce un espectro que es característico del átomo o molécula. Los medios de excitación pueden ser un arco, chispa, flama o tubo de descarga. La producción de la luz emitida o energía radiante resulta de la caída de los electrones en niveles energéticos del átomo más bajos.

Estos electrones que han sido empujados de niveles más altos, desprenden energía que será:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

donde h es la constante de Planck, y ν la frecuencia de la luz emitida (31).

El espectro infrarrojo se formará con la radiación que se encuentra más allá del extremo rojo visible, o sea es una luz de baja energía y por lo tanto de frecuencia menor o longitud de onda mayor que el espectro visible.

La espectroscopía de infrarrojo sirve para analizar cualitativa y cuantitativamente. El análisis cualitativo por medio de métodos espectroscópicos data del trabajo de Bunsen y Kirchhoff (31). El descubrimiento de que un elemento o compuesto produce un espectro característico lleva a la idea de que el mismo espectro producido por un compuesto desconocido es el resultado de la presencia de ese compuesto o elemento en la muestra desconocida.

El uso dado a la espectroscopía de infrarrojo en este trabajo fue el de comprobar cualitativamente la presencia de los ácidos en los precipitados de la reacción. Para ello, los precipitados a pH de 6 y de 10 se analizaron en espectroscopía comparando el resultado con espectrogramas estándares de la literatura.

3.5. PARTE EXPERIMENTAL.

La melaza usada en el proceso fue sometida a un análisis para conocer su contenido de azúcares, con el objeto de determinar rendimientos y preparar la relación molar ácido-melaza deseada para cada experimento. Este análisis fue hecho de acuerdo a la técnica de Lane y Eynon descrita anteriormente y dió los siguientes resultados:

Azúcares reductores originales	17.82	%
Azúcares reductores totales	44.89	%
Sacarosa	25.72	%
Grados Brix	88.11	

En la reacción el procedimiento seguido fue el siguiente:

Se tomaron alrededor de 30 g de melaza, los cuales se diluían en agua hasta formar una solución cuya concentración era de 1 g de melaza/2 gr de agua.

Se agregó posteriormente la cantidad necesaria de V_2O_5 - hasta alcanzar el 0.003% en peso de catalizador, la mezcla se colocó en un matraz kitasato de 250 ml y se añadió nitrato de sodio en una-

relación de 0.5 g por 100 g de melaza.

A continuación se agregó ácido nítrico de 63.3%, en una cantidad que estuviera en la relación molar ácido nítrico-melaza requerida.

Una vez hecho esto, la temperatura de la mezcla subía a 35-40°C debido al calor de solución, colocándose entonces en el baño de agua agitado regulado a 60-65°C para mantener la temperatura de la reacción en 72°C; o a 55-60°C cuando éste se disminuyó a 60°C.

Con esto, la 1a. etapa quedó casi excluída, o sea el tiempo que duró era pequeño, volviéndose visible el desprendimiento de óxidos de nitrógeno indicativo de las reacciones pertenecientes a la segunda etapa. El vigor de esta etapa dependía de la cantidad de ácido nítrico agregado, afectando por consiguiente la duración de la primera fase.

Resultó pues necesario mantener la temperatura a 72°C, hasta que se inició una disminución de ésta y por consecuencia un decaimiento en la velocidad de reacción. El tiempo de la segunda etapa entonces se redujo a 120 minutos siendo necesario aumentar la temperatura del baño y así lograr la extensión de la etapa final hasta los 200 minutos recomendados para la reacción con reactivos puros.

Durante toda la reacción los óxidos de nitrógeno, muy -

corrosivos, fueron absorbidos en solución de sosa, según se describió previamente.

Al término de los 200 minutos se procedió a filtrar la mezcla de reacción para eliminar materia insoluble (inorgánica) de la melaza, hecho lo cual se tomó una muestra de la reacción (aproximadamente 10 ml) para utilizarla en la cromatografía de capa fina y detectar la presencia de los ácidos deseados.

Los cromatogramas se hicieron con cromatorrollos de Merck de silicagel y celulosa. Se hicieron pruebas con los dos tipos y la mejor separación la dió el soporte de celulosa. De los dos sistemas de solventes tratados para la elusión: eter etílico-ácido fórmico-agua y n-butanol-ácido fórmico-agua, el que mejores resultados dió fue el segundo.

Las placas cortadas en tamaños de 20 x 20 cm, se activaron a 110°C por 30 minutos (32), se dejaron enfriar en un desecador. Ya fríos se les aplicaron las muestras de las reacciones y los estándares. Estos se preparaban tomando ácido oxálico y ácido tartárico en cantidades necesarias para soluciones al 1%. La aplicación se hizo con micropipetas de 5 μ l dejando un espacio de 1.5 a 2 cm entre muestras y entre la base y la línea de aplicación; después de cada aplicación se secaron las placas con pistola de aire y al final se dejaron por 5 minutos a 100°C para alcanzar una mejor concentración. En seguida se colocaron en la cámara cromatográfica donde el solvente -

cubría entre 5 y 7 mm de las placas. Se dejaron correr hasta una altura de 10-15 cm, se retiraron, secaron y revelaron.

De los reveladores enlistados anteriormente, se optó por emplear exclusivamente el metavanadato de amonio para la detección de ácido tartárico y al sistema azul de bromofenol-verde de bromocresol para la identificación de ácidos carboxílicos.

A la solución restante se le concentró hasta que llegara a 100-150 ml, se dejó enfriar y se puso a 0°C por 12 horas, de donde precipitó parte del ácido oxálico de la solución, filtrándose y secándose los cristales durante 30 minutos a 60°C. El sólido obtenido se pesó tomándose como cristales de ácido oxálico dihidratado. Para su comparación con estándares se obtuvieron espectrogramas de infrarrojo para varias muestras.

Al sobrenadante residual se le ajustó el pH a 6 y se le adicionó CaCl_2 al 30%, en un ligero exceso para precipitar todo el oxálico que aún quedaba solubilizado; se calentó la solución a 60°C para una digestión del precipitado, se enfrió y se filtró, se procedió a secar durante una hora a 60°C y se pesó. Al filtrado se le ajustó el pH entre 10 y 11 y se le adicionó más solución de CaCl_2 para precipitar el ácido tartárico, se calentó a 55°C, se dejó enfriar, se filtró y el precipitado se secó por una hora a 60°C.

Para determinar el oxálico presente en el precipitado de pH = 6, se evaluó primero en forma cualitativa por medio de cromato-

grafía de capa fina, para lo cual el oxalato de calcio precipitado - era acidificado con HCl.

Posteriormente una muestra del precipitado se disolvió en ácido sulfúrico 1:8 en caliente (80°C) hasta completa dilución. A esta temperatura se determinó el ácido oxálico presente en la muestra con $KMnO_4$ (27, 33).

A una muestra del precipitado obtenido a pH entre 10 y 11 se le adicionó HCl y se calentó para obtener disolución total. Hecho esto la muestra se analizó en capa fina junto a otra muestra proveniente de la acidificación de la solución final de la reacción (pH = 11). El solvente empleado fue n-butanol-ácido fórmico-agua; el ácido tartárico se detectó con metavanadato de amonio y la presencia de otros ácidos con azul de bromofenol-verde de bromocresol. Como la presencia de ácido tartárico en el segundo precipitado no fue muy clara, se optó por no determinarlo cuantitativamente. Una muestra de este precipitado se analizó por espectroscopía de infrarrojo.

El análisis por cromatografía de gases se trató de utilizar en un principio. Desafortunadamente esta técnica tuvo que ser desechada después de innumerables intentos por problemas operacionales relacionados con la pureza del hidrógeno usado en el detector de ionización de flama, y el alto costo del reactivo de sililación.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y RECOMENDACIONES

4.1. RESULTADOS

a) Cromatografía en capa fina.

Si se observa primeramente el análisis cualitativo de las muestras sometidas a cromatografía en capa fina se desprenden los siguientes comentarios: Hay producción evidente de los ácidos oxálico y tartárico.

En las figuras 4 y 5 se distinguen 8 franjas o manchas que corresponden las dos primeras (1 y 2) a los patrones de ácido oxálico y ácido tartárico respectivamente. Las dos siguientes franjas (3 y 4) son productos de reacción de las melazas a la temperatura de 70°C correspondiendo la número 3 a una relación molar de 3.03 moles de ácido nítrico por mol de azúcar en la melaza, y de 5.5 a 1 para la muestra número 4.

Las franjas 5, 6, 7 y 8 corresponden a una temperatura de reacción de 60°C; las muestras 5 y 7 provienen de una relación molar de 3.03 a 1 y las muestras 6 y 8 a una de 5.5 a 1.

Puede verse también que aún cuando las franjas 5, 6, 7 y 8 corresponden a una misma temperatura de reacción, las manchas correspondientes a ácido oxálico son más marcadas en las muestras 5 y 6 - que en las muestras 7 y 8, lo que nos dice cuanta dispersión puede haber entre las reacciones efectuadas a las mismas condiciones.

Las figuras 4 y 5 fueron cromatogramas revelados con azul de bromofenol-verde de bromocrásol.

En la figura 6 se tienen las mismas muestras que en las figuras 4 y 5, solo que fue revelado el cromatograma con metavanadato de amonio. Aquí se nota que la cantidad de ácido tartárico es menor en las franjas 5 y 6 que en 3 y 4. Podemos afirmar pues, que al aumentar la temperatura aumenta la producción de ácido tartárico, y si comparamos las muestras 5 y 7 con las muestras 6 y 8 se nota más la mancha característica de ácido tartárico en estas últimas que en las franjas 5 y 7. De donde se desprende que al aumentar la relación molar de ácido nítrico a azúcar en la melaza aumenta el rendimiento de ácido tartárico.

Los precipitados a pH=10 también fueron analizados por cromatografía en capa fina. En la figura 7 se tienen 6 muestras: las 2 primeras (1 y 2) son los patrones de oxálico y tartárico, las 3 siguientes son diferentes muestras de precipitados a pH=10 y la última (la número 6) es la correspondiente a la solución final de la mezcla de reacción. Este cromatograma fue revelado con metavanadato de amonio. Se nota la presencia de ácido tartárico aunque en pequeñas proporciones (su mancha color ladrillo típica es muy leve).

En la figura 8 están representadas las mismas muestras con la diferencia de que fue revelado con azul de bromofenol-verde de bromocresol, notandose la presencia de manchas a alturas diferentes

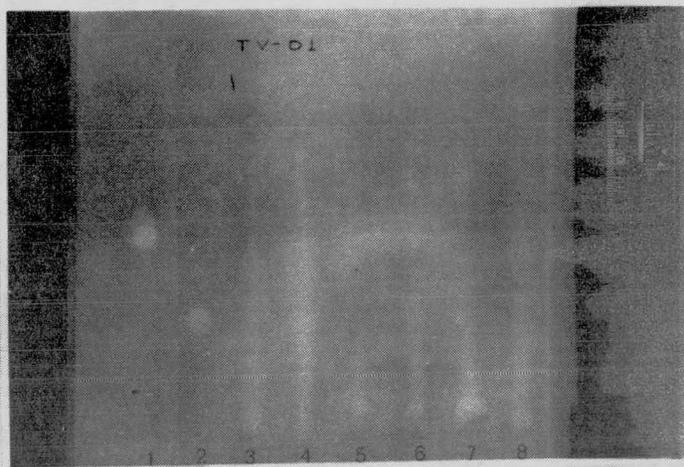


Fig.4 Cromatograma en capa fina

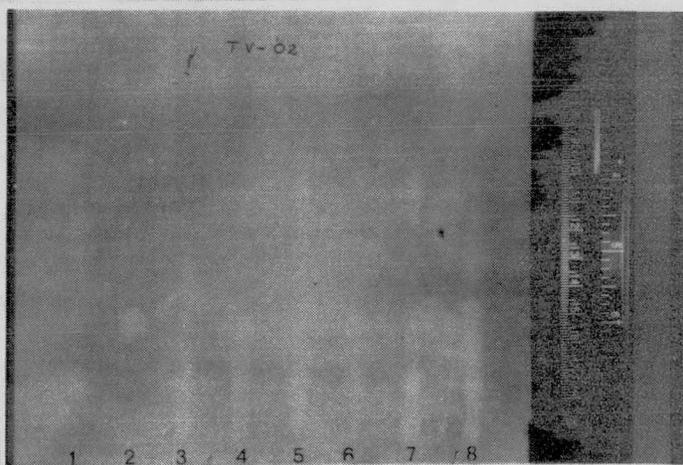


Fig.5 Cromatograma en capa fina

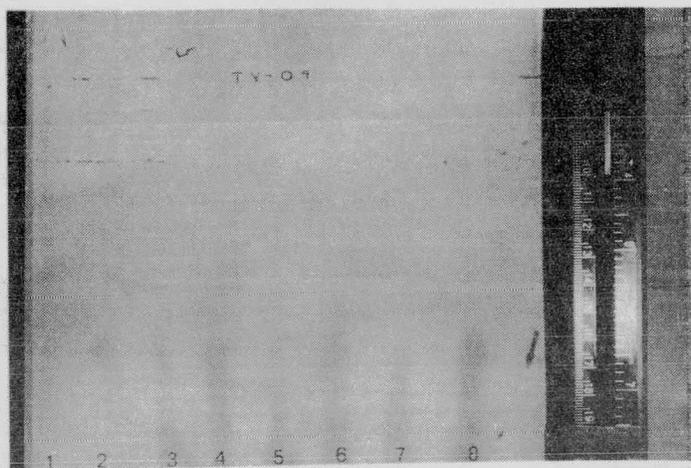


Fig. 6 Cromatograma en capa fina

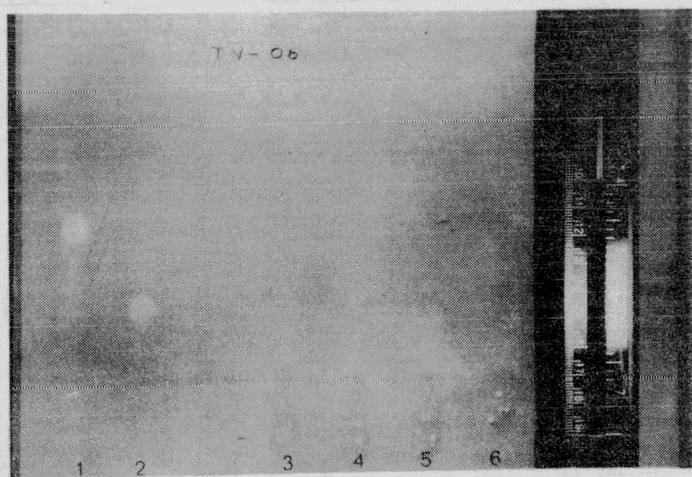


Fig. 7 Cromatograma en capa fina

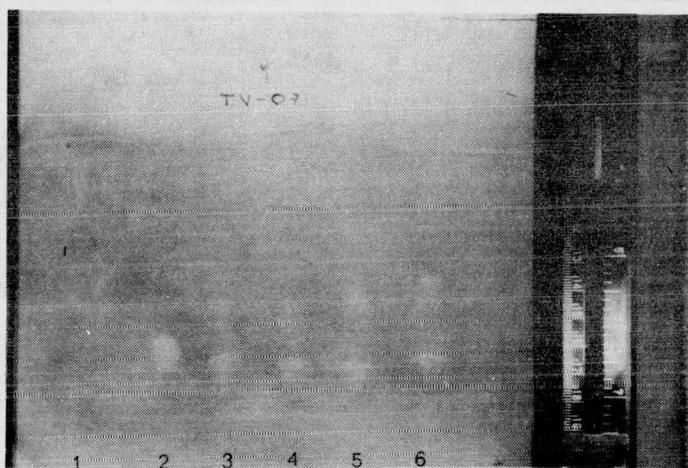


Fig.8 Cromatograma en capa fina

de las correspondientes a ácido tartárico y ácido oxálico, lo que indica la presencia de otros ácidos, probablemente derivados cetoglucónicos.

b) Espectroscopía de Infrarrojo.

De las muestras analizadas por espectroscopía en infrarrojo obtenemos la siguiente información:

El ácido oxálico dihidratado analizado mostró una gran concordancia con el espectrograma patrón no encontrándose impurezas (lo que senotaría en bandas distorsionadas) de importancia (34). Este espectrograma está en la figura 9.

El precipitado obtenido a pH de 6 presentó un espectrograma que confirma la presencia de oxalato de calcio al compararse con el patrón obtenido de la literatura (34) Figura 10.

El espectrograma del precipitado a pH de 10 muestra una gran similitud con el patrón de tartrato de calcio, en la figura 11 se muestra el espectrograma obtenido. Sin embargo se observan bandas distorsionadas que revelan la presencia de impurezas. En las figuras 12, 13 y 14 se muestran los espectrogramas estándares de la literatura (34) de ácido oxálico, oxalato de calcio y tartrato de calcio respectivamente.

c) Precipitación de sales.

El análisis cuantitativo unicamente se efectuó a los pre-

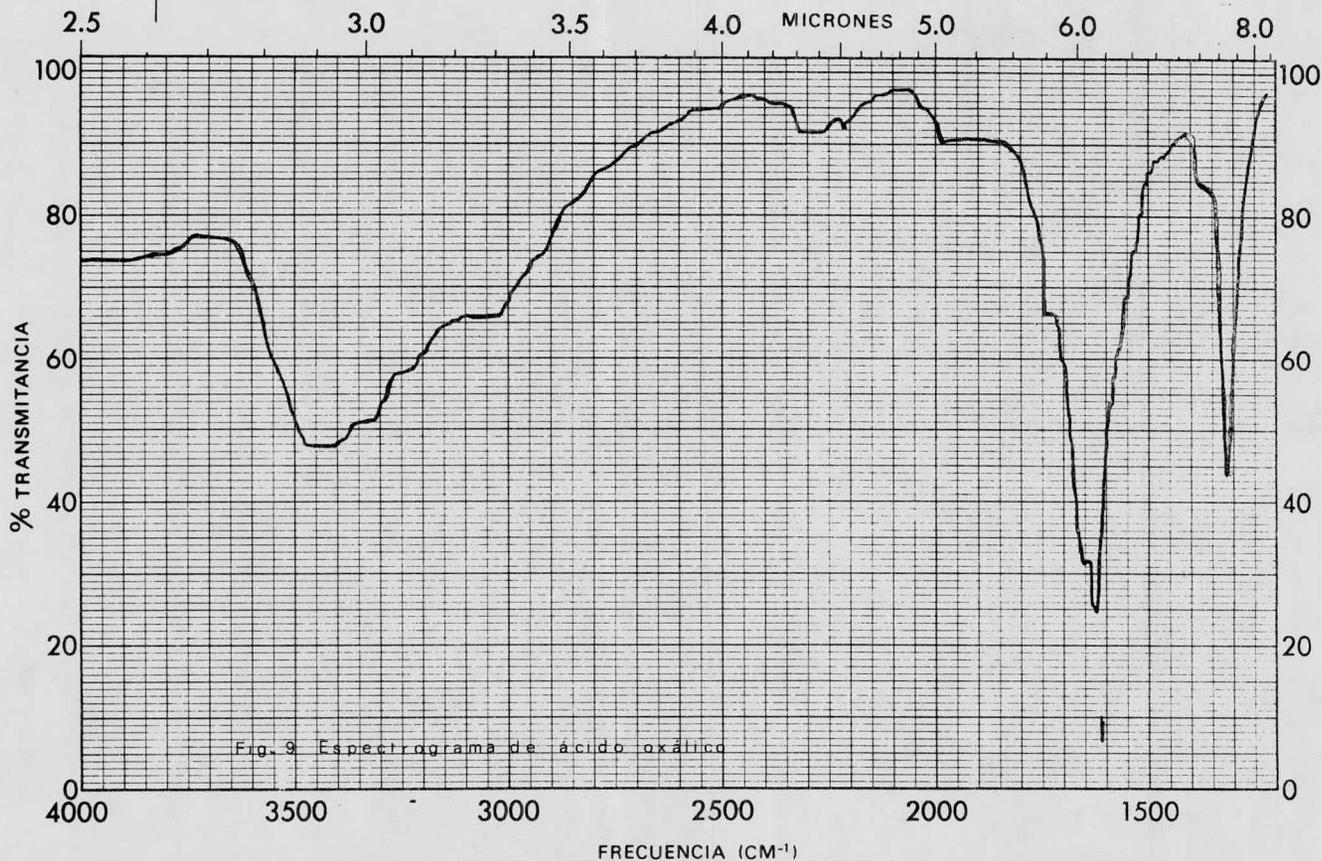
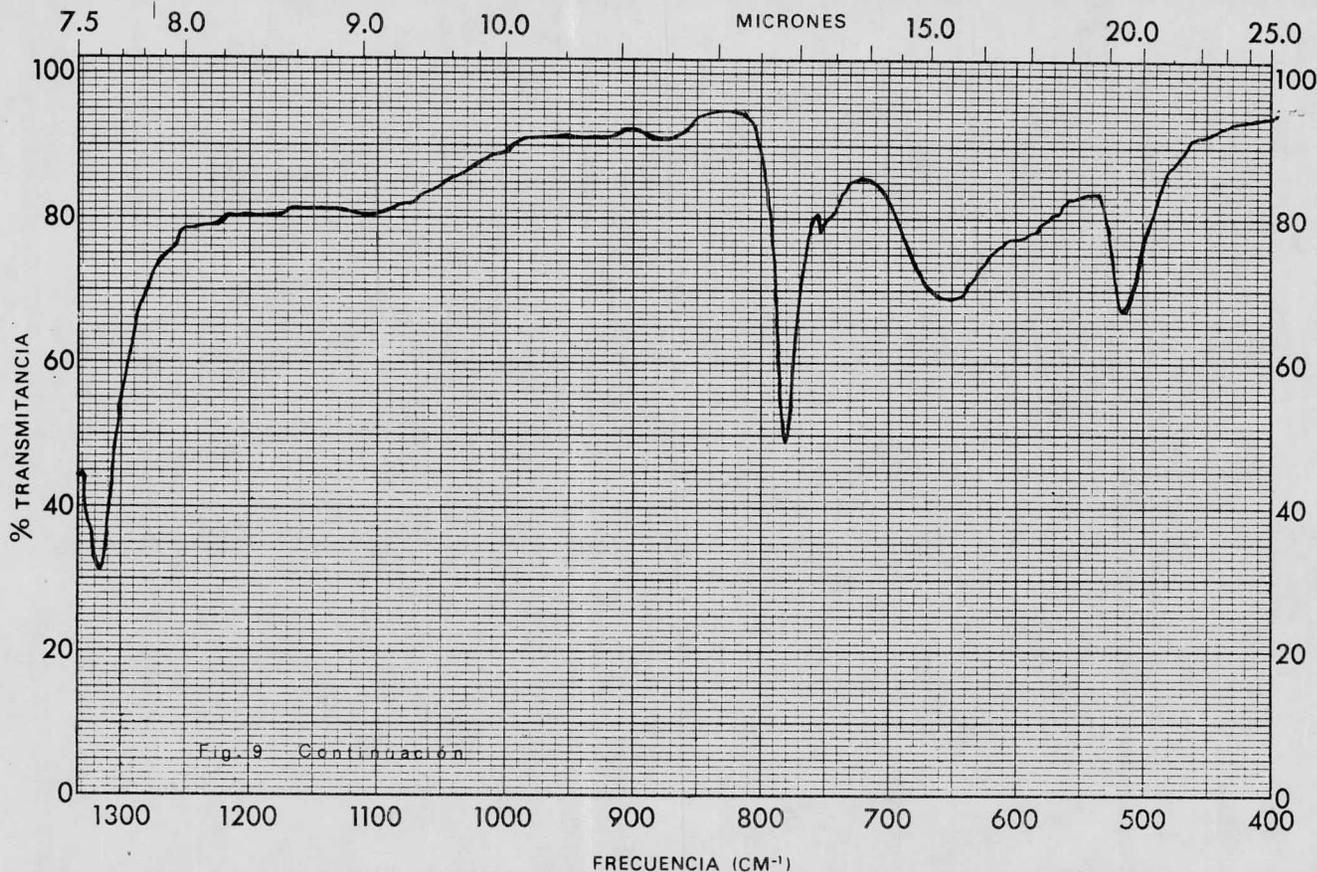


Fig. 9 Espectrograma de ácido oxálico

350

MUESTRA	<i>Ac. oxálico II</i>	CURVA N°	<i>25-715</i>	VEL DE BARRIDO	<i>lento</i>	OPERADOR	<i>del</i>
ORIGEN	<i>Edmundo Borzosa</i>	CONC.	<i>—</i>	RENDIJA	<i>SI</i>	FECHA	<i>27/04/78</i>
SOLVENTE		ESPESSOR DE CELDA	<i>—</i>	COMENTARIOS	<i>partilla</i>		
		REFERENCIA	<i>libro</i>				



MUESTRA	<i>Ac. orvalúo TL</i>	CURVA Nº	<i>25715</i>	VEL. DE BARRIDO	<i>1000</i>	OPERADOR	<i>dl</i>
ORIGEN	<i>Eduardo Bergasa</i>	CONC.	—	RENDIJA	<i>dl</i>	FECHA	<i>27/6/78</i>
SOLVENTE	—	ESPESOR DE CELDA	—	COMENTARIOS	<i>pasadilla</i>		
		REFERENCIA	<i>66a</i>				

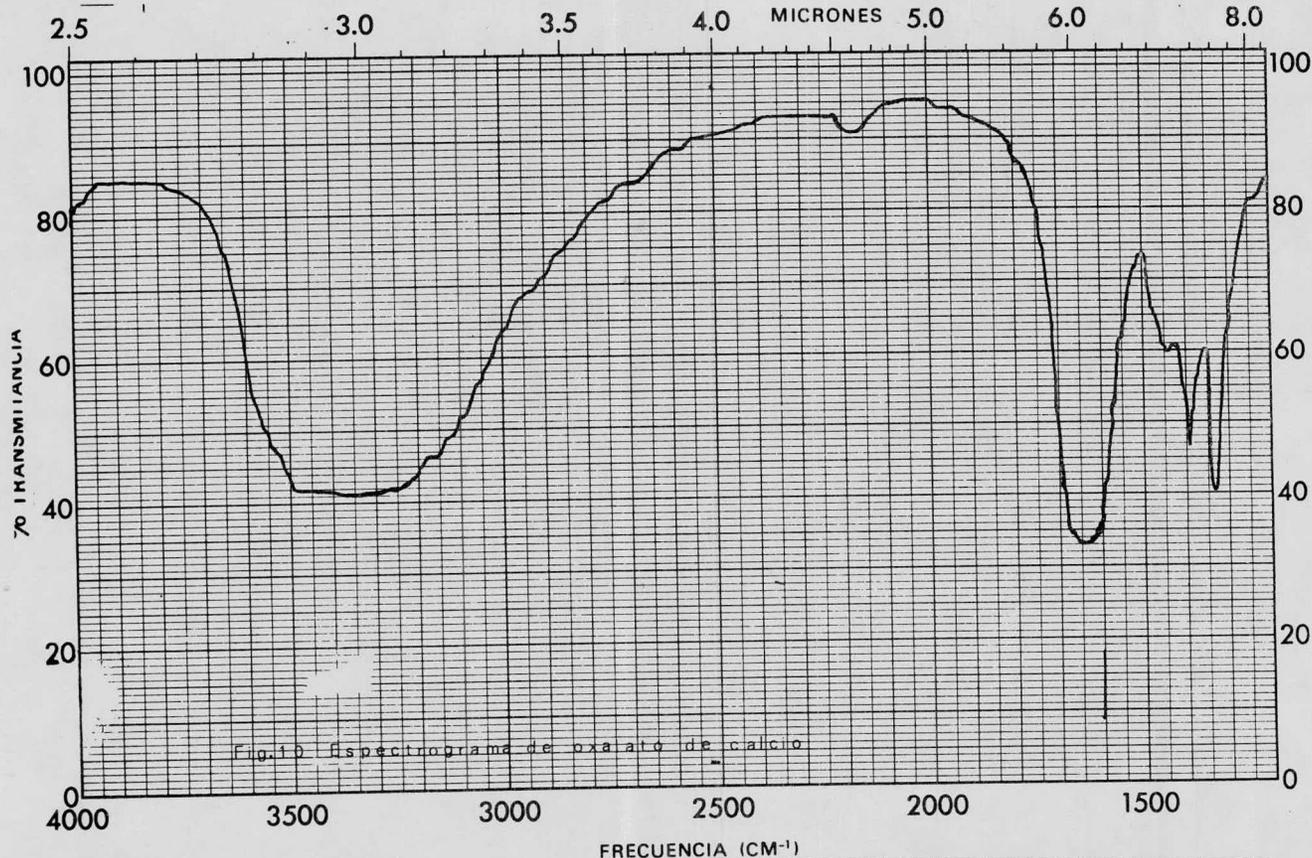
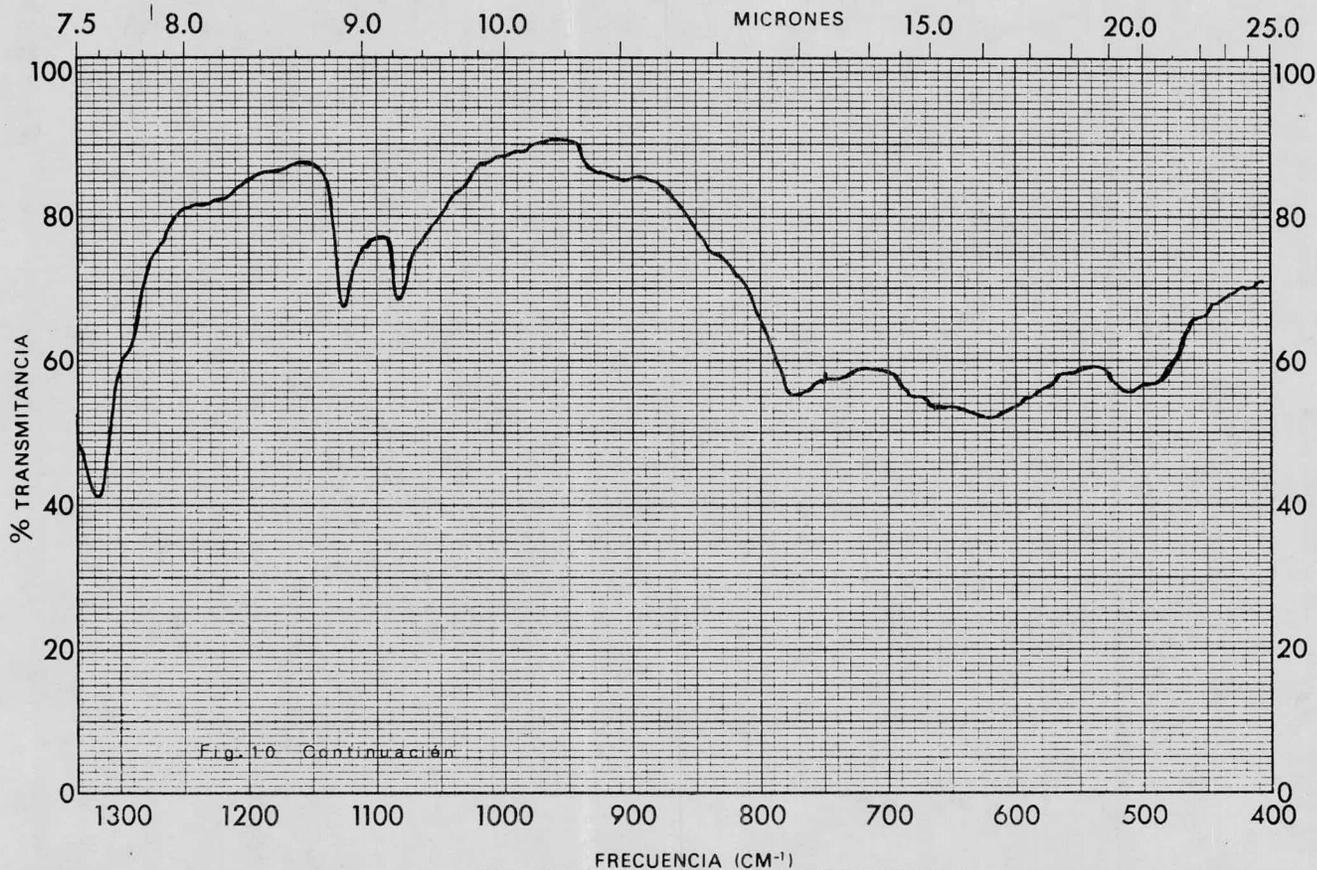


Fig. 10 Espectrograma de oxalato de calcio



MUESTRA <u>oxalato Ca II</u>	CURVA N° <u>25872</u>	VEL. DE BARRIDO <u>lenta</u>	OPERADOR <u>LAMA-Ch</u>
ORIGEN <u>Eduardo Barzana</u>	CONC. <u>—</u>	RENDIJA <u>D</u>	FECHA <u>14/VI/78</u>
SOLVENTE <u>—</u>	ESPESOR DE CELDA <u>—</u>	COMENTARIOS <u>pastilla</u>	
	REFERENCIA <u>AIRE</u>		



MUESTRA	<i>oxalato Ca II</i>	CURVA N°	<i>25872</i>	VEL DE BARRIDO	<i>RAPIDO</i>	OPERADOR	<i>Irma - Ch</i>
		CONC.	<i>-</i>	RENDIJA	<i>N</i>	FECHA	<i>14/VI/73</i>
ORIGEN	<i>Eduardo Balezama</i>	ESPESOR DE CELDA	<i>-</i>	COMENTARIOS	<i>pastilla</i>		
SOLVENTE		REFERENCIA	<i>AIRE</i>				

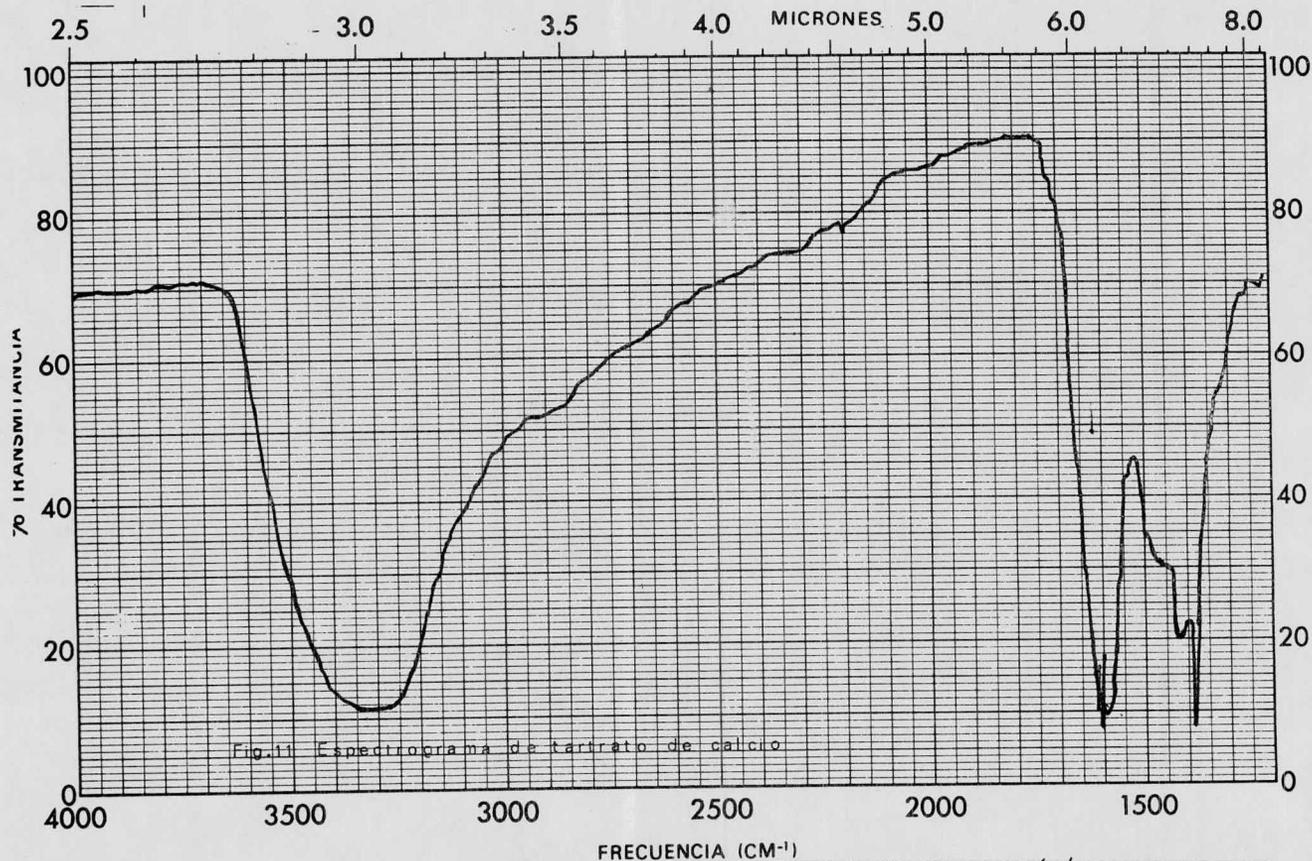
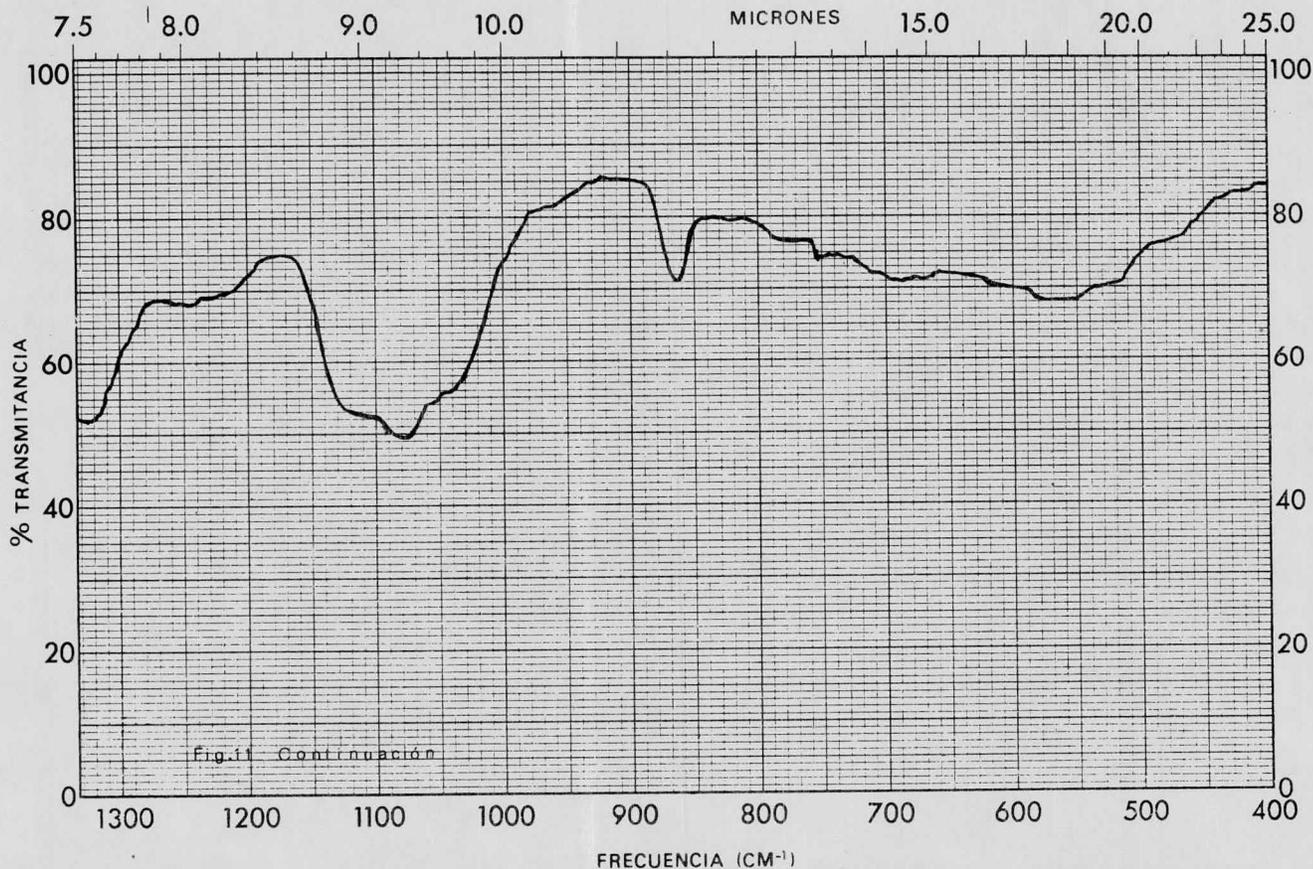


Fig.11 Espectrograma de tartrato de calcio

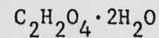
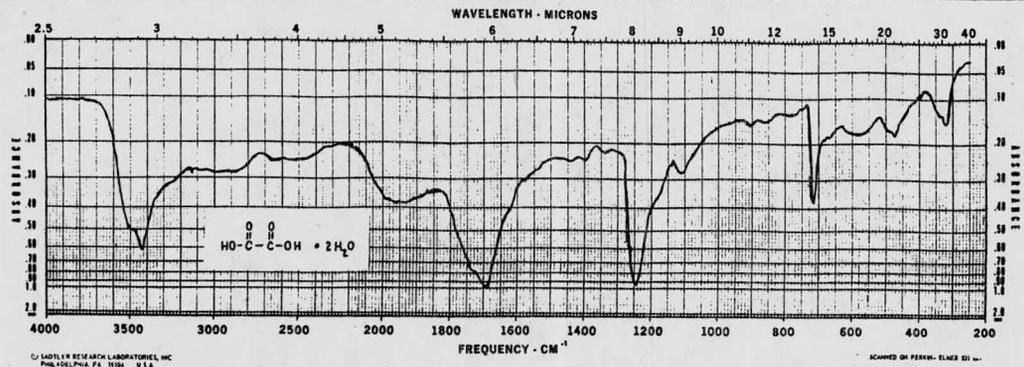


MUESTRA <i>Tartrato Ca III</i>	CURVA Nº <i>25869</i>	VEL. DE BARRIDO <i>Inst.</i>	OPERADOR <i>Luna</i>
ORIGEN <i>Colombia B</i>	CONC. <i>—</i>	RENDIJA <i>P.</i>	FECHA <i>14/12/78</i>
SOLVENTE <i>—</i>	ESPOSOR DE CELDA <i>—</i>	COMENTARIOS <i>para el Dr.</i>	
	REFERENCIA <i>am</i>		



MUESTRA	<i>Sorbato Ca III</i>	CURVA Nº	<i>25869</i>	VEL. DE BARRIDO	<i>exp. 10</i>	OPERADOR	<i>elme</i>
ORIGEN	<i>Colombio B</i>	CONC.	<i>—</i>	RENDIJA	<i>NI</i>	FECHA	<i>24/10/1973</i>
SOLVENTE		ESPELOR DE CELDA	<i>—</i>	COMENTARIOS	<i>part. de</i>		
		REFERENCIA	<i>alca</i>				

OXALIC ACID, DIHYDRATE



M.W. 126.07

M.P. 101-102°C

KBr Wafer



© 1971

Fig.12 Espectrograma patrón de ácido oxálico (34)

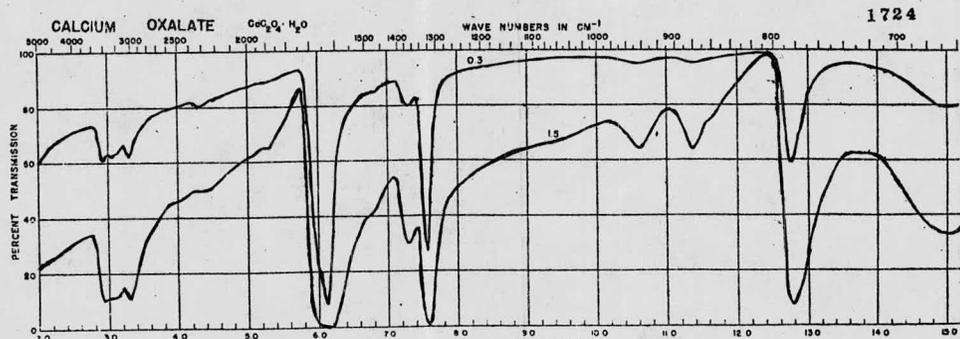
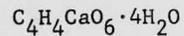
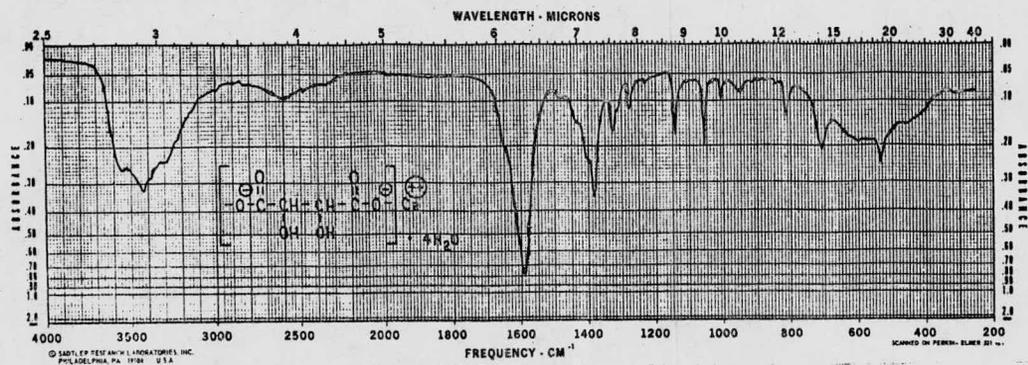


Fig.13 Espectrograma patrón. de oxalato de calcio (34)

TARTARIC ACID, CALCIUM SALT, TETRAHYDRATE



M.W. 260.21

KBr Wafer



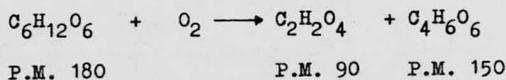
© 1970

Fig.14 Espectrograma patrón de tartrato de calcio (34)

citados obtenidos a pH=6, o sea los que corresponden a las sales de ácido oxálico. Estas determinaciones se realizaron con la técnica descrita en el capítulo anterior y se obtuvieron los siguientes resultados:

TEMPERATURA DE REACCION °C	RELACION MOLAR HNO ₃ : AZUCAR	CONCENTRACION DE CATALIZADOR %	CONCENTRACION HNO ₃ %	TIEMPO MIN.	RENDIMIENTO AC. OXALICO %
60	5.5/1	0.003	63.3	200	24
60	3.03/1	0.003	63.3	200	5.96
72	6.0/1	0.003	63.3	200	43.6
72	7.8/1	0.003	63.3	200	85.54
72	11.5/1	0.003	63.3	200	102.28
72	11.5/1	0.0	63.3	200	95.66

El rendimiento de ácido oxálico está calculado como gramos de ácido oxálico obtenidos entre los gramos teóricos por 100. Los - gramos son los que se obtienen al efectuar la reacción:



o sea de cada 100 gr de azúcar invertido (dextrosa o levulosa) se - obtienen 50 g de ácido oxálico.

Analizando los resultados obtenidos se encuentra lo siguien
te:

A temperaturas menores de la óptima dada por Brestchneider el rendimiento es menor.

A menor relación molar ácido nítrico-azúcar de la melaza, se obtiene un rendimiento menor de ácido oxálico.

Para mezclas sin catalizador, el rendimiento de ácido oxálico es menor que con catalizador. Aunque el rendimiento tan alto - para ambos casos que se ve en los datos anteriores se debe a la alta relación molar empleada (11.5/1).

El rendimiento mayor de 100% en las muestras de 72°C y relación molar de 11.5/1 con catalizador, se puede explicar como una - degradación del ácido tartárico a ácido oxálico disminuyendo el rendimiento de tartárico a niveles que imposibilitan su cuantificación y elevando el de ácido oxálico.

Esta degradación del tartárico se presenta aún en relaciones molares de 5/1 a 8/1, debido a que la concentración de la mezcla de reacción (después de los 200 minutos de reacción) se tuvo que realizar a temperaturas que favorecían la descomposición de los productos (de 90 a 95°C) a pesar de considerar ausencia total de óxidos de nitrógeno en la solución.

4.2. RECOMENDACIONES.

Para futuros trabajos de investigación sobre este tema, es necesario tener en cuenta puntos que pueden ser de importancia en -

los resultados:

- a) La necesidad de afinar el método de cuantificación y separación de los ácidos tratando otros precipitantes, más selectivos que aumenten los rendimientos de tartárico libre.
- b) La conveniencia de usar la cromatografía de gases para una cuantificación más confiable, método no usado aquí por las dificultades descritas anteriormente.
- c) Usar un equipo al vacío para la concentración y eliminación de óxidos de nitrógeno de la mezcla reaccionante, para evitar la conversión de ácido tartárico en ácido oxálico.
- d) Expandir los rangos de las variables estudiadas que permitan comparar en base a elementos mejor definidos los resultados propuestos en la literatura para la oxidación de sacáridos puros.

CAPITULO 5

BIBLIOGRAFIA

1. Honig, Pieter.- Principios de Tecnología Azucarera. Vols. I y II C.E.C.S.A. (1974).
2. White, John.- Yeast Technology. John Wiley. (1954).
3. Bretschneider, Rudolf, B. Kopriva.- Listy Cukravarnické 82 (9), 215 (1966).
4. Zief Morris, E. Yanovsky.- Ind. Eng. Chem. 41 (8) 1697 (1949).
5. Montgomery Rex, R.A. Ronca.- Ind. Eng. Chem. 45 (5) 1136 (1953).
6. Fisher C.H., Ch.E. Rehberg, L.T. Smith.- J. Am. Chem. Soc. 65 763 (1943).
7. I.M.C.E. Programa de Promoción Industrial. Folleto I.M.C.E., S.I.C. (1976).
8. Isbell H.S.- J. Am. Chem. Soc. 55, 2166 (1933).
9. Muskatas G.C., R.L. Slotter, R.L. Zipf.- Ind. Eng. Chem. 46, 427 (1954).
10. Kodama Toru, U. Kotera, K. Yamada.- Hakko Kogaku Zasshi, 49 (2) 93 (1971).
11. Kotera Uichiro, K. Unehara, T. Kodama, K. Yamada.- Agr. Biol. Chem. 36 (8), 1307 (1972).
12. Minota Yasuji, T. Kodama, U. Kotera, K. Yamada.- Pat. Japan 7233, 154 (1972).
13. Plews R.W.- Analytical Methods used in Sugar Refining. Elsevier Publishing Co. (1970).
14. Pearson D.- Laboratory Techniques in Food Analysis. John Wiley, (1973).

15. Anuario de Comercio Exterior. Dirección General de Estadística, S.I.C.
16. Soltzberg Solomon.- Pat. EE.UU. 2, 380196. (1945).
17. Kopriva Bedrich, J. Markova, R. Bretschneider.- Listy Cukrovarnicke 83 (2), 36 (1967).
18. Bretschneider R., Z. Ondrackova, B. Kopriva.- Listy Cukrovarnické 83 (10), 227 (1967).
19. Kopriva, B., V. Hlavacek.- Listy Cukrovarnicke 86 (10), 207, (1970).
20. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Vol. IF.- Elsevier Publishing Co. 2a. Ed. (1967).
21. Hulme A.C.- Adv. in Apl. Microbiol., 3, 343 (1961).
22. Chan, Harvey T. Jr., T.S.K. Chang, A.E. Stafford, J.E. Brekke.- J. Of Agr. Food Chem. 19 (2), 263 (1971).
23. McNair H.M., E.J. Bonelli.- Basic Gas Chromatography.- Varian Co. (1969).
24. Sweeley C.C., R. Bentley, M. Makita, W.W. Wells.- J. Am. Chem. Soc. 85, 2497 (1963).
25. Verhaar, L.A. Th., H.G.J. de Witt.- J. of Chromatography 41 (2), 168 (1969).
26. Marsili Raymond T.- J. of Food Science, 42, 52 (1977).
27. Kolthoff I.M., E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein.- Quantitative Chemical Analysis. MacMillan Co. (1969).
28. Weast Robert C.- Handbook of Chemistry and Physics, C.R.C. Press 55a. Ed. (1974).
29. Lange's Handbook of Chemistry.- McGraw-Hill Book Co. 11a. Ed. (1973).

30. Bard Allen J.- Chemical Equilibrium. Harper and Row (1966).
31. Brode Wallace R. Chemical Spectroscopy.- John Wiley, 2a. Ed. (1946).
32. Merck C.- Información sobre cromatografía en capa fina I. Descripción general del procedimiento y de los materiales. Folleto.
33. Peters Dennis G., J.M. Hayes, G.M. Hieftje.- Chemical Separations and Measurements. W.B. Saunders Co. (1974).
34. The Sadtler Standard Spectra.- Sadtler Research Laboratories Inc. (1972).
35. Pelaez Sastre Federico. Tesis U.N.A.M.(1976).
36. Gaona Ordaz Jaime A. Tesis U.N.A.M. (1976).
37. Kirk Raymond E., D.F. Othmer.- Enciclopedia de Tecnología Química. Vols. II, XI, XIV. UTEHA 1a. Ed. (1962).
38. Morrison, R.T., R.N. Boyd.- Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano S.A. (1973).