

2
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMEN DE TITULACION
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO DEL MERCADO DEL ACIDO MALICO



TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JOSE LUIS ANGELES



México, D. F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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).

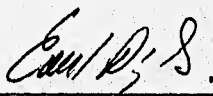
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. Rojo Y De Regil Eduardo
Vocal Prof. Flores Ramirez Helio
Secretario Prof. Perez Santana Ernesto
1er. Suplente Prof. Galdeano Bienzobas Federico
2do. Suplente Prof. Reyes Morales Hermila

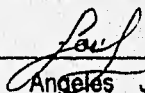
Sitio donde se desarrollo el tema : Biblioteca de la Facultad de Quimica
Biblioteca del INEGI , Biblioteca del Bancomext , Biblioteca de ANIQ

Asesor :



I. Q . Perez Santana Ernesto

Sustentante :



Angeles José Luis

DEDICATORIAS

A mi madre, Gloria :

Por su amor, apoyo y cuidados incondicionales.

¡ Dios te bendiga por siempre !

A mi padrino :

Por su ayuda y consejos. ¡ Mil gracias !

A mis amigos :

Blanca, Jorge, Betty, Miguel Angel, Alfonso, Maru, Lupita, Martin,
Patty, Ana

¡ Gracias por esos momentos tan agradables e inolvidables, gracias por
brindarme su amistad !

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
--------------------	---

CAPITULO I GENERALIDADES

1-1 Historia	5
1-2 Estado natural	6
1-3 Propiedades físicas	7
1-4 Propiedades químicas	10
1-5 Reactividad	11
1-6 Propiedades alimenticias	20
1-7 Bioquímica	26
1-8 Toxicidad	28

CAPITULO II METODOS DE OBTENCION

2-1 Obtención a partir de frutos	30
2-2 Obtención a partir de vegetales	31
2-3 Obtención del ácido málico grado comestible	32
2-4 Obtención a nivel laboratorio	33
2-5 Obtención industrial del ácido málico	36
2-6 Obtención por biosíntesis microbiana	38

CAPITULO III ESTUDIO DE MERCADO

3-1 Características del ácido málico	46
3-2 Producción	47
3-3 Importación	49
3-4 Consumo aparente	54
3-5 Precio Interno y externo	54
3-6 Grado y especificaciones	57
3-7 Embalaje y empaque	59
3-8 Sustitutos	59
3-9 Usos	66

CAPITULO IV PROYECCION DE LA DEMANDA

4-1 Modelo Lineal	77
4-2 Modelo Exponencial	82
4-3 Modelo Cuadrático	87
4-4 Resultados de la proyección	92

CAPITULO V ESTUDIO DE VIABILIDAD

5-1 Disponibilidad de materia prima	97
5-2 Productores de materia prima	97

5-3 Bases del calculo para la pre-evaluación	98
5-4 Calculos	98
5-5 Objetivos	99
5-6 Calculo del tiempo de recuperación	100
5-7 Resultados	104
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	105
BIBLIOGRAFIA	110

INTRODUCCION

La industria alimentaria es uno de los sectores más importantes en el país y en el mundo. Las compañías que fabrican productos alimenticios representan alrededor del 30 % de las industrias que existen en Latinoamérica. En nuestro país, la entrada en vigor del Tratado de Libre Comercio de Norte América a partir del 1º de Enero de 1994 afecta a todos los sectores de la industria.

El sector alimentario es uno de los más vulnerables ya que tiene gran influencia sobre el consumidor final. La industria alimentaria hace uso cada vez más de aditivos alimentarios con el fin de proteger a los alimentos de la descomposición, resaltar su sabor, mejorar su valor nutritivo, etc.

Los aditivos alimentarios se clasifican en aditivos funcionales, aditivos de enriquecimiento y aditivos dietéticos. Los aditivos funcionales se clasifican a su vez en : conservadores, antioxidantes, acidulantes, secuestrantes, modificadores del color, suplementos nutritivos, agentes impartidores de sabor, reguladores del pH y humectantes. Dentro de esta categoría de aditivos se encuentran varios compuestos, entre los que destacan ácidos orgánicos como el acético, adípico, cítrico, sórbico, málico, benzóico, fumárico, propiónico, láctico, tartárico y succínico.

Muchos de estos ácidos se encuentran de manera natural en plantas y animales participando en el ciclo de Krebs y en el ciclo del Glioxilato. El ácido málico forma parte de la familia de los ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos, ya que tiene un grupo hidroxilo, a esta familia pertenecen el ácido cítrico, tartárico, fumárico y láctico.

De estos ácidos, los más utilizados son el ácido málico y el ácido cítrico, siendo este último el más utilizado en la industria alimentaria; pero como se expone en este trabajo, el ácido málico presenta mayores ventajas sobre el ácido cítrico. El ácido málico como ya se dijo, se utiliza principalmente en la industria alimentaria en productos tales como: dulces, jaleas, mermeladas, refrescos, jugos de frutas, frutas y vegetales enlatados, vino, sidra, gomas de mascar, nieves y paletas, gelatinas, aceites y grasas.

Actualmente el ácido málico no se fabrica en México, el que se consume en el país es de importación, en años recientes, el ácido málico está sustituyendo al ácido cítrico en diversos procesos de la industria alimentaria, ya que en estos procesos, resulta más económico el empleo del ácido málico, además de que mejora las características del producto. En nuestro país se ha observado un aumento considerable en las importaciones del ácido málico, la poca información que hay respecto a sus características alimentarias, su mercado, usos y del ácido málico motivaron a la realización de este trabajo.

A los proveedores de insumos alimenticios que se interesan en fabricar o comercializar el ácido málico, esta dirigido este trabajo, ya que les ofrece la información que no se consigue en un solo artículo. El presente trabajo tiene los siguientes objetivos :

- 1) Conocer las características físicas y químicas del ácido málico , así como sus propiedades alimenticias y toxicidad ,
- 2) Conocer sus métodos de obtención tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial , con el fin de determinar cuál es el más apropiado para implantarse en nuestro país .
- 3) Realizar un estudio de mercado del ácido málico.
- 4) Hacer una proyección de la demanda del ácido málico .
- 5) Una preevaluación sencilla para un proyecto de inversión .

CAPITULO I

GENERALIDADES

CAPITULO I GENERALIDADES

Este capítulo expone las características físicas y químicas del ácido málico así como sus propiedades alimenticias.

1-1) HISTORIA

El nombre del ácido málico tiene su origen en la palabra malum (manzana) adjetivo que significa perteneciente o relativo a la manzana. El ácido málico fue estudiado por primera vez por los siguientes investigadores ¹:

- * 1785, Scheele descubre el ácido levomálico en las manzanas agrias.
- * 1832, Von T Liebig lo estudia descubriendo su composición.
- * 1852, Pasteur obtiene por primera vez el ácido málico inactivo a partir del ácido aspártico inactivo.
- * 1861, Kekule obtiene también el ácido málico inactivo a partir del ácido bromosuccínico.
- * Bremer obtiene por primera vez el ácido dextromálico por reducción del ácido dextrotartárico.

¹ Sir Edward Thorpe Enciclopedia de Química Industrial New York Labor p-561

1-2) ESTADO NATURAL

El ácido málico esta ampliamente distribuido en los sistemas biológicos, es el ácido que predomina en muchas frutas y verduras.

Alimento	Fruto
Apio	17
Arandalo	23
Brocoli	12
Col	10
Coliflor	40
Cereza	94
Cebolla	12
Chabacano	70
Ciruela	92
Calabaza	15
Durazno	7
Grosella	46
Hongos	15
Lechuga	18
Manzana	95
Melon	100
Membrillo	100
Nabo	24
Naranja	70
Plátano	73
Pepino	25
Pera	77
Piña	13
Ruibarbo	77
Sandia	22
Toronja	56
Uva	60
Zanahoria	25

Fuente: Kirk Othmer ²

² Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol 13 U.S.A. 1976 pag-106

El cambio en el sabor de las frutas maduras se asocia con la reducción en el contenido de ácido málico y un incremento simultáneo en el contenido de azúcar en las frutas.

1-3) PROPIEDADES FISICAS

El ácido málico se conoce también como ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxibutanodioico y como ácido 1-hidroxi-1,2-etanodicarboxílico. El ácido málico se presenta como cristales blancos anhidros y translúcidos, se encuentra como ácido D-málico y como ácido L-málico. El isómero S (-) funde a 100-103 °C y el isómero R (+) funde a 98-99 °C. Si el ácido málico se calienta a 180 °C, se descompone en ácido maléico y ácido fumárico. En condiciones normales el ácido málico es estable pero en condiciones de alta humedad es higroscópico.

El ácido málico es un ácido orgánico relativamente fuerte, el pH de una solución al 0,001 % es de 3,8, una solución al 0,1 % tiene un pH de 2,8 y el de una solución al 1 % es de 2,35. Su primera constante de disociación es de 4.0×10^{-4} , la segunda constante de disociación es de 9.0×10^{-6} .³ La tabla 1-2 muestra las propiedades físicas del ácido málico, su solubilidad en la tabla 1-3 y su densidad en la tabla 1-4

³ ibid., p-103

Tabla 1-2 Propiedades Físicas del ácido málico	
Fórmula Química	$C_4H_4O_5$
Estado Físico	cristales blancos triclinicos
Peso Molecular	134.09
Punto de Fusión	Isómero D 90-99°C Isómero L 100-103°C Mezcla DL 128-130°C
Peso Especifico d_4^{25}	1.601
Peso Especifico de una solución saturada de ácido DL-málico d_4^{25}	1.250
Rotación Especifica (α) D^{20}	+12.0
Rotación óptica en acetona a 18°C	Levógira 5.7
Constante de ionización K_1 K_2	4×10^{-4} 9×10^{-6}
Calor de combustión a 20°C	-320.1 kcal/mol
Calor de la solución	-4.0 kcal/mol soluto
Viscosidad (solución acuosa al 50% a 25°C)	6.5 cP

Fuente : Kirk Othmer ⁴

⁴ Ibid. p-104

Tabla 1-3
Solubilidad del ácido málico

Disolvente	Temperatura °C	Solubilidad
Agua	5	48 g/100g de solución
	25	58 g/100g de solución
	75	80 g/100g de solución
Etanol	25	39.15 g/100 ml de disolvente
Éter etílico	25	1.41 g/100 ml de disolvente
Cloroformo	25	0.04 g/100 ml de disolvente

Tabla 1-4
Densidad de soluciones acuosas del ácido málico

Concentración g/l	d_{15}^{15} g/ml	(°Be)
34	1.129	16.6
36	1.138	17.6
38	1.146	18.5
40	1.151	19.0
42	1.158	19.8
44	1.165	20.5
46	1.169	21.0
48	1.179	22.0
50	1.186	22.7
52	1.192	23.4
54	1.199	24.1
56	1.208	25.0
58	1.212	25.4
60	1.220	26.1

Fuente : Kirk Othmer ⁵

⁵ Kirk Othmer Loc. cit.

1-4) PROPIEDADES QUIMICAS

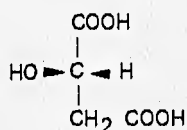
El ácido málico se clasifica dentro de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, también se le considera como un derivado hidroxilado del ácido succínico y como un ácido hidrocarboxílico. El ácido málico es ópticamente activo ya que tiene un átomo de carbono asimétrico (centro quiral) y se presente como tres modificaciones isómeras: dextro-gira, levogira y racémica, simbólicamente se representa así:

S (-) L = Forma levogira

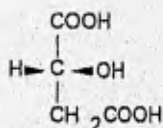
R (+) D = Forma dextrógira

R,S DL = Forma racémica

Las formas L y D son enantiómeros ópticamente activo y la forma DL es inactiva, su configuración espacial es la siguiente: ⁶



S(-) Ác. Málico



R(+) Ác. Málico

La actividad óptica del ácido málico cambia con la dilución, en estado natural el ácido levomálico muestra un comportamiento peculiar con respecto a la acción sobre la luz polarizada.

⁶ Packer J. Organic Chemistry Oxford Clarendon Press p-380

Una solución al 34% y 20°C es ópticamente inactiva, si disminuye la concentración la solución se vuelve levogira y si aumenta la concentración la solución cambia a dextrógira. Tabla 1-5

Tabla 1-5 Acción sobre la luz polarizada	
Concentración de ác. L-málico en 100 ml de solución	$(d)_{D}^{20}$
70.1	+3.84
46.4	+1.0
34.0	0
16.6	-1.5
8.4	-2.30

Fuente : J. Phys. Chem. ⁷

1-5) REACTIVIDAD DEL ÁCIDO MÁLICO

El ácido málico tiene muchas de las características de reactividad de los ácidos dicarboxílicos, de los alcoholes monohidroxílicos y de los ácidos α -hidroxycarboxílicos. Las principales reacciones del ácido málico son de esterificación, amidación y oxidación.

A) REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

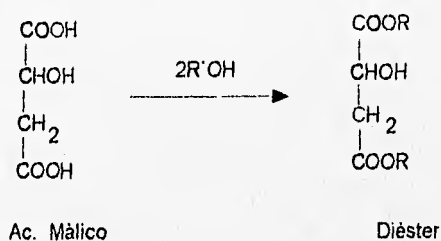
1.- El monoéster del ácido málico se prepara fácilmente colocándolo a reflujo con un alcohol y catalizando la reacción con trifluoruro de boro ⁸

⁷ W.D. Bancroft and H.L. Davis *J. Phys. Chem.* 34,897 (1931)

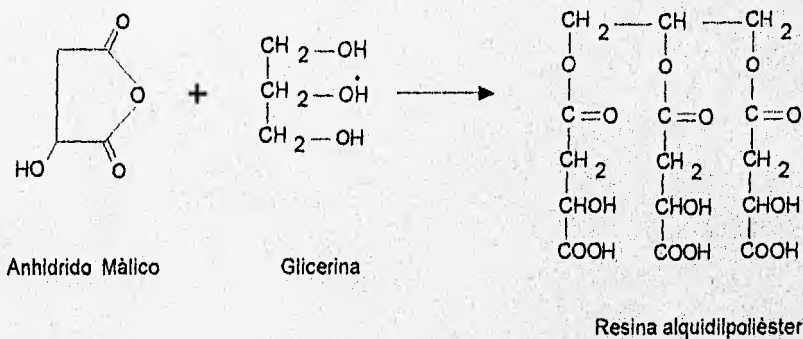
⁸ J.A. Newland and W. L. Foohey *J. Am. Soc.* 52, 1018 (1930)



2.- El di\u00e9ster se obtiene mediante la reacci\u00f3n del \u00e1cido m\u00e1lico con un alcohol.⁹



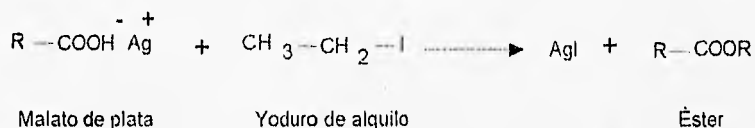
3.- Se obtienen resinas alquidilpoli\u00e9ster cuando reacciona el anh\u00eddrido del \u00e1cido m\u00e1lico con alcoholes.¹⁰



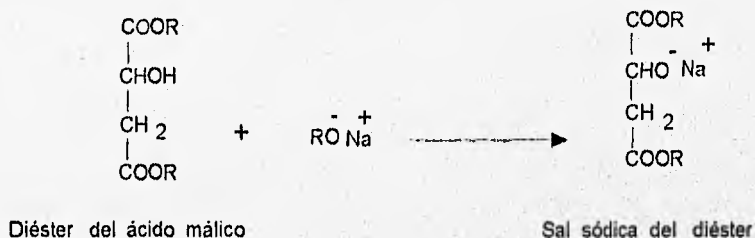
⁹ Kirk Op. cit. p-105

¹⁰ Kirk Loc. cit.

4.- Al añadir malato de plata al yoduro de alquilo se obtienen ésteres. ¹¹

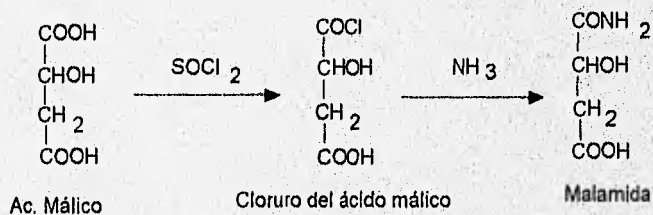


5.- El diéster del ácido málico reacciona con el alcóxido de sodio, obteniéndose la sal sódica del diéster. ¹²



B) REACCIONES DE AMIDACIÓN

1.- Se obtiene la malamida al reaccionar el ácido málico con cloruro de tionilo, formándose el cloruro del ácido málico y su posterior reacción con amoníaco. ¹³

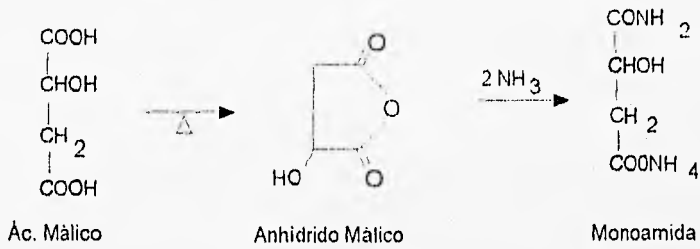


¹¹ Packer Op. cit. p-381

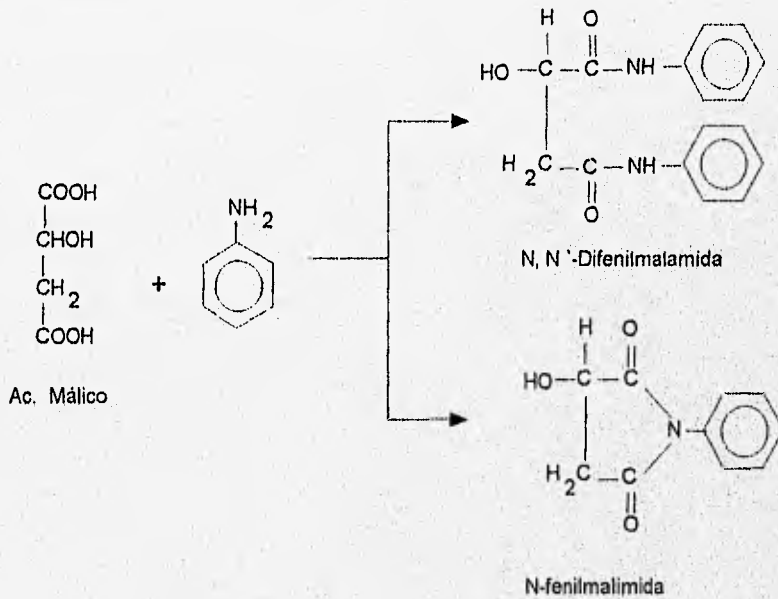
¹² Finar Química Orgánica España Alhambra pag-546

¹³ Ibid. p-547

2.- Al calentar el ácido málico se forma el anhídrido málico, el cual al reaccionar con el amoníaco forma la monoamida.¹⁴



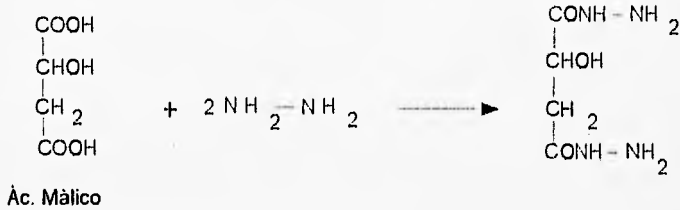
3.- El ácido málico reacciona con la anilina formando N,N'-difenilmalamida y N-fenilmalimida.¹⁵



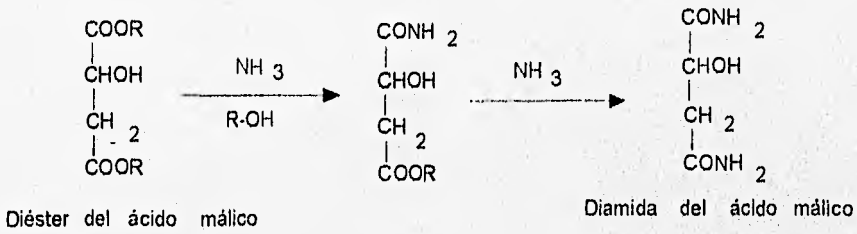
¹⁴ Finar *Op. cit.* p-548

¹⁵ Kirk Othmer *Loc. cit.*

4.- La fenilhidrazina reacciona con el ácido málico, para formar la fenilhidrazona del ácido málico.¹⁶

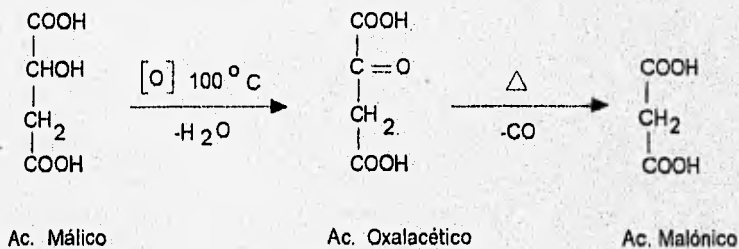


5.- Se obtiene la diamida del ácido málico, a partir del diéster alquílico utilizando amoniaco.¹⁷



C) REACCIONES DE OXIDACIÓN

1.- Calentando el ácido málico a 100°C por veinticuatro horas se convierte en ácido málico.¹⁸

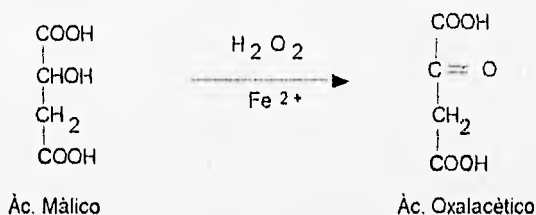


¹⁶ Kirk Loc. cit.

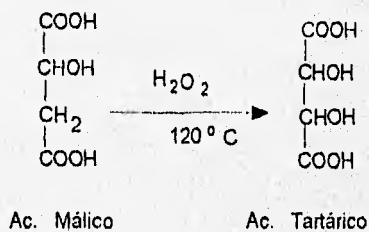
¹⁷ Packer Loc. cit.

¹⁸ Fieser L., Organic Chemistry N.Y. Reinhold Publishing Corporation p-313

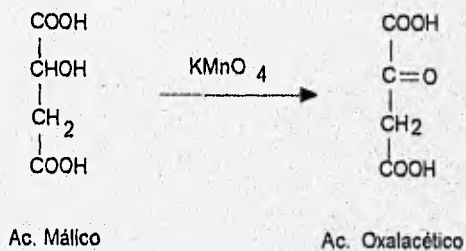
2.- La oxidación del ácido málico con peróxido de hidrógeno en presencia de una sal ferrosa, produce ácido oxalacético.¹⁹



3.- Con peróxido de hidrógeno, el ácido málico se transforma en ácido tartárico, la oxidación se cataliza con cromo y hierro.²⁰



4.- Con una solución de permanganato de potasio, el ácido málico produce ácido oxalacético.²¹

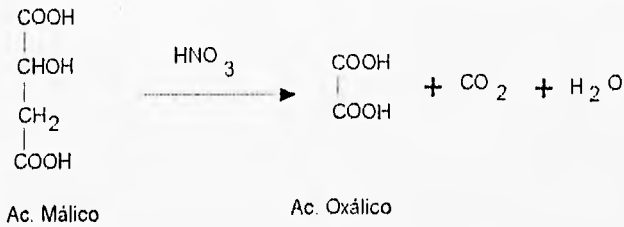


¹⁹ H. J. Fenton and H.O. Jones *J. Chem. Soc.* 77, 7 (1900)

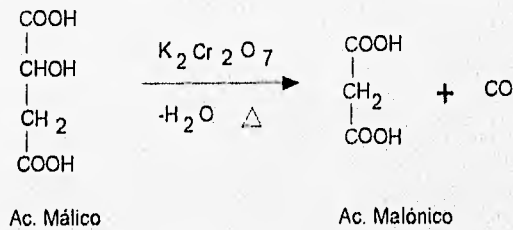
²⁰ Kirk *Op. cit.* p-106

²¹ Thorpe *Loc. cit.*

5) Cuando el ácido málico reacciona con el ácido nítrico produce ácido oxálico.²²



6) Con dicromato de potasio, el ácido málico produce ácido malónico.²³



7) El ácido málico reacciona con el ácido yodhídrico formando ácido succínico.²⁴

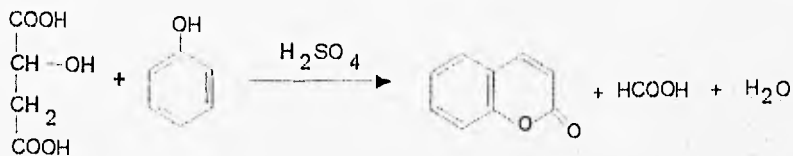


²² Thorpe Loc. cit.

²³ Thorpe Loc. cit.

²⁴ Thorpe Loc. cit.

8.- Al calentar el ácido málico con fenol y ácido sulfúrico, se obtiene cumarina (Reacción de Pechmann).²⁵

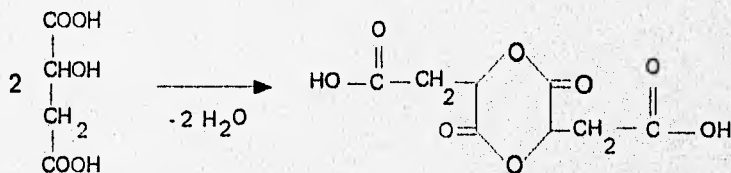


Ac. Málico

Fenol

D) OTRAS REACCIONES

1.- El ácido málico sufre una reacción de condensación o de dimerización, característica de los ácidos α -hidroxicarboxílicos, formando un anillo de seis miembros que es un diéster, el nombre común de estos compuestos es el de lactona.²⁶



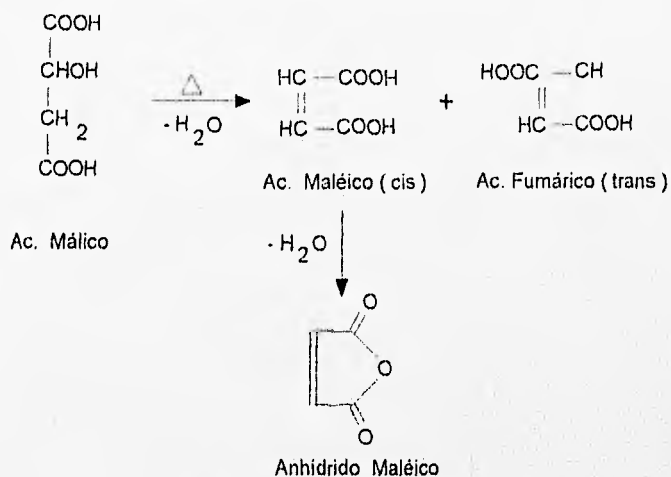
Ac. Málico

Malida

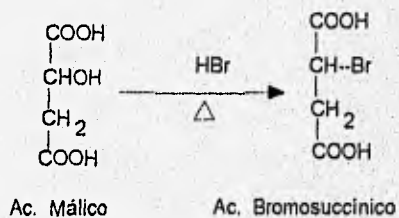
²⁵ Sethna S. Organic Reaction Vol.V|| London Board p-11

²⁶ Kirk Loc. cit.

2.- El ácido málico forma ácido fumárico y anhídrido maléico cuando se calienta a 140° C.²⁷



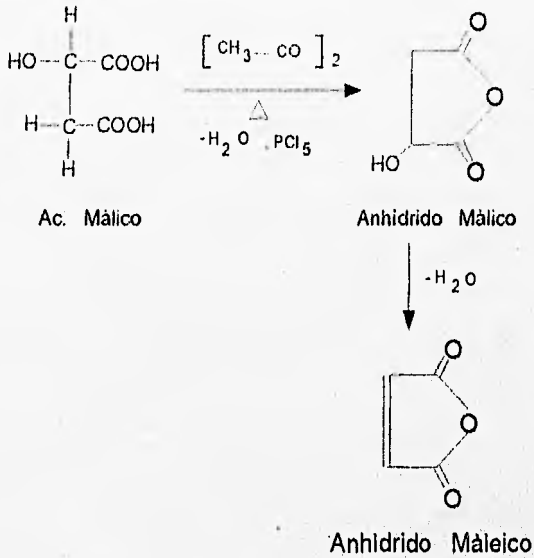
3.- En presencia de ácido bromhídrico, el ácido málico produce ácido bromosuccínico.²⁸



²⁷ Packer *op. cit.* p-280

²⁸ Thorpe *Loc. cit.*

4.- Cuando el ácido málico se calienta con anhídrido acético, cloruro de acetilo o pentacloruro de fósforo, se obtiene anhídrido maléico.²⁹



1-6) PROPIEDADES ALIMENTICIAS

El ácido málico está considerado como un aditivo alimentario, se entiende por aditivo alimentario cualquier sustancia que normalmente no se consume como alimento y no se usa como ingrediente característico del alimento tenga o no valor nutritivo. La adición intencional al alimento es con un fin tecnológico (incluso organoléptico) en la fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o conservación de ese alimento.

²⁹ Thorpe Loc. cit.

La adición intencional al alimento es con un fin tecnológico (incluso organoléptico) en la fabricación, elaboración , preparación, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o conservación de ese alimento, resulta o es de prever que resulte (directa o indirectamente) en que él o sus derivados pasen a ser un componente de tales alimentos o afecten a las características de estos.³⁰

El término no comprende los " contaminantes " ni las sustancias añadidas a los alimentos para mantener o mejorar las cualidades nutricionales. Se excluye a los residuos de herbicidas, plaguicidas, etc. En muchos países, los aditivos alimentarios tienen que pasar por una " elaboración precomercial " antes que se permita el empleo de la sustancia en los alimentos. La decisión para aceptar un aditivo, corresponde a las autoridades sanitarias, basándose en que la dosis a emplear debe estar por debajo de cualquier nivel peligroso para los consumidores.

Existen más de 3,500 compuestos que se utilizan como aditivos alimentarios, cada uno se clasifica dentro de un grupo específico, principalmente en : saborizantes, acidulantes, reguladores del pH, antiaglomerantes, antiespumantes , antioxidantes, colorantes , conservadores, humectantes. En México el uso de aditivos alimentarios, esta regulado por el Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades ,Establecimientos Productos y Servicios,

³⁰ Codex Alimentarius Vol. 1 Italia FAO p-11

donde se define como aditivos a "aquellas sustancias, que se añaden a los alimentos y bebidas, con el objeto de proporcionar o intensificar aroma, color o sabor, prevenir cambios indeseables o modificar en general su aspecto físico " En el mismo reglamento se establece que " se prohíbe el uso de dichas sustancias para ocultar defectos de calidad, encubrir alteraciones y adulteraciones ya sea en la materia prima o en el producto terminado, disimular materias primas no aptas para el consumo humano, ocultar técnicas y procesos defectuosos de elaboración, manipulación, almacenamiento y transporte.³¹

Entre los beneficios que se obtienen con la adición de estas sustancias a los alimentos sobresalen el evitar su descomposición por microorganismos e insectos, conservar su frescura, mejorar el valor nutritivo de los alimentos, desarrollar o modificar alguna propiedad sensorial (olor, sabor o color), mejorar su aspecto o sus características físicas.

En términos de manufactura, en la industria, es indispensable la adición de ciertos productos químicos o aditivos, incorporándolos en forma directa o indirecta durante su producción, almacenaje o procesamiento. En general se establece que la adición de tales compuestos tenga un objetivo claramente definido y tales objetivos pueden ser los de proteger a los alimentos de la descomposición, resaltar su sabor, mejorar su valor nutritivo o para producir nuevas o mejores propiedades.

³¹ Salvador Badui Dergal Química de los Alimentos, México Alhambra p-258

El uso de los aditivos se acentúa en los puntos de mayor auge industrial y alcance económico, donde la producción de alimentos es mayor así como la necesidad de procesamiento debido a la creciente demanda originada por una población excesiva. También su mayor uso se extiende cuando las áreas de su producción están alejadas de las áreas en que se concentra la población, creando la necesidad de transportar y/o almacenar bajo condiciones que puedan conducir a su descomposición.³²

Hoy en día los productos químicos agregados a los alimentos son una parte integral de la vida moderna. No existe un atributo de calidad que los alimentos puedan poseer para el que no se haya desarrollado un aditivo químico seguro y útil. Los ácidos, también llamados acidulantes cumplen diversas funciones cuando se añaden a los alimentos, ya sea que actúan como amortiguadores del pH, como conservadores evitando el crecimiento de microorganismos, como saborizantes, como aceleradores de las reacciones de curado de los productos carnicos, como sinergistas de la actividad de los antioxidantes, como modificadores de la viscosidad de algunos productos, como coagulantes de la leche, como inhibidores de las reacciones de oscurecimiento, etc. Dentro de esta categoría de aditivos se encuentran varios compuestos, entre los que destacan ácidos orgánicos como el ácido acético, adipico, benzóico, fumárico, málico, láctico, sórbico, tartárico, cítrico y succínico.

³² Norman Desrosier Conservación de los Alimentos España Acribia pag-58

Muchos de estos ácidos se encuentran en la naturaleza en diversos alimentos de origen vegetal como consecuencia del metabolismo de estos tejidos, contribuyendo a la acidez y sabores típicos.³³ La principal aplicación industrial del ácido málico es como aditivo alimenticio desempeñando tres funciones principales:

- 1) Como conservador
- 2) Como saborizantes
- 3) Como antioxidante

CONSERVADORES ALIMENTICIOS

Un conservador alimenticio es aquella sustancia o mezcla de sustancias que previenen, retardan o detienen el proceso de fermentación y el crecimiento de hongos, levaduras y bacterias, así como la putrefacción, acidificación y otras alteraciones causadas por microorganismos. La adición de conservadores es uno de los métodos de prevención de alimentos basados en la adición de sustancias inhibitoras del crecimiento microbiano, entre los que destacan el curado de carnes.³⁴

ANTIOXIDANTES

Algunas reacciones de oxidación son ventajosas para los alimentos, otras son perjudiciales, como ocurre con la oxidación degradativa de las vitaminas, de los pigmentos y de los lípidos, con la pérdida del valor nutritivo y del sabor.

³³ Encyclopedia of Food Science and Technology Vol. 1 Wiley Interscience U.S.A. p-1

³⁴ Fisher Harry Análisis Moderno de los Alimentos España Acribia p-56

El control de estas reacciones de oxidación indeseables en los alimentos se realiza adicionando agentes químicos adecuados o el empleo de diversas técnicas de manipulación y envasado, las cuales excluyen al oxígeno, evitan el contacto del alimento con ciertos metales como el hierro y el cobre y evitan el efecto preoxidante de la luz. Un antioxidante alimenticio son aquellos compuestos que retardan o impiden la oxidación y enranciamiento de los alimentos. Hay dos tipos de compuestos que evitan el deterioro oxidativo de los lípidos: los donadores de protones y los secuestrantes.

El ácido málico no es propiamente un antioxidante pero sin embargo que utiliza junto con un antioxidante con el fin de reforzarlo, ya que forma un complejo con el metal, inhibiendo su reactividad o provocando su precipitación, su acción esta en estrecha relación con su capacidad de secuestrar metales como el hierro y el cobre, que son iniciadores de la oxidación, afectando el sistema de oxidación-reducción, favoreciendo el equilibrio redox hacia la forma reducida del antioxidante.³⁵

SABORIZANTES

Un saborizante es aquella sustancia o mezcla de sustancias, ya sea de origen natural o artificial, que se utilizan para proporcionar o intensificar el sabor de alimentos y bebidas. Los saborizantes se utilizan con el propósito de optimizar o incrementar la uniformidad del sabor en los alimentos, evitar la pérdida de sabores deseables o bien para prevenir la aparición de sabores indeseables.

³⁵ Encyclopedia of Food Science and Technology Op. cit. p-5

El ácido málico es un acidulante de sabor agrio suave, que desaparece gradualmente sin dejar sensación de sabor fuerte, acentuando o reteniendo el sabor del alimento. Por su alta solubilidad en agua y su baja higroscopicidad es muy útil en productos líquidos y en productos en polvo con sabor a frutas.³⁶

Se usa en pequeñas cantidades dando la sensación de un sabor natural, no enmascara sabores indeseables, no afecta colores naturales o artificiales y no causa sedimenta del color como sucede con algunos ácidos fuertes. Tiene la propiedad de inhibir el desarrollo de rancidez en aceites y grasas por lo que sirve como antioxidante en algunos alimentos.

1-7) BIOQUÍMICA

El ácido málico interviene de forma muy importante en el metabolismo humano y vegetal, el ion malato es formado en el ciclo de Krebs y en el ciclo del glioxilato. Funciona como intermediario metabólico de varios tipos de reacciones, las cuales son catalizadas enzimáticamente y son responsables de mantener la viabilidad del organismo, es un precursor de determinadas reacciones biosintéticas que se forma a partir de reacciones degradativas de carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos (reacciones de síntesis y degradación).

³⁶ Furia Thomas Handbook of Food Additives U.S.A. CRC Press pag-675

En el ciclo de Krebs funciona como intermediario, efectúa una de las reacciones que son responsables de la degradación oxidativa, productora de energía y de la producción de piruvato a bióxido de carbono en la glucólisis. Junto con la fosforilación oxidativa sirve como fuente principal de energía metabólica en forma de ATP. El ácido málico junto con otros ácidos dicarboxílicos (succínico, fumárico, oxalacético y α -cetoglutarico), estimula la respiración, aumenta el consumo y la producción de bióxido de carbono a partir de la degradación de piruvato.

El ácido málico interviene en la síntesis de aminoácidos como un intermediario precursor de la formación del oxaloacetato fuera de la membrana celular donde se transforma en aspartato (reacción de transaminación) dando lugar a la formación de aminoácidos. Mediante el ciclo del glioxilato las plantas y bacterias tienen la capacidad de sintetizar carbohidratos a partir de ácidos grasos, donde una de las reacciones claves de este ciclo es la formación del malato partiendo del acetil-CoA y glioxilato por medio de la enzima malato-sintetasa, el malato que se forma se convierte en oxalacetato y este puede ser utilizado en la biosíntesis de carbohidratos y aminoácidos. En el metabolismo de los vegetales los precursores de ácidos orgánicos son generalmente otros ácidos y azúcares, algunos aparecen al principio de la fotosíntesis de aminoácidos durante la transaminación.³⁷

³⁷ Bohinsky Robert Biología Fondo Educativo Interamericano México pag-262

La ruta principal del metabolismo de los ácidos orgánicos producidos es la respiración celular en carboxilaciones y descarboxilaciones, también el ácido málico se oxida en la mitocondria. El ácido málico interviene en el equilibrio ácido-base del organismo humano (se encuentra en la sangre en 0.19 mg/100 ml.). El ácido málico forma parte de la dieta humana, ya que se encuentra en algunas frutas y verduras, por lo que se efectúan algunas funciones metabólicas al ser absorbido por el organismo donde el ácido málico se oxida con facilidad.

1-8) TOXICIDAD

El ácido málico es un ácido relativamente fuerte que puede producir alguna irritación en la piel y membranas mucosas, en los ojos puede causar lagrimación cuando no se encuentra concentrado. No se conocen efectos acumulativos y no se han reportado daños en su manejo industrial. La dosis oral LD-50, en ratones y ratas es de 1600 a 3200 mg/Kg en solución acuosa al 1%. Los síntomas son: debilidad, retracción del abdomen, cianosis, dolor al respirar, irritación en la piel de cuyos.³⁸

³⁸ Frank Patty Industrial Hygiene and Toxicology Vol. II U.S.A. Interscience Publishers pag-1813

CAPITULO II
METODOS
DE
OBTENCION

CAPITULO II METODOS DE OBTENCION

En este capitulo se exponen los métodos de obtención del ácido málico que se utilizan a nivel laboratorio y a nivel industrial. J.M. Weiss (1922), Fleisch (1838), A. Pictet (1881), Skaup (1891) y S. Tanator (1894) investigaron la forma de obtener puro al ácido málico, aportaron diversos métodos de obtención a nivel laboratorio utilizando productos naturales y químicos.

2-1) OBTENCIÓN A PARTIR DE FRUTOS

El ácido málico puede obtenerse a partir de frutos verdes como las bayas silvestres (sebus acupario, rosáceas árbol de 5 a 6 metros de altura que florece en primavera, dando frutos del tamaño de un garbanzo, es astringente y además de ácido málico contiene ácido cítrico y pectina), en la vid y el manzano. El ácido málico se obtiene de la siguiente manera:¹

- 1.- Se trituran y exprimen las frutas y el residuo se lava con un poco de agua.
- 2.- El zumo obtenido se calienta a ebullición, se filtra y se vuelve a calentar.
- 3.- Se adiciona hidróxido de calcio para neutralizar.

¹ Thorpe Loc. cit.

4.- Aquí se forma el malato de calcio en forma de polvo granulado que se decanta, centrifuga y deseca.

5.- El precipitado se vierte en ácido nítrico al 10 % , caliente .

6.- Cuando se enfría la solución anterior precipita malato ácido de por recristalización en agua. calcio, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5).6\text{H}_2\text{O}$ en forma de octaedros rómbicos, se purifica

7.- El ácido málico puro se obtiene precipitando la solución con acetato de plomo.

8.- Se filtra y se conserva el líquido hasta la cristalización.

2-2) OBTENCION A PARTIR DE VEGETALES

1.- El vegetal a utilizar se exprime para obtener el zumo.

2.- Al jugo del vegetal se añade ácido sulfúrico al 10% para originar la sal y dejar libre al ácido málico.

3.- Se añade carbonato de calcio hasta obtener un pH de 7.

4.- Se adiciona ácido sulfúrico hasta un pH menor a 1.5.

5.- El líquido tratado se filtra y se evapora a sequedad quedando como residuo el ácido málico.²

² Bello Castro R. Métodos del Obtención del Acido Málico México UNAM p-101

2-3) OBTENCION DEL ACIDO MALICO GRADO COMESTIBLE

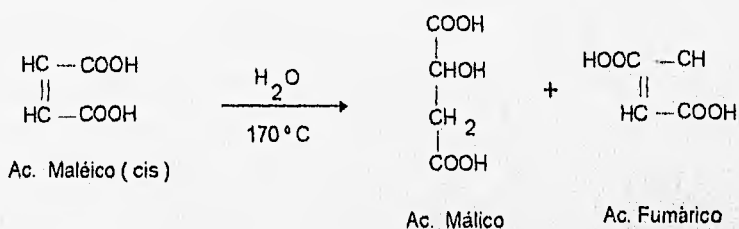
El ácido málico grado comestible se obtiene a partir de la hidratación del ácido maléico o fumárico o de sus anhídridos y su posterior hidrogenación como se describe a continuación:³

- 1.- Se prepara una mezcla de anhídrido maléico y agua calentando por cuatro horas a 150°C y 150 psia en un autoclave.
- 2.- Pasado dicho tiempo se deja enfriar la mezcla de reacción .
- 3.- El ácido maléico formado se filtra.
- 4.- El ácido maléico obtenido se hidrogena usando como catalizador Pb/C a una temperatura de 25°C y una presión de 30 psia durante una hora.
- 5.- La mezcla de reacción se filtra.
- 6.- El filtrado se calienta a 50°C y se adiciona carbón activado.
- 7.- Se filtra y se evapora a sequedad hasta la aparición de cristales de ácido málico.

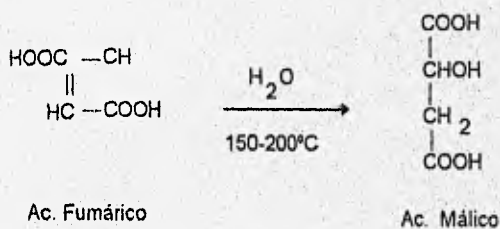
³ Bello Castro Op. cit p-100

2-4) OBTENCION A NIVEL LABORATORIO

1.- El ácido málico se obtiene calentando el ácido maléico con agua en un recipiente cerrado a 170°C y como subproducto se obtiene el ácido fumárico, este método lo reportaron Skraup en 1891, S. Tanaton en 1893, J.M. Weiss y Downs en 1922.⁴



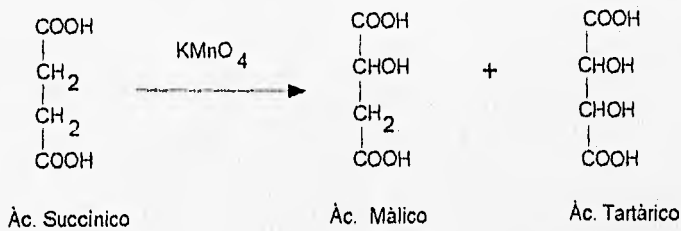
2.- El ácido málico se obtiene a partir del ácido fumárico con vapor de agua a presión y 150-200°C, éste método fue reportado por J. Fleisch en 1838, A. Pictet en 1881, Skraup en 1891 y S. Tanaton en 1841.⁵



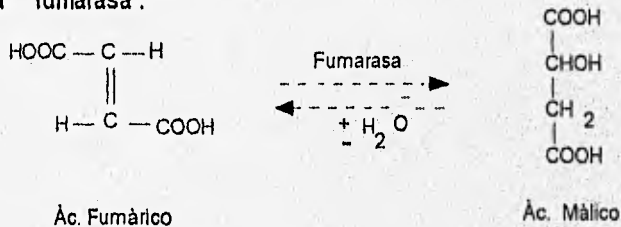
⁴ Fieser Op. cit. p-314

⁵ Fieser Op. cit. p-315

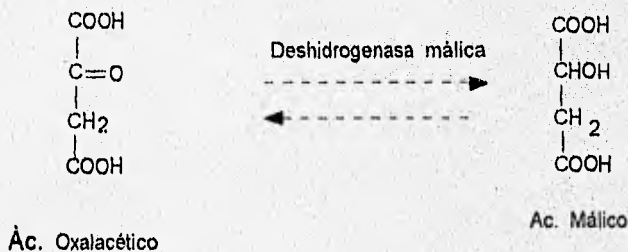
3) Por oxidación del ácido succínico con permanganato de potasio, se obtiene una mezcla de ácido málico y ácido tartárico.⁶



4.- El ácido málico se obtiene a partir del ácido fumárico utilizando la enzima fumarasa.⁷



5.- Utilizando la deshidrogenasa málica se obtiene ácido málico a partir del ácido oxalacético.⁸

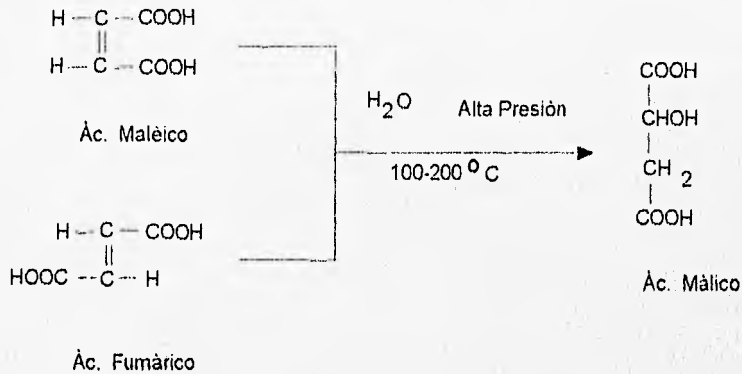


⁶ Finar *Loc. cit.*

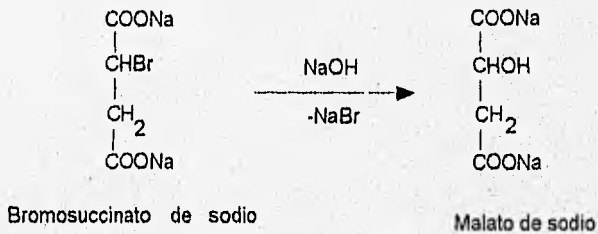
⁷ Bello Castro *Op. cit.* p-24

⁸ Bello Castro *Loc. cit.*

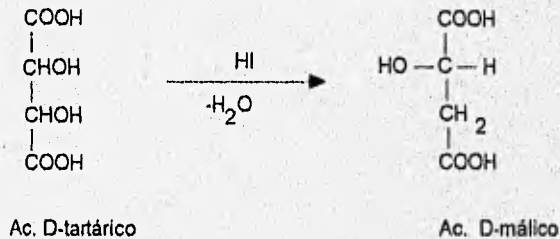
6) El ácido málico se obtiene por hidratación del ácido maléico o fumárico calentando a altas temperaturas (100-200 °C) y una presión alta.⁹



7) Se obtiene tratando el ácido bromosuccínico con NaOH diluido.¹⁰



8) El ácido D-málico se obtiene al reducir el ácido D-tartárico con ácido yodhídrico.¹¹



⁹ Thorpe Loc. cit.

¹⁰ Fieser Loc. cit.

¹¹ Packer Loc. cit.

2-5) OBTENCION INDUSTRIAL DEL ACIDO MALICO

La síntesis del ácido R,S-málico involucra la hidratación del anhídrido maléico a una temperatura y presión elevada. Una patente japonesa describe un procedimiento para producir ácido málico por hidratación directa del anhídrido maléico a 180°C y 1.03-1.21 MPa (150-175 psia). En este procedimiento el ácido fumárico se forma como subproducto. El proceso se realiza con el anhídrido maléico en solución acuosa a una temperatura superior a los 150°C, una presión de 1.4 Mpa (200 psia) y por un tiempo de 3-5 horas.

El producto de la reacción es una mezcla de ácido málico, principalmente, ácido fumárico en equilibrio con un pequeño porcentaje de ácido maléico. El paso inicial de la reacción se lleva a cabo en un reactor de titanio porque el anhídrido maléico bajo las condiciones de la reacción es altamente corrosivo, los siguientes pasos del proceso se realizan en equipos de acero. La purificación del ácido málico se realiza por doble etapa de cristalización mediante el siguiente proceso:¹²

- 1.- La solución acuosa del ácido málico se ajusta a una concentración de 40% en peso y a una temperatura de 40°.
- 2.- La solución se enfría a 15°C para alcanzar el equilibrio.

¹² Kirk Op. cit. p-107

- 3.- El ácido málico sólido se separa de la solución por filtración.
- 4.- Concentrar las aguas madres del paso anterior a un mínimo del 62% en peso a una temperatura de 40°C para permitir la cristalización del ácido málico.
5. Separar el ácido málico sólido a 40°C.
6. Lavar el ácido málico con una solución acuosa que este substancialmente libre de ácido maléico y ácido fumárico
- 7.- Redisolver los cristales del ácido málico en agua.
- 8.- Los residuos insolubles, principalmente ácido fumárico, se eliminan por filtración.
- 9.- Pasar el filtrado del paso anterior a una columna de carbón para eliminar las impurezas coloridas.
- 10.- Ajustar la solución resultante de ácido málico a una concentración de 62% en peso; mantener la una temperatura de 40°C para favorecer la cristalización.
- 11.- El ácido málico sólido se separa por filtración a 40°C.
- 12.- El ácido málico sólido se lava con una solución acuosa que este libre de ácido fumárico y ácido maléico.

El ácido málico purificado por este método contiene menos del 0.05% de ácido maléico y menos del 1% de ácido fumárico. Purificaciones adicionales se realizan utilizando resinas catiónicas y resinas aniónicas en columnas de intercambio iónico, este paso puede realizarse después del tratamiento con carbón o antes de la segunda etapa de cristalización.

Las resinas catiónicas eliminan iones de metales pesados, las resinas aniónicas eliminan ácidos orgánicos insaturados principalmente ácido maléico y ácido fumárico y el carbón activado elimina las impurezas coloridas. La purificación de los cristales del ácido málico que se obtienen en el último lavado se secan y posteriormente se empacan o envasan. La figura 2-1 muestra el diagrama de flujo del proceso anterior.

2-6) OBTENCION POR BIOSINTESIS MICROBIANA

En este proceso se utiliza una solución acuosa de ácido fumárico que se transforma en el ácido málico levorotatorio dicha transformación se lleva a cabo por una enzima intracelular llamada fumarasa, esta enzima es producida por varios microorganismos.

Candida Hydrocarbofumarica .- Se utilizan n-parafinas como fuente de carbono, para obtener el ácido málico, el rendimiento teórico es de 72% en peso de producto.

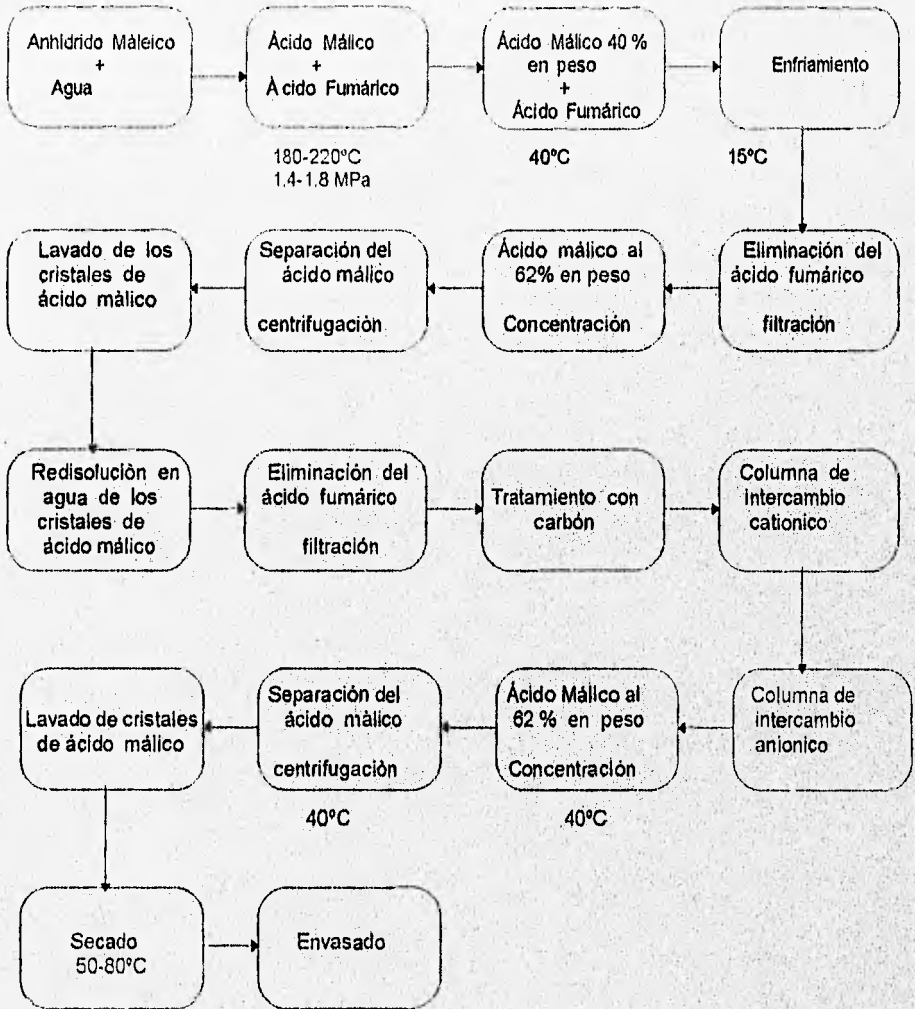


Fig. 2 - 1

Pullularia pullulans.- Se utiliza fumarato de sodio para obtener el L-malato de sodio.

Candida utilis, Louconostoc brovis, Pichia membranaofaciens. Estos microorganismos transforman el fumarato en L-malato.

El proceso japonés de producción continua de ácido S(-)-málico a partir del ácido fumárico, se basa en el uso de células inmovilizadas de Brevibacterium ammoniagenes y Brevibacterium flavum. La producción del ácido S(-)-Málico por este método es adecuado para uso farmacológico y se obtiene un rendimiento teórico del 70 %. Es de mencionar que la obtención de ácido málico por biosíntesis microbiana no es comparable a la obtención por el método químico.

Este proceso se ha venido utilizando para la producción industrial de ácido málico desde 1974, cuando se utiliza el B. ammoniagenes, se obtiene un rendimiento de 15.4 toneladas por mes, el B. Flavum se ha utilizado desde 1977 con una producción de 24.1 toneladas por mes. El proceso se describe a continuación:¹³

1.- Se suspende 1 g. de células de B.ammoniagenes en una solución salina al 0.9%.

2.- A la solución anterior adicionar 0.5 ml de β -dimetilaminopropionitrilo al 5% como acelerador de la polimerización.

¹³ Bello Castro Op. cit. p-48

3.- Agregar 0.5 ml de persulfato de potasio al 1% como iniciador de la polimerización.

4.- La suspensión se mantiene a 25°C por 15 minutos, de este modo se obtiene un gel formado por partículas de 3 mm de diámetro

5.- Se lava el gel con una solución salina al 9%.

6.- Una vez lavado el gel se sumerge en una solución de fumarato de sodio 1M.

7.- A la solución anterior se añade extracto de bilis al 0.3% , con el fin de aumentar la actividad de la fumarasa y disminuir la formación de ácido succinato.

8.- La solución se incuba a 37°C durante 20 horas.

9.- Las células así tratadas se utilizan para empacar una columna de 100 litros.

10.- Se hace pasar a través de la columna una corriente de fumarato de sodio 1M a una temperatura de 37°C y por un periodo de 23 horas .

11.- Al efluente de la columna (1 litro), se agrega 200 ml de ácido clorhídrico al 38% y se filtra.

12.- El sobrenadante que contiene al ácido málico se le adiciona 70 gramos de hidróxido de calcio.

13.- Se deja reposar a 5°C por 18 horas a fin de facilitar la cristalización

14.- Los cristales formados se disuelven en un litro de agua.

15.- A la solución anterior se le adiciona ácido sulfúrico al 5%.

16.- La solución se agita y se filtra.

17.- El filtrado contiene al ácido L-málico, este sobrenadante se pasa a través de una columna de intercambio iónico.

18.- El ácido L-málico recuperado se concentra al 60 % en peso a vacío.

19.- Se adiciona a la solución anterior 700 ml de alcohol isopropílico y se concentra a vacío.

20.- Se filtra la solución anterior y los cristales de ácido L-málico se secan a 50°C . La figura 2-2 muestra la purificación del ácido málico obtenido en este proceso.

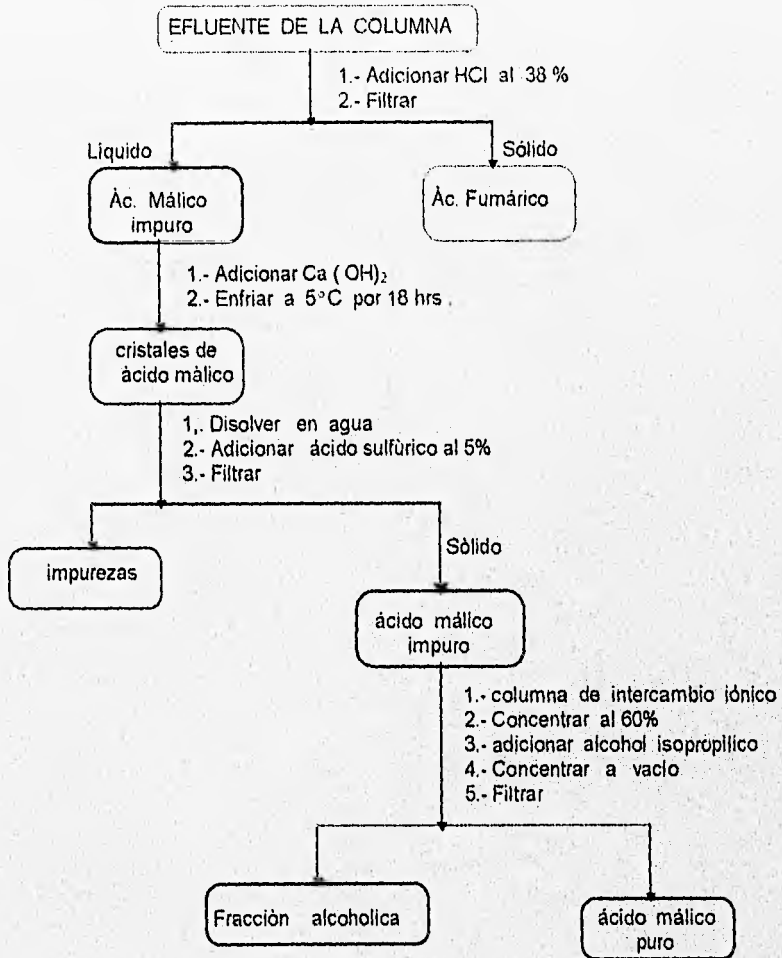


Fig. 2-2

El periodo de actividad de la fumarasa de las células inmovilizadas en la columna es de aproximadamente dos meses. Cuando se utiliza una columna de 100 litros de capacidad se obtiene un rendimiento teórico de 15.4 toneladas de ácido S(-)-málico, en la practica este proceso tiene un rendimiento del 70 %. En la figura 2-2 se muestra la purificación del ácido L-málico.

CAPITULO III
ESTUDIO
DE
MERCADO

CAPITULO III ESTUDIO DE MERCADO

En los capítulos anteriores se han revisado las características del ácido málico como son propiedades físicas y químicas, métodos de obtención etc. Cuando se pretende fabricar y/o vender un producto se requiere conocer además de las propiedades del producto es necesario la evaluación de su mercado. Se entiende por mercado el área o espacio donde se concentran los compradores y vendedores para realizar las transacciones de bienes y servicios.¹

Un estudio de mercado, es la evaluación de los factores que rigen el mercado, en el presente trabajo los principales factores a analizar son las características del producto, la oferta y la demanda.

3-1) CARACTERISTICAS

El ácido málico pertenece a la familia de los ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos. Los ácidos hidroxicarboxílicos están ampliamente distribuidos en la naturaleza, juegan un papel muy importante en el metabolismo de plantas y animales ya que por ejemplo intervienen en el ciclo de los ácidos tricarbóxicos. Los ácidos hidroxicarboxílicos se caracterizan por tener uno o varios grupos hidróxilos, los ácidos monohidroxicarboxílicos se dividen en tres categorías:

¹ Thomas C. Taylor Janes R. Investigación de Mercados U.S.A. Mc. Graw Hill Book Co. pag- 46

- 1) ácidos α -hidroxicarboxílicos
- 2) ácidos β -hidroxicarboxílicos
- 3) ácidos γ -hidroxicarboxílicos

Los ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos más utilizados comercialmente son el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido fumárico, y el ácido láctico. El ácido málico se presenta en cristales blancos e incoloros, es el ácido predominante en la manzana, las cerezas, el ruibarbo, sandía, hongos, etc. El ácido málico juega un papel esencial en el metabolismo de los carbohidratos tanto en el hombre como en plantas y animales.

El ácido málico fue descubierto por Scheele en 1785, en las manzanas. El ácido málico comercial se obtiene por la hidratación del anhídrido maléico. El ácido málico se utiliza principalmente en la industria alimenticia, ya sea como acidulante, regulador del pH, saborizante, en aceites y grasas etc. ²

3-2) PRODUCCION

Los principales productores de ácido málico a nivel mundial son los países desarrollados como Estados Unidos, Canadá, Alemania, Japón principalmente. Las principales empresas productoras de ácido málico se muestran en la tabla 3-1 :

² Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol.A U.S.A. Advisory Board pag- 507

A nivel nacional no se fabrica ácido málico, es decir el ácido málico que se consume en el país proviene en su totalidad de las importaciones.

Tabla 3-1 Productores de ácido málico en el mundo	
PAIS	COMPANÍA
Estados Unidos	Allan Chemical Corp. Ashland Chemical Co. Brown Chemical Co. Inc. Janssen Chemica Kraft Chemical Co. Penta Manufacturing Co. Spectrum Chemical Universal Preservachem Inc.
Japón	Fuso Chemical Co. Iwata Chemical Co. Kyowa Hakko Kogyo Co. Showa Kako Co. Sun-Orient Chemical Co. Tanabe Seiyaku Co.
Alemania	Jungbunzlaver Ladenburg
Canada	Bartek Ingredients Inc.
Gran Bretaña	Croda International Croda Colloid BDH Chemical
Suecia	Fluka Chemical Lonza A. G.
Suiza	Seen Chemical

Fuente: Directory of World Chemical Producers³

³ Directory of World Chemical Producers 1994/95 U.S.A. Chemical Information Services Ltd. Publisher

3 - 3) IMPORTACION

A continuación se presenta la fracción arancelaria para el ácido málico vigente hasta 1987, así como la fracción en el nuevo sistema armonizado y la cuota AD VALOREM para las importaciones :

FRACCIÓN ARANCELARIA	
Antes de 1987	29.16.A.062
Después de 1987	29.18.19.11

Fuente : INEGI⁴

CUOTA AD VALOREM	
Porcentaje	12
Unidad	Kilogramo

Fuente : ANIE⁵

A continuación se dan los datos de las importaciones del ácido málico, para ello se ha recopilado la cantidad importada en kilogramos y su costo respectivo por año. Los datos de consumo de ácido málico se observan en la tabla 3-2.

⁴ INEGI Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos 1994

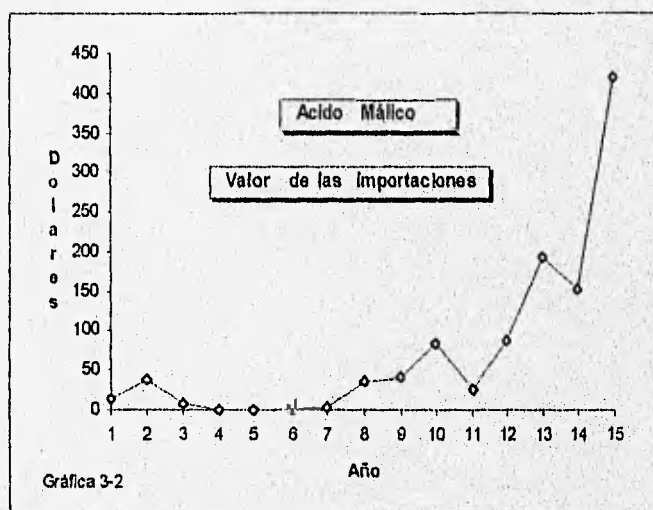
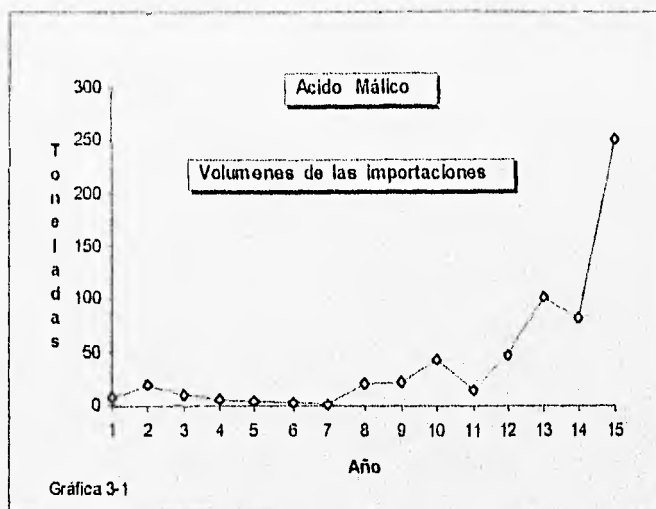
⁵ ANIE Directorio de Importadores y Exportadores 1995

Año	Cantidad en kilogramos	Valor en dolares
1980	7,545	14,921
1981	19,977	39,166
1982	10,420	8,556
1983	6,215	10,380
1984	3,870	9,883
1985	2,430	7,212
1986	1,497	3,441
1987	20,493	35,612
1988	22,000	40,157
1989	43,000	83,396
1990	15,229	27,241
1991	48,000	85,932
1992	102,678	192,108
1993	81,773	151,553
1994	250,100	420,214

Fuente : Bancomext ⁶

Con los datos de la tabla 3-2 se elabora una gráfica de toneladas de ácido málico consumido contra años, con lo que tenemos una idea de la tendencia de consumo del ácido málico durante los últimos quince años. (ver gráfica 3-1).

⁶ Bancomext Estadísticas de Importación del Ácido Málico 1995



Al trazar la gráfica se observa una disminución del consumo a partir del año de 1982 esto se debe posiblemente a la devaluación del peso mexicano frente al dólar de Estados Unidos. (en 1982 la paridad del peso frente al dólar es de 48 pesos por un dólar, en 1983 es de 149 pesos por un dólar). Como el ácido málico importado en su mayoría proviene de Estados Unidos, la devaluación posiblemente provocó una disminución en el consumo de ácido málico, pero a partir de 1987 se observa un consumo ascendente. En la misma gráfica se observa que el consumo de ácido málico aumento considerablemente a partir de 1991.

México ha venido importando ácido málico desde hace varios años , como se ha observado en las gráficas anteriores las importaciones han aumentado a través del tiempo. A continuación se dará la información de la importación del ácido málico, el país de donde se importa , la cantidad y el valor del kilogramo en dólares desde 1980 hasta el año de 1995. Ver tabla 3-3

Tabla 3-3
 Importaciones del ácido málico 1980 - 1995

Año	País	Cantidad en kg	Valor en dolares	Valor del kg.
1980	E.U.A.	7,545	14,921	1.97
	E.U.A.	9,977	21,500	2.15
1981	Japon	10,000	17,666	1.76
1982	E.U.A.	10,420	8,556	0.82
1983	E.U.A.	6,215	10,380	1.67
1984	E.U.A.	3,870	9,883	2.55
1985	E.U.A.	2,430	7,212	2.967
1986	E.U.A.	1,497	3,441	2.29
	Canada	14,179	22,792	1.607
1987	E.U.A.	6,314	12,820	2.03
1988	E.U.A.	22,000	40,157	1.82
1989	E.U.A.	43,000	83,396	1.94
1990	E.U.A.	15,229	27,241	1.8
1991	E.U.A.	48,000	85,932	1.8
1992	E.U.A.	102,678	192,108	1.87
	Alemania	4	317	79.25
1993	Canada	31,799	59,606	1.87
	E.U.A.	49,970	91,629	1.83
	Alemania	2	128,000	64
1994	Canada	125,612	223,211	1.77
	E.U.A.	124,486	196,875	1.58

Fuente: INEGI ⁷

⁷ INEGI Estadísticas de Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos 1980-95

Como se observa en la tabla anterior el precio del ácido málico varia de acuerdo al país de origen, el ácido málico que se importa de Alemania es más caro posiblemente a la calidad de este.

3-4) CONSUMO APARENTE

Se conoce por consumo nacional aparente (CNA) a la cantidad de determinado bien o servicio que en mercado requiere. En el se encuentra reflejada la demanda, entendiéndose por esta, la cantidad de bienes y servicios requeridos por el mercado a fin de satisfacer una necesidad específica a un precio determinado.

El consumo nacional aparente se expresa como :

$$\text{CNA} = \text{Producción Nacional} + \text{Importaciones} - \text{Exportaciones}$$

Debido a que el ácido málico solo se importa, ya que no es producido en México ni se exporta como tal, el volumen de las importaciones será considerado como el consumo nacional aparente.

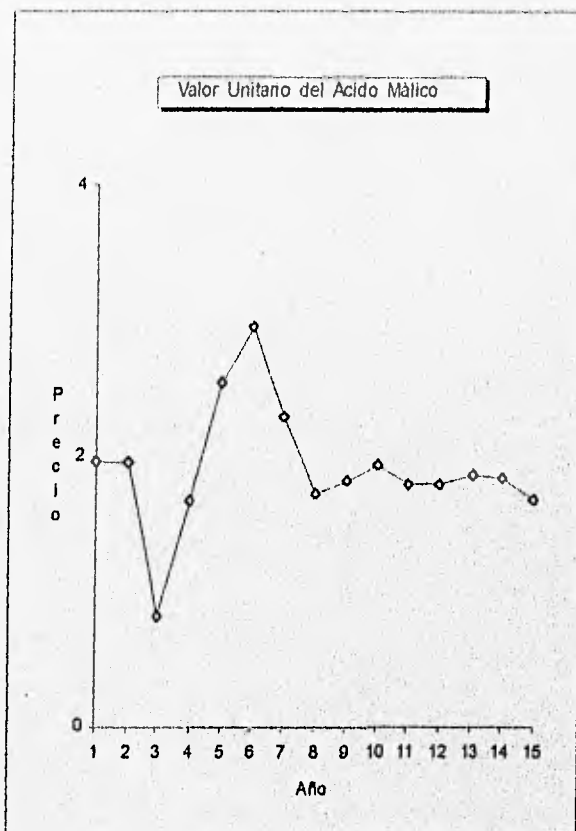
3-5) PRECIO INTERNO Y EXTERNO

En la tabla se presenta el comportamiento que ha tenido el precio del ácido málico durante los últimos quince años en base a los datos de precios de importación registrados, por ser la única fuente disponible del precio interno. El precio unitario se calcula como sigue :

$$\text{PRECIO UNITARIO} = \frac{\text{Valor total de importación}}{\text{Volumen total de importación}}$$

La diferencia de precios se debe principalmente a la calidad del ácido málico. El costo unitario se calcula mediante el valor global de las importaciones y la cantidad importada en kilogramos correspondientes a cada uno de los años del periodo de análisis. Debe aclararse que en los costos calculados que se muestran a continuación, no se incluyen los fletes nacionales ni los impuestos legales. Tabla 3-4 y se realiza una gráfica de precio unitario vs años gráfica 3-3

Tabla 3-4 Precio unitario del ácido málico		
Año	Precio por Kg. en dolares	Precio por tonelada en dolares
1980	1.97	1,970
1981	1.95	1,950
1982	0.82	820
1983	1.67	1,670
1984	2.55	2,550
1985	2.96	2,960
1985	2.3	2,300
1987	1.73	1,730
1988	1.82	1,820
1989	1.94	1,940
1990	1.8	1,800
1991	1.8	1,800
1992	1.87	1,870
1993	1.85	1,850
1994	1.68	1,680



En México el ácido málico que se consume, se obtiene por medio de distribuidores. Esta son compañías que tienen conexiones directas con los productores en los países de donde se importa. Como la mayoría del ácido málico que se consume en México se importa de Estados Unidos, se considera pertinente conocer el precio del ácido málico en Estados Unidos en los últimos diez años. Tabla 3-5

Tabla 3-5	
Precio del ácido málico en el mercado estadounidense	
Año	Precio (en dolares)
1985	1.14
1986	1.11
1987	1
1988	0.98
1989	0.95
1990	0.91
1991	0.87
1992	0.85
1993	0.83
1994	0.82

Fuente: OPD ⁸

3 - 6) GRADO Y ESPECIFICACIONES

El ácido málico que se vende o se importa de Estados Unidos y Canada cumple con las especificaciones de la Food Chemicals Codex, las especificaciones del ácido R,S-málico se enlistan en la tabla 3-6.

⁸ OPD Chemical Marketing Report 1985-1995

Tabla 3-6
Especificaciones para el ácido málico

Apariencia	polvo cristalino blanco
Solubilidad	1.0 gm. se disuelve en 0.8 ml de agua 1.0 gm. se disuelve en 1.4 ml de etanol
Olor	sin olor
Punto de fusión	130-132°C
Actividad óptica	en solución es ópticamente inactiva
pH de una solución al 1%	2.35
Pureza	99. Min.
Humedad	0.03% Max.
Arsénico (como As)	3 ppm Max.
Metales pesados (como Pb)	20 ppm Max.
Plomo	10 ppm Max.
Cenizas	0.1 % Max.
Ácido Fumárico	1.0 % Max. en peso.
Ácido maléico	0.05% Max. en peso
Material insoluble en agua	0.1 % Max.
Granulometría	
Presentación	Tamaño del cristal
Granulado	Mínimo: pasa malla de 2.0 mm
	Máximo: pasa malla de 0.3 mm
Granulado Fino	Mínimo: pasa malla de 0.7 mm
	Máximo: pasa malla de 0.15 mm

Fuente : Nutriquim ⁹

⁹ Nutriquim Boletín Informativo del ácido málico México p-2

3-7) EMBALAJE Y EMBARQUE

El ácido málico se envasa en bolsas de papel con bolsa interior de polietileno con un contenido de 23 kilogramos por bolsa y en tambos con un peso de 114 kilos de ácido málico. El ácido málico grado técnico, que es una solución de ácido málico al 50 % se embarca en autotantques o en carros -cisterna. El ácido málico que se almacena en estado seco no presenta ninguna dificultad en cuanto su manejo y transporte, aunque las condiciones de alta temperatura y elevada humedad, deben evitarse y prevenir.¹⁰

3-8) SUSTITUTOS

Los ácidos orgánicos tienen diversos usos en la industria alimentaria ya sea como acidulantes, antioxidantes, conservadores, saborizantes etc. Entre los ácidos más utilizados estan el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido fumárico, de estos ácidos el ácido fumárico es el que presenta menor solubilidad en agua, lo cuál limita su uso en la industria alimentaria. También se utilizan otros ácidos orgánicos, aunque su uso es más específico como es el ácido acético (vinagre), que se utiliza en conservas y condimentos, el ácido tartárico (como tartrato de potasio), el ácido fosfórico, que se utiliza en refrescos de cola, el ácido láctico y el ácido adípico.¹¹ El uso de estos ácidos se ha incrementado debido a que los alimentos como las frutas y vegetales presentan

¹⁰ Kirk Othmer Op.cit. pag-108

¹¹ Hoagland Meyer L. Food Chemistry U.S.A. Litton Educational Publishing p-276

variaciones en el contenido de sus ácidos naturales y al ser procesados es necesario adicionar acidulantes, para optimizar el proceso con un rango de seguridad y de esta manera mantener un sabor uniforme. La selección de cada uno de ellos depende del gusto o sabor que se quiere impartir al alimento. En la siguiente tabla se observa como cada acidulante presenta variaciones en su sabor ver en la siguiente tabla 3-7

Acido	Sabor
Cítrico	limpio, puro
málico	grato, suave
Fumárico	metálico
Acético	astrigente, fuerte
Tartárico	amargo
Fosfórico	amargo
Láctico	amargo
Adípico	calcáreo

Fuente : Bartek¹²

La mayoría de estos ácidos se utilizan como acidulantes. Los acidulantes no son considerados al desarrollar productos con sabor a frutas como bebidas, gelatinas, mermeladas o confitados. Los sabores y los edulcorantes se ajustan para lograr el perfil de sabor deseado y comúnmente se usa el acidulante que se encuentra disponible en el inventario, por ejemplo el ácido cítrico.

¹² Bartek Boletín Informativo del ácido málico Canada pag-5

El perfil de sabor de la mayoría de los productos puede mejorar al usar una mezcla de acidulantes o un acidulante diferente. El uso de una mezcla de acidulantes hace más auténtico el perfil del sabor. Como se muestra en la tabla 3-8, las frutas en forma natural contienen mezclas de acidulantes, no solamente uno. Estas frutas contienen 0.5-2 % del ácido total.

Tabla 3-8 Ácidos Presentes en las frutas		
Fruta	Ácido Predominante	Ácidos Secundario
albaricoque	ácido málico (70 %)	ácido cítrico, ácido tartárico
cereza	ácido málico (94 %)	ácido tartárico
durazno	ácido málico (73 %)	ácido cítrico
frambuesa	ácido cítrico	ácido málico, ácido tartárico
fresa	ácido cítrico	ácido málico, ácido tartárico
guayaba	ácido cítrico	ácido málico
lima. limon	ácido cítrico	ácido málico
mango	ácido cítrico	ácido málico, ácido tartárico
manzana	ácido málico (95 %)	ácido tartárico, ácido fumárico
naranja	ácido cítrico	ácido málico
pera	ácido málico (99 %)	ácido cítrico
piña	ácido cítrico	ácido málico
sandía	ácido málico (99 %)	ácido fumárico
tamarindo	ácido tartárico	ácido cítrico, ácido málico
toronja	ácido cítrico	ácido málico
uva	ácido málico (60 %)	ácido tartárico

Fuente : Nutriquim ¹³

Se observa claramente en la tabla anterior que el ácido málico y el ácido cítrico son los ácidos predominantes en la mayoría de las frutas. Lo que es interesante es cuán extenso es el ácido málico. A un en las uvas, a las cuales la mayoría de las personas asocian con el ácido tartárico, la mayor parte del ácido presente es ácido málico. En naranjas, las cuales la mayoría de las personas asocian con el ácido cítrico, aproximadamente el 15 % del ácido total es ácido málico.

Como ya se mencionó anteriormente los ácidos más utilizados son el ácido cítrico y el ácido málico, siendo el ácido cítrico el que tiene mayor uso comercial y es el ácido que puede sustituir al ácido málico, pero el ácido málico presente mayores ventajas sobre el ácido cítrico como se observa a continuación :

SOLUBILIDAD DE SALES DE CALCIO

La solubilidad de las sales de calcio del ácido málico y del ácido cítrico se observa en la tabla 3-10 :

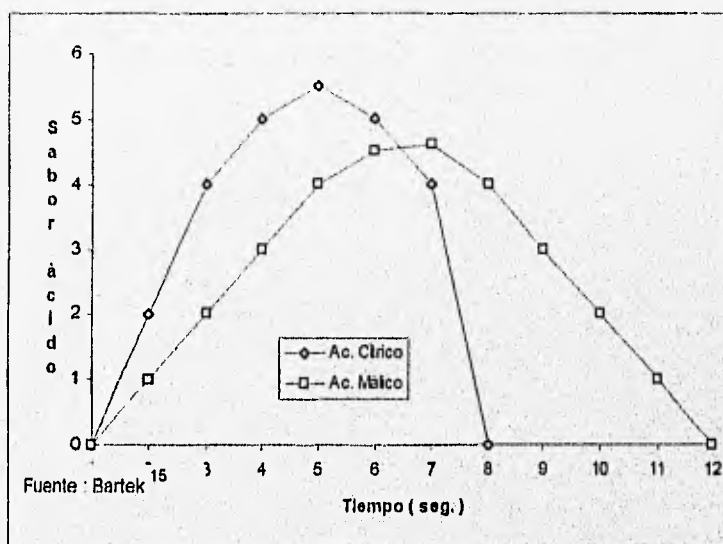
Tabla 3-10	
Solubilidad de las sales de calcio del ácido málico y cítrico	
cantidad de las sales	cantidad de agua
0.09 gms. de citrato de calcio	100 ml de agua
0.3 gms. de malato de calcio	10 ml de agua

Fuente : ¹⁴

¹⁴ Bello Castro Op. cit. p-92

RETENCION DEL SABOR

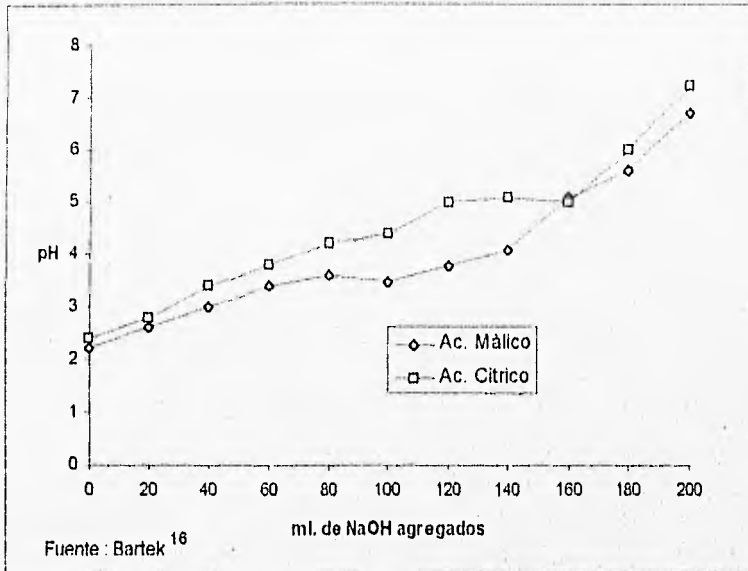
El ácido cítrico imparte un sabor fuertemente ácido de forma inmediata pero de poca duración en cambio el sabor impartido por el ácido málico es menos ácido y el sabor permanece por más tiempo y va disminuyendo gradualmente sin dejar una sensación de sabor fuerte. Esto se ejemplifica en la siguiente gráfica 3-4 :



COMPARACIÓN DE LA ACIDEZ

El ácido málico tiene más retención del sabor debido a que tiene mayor acidez que el ácido cítrico, esto se comprueba al trazar y comparar la curva de valoración de ambos ácidos en la siguiente gráfica 3-5:¹⁵

¹⁵ Bartek *Op. cit.* p-1



Se observa en la gráfica que con la misma cantidad de NaOH hay mayor acidez con el ácido málico esto nos indica que para obtener la misma acidez se necesita menos cantidad de ácido málico que de ácido cítrico. La solubilidad del ácido málico y del ácido cítrico es muy parecida como se observa en la siguiente tabla 3-9: ácido málico ácido cítrico

Temperatura °C	Solubilidad del Ac. málico % en peso	Solubilidad del Ac. cítrico % en peso
0	47	45
10	51	50
25	58	56
75	80	78

¹⁶ Bartek Op.cit. p-2

Como se observa claramente en la tabla anterior la solubilidad de las sales de calcio del ácido málico es mayor que las del ácido cítrico. Esta característica es de gran importancia en productos en cuyas formulas se usan aguas duras, las sales de calcio que se forman tienden a precipitar lo que provoca una opalescencia en el producto y utilizando el ácido málico este problema se minimiza. En la siguiente tabla se muestran las cantidades de ácido málico requeridas para reemplazar 100 gramos de ácido cítrico para dar una sensación de acidez similar en algunos confitados duros :

Sabor de caramelo duro	Cantidad en gramos de ácido málico
cereza	90 - 94
frambuesa	87 - 94
limón	92 - 96

Para obtener niveles de acidez iguales a los proporcionados por el ácido cítrico, el ácido málico se utiliza en un 10 a un 20% menos que el ácido cítrico; además el uso de ácido málico elimina sabores amargos que dejan los azúcares artificiales por lo que se prefiere el ácido málico en una relación de 2 a 1 sobre el ácido cítrico. Empleando aspartame se utiliza 21,8% menos de ácido málico en comparación con el ácido cítrico, además de que se reduce la cantidad de aspartame en un 10 a 20%, lo cual representa cierta economía en los procesos donde se utiliza como en los refrescos y bebidas dietéticas.

3 - 9) USOS

Actualmente el ácido málico se usa principalmente en la industria alimentaria :

A L I M E N T O S

CONDIMENTOS

- ❑ El ácido málico acentúa el sabor proporcionando un efecto ácido suave, dando la sensación de sabor natural y enmascarando sabores indeseables.
- ❑ Combinado con conservadores alimenticios tales como el benzoato de sodio, el sorbato de sodio etc. incrementa la actividad del conservador para inhibir la formación o crecimiento de microorganismos.
- ❑ Un método para conservar la carne, es el curado o encurtido, los ingredientes que se utilizan son los siguientes: nitrato de sodio, cloruro de sodio, azúcar, ácido málico (ácido cítrico, ácido acético). El ácido málico se adiciona en pequeñas cantidades, para acelerar la reacción de nitrato a ácido nitroso, dando el color rojo característico de las carnes curadas. El ácido málico ayuda a evitar cambios en la carne y ayuda a la preservación de la carne al combinarse con el ácido acético.
- ❑ En Estados Unidos el ácido málico ha sido aprovechado como un sustituto del vinagre.

□ El malato de sodio se utiliza como condimento, en dietas libres de cloruro de sodio, ya que tiene un sabor parecido al cloruro de sodio pero sin los efectos dañinos de este.

CONFITERIA

□ El ácido málico se utiliza en la inversión de azúcares durante el proceso de ebullición de soluciones de sacarosa, se lleva a cabo una hidrólisis en la cual se forman azúcares en reducción (dextrosa y levulosa) que se conocen como azúcares invertidos. La velocidad de la inversión esta influenciada por la temperatura, el tiempo de calentamiento y el valor del pH de la solución.

□ El ácido málico se utiliza en los dulces y gomas de mascar aumentando el sabor, se incorpora con facilidad debido a su bajo punto de fusión y su gran solubilidad en agua, balancea el sabor dulce sin dejar una sensación persistente. Las sales de calcio que se forman con uso del ácido málico tienen mayor solubilidad que las que se forman con el ácido tartárico o ácido cítrico y por eso la claridad del producto no se enmascara por el precipitado de las sales de calcio.

□ En la cobertura de chocolate las invertasas se añaden para descomponer los disacáridos y monosacáridos. Como la invertasa es sensible al pH, el uso del ácido málico da más amplitud a la formalicen y evita el desarrollo de microorganismos en la superficie, evita también la rancidez en el chocolate. En jarabe de chocolate el ácido málico proporciona la acidez necesaria para que actúen los conservadores, sin dar un sabor ácido fuerte.

□ En gelatinas el ácido málico ajusta el pH óptimo para el cuajado de la gelatina, suministra el balance de sabor, buena textura y una adecuada característica del gel. En mermeladas y conservas acrecienta el sabor de la fruta y ajusta el pH para la gelación de la pectina.

□ El agar y las pectinas son sensibles al pH siendo su pH óptimo de gelación 3.2 y valores menores. El pH óptimo para la gelación de la pectina depende de la fuente de la pectina. El uso de ácido málico proporciona el pH óptimo y puede eliminar al buffer más caro y más de un compuesto químico de la lista de ingredientes.

□ Las jaleas por ser un producto semisólido de jugo de frutas se adiciona pectina y ácido málico para suplir las diferencias de los cambios de la fruta (contenido de ácido). La formación del gel depende principalmente de la combinación de pectina, azúcar y ácido málico .

FRUTAS Y VEGETALES

□ El ácido málico se adiciona a vegetales y frutas enlatadas para optimizar y fijar su sabor, estos se encuentran en diferentes condiciones las cuales dependen de la región que vienen, del grado de madurez y el tiempo que llevan almacenadas (estos factores afectan el contenido natural de ácidos naturales). Se ajusta el pH durante el proceso de esterilización, teniendo la propiedad de inhibir el desarrollo

de bacterias con lo cual se puede minimizar los tiempos y temperaturas de esterilización, mejorando con esto la apariencia, sabor, textura, aumentando también la vida de anaquel de los alimentos procesados.

❑ El ácido málico combinado con el ácido ascórbico se utiliza en la prevención del manchado y putrefacción en frutas y vegetales frescos, esto se produce en vegetales y frutas que han sido rotos por cortes, tajadas, molidos y mondados. La preservación de frutas puede llevarse a cabo por la fumigación de éstas con una solución de ácido málico al 0.025 %, benzoato de sodio al 0.02 % y ácido ascórbico al 0.002 % en agua. La putrefacción de frutas se reduce con una solución de ácido málico al 0.03 % y ácido acético al 0.2 %.

❑ El ácido málico que se adiciona a helados, paletas y nieves de frutas, provee de un sabor y olor más natural, fijando el sabor de las frutas.

ACEITES Y GRASAS

❑ El ácido málico se utiliza para inhibir la rancidez en aceites y grasas, funciona como un agente secuestrante de metales, protege a los aceites vegetales durante el proceso de fabricación. Se agrega en pequeñas cantidades para eliminar metales pesados como hierro, cobre (actuando como quelante), de no eliminarse estos metales servirán como catalizadores de la oxidación de la grasa, haciéndola incomible o desagradable al paladar.

- ❑ Los ésteres del ácido málico se utilizan para prevenir la rancidez de la margarina y otras grasas

VINO Y SIDRA

Uno de los principales ácidos presentes en uvas y vinos es el ácido málico, su presencia es muy importante para que se lleve a cabo la fermentación maloláctica, donde se degrada el ácido málico a etanol y dióxido de carbono. Tabla 3-11. La escasez o falta del ácido málico puede producir una fermentación inadecuada por lo que es necesario adicionar ácido málico al mosto.

Tabla 9-1 COMPOSICIÓN DEL MOSTO Y DEL VINO		
	% DE MOSTO	% DE VINO
Ácido málico	0.1 a 0.8	0.0 a 0.6
Alcoholes	Trazas	8.0 a 15.0

BEBIDAS EN POLVO Y REFRESCOS :

- ❑ El dióxido de carbono que se encuentra en las bebidas carbonatadas se forma en presencia de ácido málico, dando un sabor especial, ejerce una acción preservativa en bebidas que no se han sometido a tratamiento térmico.
- ❑ En bebidas con edulzantes artificiales, el ácido málico tiene la propiedad de enmascarar o suprimir el sabor amargo que dejan los azúcares artificiales como son la sacarina y el aspartamo.

El ácido málico tiene la propiedad de reducir los niveles de azúcares artificiales de un 10 a un 20 %.

- ❑ El ácido málico funciona como agente amortiguador controlando el grado de acidez en las bebidas no alcohólicas o dulces.
- ❑ En bebidas y polvos deshidratados suministra acidez y bajo pH, estabilizando el color del polvo y preserva el sabor.
- ❑ En néctar de jugos y frutas, el ácido málico proporciona un sabor fuerte pero grato, secuestra iones de metales pesados, suministra acidez y pH, estabiliza el color del néctar de fruta, armoniza el sabor de combinación de frutas.
- ❑ La mayoría de bebidas, jugos de frutas naturales, concentrados de frutas, requieren de control de pH. El ácido málico por su alto índice de amortiguación lleva a cabo este efecto, no permitiendo cambios bruscos de pH que afecten las características de las bebidas.

U S O S Q U I M I C O S

- ❑ Como intermediario en síntesis orgánicas (ver reacciones del ácido málico capítulo II)
- ❑ Se utiliza para eliminar iones metálicos en la purificación de gomas, esto gracias a su propiedad de agente quelante.

❑ En pinturas y lacas inhibe la aglomeración o gelación que se puede producir en las pinturas.

❑ El ácido málico sirve como amortiguador ya que permite el equilibrio entre el ácido y la sal, con lo cuál el pH es estable y resiste cambios en el pH cuando otros ingredientes se adicionan al sistema.

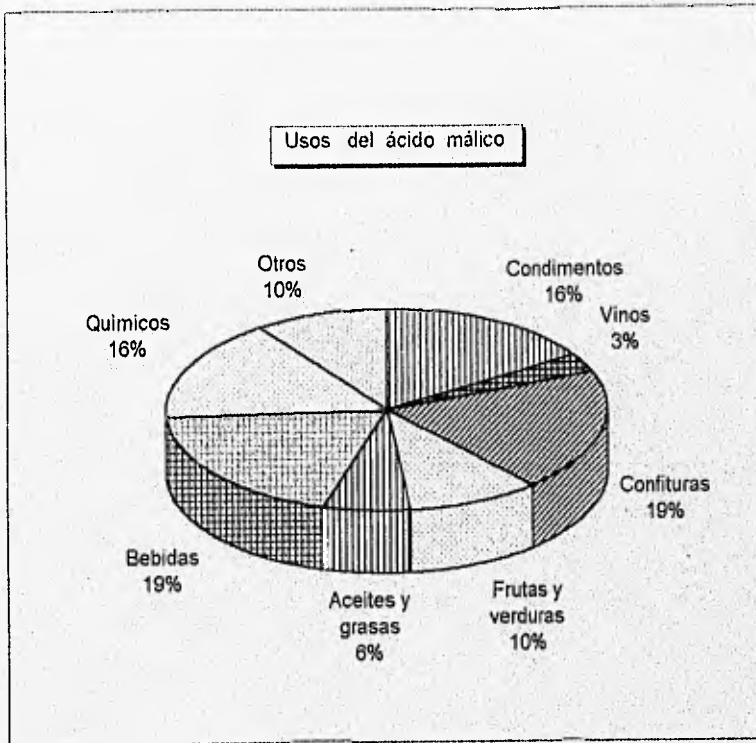
❑ En fotografía se utiliza para ajustar el pH de las soluciones que se utilizan y como un componente de la impresión con la emulsión de plata y estabilizar el color en el papel sensitivo.

OTROS USOS

❑ El ácido málico se adiciona al tabaco como saborizante.

❑ El malato de sodio se utiliza para tratar males hepáticos especialmente la hiperamonionemia.

❑ Algunas tabletas de vitaminas o minerales que tiene sabor a frutas se les adlciona ácido málico como saborizante , aprovechando su baja higroscopicidad.



CAPITULO IV
PROYECCION
DE LA
DEMANDA

CAPITULO IV PROYECCION DE LA DEMANDA

En este capítulo se expone mediante un estudio estadístico, la demanda que tendrá el ácido málico durante los próximos años. En un estudio económico contamos con datos de importación, exportación, producción, consumo, ventas etc., que nos muestran un antecedente y dan una base para seguir la trayectoria a que tienden ellos, y poder pronosticar mediante un estudio estadístico hacia años posteriores. Hay varios métodos para analizar este tipo de datos anuales que en lenguaje estadístico se denominan "series de tiempo" que se basan en el supuesto de que la tendencia de un fenómeno o serie cronológica.

Se puede representarse gráficamente por medio de una cierta línea matemática, por ejemplo, una línea recta, una parábola, una curva exponencial, etc. a través del empleo de una fórmula analítica específica. Cuando dos variables relacionadas se señalan sobre una gráfica en forma de puntos o marcas, se denomina a la gráfica diagrama de dispersión. Al ajuste de una línea al comportamiento de los datos observados se le denomina Análisis de Regresión; así, el tipo de curva de regresión dependerá de la tendencia que muestran los datos en el diagrama de dispersión y por tanto, pueden ser: línea recta, parábola, hipérbola, exponencial y logarítmica.¹

¹ María Jose Marquez Probabilidad y Estadística México UNAM pag-425

El método que más se usa para la formulación de estudios de mercado es el de " mínimos cuadrados " y será el método que se aplicará a este estudio. Con el método de mínimos cuadrados podemos aplicar varios modelos matemáticos, y mediante una regresión veremos cual es el que mas se ajusta a los datos por estudiar. Es necesario conocer que tan relacionado esta el comportamiento de las variables calculadas con el de los valores observados, a través de la medición de la dispersión. Este calculo permite conocer el nivel de relación entre las variables analizadas. Los modelos matemáticos a probar son:

MODELO	ECUACION
Lineal	$Y = a + bx$
Exponencial	$Y = ab^x$
Cuadrático	$Y = a + bx + cx^2$

Para determinar cuál es la mejor ecuación que se ajusta a nuestros datos debemos calcular el error típico y su coeficiente de correlación de cada una, para que una vez calculados estos, sabemos que la que tenga el menor error típico y el mayor coeficiente de correlación es la ecuación que mejor que ajusta. El error típico S_{xy} es un valor que mide la desviación de los valores observados con respecto a la curva de regresión de Y sobre X. El coeficiente de correlación r indica el grado de relación entre las variables .²

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{\sum (Y_o - Y_c)^2}{n}} \quad r = \sqrt{\frac{\sum (Y_o - \bar{Y})^2}{\sum (Y_o - Y)^2}}$$

² Leonel Muños Soto Estudio de Mercado del Alcohol Polivinílico México UNAM p-130

4 - 1) MODELO LINEAL

Las ecuaciones para este método son las siguientes:

$$1) \quad na + b \sum X = \sum Y$$

$$2) \quad a \sum X - b \sum x = \sum XY$$

donde Y representa las toneladas consumidas y X los años correspondientes a cada consumo, a y b constantes de proporcionalidad

Año	X	Toneladas
1980	1	7.545
1982	2	19.977
1982	3	10.420
1983	4	6.215
1984	5	3.870
1985	6	2.430
1986	7	1.497
1987	8	20.493
1988	9	22.000
1989	10	43.000
1990	11	15.229
1991	12	48.000
1992	13	102.678
1993	14	81.773
1994	15	250

Año	X	Y	X ²	X Y
1980	1	7.545	1	8
1981	2	19.977	4	40
1982	3	10.4	9	31
1983	4	6.215	16	25
1984	5	3.87	25	19
1985	6	2.43	36	15
1986	7	1.497	49	10
1987	8	20.493	64	164
1988	9	22	81	198
1989	10	44	100	430
1990	11	15.229	121	168
1991	12	48	144	576
1992	13	102.678	169	1335
1993	14	81.773	196	1145
1994	15	250.1	225	3752
Total	120	636.207	1240	7915

sustituyendo valores en las ecuaciones 1 y 2 :

$$\begin{aligned} 15a + 120b &= 635 \\ 120a + 1,240b &= 7,915 \end{aligned}$$

resolviendo el sistema de ecuaciones :

$$\begin{aligned} a &= -38.57 \\ b &= 10.12 \end{aligned}$$

la ecuación de regresión lineal es :

$$Y = -38.57 + 10.12 X$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Para calcular el error típico se construye la siguiente tabla donde Y_o es el valor observado y Y_c el valor calculado

Año	Y_o	Y_c	$(Y_o - Y_c)$	$(Y_o - Y_c)^2$
1980	7.545	-28	36	1296
1981	19.977	-18	38	1444
1982	10.4	-8	18	324
1983	6.215	2	4	16
1984	3.87	12	-8	64
1985	2.43	22	-20	400
1986	1.497	32	-31	961
1987	20.493	42	-22	484
1988	22	52	-30	900
1989	44	63	-20	400
1990	15.229	73	-58	3364
1991	48	83	-35	1225
1992	102.678	93	10	100
1993	81.773	103	-21	441
1994	250.1	113	137	18769
Total				30188

sustituyendo valores en la ecuación del error típico:

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{30,188}{15}}$$

$$S_{xy} = 4,48$$

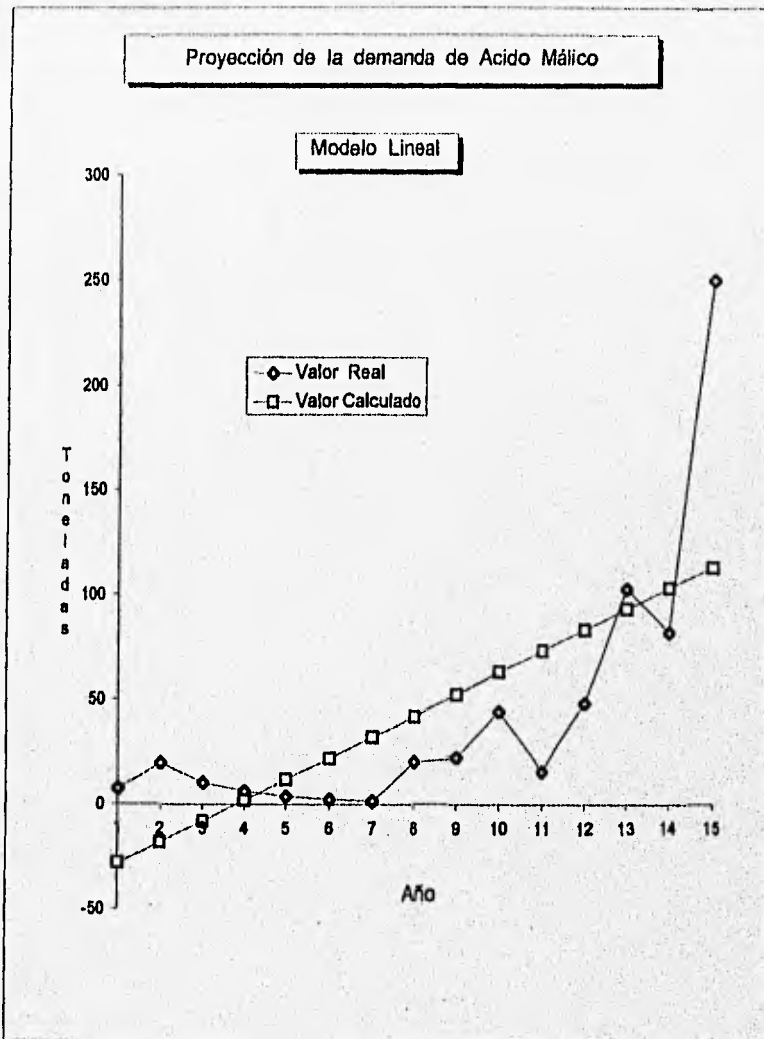
Para calcular el coeficiente de correlación elaboramos la siguiente tabla donde \bar{Y} es la media de las toneladas :

Año	$(Y_c - \bar{Y})$	$(Y_c - \bar{Y})^2$	$(Y_o - \bar{Y})$	$(Y_o - \bar{Y})^2$
1980	-70	4900	-35	1225
1981	-60	3600	-22	484
1982	-50	2500	-32	1024
1983	-40	1600	-36	1296
1984	-30	900	-38	1444
1985	-20	400	-40	1600
1986	-10	100	-41	1681
1987	-0.34	0,1156	-22	484
1988	10	100	-20	400
1989	21	441	0.66	0.4356
1990	31	961	-27	729
1991	41	1681	6	36
1992	51	2601	60	3600
1993	61	3721	39	1521
1994	71	5041	208	43264
Total		28546		58788

sustituyendo valores en la ecuación del coeficiente de correlación:

$$r = \sqrt{\frac{28,546}{58,788}}$$

$$r = 0.697$$



4-2) MODELO EXPONENCIAL

Si suponemos que la relación es de tipo exponencial la ecuación de regresión lineal es la siguiente:

$$Y = a b^x$$

serie que varia en progresión geométrica, donde b es la razón de progresión, también conocido como coeficiente de crecimiento.

El procedimiento de ajuste analítico de una serie cronológica por medio de una función exponencial $Y = a b^x$ puede escribirse tomando logaritmos de ambos miembros de la función:

$$\text{Log } Y = \text{Log } a + \text{Log } b$$

y las ecuaciones son:

$$3) n \text{Log } a + \text{Log } b \sum X = \sum \text{Log } Y$$

$$4) \text{Log } a \sum X + \text{Log } b \sum X^2 = \sum x \text{Log } Y$$

Se elabora el siguiente cuadro para encontrar la ecuación de regresión:

Año	X	Y	X ²	Y' = Log Y	X Y'
1980	1	7.545	1	0.88	0.88
1981	2	19.977	4	1.3	2.6
1982	3	10.4	9	1.02	3.06
1983	4	6.215	16	0.79	3.16
1984	5	3.87	25	0.59	2.95
1985	6	2.43	36	0.39	2.34
1986	7	1.497	49	0.28	1.96
1987	8	20.493	64	1.31	10.48
1988	9	22	81	1.34	12.06
1989	10	44	100	1.63	16.3
1990	11	15.229	121	1.18	12.98
1991	12	48	144	1.68	20.16
1992	13	102.678	169	2.01	26.13
1993	14	81.773	196	1.91	26.74
1994	15	250.1	225	2.4	36
Total	120	636.207	1240	18.71	177.8

sustituyendo valores en las ecuaciones 3 y 4:

$$15a + 120b = 18.71$$

$$120a + 1,240b = 177.8$$

resolviendo el sistema de ecuaciones tenemos:

$$a = 2.70$$

$$b = 1.26$$

la ecuación de regresión exponencial es:

$$Y = (2.70)(1.25)^x$$

Calculamos el valor del error típico :

Año	Yo	Yc	(Yo - Yc)	(Yo - Yc) ²
1980	7.545	3	5	21
1981	19.977	4	16	255
1982	10.4	5	5	29
1983	6.215	7	-1	1
1984	3.87	9	-5	26
1985	2.43	11	-9	73
1986	1.497	14	-13	156
1987	20.493	17	3	12
1988	22	22	0	0
1989	44	28	16	256
1990	15.229	35	-20	391
1991	48	44	4	16
1992	102.678	56	47	2179
1993	81.773	70	12	139
1994	250.1	88	162	26276
Total				29831

Al sustituir valores :

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{29,831}{15}}$$

$$S_{xy} = 4,45$$

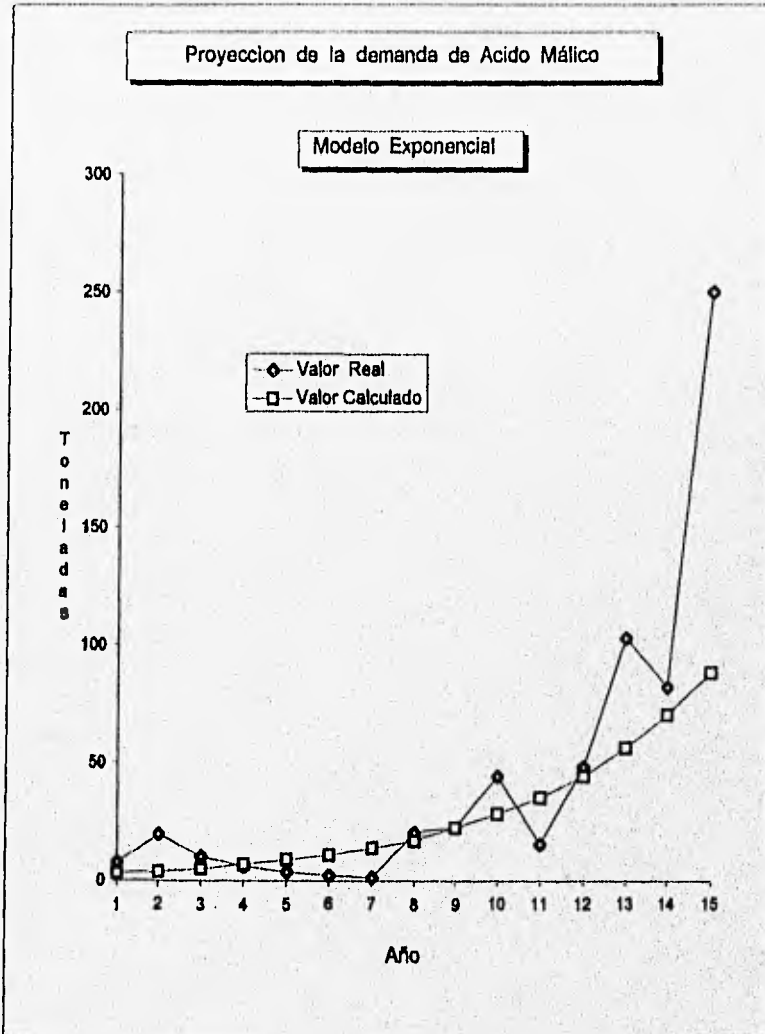
Ahora calculamos el coeficiente de correlación :

Año	$(Y_c - \bar{Y})$	$(Y_c - \bar{Y})^2$	$(Y_o - \bar{Y})$	$(Y_o - \bar{Y})^2$
1980	-39	1521	-35	1225
1981	-38	1444	-22	484
1982	-37	1369	-32	1024
1983	-35	1225	-36	1296
1984	-33	1089	-38	1444
1985	-31	961	-40	1600
1986	-28	784	-41	1681
1987	-25	625	-22	484
1988	-20	400	-20	400
1989	-14	196	0,66	0,4356
1990	-7	49	-27	729
1991	2	4	6	36
1992	14	196	60	3600
1993	28	784	39	1521
1994	46	2116	208	43264
Total		12763		58788

Sustituyendo en la ecuación del coeficiente de correlación :

$$r = \sqrt{\frac{12,912}{58,754}}$$

$$r = 0,72$$



4-3) MODELO CUADRATICO

Si suponemos que el comportamiento de los datos esta relacionado por medio de la función :

$$Y = a + bx + cx^2$$

que corresponde a una línea parabólica. Entonces, debido a que esta ecuación son tres parámetros: a, b y c, siguiendo el método de los mínimos cuadrados, se obtienen tres ecuaciones normales para la solución de las tres incógnitas. Las ecuaciones normales son:

$$\sum Y = na + b\sum x + c\sum x^2$$

$$\sum XY = a\sum X + b\sum x^2 + c\sum x^3$$

$$\sum x^2 = a\sum x^2 + b\sum x^3 + c\sum x^4$$

Se elabora el siguiente cuadro para encontrar la ecuación de regresión :

Con la siguiente tabla calculamos el error típico

Año	Yo	Yc	(Yo - Yc)	(Yo - Yc) ²
1980	7.545	34	-26	700
1981	19.977	25	-5	25
1982	10.4	4	6	41
1983	6.215	-5	11	126
1984	3.87	-10	14	192
1985	2.43	-11	13	180
1986	1.497	-8	9	90
1987	20.493	1	19	380
1988	22	10	12	144
1989	44	25	19	361
1990	15.229	44	-29	828
1991	48	67	-19	361
1992	102.678	94	9	75
1993	81.773	125	-43	1869
1994	250.1	160	90	8118
Total				13490

Al sustituir en la ecuación del error típico:

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{13,490}{15}}$$

$$S_{xy} = 3$$

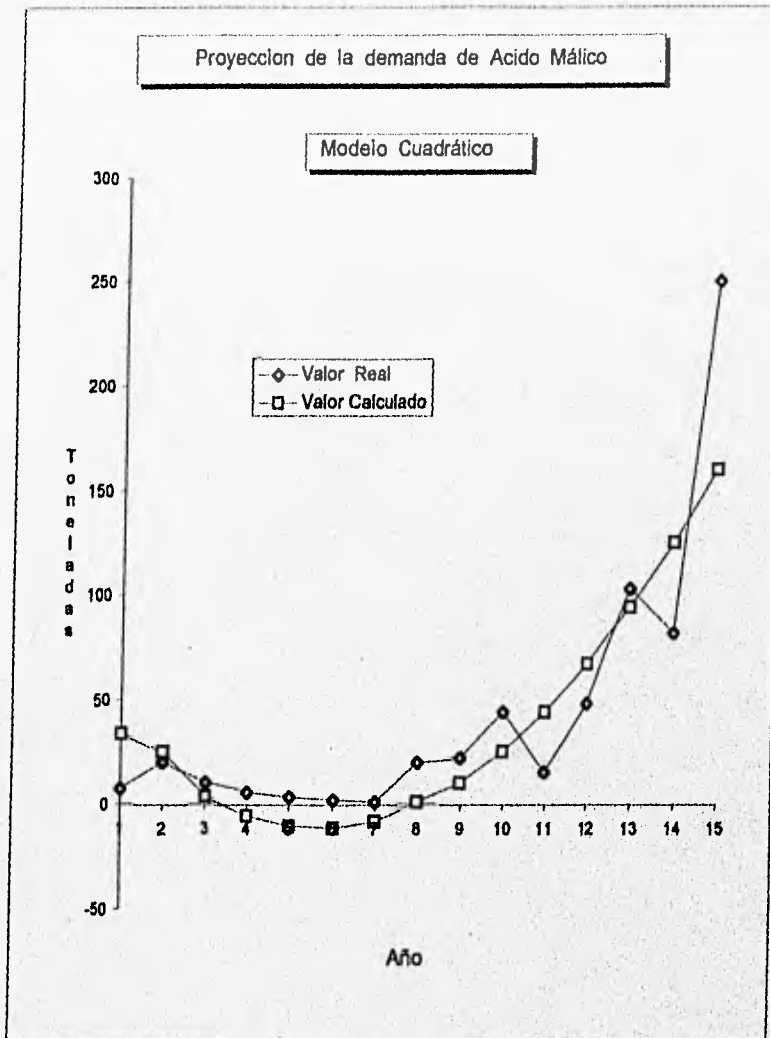
Calculamos el coeficiente de correlación

Año	$(Y_c - Y)$	$(Y_c - Y)^2$	$(Y_o - Y)$	$(Y_o - Y)^2$
1980	-8	64	-35	1225
1981	-17	289	-22	484
1982	-38	1444	-32	1024
1983	-47	2209	-36	1296
1984	-52	2704	-38	1444
1985	-53	2809	-40	1600
1986	-50	2500	-41	1681
1987	-41	1681	-22	484
1988	-32	1024	-20	400
1989	-17	289	0.68	0.4356
1990	2	4	-27	729
1991	25	625	6	36
1992	52	2704	60	3600
1993	83	6889	39	1521
1994	118	13924	208	43264
Total		39159		58788

al sustituir en la ecuación del coeficiente de correlación:

$$r = \sqrt{\frac{39,159}{58,788}}$$

$$r = 0.817$$



4 - 4) RESULTADOS DE LA PROYECCION

Los resultados de la proyección de la demanda del ácido málico se resumen en el siguiente cuadro :

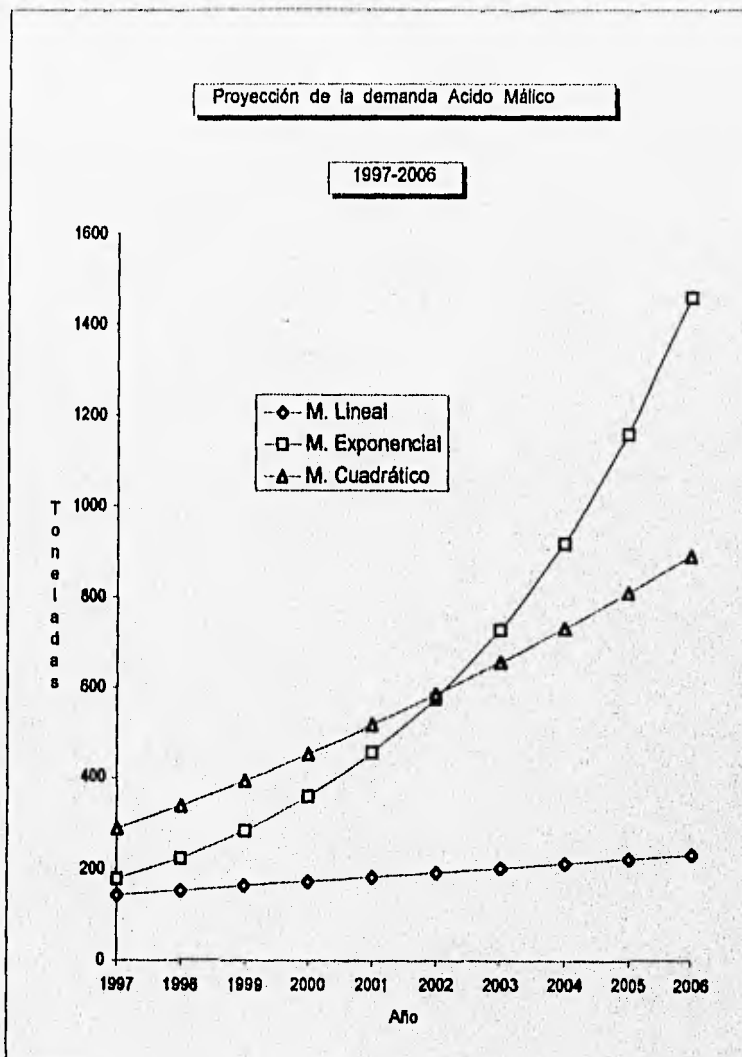
Ecuación	Error típico	Coefficiente de correlación
Lineal	4.48	0.697
Exponencial	4.45	0.72
Cuadrático	3	0.817

Como se observa en este cuadro la ecuación de regresión que mejor se ajusta a los datos reales es la ecuación cuadrática ya que como se mencionó al principio del capítulo, la ecuación que describe mejor los datos reales es aquella que tiene el menor error típico y el mayor coeficiente de correlación ($-1 \leq p \leq 1$). Observando el diagrama de dispersión este es una curva parecida a la descrita por la ecuación cuadrática, es decir los datos reales se ajustan con cierta proximidad a los datos calculados o viceversa.

En el cuadro anterior notamos que la ecuación exponencial también se puede utilizar para describir la demanda de ácido málico a futuro ya que su coeficiente de correlación es parecido o cercano al de la ecuación cuadrática. En el mismo cuadro se observa que el coeficiente de correlación entre las dos variables no es perfecta ($p = 0.817$); pero sí nos sirve para darnos una idea sobre el consumo o demanda del ácido málico a futuro

La proyección de la demanda de ácido málico con los tres modelos es:

Proyección de la demanda de ácido málico 1997-2006			
Año	M. Lineal	M. Exponencial	M. Cuadrático
1997	144	179	289
1998	154	225	340
1999	164	285	395
2000	174	361	454
2001	184	456	517
2002	194	574	584
2003	204	726	655
2004	214	917	730
2005	225	1168	809
2006	235	1461	891



CAPITULO V

ESTUDIO

DE

VIABILIDAD

CAPITULO V ESTUDIO DE VIABILIDAD

En este capítulo se expondrá una pre-evaluación de un posible proyecto de inversión para instalar una planta productora de ácido málico en México, ya que el consumo del ácido málico tiende a aumentar no solo en el país sino en el mundo, es importante realizar un proyecto de inversión para instalar una planta de ácido málico en nuestro país, ya que además de satisfacer el mercado nacional, se sustituirían importaciones y se fomentarían las exportaciones. Es pertinente aclarar que dicha evaluación es muy general quedando la posibilidad para un estudio más profundo en un futuro.

Como primer paso es necesario conocer la tecnología que se utiliza para fabricar el ácido málico, en el capítulo II se analizaron sus métodos de obtención, allí se describe que los métodos utilizados a nivel industrial son la síntesis química a partir de anhídrido maléico y el proceso enzimático.

De esto se puede decir que el método que mejor se adapta a nuestro país es el método químico ya que la materia prima que se utiliza para su fabricación, en este caso el anhídrido maléico, es un derivado del petróleo y México cuenta con la infraestructura suficiente, además de que el método químico tiene mayor rendimiento

5-1) Disponibilidad de materia prima

El anhídrido maléico se clasifica dentro de la petroquímica secundaria por lo que se requiere permiso para su fabricación por la iniciativa privada. El comportamiento comercial de la materia prima durante los últimos años se muestra en la tabla 5-1.

Tabla 5-1 ANHIDRIDO MALEICO (toneladas)					
	1990	1991	1992	1993	1994
Producción	5,398	5,869	6,046	5,658	5,648
Importación	1,258	2,771	1,758	2,508	2,320
Exportación	125	240	431	1,032	344
Importación	1,258	2,771	1,758	2,508	2,320
C. ap.	6,531	8,000	7,373	7,134	7,670
Cap. inst.	7,000	7,000	7,000	7,000	7,000

Fuente : ANIQ ¹

5-2) PRODUCTORES DE MATERIA PRIMA

La siguiente lista incluye a los fabricantes y distribuidores de anhídrido maléico en México.²

D - Arko Chemical

D - Atlanta Química

F - Derivados Maleicos S. A de C. V.

¹ ANIQ Op. cit. pag-126

² ANIQ Op. cit. pag-256

- D - Grupo ICI de México
- D - Materias Químicas de México
- D - Monsanto Comercial S.A. de C.V.
- D - Químicos Argustal
- D - Sumitomo Corporación

5-3) Bases del calculo para la preevaluación

Como ya se ha mencionado, en México no existe la producción de ácido málico, por lo que para la pre-evaluación se tomaran como base, los datos de una planta productora de ácido málico que entrará en operación en 1996 en Canada, cuyos datos se muestran en la tabla 5-2

Tabla 5-2 Datos de la planta base	
Valor de la planta	12 millones de dólares
Capacidad instalada	15,000 toneladas por año

Fuente : OPD ³

5-4) CALCULOS

Iniciamos calculando el costo de materia prima por tonelada. El precio promedio del anhídrido málico en el mercado nacional es de \$ 1,430 dólares por tonelada esto significa un 85 % del costo de producción total y esta basado en la experiencia desarrollada.

³ OPD Op. cit. pag-54

El otro 15 % corresponde a gastos de manufactura, servicios y gastos indirectos por lo que el costo total será: (1,430 Dol. / Ton.)
 (100 / 85) = 1,682.35 Dol. / Ton de ácido málico .⁴

5-5) OBJETIVOS

El objetivo principal será captar el 100 % del mercado existente a partir de 1996. También se considerará como base de la utilidad neta que se obtendrá para el ácido málico, dicha utilidad será del 20 % sobre el costo de producción. De acuerdo al objetivo de ventas, la planta deberá tener al menos el 50% de la capacidad con respecto a la planta de referencia. Con los datos anteriores, se procede a calcular la inversión aproximada requerida para instalar una planta de capacidad X usando la siguiente ecuación empírica⁵

$$\text{Ec. 1} \quad \frac{\text{Inversión Planta A}}{\text{Inversión Planta X}} = \left[\frac{\text{Capacidad A}}{\text{Capacidad X}} \right]^{0.6}$$

Dando valores a la ecuación 1 y despejando para Inversión X tenemos

$$\text{Ec. 2} \quad \text{Inversión X} = 12,000,000 \left[\frac{\text{Capacidad X}}{9,750} \right]^{0.6}$$

⁴ Vicente Martínez Sosa Análisis del mercado del Eslaoño Tesis México UNAM 1989 pag-74

⁵ ibid. pag-75

Con esta ecuación, se puede calcular el valor de la inversión necesaria para instalar un planta de capacidad X en referencia a la planta que está por operar con un valor aproximado a la fecha. A grandes rasgos, esta inversión comprende lo siguiente :

- Valor del equipo.
- Valor del terreno.
- Desarrollo de ubicación.
- Ingeniería básica y de detalle.
- Gastos de construcción.
- Gastos de arranque e imprevistos.

5 - 6) CALCULO DEL TIEMPO DE RECUPERACIÓN

Para calcular el tiempo de recuperación de la inversión propuesta, se utilizará el método de Tasa Promedio de Rentabilidad (TPR) el cuál no toma el valor del dinero con respecto al tiempo. Esto, limita el resultado en cuanto a valores presentes, pero se utilizará como un aproximación para efectos de análisis ya que se maneja como una constante el uso de divisa extranjera (dólares) en todos los casos. Es obvio que el objetivo marcado de ventas no se alcanzará al primer año de operaciones, y seguramente ni al segundo, se realizará el calculo para varias capacidades de producción para la planta propuesta, con el fin de hacer combinaciones y tener más elementos de juicio. La capacidad de producción se calcula en base a la demanda nacional y la exportación.⁶

⁶ ibid. pag-76

CORRIDA 1

Calculamos la inversión necesaria para una planta de 2,000 toneladas por año de ácido málico sustituyendo en la ecuación 2:⁷

$$\text{Ec. 2} \quad \text{Inversión } X = 12,000,000 \left[\frac{2,000}{15,000} \right]^{0.6}$$

Inversión : 3.6 Millones de dólares

Para calcular el tiempo de recuperación de la inversión hacemos uso de la ecuación 3 :

$$\text{Ec. 3} \quad \text{T.R.} = \frac{\text{Inversión}}{\text{Flujo de efectivo}}$$

Con los datos de la siguiente tabla se calcula el tiempo de recuperación :

Tabla 5-3 Calculo de tiempo de recuperación	
Capacidad de la planta	2,000
Inversión	3.6 millones de dólares
Precio de la materia prima	1,682 dólares / ton.
Costo de producción	3,364,700 dólares
Utilidad neta	672,940 dólares

⁷ ibid. pag-77

Utilizando la ecuación 3 se calcula el tiempo de recuperación para la corrida No. 1 ⁸

$$\text{T.R.} = \frac{3,600,000}{672,940} = 5,32 \text{ años}$$

CORRIDA 2

En esta corrida se calcula la inversión para una planta con una capacidad de 5,000 Ton/año de ácido málico, la inversión necesaria es :

$$\text{Inversión X} = 12,000,000 \left[\frac{5,000}{15,000} \right]^{0.6}$$

Inversión : 6.2 millones de dólares :

Calculamos ahora el tiempo de recuperación para esta inversión :

Tabla 5-4 Calculo de tiempo de recuperación	
Capacidad de la planta	5,000
Inversión	6.2 millones de dólares
Precio de la materia prima	1,882 dólares / ton.
Costo de producción	8,422,750 dólares
Utilidad neta	1,082,350 dólares

⁸ ibid. pag-78

Con los datos de esta tabla calculamos el tiempo de recuperación:

$$\text{T.R.} = \frac{6,200,000}{1,682,350} \quad 3,6 \text{ años}$$

CORRIDA 3

Como ya se ha hecho anteriormente empezamos calculando la inversión necesaria para una planta con capacidad de 7,500 ton/año de ácido málico.

$$\text{Inversión X} = 12,000,000 \left[\frac{7,500}{15,000} \right]^{0.6}$$

Inversión = 8 millones de dólares

Para calcular el tiempo de recuperación:

Tabla 5-5 Cálculo de tiempo de recuperación	
Capacidad de la planta	7,500
Inversión	8 millones de dólares
Precio de la materia prima	1,682 dólares / ton.
Costo de producción	12,617,625 dólares
Utilidad neta	2,523,525 dólares

$$\text{T.R.} = \frac{8,000,000}{2,523,525} = 3 \text{ años}$$

5-7) Resultados

La siguiente tabla resume los resultados de las tres corridas anteriores:

Tabla 5-6 Tiempo de Recuperación				
Corrida	Capacidad (miles de toneladas)	Inversión (millones de dólares)	Utilidad neta (dólares)	T. R. (años)
1	2,000	3.6	672,940	5.3
2	5,000	6.2	1,682,350	3.6
3	7,500	8	2,523,525	3

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones y recomendaciones del presente trabajo son:

- 1) El ácido málico fue descubierto por Sheele en 1785 a partir de las manzanas agrias.
- 2) El ácido málico se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza. El cambio en el sabor de las frutas se asocia con la reducción en el contenido de ácido málico. Es el ácido que predomina en la cereza, ciruela, melón, membrillo, manzana, etc.
- 3) El ácido málico se encuentra como cristales blancos traslúcidos y anhidros. Es ópticamente activo ya que contiene un carbono o centro quiral. Es un ácido relativamente fuerte. Es muy soluble en agua.
- 4) Sus propiedades químicas son características de los ácidos carboxílicos y además, como tiene un grupo hidroxilo presenta reacciones propias de los alcoholes como es el hecho de que se puede oxidar.
- 5) El ácido málico se considera como un aditivo alimentario, entendiéndose como aditivo alimentario, cualquier sustancia que normalmente no se consume como alimento y no se usa como ingrediente característico del alimento. Es utilizado como acidulante, saborizante, regulador del pH y como antioxidante.

6) El ácido málico desempeña un papel muy importante en el metabolismo humano y vegetal. El ión malato se forma en el ciclo de Krebs y en el ciclo del Glioxilato. Mediante el ciclo del glioxilato, las plantas y bacterias sintetizan carbohidratos.

7) El ácido málico se puede obtener a partir de frutos y vegetales tales como la manzana, brocoli, zanahoria etc. Los métodos de obtención del ácido málico a partir de productos naturales no es costeable, ya que el contenido de ácido málico en las frutas y vegetales es muy bajo, por lo que se necesitarían grandes volúmenes de frutas y vegetales para obtener el ácido málico a nivel industrial.

8) En el laboratorio se puede obtener a partir del ácido málico, el ácido fumárico, el ácido succínico y ácido tartárico. En la industria el ácido málico se obtiene por dos métodos principalmente que son: el método químico y el método enzimático.

9) El método químico consiste en obtener el ácido málico a partir de una solución acuosa de anhídrido málico a una presión y temperatura elevadas.

10) El método enzimático consiste en obtener el ácido málico utilizando una solución acuosa de ácido fumárico que es transformado en ácido málico utilizando una enzima intracelular llamada enzima fumaraza.

11) El método que se elija depende de la disponibilidad de la materia prima, en países como Canadá y Estados Unidos el método utilizado es el químico, ya que la materia prima se obtiene a partir del petróleo. En cambio, en Japón, se utiliza el método enzimático, ya que sus recursos petroleros son limitados pero tiene una industria bioquímica muy desarrollada. De estos dos métodos, el método químico es más cuantitativo. Por todo lo anterior el método más apropiado para nuestro país es el método químico ya que el país dispone de petróleo.

12) Un estudio de mercado es la evaluación de los factores que rigen el mercado en el presente trabajo se evaluaron las características del ácido málico, su oferta y demanda.

13) Los principales productores de ácido málico a nivel mundial son: Estados Unidos, Canadá, Alemania y Japón. El ácido málico no se produce en nuestro país, se importa principalmente de Estados Unidos y Canadá.

14) El estudio de mercado demuestra que las importaciones del ácido málico han aumentado en los últimos años no obstante las continuas crisis económicas del país.

15) El ácido málico fabricado en debe cumplir con las especificaciones de la Food Chemical Codex.

17) El principal sustituto del ácido málico es el ácido cítrico que si se fabrica en el país. El ácido málico tiene mayores ventajas que el ácido cítrico como se demostró en el presente trabajo. Como acidulante, el ácido málico se utiliza en un 10% al un 20 % menos con respecto al ácido cítrico, esto trae como consecuencia que en el proceso en el cuál se utiliza, el rendimiento sea mayor.

18) Otras ventajas con respecto al ácido cítrico es su alta solubilidad, el bajo pH que proporciona a bajas concentraciones, no afecta las características naturales del alimento, mantiene y aumenta las propiedades del alimento como son su sabor, olor etc.

19) El ácido málico se utiliza principalmente como aditivo alimentario, se usa en bebidas en polvo, refrescos, jugos de frutas, dulces, gelatinas, mermeladas, pasteles, betunes, nieves, etc. Debido a sus propiedades de potenciador del sabor y acidulante. Tiene más sensación de acidez y provee mejor retención del sabor que otros acidulantes mayores.

20) Combinado con el benzoato de sodio, ácido sórbico y otros conservadores previenen la descomposición microbiana, solo o combinado se utiliza para prevenir la oxidación de aceites y grasas.

21) Los resultados de la proyección de la demanda nos indican que el modelo que mejor describe el comportamiento de los datos es el modelo cuadrático, cabe aclarar que a pesar que el coeficiente de correlación no es muy aceptable ($r = 0.82$) si nos sirve para darnos una idea del consumo del ácido málico a futuro.

22) La preevaluación para instalar una fábrica de ácido málico en México arrojó un tiempo de recuperación de la inversión de aproximadamente 5 años con una capacidad de producción de 2,000 toneladas y el tiempo de recuperación disminuye al aumentar la capacidad de la inversión.

RECOMENDACIONES

- 1) Utilizar el método químico para la fabricación del ácido málico en nuestro país, por las razones ya expuestas.
- 2) Ampliar el uso del ácido málico en la industria alimentaria del país, es decir que sustituya al ácido cítrico.
- 3) Realizar un estudio de viabilidad más profundo con el fin de instalar una planta de ácido málico.

BIBLIOGRAFIA

Thorpe Sir Edward Enciclopedia de Química Industrial Madrid Editorial Labor 1960

Bartek Boletín de información del ácido málico Canada Chemical Co. Ltd Ontario 1994

Nutriquim Boletín informativo del ácido málico , México 1994

Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Tecnologia Vol. 13 U.S.A. 1976

W.D. Bancroft and H. L. Davis , J. Phys. Chem. 34 , 987 (1931)

Finar Química Orgánica España Alhambra 1975

Morrison Robert T. Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano E.U.A. 1973.

J. A. Niewland, R. R. Vogt and W. L. Foohey , J. Am. Chem. Soc. 52, 1018 (1930).

Sethna S. Organic Reaction Vol. VII London Editorial Board 1958

Codex Alimentarius Vol. 1 Italia FAO 1992

Packer J. Organic Chemistry Oxford Clarendon Press 1958

Fieser L. Organic Chemistry N.Y. Reinhold Publishing Corporation 1960

H. J. H. Fenton and H. O. Jones , J. Chem. Soc. 77, 7 (1900)

Encyclopedia of Food Science and Technology Vol. 1 USA Wiley Interscience 1992

Furia Thomas E. Handbook of Food Additives , U.S.A. CRC Press, 1970

- Desrosier Norman W. Conservación de los alimentos. México Continental 1984
- Fisher Harry J. Análisis Moderno de los Alimentos. España. Acribia 1971
- Furia Tomas E. Handbook Fenolis y Flavor Ingredients. Clevelan CRC Press Inc. 1971
- Hoagland Meyer L. Food Chemistry. U.S.A. Litton, The Avi Publishing Company 1978
- Madrid A. Manual de las industrias alimentarias Madrid, Vicente Ediciones 1989
- Branen, A. Larry, Food Additives U.S.A Marcel Dekker 1990
- Bohinsky Robert C. Bioquímica México Fondo Educativo Interamericano 1973.
- Badui Dergal Salvador Química de los alimentos México Alhambra 1990
- Frank Patty A. Industrial Hygiene and Toxicology Vol. II N.Y. Interscience Publishers 1963
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A1. Advisory Board U.S.A 1989
- Bello Castro Rosa Métodos de obtención del ácido málico Tesis Licenciatura UNAM
- Kinner Thomas C. Taylor Investigación de Mercados Mc. Graw Hill Book Co. U.S.A 1976.
- SEMIP: Comisión Nacional de Petróleo, Gas y Petroquímica Encuesta Petroquímica 1994
- Banco de México : Indicadores Económicos 1994
- INEGI : Estadísticas de Comercio Exterior de Los Estados Unidos Mexicanos 1994
- INEGI : Anuario Estadístico de Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos 1994

ANIQ. Anuario Estadístico de la Industria Química, Eds. 94-95.

ANIQ Directorio de la Industria Química Mexicana 1995

Asociación Nacional de Importadores y Exportadores Directorio de Importadores ed. 1995

OPD Chemical Marketing Report ed. 1985-1995

The Chemical Week Buyer's Guide 1995

Directory of World Chemical Producers Chemical Information Services Ltd. Publisher Dallas Texas, 1994/95

Guía de la Industria Alimentaria 1995

Banco de Comercio Exterior: Estadísticas de Importación del ácido málico 1995

Diccionario de Especialidades para la Industria Alimentaria México P.L.M. 1995

Nutriquim, Acidulantes México

Holguin Q. Fernando, Hayashi Laureano M., Estadística Aplicada Diana México 1993

Muños Soto Leonel Procesos de Obtención y Estudio de Mercado del Alcohol Polivinílico. Tesis de Licenciatura, UNAM, 1991.

Marquez Maria Jose, Probabilidad Y Estadística, ENEP-Z, México 1988.

Martinez Sosa Vicente A., Analisis del Mercado Actual del Estaño en México, Tesis de Licenciatura UNAM 1989