



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.

*A la memoria de mis queridos tios,
Nicolas y Victoria (y e p d)*

*A mi padre, con cariño
y agradecimiento.*

A mi hermano, fraternalmente.

*Con estimación y reconocimiento a los
Señs. Inés José Hackl y José Purón,
por sus valiosas indicaciones*

*Quedo sumamente agradecido al personal
directivo y técnico, de «Los Caracinos» por
las facilidades y atenciones que de ellos he
recibido, durante el desarrollo de esta Tesis*

A mis maestros, con gratitud.

SUMARIO

INTRODUCCION.

I.--PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL
ACIDO Y ALGUNAS SALES.

II.--OBTENCION DEL ACIDO GLUCONICO.

III --OBTENCION DE SALES.

IV.--APLICACION EN TEXTILES.

V.--CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N

Es mi deseo exponer en este pequeño trabajo, algunas de las aplicaciones posibles del ácido glucónico y de varias de sus sales

La industria Textil, cada vez más adelantada en nuestro medio, requiere constantemente de nuevos agentes químicos en sus procesos de acabado.

El ácido glucónico presenta, al igual que su sal de amonio, grandes ventajas en la obtención de tonos y matices brillantes, especialmente en las operaciones de teñido a la cuba ácida y en el estampado de indigoseles por el método del sulfocianuro.

Las sales de potasio y sodio son de alguna aplicación en el mordentado de tejidos, carga en sedas y en el teñido mineral de cueros

Por otra parte, en el terreno de la industria Farmacéutica tenemos, además del gluconato de calcio, otras sales menos conocidas como son la de hierro, manganeso, cobre, cobalto y zinc, las cuales están siendo usadas con gran éxito en el tratamiento de desarreglos del metabolismo.

El presente estudio versará únicamente sobre aquellos compuestos cuyas características estén de acuerdo con el plan trazado para el desarrollo de esta tesis, ó sea en sus aplicaciones a las operaciones usuales en el teñido y estampado del algodón y de algunas otras fibras tanto naturales como sintéticas.

Las pruebas efectuadas, aquí presentes, son de carácter experimental y en escala reducida, lo cual no obsta para su uso industrial, estando únicamente limitadas por el costo ligeramente alto del ácido y sus sales.

Es de esperarse que, con el transcurso del tiempo y con las nuevas aportaciones al campo de la investigación, puedan ser elaborados a menor costo y utilizados en mayor escala que actualmente, descartando algunos procedimientos hoy en boga.

CAPITULO I

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ACIDO GLUCONICO Y ALGUNAS DE SUS SALES

Acido Glucónico.—

Fórmula $\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ Peso molecular 196.16 Punto de fusión:
131° C Rotación específica: -6.7°

Este ácido corresponde químicamente al 1,2,3,4,5 pentahidroxycaproico y es obtenido por la oxidación del grupo aldehídico de la d-glucosa hasta la formación del grupo carboxílico.

Se le encuentra en forma de polvo blanco y cristalino, sumamente puro, obtenido a partir de la adición de una pequeña cantidad de agua a la glucono-d-lactona ó en forma de un líquido siruposo cuando es obtenido por métodos de fermentación. Bajo esta última forma ó forma comercial, es fabricado en gran escala por la casa Chas. Pfizer & Co., siendo una solución acuosa del ácido, al 50%, con una densidad de 1.24, de color ligeramente ácido, sabor agridulce y con ligero color amarillo o café.

Aunque, como hemos dicho antes, el ácido se presenta comúnmente en forma líquida, puede solidificarse si se le somete a un frío excesivo, debido a lo cual debe almacenarse, durante el tiempo invernal, en bodegas provistas de calefacción.

En solución acuosa, el ácido glucónico es transformado parcialmente en sus gamma y delta lactonas, que son provenientes de la eliminación de agua en la molécula del ácido, las lactonas pueden considerarse como anhídridos internos. La mezcla es un equilibrio de ácido y gamma y delta lactonas, sin embargo en procesos de neutralización, parece como si las soluciones con-

tuvieran exclusivamente ácido glucónico, debido a que al efectuarse ello, el equilibrio es roto y una nueva cantidad de lactona es transformada a ácido. La completa neutralización se obtiene cuando ya no queda más lactona en la solución.

Una de las principales propiedades del ácido glucónico, es la de formar sales solubles con los iones metálicos, por medio de englobamientos y formación de complejos, como ejemplo tenemos la eliminación en forma soluble del hierro aún en soluciones alcalinas.

Por tanto, cuando se quiera evitar la precipitación de algunos metales, basta con añadir ácido glucónico a la solución y el ajuste del pH requerido podrá lograrse sin que se efectúe la precipitación.

El ácido glucónico es muy soluble en agua, poco soluble en alcohol y casi completamente insoluble en éter y benceno.

La débil acción corrosiva de los metales, su carácter de ácido débil y sus propiedades de no-tóxico y no-volátil, además de su poder englobante de contaminantes metálicos, lo hacen de gran aplicación a la industria Textil como veremos mas adelante.

El ácido glucónico forma sales que son también solubles en agua, puede igualmente formar ésteres trabajando a bajas temperaturas, pero que se descomponen por calentamiento a gamma lactona.

Puede también dar lugar por tratamiento con amoníaco y alcohol, a una amida, la d-gluconamida, estable y con un rendimiento del 80%. Esta amida también puede obtenerse partiendo de la glucono-d lactona.

Glucono-d-lactona.—

Fórmula: $C_6H_{10}O_6$ Peso molecular: 178.14 Punto de fusión: $153^{\circ} C$ Rotación específica: 61.7°

Puede formarse a partir de la eliminación de una molécula de agua en el ácido por medio de calentamiento, a partir del d-gluconato de calcio con ácido clorhídrico según Weerman; ó en forma comercial por cristalización directa de las soluciones del ácido glucónico en agua.

Esta lactona es soluble en agua en una proporción de 59 grs./100 cc., en alcohol es poco soluble e insoluble en éter.

Este compuesto presenta grandes aplicaciones, pues debido a su formación eliminando agua de la molécula de ácido, puede transformarse en tal al ponerlo en solución acuosa, verificándose una hidrólisis, este proceso de hidratación se efectúa lentamente en agua fría, pero es acelerado por el calor. Para obtener un ácido glucónico 100% puro, se añade una pequeña cantidad de agua a la glucona y se seca a vacío a la temperatura ambiente. Como hemos visto las propiedades de la lactona son casi en todo semejantes a las del ácido, con la ventaja sobre éste, de ser fácilmente transportable y poseer un sabor dulce lo cual facilita sus usos en la industria farmacéutica, cuando se trata de la administración de ácido glucónico por vía oral.

Gluconato de Calcio.—

Fórmula: $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Peso molecular: 448.39 Rotación específica: -6.6°

El gluconato de calcio se encuentra como cristales aciculares finos ó reducido por molienda a la forma de polvo cristalino blanco.

Es separado de soluciones acuosas de ácido glucónico por neutralización con carbonato de calcio y esta es la forma industrial de obtención, esta reacción es de importancia para separar y cuantear el ácido glucónico, pues es casi cuantitativa la neutralización.

Es soluble en agua a 25°C en una cantidad de 3.5 grs./100 cc y a 100°C su solubilidad aumenta hasta 20 grs./100 cc. En alcohol y éter es insoluble. Sus soluciones acuosas son neutras al litmus.

En una atmósfera seca, el gluconato presenta una tendencia a perder agua pero no se endurece, por lo cual se usa como retardador del tiempo de fraguado de cementos, concretos y otros productos.

Es descompuesto por los hongos *Aspergillus* transformándose en carbonato.

Su solubilidad acuosa puede ser aumentada mediante la adición de glucosa, uretropina, sacarina, ácido bórico ó boratos de sodio ó calcio.

Para la preparación de soluciones fuertemente sobresaturadas se recomienda la adición de metanoato de calcio.

Como métodos de identificación pueden usarse los siguientes:

1 gr de gluconato disuelto en 30 cc de agua (máxima solubilidad en frío) a lo cual se adicionan 15 cc de ácido sulfúrico diluido, lo que da un precipitado blanco de sulfato de calcio. Se procede a filtrar y al filtrado se añaden 5 cc de ácido nítrico, se calienta en baño maría hasta la aparición de vapores nitrosos y se neutraliza con carbonato de sodio.

Analizando una muestra de Triplina, se observara la aparición del óxido cuproso.

El gluconato de calcio contiene 8.94% de calcio, siendo muy usado en la industria farmacéutica para combatir las deficiencias calcicas que producen el raquitismo, por su fácil asimilacion.

Otro método muy empleado consiste en disolver 1 gr de gluconato en 6 cc de agua, y añadir 1 gr de fenilhidrazina acicular con alcohol al 30%, y llevarlo a baño de maría por hora y media. Se enfría durante seis horas más o menos, dando una fenilhidrazona fusible de 200°C.

Gluconato de Amonio.—

Fórmula $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ Peso molecular 213.19 Punto de fusión 154° C.

El compuesto que nos ocupa se presenta en forma de cristales finos aciculares ó molido en forma de polvo blanco. Es poco delicuescente al aire, inodoro y con un sabor ligero salino.

Hicimos la prueba de determinar el punto de fusión por el método del capilar viendo que en realidad funde a 154°C pero inmediatamente después se descompone dando un líquido ó residuo calé.

La sal sale en agua según la proporción de 316 grs./100 cc a la temperatura ambiente, su solubilidad aumenta algo con el calentamiento.

Es poco soluble en alcohol e insoluble en éter.

Todas estas observaciones las pudimos efectuar en esta práctica, notando además que la cristalización puede ser de dos tipos:

Una bajo la forma de cristales aciculares, ocurre cuando se ha concentrado mucho la solución y en un término de 24 horas aproximadamente, la otra es la forma de cristales prismáticos cúbicos, obtenidos de soluciones diluidas y al cabo de 5 días. Por lo tanto podríamos considerar la forma acicular como imperfecta y la prismática como perfecta, pues una concentración rápida generalmente no es aconsejable, por presentar formas cristalinis algo deformes.

La principal propiedad del gluconato de amonio es semejante a la del ácido glucónico, sea el poder enlozante, formando complejos solubles con iones metálicos, además es un catalizador de acidez, estable, no tóxico y volátil, no corrosivo, aunque neutro en solución acuosa se descompone al calentarse dando un medio ácido eficiente en el desarrollo de colores más brillantes, propiedad esta última que lo hace de gran interés para usarlo en lugar del rodanato de amonio comúnmente empleado hasta ahora en la formulación de algunas pastas para estampe.

El gluconato de amonio se obtiene a partir de la neutralización del ácido glucónico con solución de hidróxido de amonio, esta reacción como las ya mencionadas de neutralización da rendimientos casi ideales.

Calentándolo en presencia de sosa cáustica, desprende olores picantes de amoníaco lo que puede servir de guía para su reconocimiento.

Gluconato de Sodio.—

Fórmula: $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ Peso molecular: 218.13 Punto de fusión: 178°C

Se encuentra en forma de cristales aciculares incoloros ó triturado en forma de polvo fino, inodoro y con un sabor ligeramente salino

Es un cuerpo anhidro y estable al aire. Sus soluciones acuosas son estables y no se descomponen por ebullición, siendo además neutras al litmus teniendo un pH de 6.5 a 7.5, su solubilidad en agua es bastante grande 59 grs. 100 cc a 25°C. En alcohol es medianamente soluble e insoluble en éter.

Presenta el carácter englobante de los metales anfóteros (aluminio, hierro, cromo, estaño, titanio) que es común a las sales del ácido glucónico razón por la cual se usa en algunos tratamientos de agua para evitar la precipitación de esos metales.

Las posibles aplicaciones en textiles son en mordentado de tejidos y como carga en las sedas

El gluconato de sodio es producido por la neutralización del ácido glucónico con carbonato de sodio ó con hidróxido de sodio.

CAPITULO II

OBTENCION DEL ACIDO GLUCONICO

Obtención del Acido Glucónico.—

Este ácido es un ácido aldónico. Los ácidos aldónicos son los producidos por la oxidación del grupo aldehídico de una aldosa.

Si se oxida enérgicamente una aldosa, se producen diácidos que son llamados también ácidos sacáricos, como ejemplo de esto tenemos el caso del ácido sacárico, obtenido mediante la oxidación con ácido nítrico, de la glucosa.

La oxidación del grupo alcohólico primario a carboxilo quedando inalterado el grupo aldehídico, da los llamados ácidos urónicos.

Por lo tanto para la preparación del ácido glucónico a partir de una aldosa, debe efectuarse una oxidación tal que solo el grupo aldehídico sea el transformado en carboxilo.

Hlasiwetz y Habermann en 1870, iniciaron las investigaciones acerca de la obtención del ácido glucónico, por medio de la oxidación con cloro de la glucosa, más adelante en 1879 Griesshammer lo obtuvo, mezclado con algunos otros productos, tratando la sacarosa con bromo.

Kiliani también lo obtuvo a partir de glucosa y bromo en 1880.

La oxidación de la glucosa con óxido mercúrico rojo, en presencia de hidróxido de bario fué electuada por vez primera por Herzfeld en el año de 1888.

Romijn también experimentó sobre la oxidación de la glu-

cosa por medio de yodo en solución borax, por ese mismo año, 1897, Tarugi y Nicchiotti químicos italianos, introdujeron la variante del uso de ferricianuro de potasio como agente oxidante.

En 1907 Nel oxidó la glucosa con hidróxido cúprico e hidróxido de sodio.

Ridway en 1931, usando solución ácida de $KMnO_4$ trató de oxidar la glucosa para obtener el ácido glucónico, pero en 1938, Fink y Summers probaron que el permanganato oxida el otro extremo de la cadena, dando lugar a muchos productos de descomposición entre ellos el ácido glucurónico.

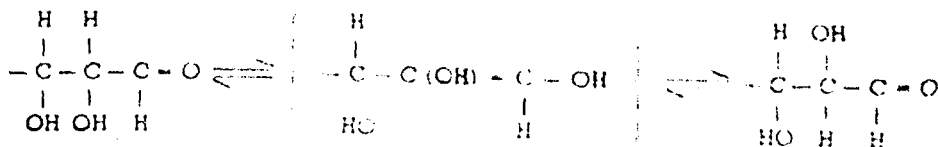
Actualmente se puede obtener ácido glucónico por diversidad de caminos, ya bajo el punto de vista de oxidación por agentes químicos, como por métodos electrolíticos y fermentaciones de hongos y aún de bacterias.

Otros caminos un poco menos conocidos son los que ahora vamos a indicar, en ellos se parte de aldosas diferentes de la glucosa como son la d-manosa que es un epímero de aquella, ó de la arabinosa que es la aldosa inmediata inferior a la glucosa.

Por epímeros se entienden los hidratos de carbono que se diferencian sólo en la configuración del segundo átomo de carbono (a).

El uno se puede transformar en el otro, por inversión o epimerización.

Esta inversión o racemización selectiva de un átomo de carbono, se puede efectuar en los compuestos que tienen más de un carbón asimétrico, y se efectúa en aquel que se halla contiguo a un grupo carbonilo, y que tenga un átomo de hidrógeno disponible para la enolización.

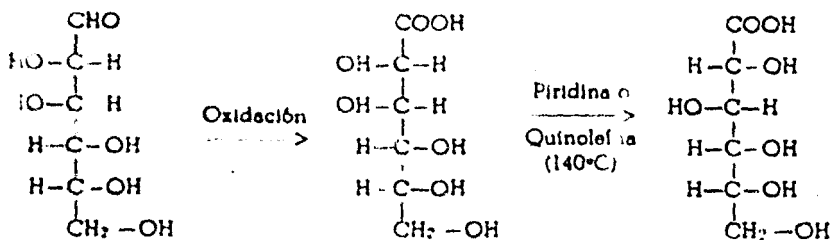


Las sustancias en las que se ha invertido selectivamente un solo centro de asimetría se llaman epímeros con relación al cuerpo de que proceden, nunca la transformación es completa pues

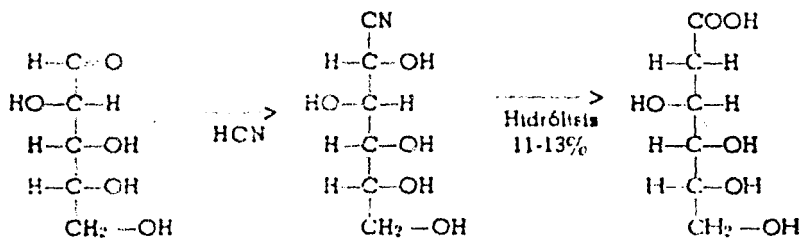
se alcanza un punto de equilibrio entre los isómeros. El equilibrio no se establece necesariamente cuando la transformación sea del 50%, sino que varía con las sustancias.

La reacción general de epimerización fué descubierta por Fischer en 1890 y se efectúa calentando con quinoleína ó piridina, lo que origina la inversión del carbón adyacente al grupo carboxilo, a través de la forma enólica.

Así podemos obtener el ácido glucónico a partir de la d-manosa.



Otro modo posible para la obtención del ácido glucónico, consiste en partir de una pentosa, la d-arabinosa, la cual con ácido cianhídrico en solución hidroalcohólica da el nitrilo correspondiente y por hidrólisis con ácidos, da el ácido d-glucónico.



(A partir de la l-arabinosa podemos obtener por el mismo camino el ácido l-glucónico).

Volviendo al tema de la oxidación química, hemos visto ya que puede efectuarse con diversidad de agentes, es un método más bien de laboratorio y por razones económicas y de rendimientos no puede efectuarse en gran escala.

Se han hecho experimentos a fin de poder utilizar el cloruro de cal previamente formado ó cuya formación se procura, en presencia ya de la glucosa, haciendo pasar cloro sobre lechada de cal. Sin embargo siempre deben usarse como catalizadores, pequeñas cantidades de bromo ó yodo libres ó en forma de sales alcalinas.

En esta práctica y por las razones mencionadas usamos para la obtención del ácido glucónico, el método de oxidación por bromo que explicaremos a continuación.

Obtención del ácido glucónico y su sal de calcio por el método de oxidación con bromo.

Se colocaron en un matraz de fondo plano (500), una solución de 50 grs. de glucosa OP cristalizada, en 250 cc de agua. Ahora se añaden 50 grs. de bromo (2 ampolletas de 25 grs. c u) y se tapa el matraz con un tapón de corcho con dos horadaciones; por una de ellas entra la hélice o vastago de vidrio del agitador eléctrico, en la otra se instala una trampa de Bunsen a fin de permitir el escape de gases sin que éstos molesten por su carácter irritante. (Ver fotografía)



Se mantiene la mezcla en agitación por 4 horas, al cabo de las cuales desaparece el bromo líquido, quedando la solución de un color rojizo.

Dejamos reposar después dos días, procediendo después a destilar el exceso de bromo así como parte del ácido bromhídrico formado, lo cual hicimos a vacío, calentando a baño maría a 58-60°C.

Debo guardarse la precaución de destilar únicamente hasta que el líquido quede incoloro.

El ácido bromhídrico remanente en el líquido se neutralizó con carbonato de sodio, para lo cual se mide el volumen total de la solución ya enfriada, de ésta se toma una pequeña cantidad (algunos autores recomiendan tomar 10 cc, yo tomé 3 cc) la que se neutraliza a la fenolftaleína con solución de sosa cáustica decinormal.

Ahora se efectúa una titulación con solución de nitrato de plata decinormal, usando cromato de potasio como indicador.

Entonces conociendo la cantidad de nitrato de plata gastada, podemos calcular la cantidad necesaria y exacta de carbonato de sodio, requerida para neutralizar el ácido bromhídrico de todo el líquido, ya que sabemos que 1 cc sol AgNO_3 1N = 5.3 mg. Na_2CO_3 .

Se añade a toda la solución la cantidad calculada de carbonato de sodio. Una vez efectuada la neutralización, se añade carbonato de calcio en exceso, a intervalos durante un tiempo de media hora.

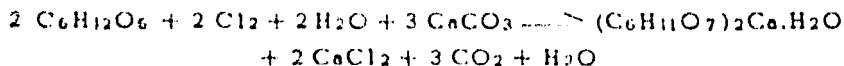
Al efectuar esta operación, la solución debe calentarse a 90°C a fin de abrir la lactona del ácido formada durante la destilación.

Ahora se filtra a través de un Buchner, separando al carbonato de calcio residual, el filtrado se deja varios días a 0°C en el refrigerador donde se solidifica, dando una masa pastosa de gluconato de calcio, la que se separa y cristaliza en doble cantidad de agua, obteniéndose unos cristales incoloros y aciculares.

Se puede mejorar el rendimiento, por el tratamiento de las aguas madres; para lo cual se concentran y se añade más carbonato de calcio en la forma ya descrita, luego se procede a filtrar y enfriar.

Además, este método de oxidación por cloro, se puede considerar como una modificación a la del bromo, pues siempre son necesarias algunas cantidades de éste como catalizador.

La reacción teórica es la siguiente:



A grandes rasgos el método consiste en la adición, a la solución de glucosa y agua, del carbonato de calcio y 7% de bromo líquido y a burbujear cloro en la mezcla. El cloro debe pasar suavemente, pues va desalojando el bromo del bromuro de calcio formado, y el bromo actúa como oxidante de la glucosa, produciendo ácido glucónico que reacciona inmediatamente con el carbonato de calcio para darnos el gluconato de calcio.

El bromuro de calcio se regenera y el ciclo sigue. Este bromuro es muy soluble, casi 18 veces más que el gluconato, lo que facilita su separación.

Después de haber pasado la corriente de cloro durante tres horas, se destila a vacío siguiendo las indicaciones del método anterior, siguiendo éstas en las operaciones subsiguientes.

Historia del Proceso electrolítico.

Los primeros intentos de la oxidación electrolítica, de la glucosa, fueron efectuados por Brown a principios de 1872, empleando electrodos de platino y glucosa en solución sulfúrica, obteniendo una gran diversidad de productos como monóxido de carbono, aldehído acético, ácido fórmico, ácido acético y el ácido sacárico, que fué identificado en 1879 por Renard.

Muchos otros investigadores atacaron el problema, pero sin resultados satisfactorios.

Fuó hasta 1909 cuando Loeb, usando también glucosa en solución sulfúrica, pero con electrodos de plomo y bajo condiciones de refrigeración, obtuvo por primera vez el ácido glucónico aunque mezclado con muchos productos de oxidación, como ácido sacárico, ácido arabónico y ácido glutárico.

En 1931 Isbell y Frush dedujeron que se podían obtener resultados aceptables usando como catalizador al bromuro de calcio y como electrolito, una solución de bromuro de sodio o de potasio.

Finalmente en 1938 Fink y Summers por un lado, y Takada e Inoue por otro, han sido los que han aportado los datos y experiencias de mayor utilidad para la obtención perfectamente controlada del ácido glucónico y de su sal cálcica, en forma aplicable a la industria.

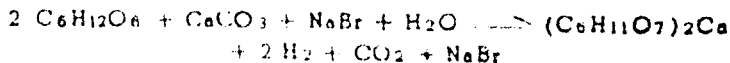
La descripción que hago del aparato, proceso, factores y condiciones óptimas, está basado principalmente en los trabajos de estos últimos investigadores.

Método para la Obtención del Acido Glucónico y su sal de calcio por Electrólisis.

Consiste esencialmente en los pasos siguientes:

- a) Oxidación de la glucosa en solución acuosa, empleando catalizadores tales como bromuros de sodio, potasio o calcio como ejemplo de sales halógenas, ó ferricianuro de potasio como tipo de sales no halógenas. En el caso de usar bromuro de sodio o de potasio como electrolito, se descomponen en hidróxido de sodio o de potasio en el cátodo y en bromo, bromitos y bromatos, en el ánodo.
- b) El ácido hipobromoso que se forma, oxida a la glucosa.
- c) Se disminuye la pérdida de bromo, por enriquecimiento constante de la solución.
- d) El ácido glucónico que se va formando se neutraliza con carbonato de calcio, con lo cual cristaliza el gluconato de calcio.

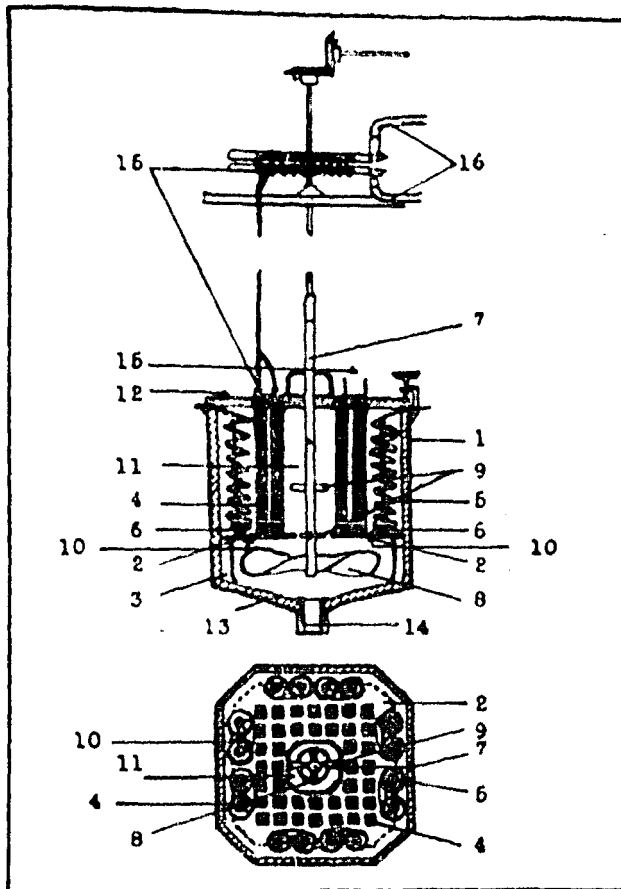
Reacción Teórica.—



Descripción de la Celda Electrolítica.—

La más comúnmente empleada es la de Shozo Inoue y Kozi Takada, amparada por la patente japonesa 131, 963 (1939).

CELDA ELECTROLITICA DE INQUE Y TAKADA



Para mayor facilidad y claridad en la descripción, adjunto un esquema de este tipo de celda. (Ver figura).

Las paredes de la celda (1) y la mayor parte de ellas son de material cerámico. La cuba electrolítica, está dividida por un doble fondo (2) mantenido por un soporte (3), el doble fondo la divide en dos compartimientos, comunicándose ambos por dos agujeros laterales y uno central.

El compartimiento superior de la celda, alberga numerosos electrodos de grafito, rectangulares (4), dejando espacios libres entre ellos, a fin de favorecer la libre circulación del líquido por electrolizar

Alrededor de los agrupamientos de electrodos, hay varios serpentines refrigerantes de vidrio (5) descansando sobre el doble fondo ya mencionado, mediante unas copas o asientos (6).

Un eje arrotorio (7) atraviesa los dos compartimientos, el eje acciona tres paletas o hélices, la paleta revolovedora grande (8) gira en la parte inferior, las dos paletas chicas (9) en la parte media superior.

Con las paletas se hace que la corriente sea de abajo hacia arriba, homogenizando el líquido, inyectándolo de la parte inferior a través de los orificios laterales (10) y regresándolo nuevamente de la parte superior por el agujero central (11)

La parte superior de la celda tiene una cubierta o tapa (12) la cual está dividida en varias secciones, que permiten abrir uno u otro lado y facilitar de este modo la limpieza, por medio de escobillones, de los electrodos aun cuando el aparato esté funcionando.

La limpieza es necesaria para evitar que los electrodos causen una polarización, debido a quedar cubiertos por los diferentes productos, con el consiguiente aumento de voltaje y el desprendimiento de bromo, el cual no interviene como reactivo en la reacción.

La parte inferior de la celda tiene un fondo ligeramente cónico con declive (13) hacia la llave de salida (14).

Las terminales de los electrodos y las de los alambres nos las indican los números (15) y (16) respectivamente

Proceso Electrolítico en escala comercial.—

El electrolito original consiste de una solución de glucosa comercial al 14.6% y 2% de bromuro de sodio.

Se dice original, porque después pueden usarse las aguas madres.

El proceso (ver figura) emplea en las celdas electrolíticas del tipo ya descrito, en la cual se ajustan los electrodos a 25 mm. de distancia y soportando una densidad de corriente de 2 amperios por decímetro cuadrado. El voltaje en cada celda debe ser de 7 voltios y la corriente deberá cambiar de polaridad cada 15 minutos.

Se coloca la solución por electrolizar, se conecta el aparato y se enciende el sistema de agitación.

La temperatura en las celdas se mantendrá más o menos a 40°C por medio de una refrigeración adecuada.

Una vez terminada la electrolisis, el gluconato de calcio cristalizado obtenido en las cubas y las aguas madres, son llevados a un depósito provisto de un agitador, acto después la mezcla se centrifuga, separándose los cristales de las aguas madres; los cristales contienen el carbonato de calcio puesto en exceso.

Estos cristales se disuelven en otro tanque en la mínima cantidad de agua caliente, una vez llevada a cabo la disolución se procede a filtrar la masa líquida por medio de un filtro de prensa, reteniéndose así el carbonato de calcio en suspensión.

La solución de gluconato pasa a un cristalizador, donde se efectúa su cristalización, una vez verificada ésta, va de nuevo a la centrífuga para efectuar nuevamente la separación de las aguas madres, las cuales van a tanques de almacenamiento o continúan el ciclo.

El cálculo de rendimiento en ácido gluconico se puede efectuar por el muestreo del gluconato de calcio, ya que la neutralización del ácido gluconico con carbonato de calcio al igual que otras reacciones de neutralización, son casi cuantitativas.

Factores que afectan el rendimiento o la calidad del producto.

Son muchos estos factores, los principales son:

- a) Tipo de electrodos.
- b) Temperatura en la celda.
- c) Densidad de corriente.
- d) pH del medio.

- e) Electrolito empleado.
- f) Distancia de los electrodos.
- g) Adición de otras sales
- h) Pureza de las materias primas.

Condiciones óptimas del Trabajo.

Tomando en cuenta los anteriores factores podemos decir que las condiciones óptimas las obtendremos siguiendo lo más aproximadamente posible los siguientes lineamientos:

Tipo de Electrodo.—

Los mejores ánodos son los de carbón grafitado. (Los de plomo recubiertos de plata contaminan al gluconato con trazas de esos metales).

Usando ánodo de grafito pueden emplearse cátodos de aluminio, níquel, cobre, zinc o aleación níquel-cromo.

Temperatura en la celda.—

Debe ser de 40°C. (A 20°C hay mucho gasto de enfriamiento y a 60°C las pérdidas de bromo son considerables).

Densidad de Corriente.—

Varía entre 1 amp./dm² a 5.5 amp./dm²
(A valores más altos disminuye el rendimiento de gluconato).

pH del Medio.—

Debe ser neutro o ligeramente ácido.

Electrolito empleado.—

2% de bromuro de potasio o de sodio.

Distancia de los Electrodo.—

Varía entre 25 y 32 mm.

(Evitar que no estén más cerca, pues el gluconato de calcio precipita entre ellos ocasionando el desprendimiento del bromo)

Adición de Otras Sales.—

Como ejemplo de sales halógenas pueden usarse además de los bromuros que son los comunmente utilizados, cloruros, yoduros y fluoruros, obteniéndose resultados variables aunque no satisfactorios, las más de las veces.

Pureza de las Materias Primas.—

Obvio es comprender que se debe buscar la mayor pureza posible en los reactivos pues así se obtendrá mayor pureza en los productos. Es necesario efectuar análisis de la alucosa y usar un bromuro y el carbonato de pureza aproximada al grado químicamente puro (QP).

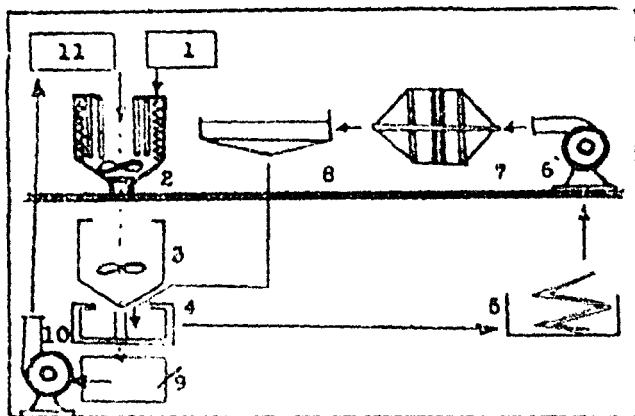
Esquema del Proceso Electrolítico

- 1.—Tanque de agua
- 2.—Celda electrolítica.
- 3.—Tanque de agitación
- 4.—Centrífuga
- 5.—Tanque de dilución y calentamiento.
- 6.—Bomba
- 7.—Filtro.
- 8.—Tanque cristizador.
- 9.—Tanque de almacenamiento de aguas madres.
- 10.—Bomba.
- 11.—Tanque de almacenamiento de aguas madres.

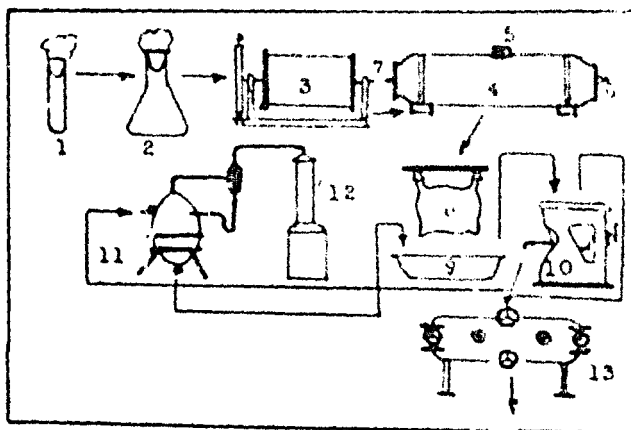
Esquema del Proceso Microbiológico

- 1.—Tubo con el cultivo.
- 2.—Matraz de esporulación.
- 3.—Tambor rotatorio pequeño, para germinación.
- 4.—Tambor rotatorio grande o fermentador.

ESQUEMA DEL PROCESO ELECTROLITICO



ESQUEMA DEL PROCESO BIOLÓGICO



- 5.—Boca de carga del fermentador, por aquí se introduce la glucosa, nutrientes y el carbonato de calcio estéril.
 6.—Tubo de entrada del aire, agua y del medio inoculante obtenido del tambor de germinación
 7.—Tubo de salida del aire
 8.—Bolsa o filtro de algodón.

9.—Tanque de aluminio para la neutralización y cristalización, la lechada de cal es añadida aquí.

10.—Centrífuga

11.—Evaporador al vacío para las aguas madres.

12.—Condensador

13.—Secador de vacío.

Proceso Microbiológico

Este proceso es el de mayores aplicaciones industriales; numerosos experimentos llevados a cabo con éxito, prueban la veracidad de este aserto, lo cual ha originado que hayan caído en desuso los métodos químicos y electrolítico para la obtención del ácido gluconico y su sal de calcio.

La oxidación fermentativa puede llevarse a cabo mediante el uso de hongos y aun de bacterias, aunque estas últimas aún no presentan grandes posibilidades de industrializar la producción del ácido que nos ocupa.

Sin embargo, la obtención perfectamente controlada y óptima del ácido gluconico por medios de fermentación, presenta numerosos problemas, los cuales han sido poco a poco resueltos, mediante intensos estudios realizados por el departamento de Agricultura de los Estados Unidos, y guardados celosamente por los técnicos y factorías explotadoras de tales descubrimientos.

Para dar una idea mas o menos clara de los principales puntos en que estriba la aplicación comercial de la fermentación de la glucosa para la obtención del ácido derivado, veremos ligeramente los experimentos realizados tanto con bacterias como con hongos, deteniéndonos un poco en aquellos que positivamente son la clave de la actual producción comercial, mencionando también algunas condiciones requeridas y las ventajas encontradas.

Trabajos Realizados con Bacterias

En 1878, Boutroux observó que la glucosa era transformada en un ácido (que en principio se creía era láctico, siendo com-

probado más tarde como glucónico) empleando una bacteria del vinagre: *Myosderma aceti*.

Diversos investigadores, siguiendo los pasos de Boutroux, probaron que otras bacterias también de vinagre, bajo condiciones determinadas, eran capaces de producir ácido glucónico. Las bacterias estudiadas eran *Acetobacter acetosum*, *A. oxidans*, *A. industrium*.

Hermann estudiando las fermentaciones producidas por *Bacterium xilinum*, comprobó la formación del ácido glucónico, en caldo glucosado, en el año de 1928, y encontró además una bacteria que mostraba cierta predisposición para la elaboración exclusiva del ácido glucónico a la que se denominó *Bacterium gluconicum*.

Usando como medios de cultivo manita y glucosa, Takahashi (U. S. Pat. 1953,694) explica los buenos rendimientos obtenidos usando *B. Hoshizaki* var. *Rosen* y *B. industrium* var. *Hoshigaki*. Este investigador japonés empleó frijol soya y extractos de arroz como fuentes de nitrógeno, una temperatura entre 26-28°C. y un tiempo de fermentación que duró 18 días.

Siete años más tarde, en 1941 los rusos Pervezvanski e Iwashkemain, sostienen el uso de *Bacterium putidum*, a fin de obtener como principal producto, por fermentación de soluciones de glucosa, el ácido glucónico.

Las condiciones que emplearon fueron: concentración de glucosa 2-6% (o 10% en presencia de corriente de aire), temperatura, 30°C, una fuente de N₂ y usar CaCO₃. Aseguran haber encontrado mediante el uso de *B. putidum*, un rendimiento de 87.6% y prescriben también la posible obtención en forma industrial del gluconato de calcio, mediante el uso de bacterias fluorescentes.

Trabajos Realizados con Hongos

La larga serie de pruebas efectuadas empieza con Molliard, que en 1922 identificó los ácidos glucónico, cítrico y oxálico, como producto de fermentación de *A. niger*. Los resultados obtenidos por Molliard fueron el punto de partida para la fabricación industrial del glucónico.

Bendamer, en 1924 separó y clasificó una cepa de *A. niger*, la cual mediante adición de CaCO_3 al medio glucosado, daba únicamente ácido glucónico como producto de oxidación. También probó que una baja temperatura y ligera concentración de nitrógeno, favorecen la formación de dicho ácido, mientras que a temperaturas y concentraciones de nitrógeno altas, se obtiene exclusivamente ácido cítrico.

Más tarde, Scherey en 1928, usando *Aspergillus fumigatus*, halló que la agitación y el burbujeo del aire a través de la solución, eran factores que aumentaban seis veces los rendimientos hasta entonces obtenidos.

Burbujeando a través del medio de cultivo oxígeno y no aire, Thies en 1930, obtuvo también resultados muy satisfactorios.

En 1941, Knobloch y Mayer, investigando sobre el género *Penicillium*, encuentran una gran variedad de dichos hongos productores del ácido glucónico, estos son: *P. luteum*, *P. citrinum*, *P. brevicaulis*, *P. anzeobolium*, *P. africanum* y *P. Trzebinski*.

El español González Carreró, en 1942, empleando un medio con pequeñas cantidades de sulfato de amonio y de magnesio y bicarbonato potásico, y como agente fermentador *A. niger*, encontró un rendimiento de 63% de ácido glucónico, a partir de la sacarosa en vez de glucosa.

Los principales trabajos para el desarrollo en forma industrial del ácido a partir de la oxidación de glucosa, son los de Wells, Mayer y Stubbs, que en 1937 encontraron, usando *P. luteum purpurogenum* y *P. chrysogenum*, algunos factores (tipo de fermentación, agitación y metal apropiado para la construcción de la cuba) que influyen grandemente en el rendimiento y tiempo empleado en la fermentación. (El material a base de vidrio y baquelita fué desechado por frágil y costoso; los metales descartados fueron: los tóxicos, caros o atacables, obteniéndose como mejor el Aluminio muy puro).

Otro gran avance se produjo con el descubrimiento de Currie, Kane y Finlay, que en 1938, vieron que sumergiendo el micelio del hongo en el medio, por presión y burbujando aire en gran cantidad a través del líquido se obtenían rendimientos hasta de un 90%.

El Proceso del Tambor Rotatorio

Basados en todos los anteriores experimentos hechos por sus predecesores, Herrick, Hellbark y Moy, junto con Wells, Mayer y Stubbs, obtienen ya el ácido en escala semi-industrial, lo cual fué mejorado por un método similar ideado por Forges, Clark y Aronovsky, llamado "método semi-continuo" con grandes ventajas sobre todos los anteriores.

La gráfica comparativa adjunta (tomada de Ind. Eng. Chem. 29, 653, (1937), puede ilustrarnos sobre las ventajas reportadas con el uso del tambor giratorio, teniendo el micelio sumergido en el medio, mediante condiciones de presión.

Posición del Micelio en el medio	Hongo	Recipiente de fermentación	Rendimiento de ácido (Glucosa 20%)	Periodo de fermentación (en días)
En la superficie (SIN PRESION)	<i>P. luteum</i>	Tanque de aluminio	57.4%	11
Sumergido (CON PRESION)	<i>P. chrysogenum</i>	Botella de Vidrio	60.4%	8
Sumergido (CON PRESION)	<i>P. chrysogenum</i>	Tambor rotatorio	60.0%	22

En el método de tambor rotatorio se introdujo más tarde, la inyección de aire a través del medio, habiéndose mejorado el rendimiento hasta el 90%.

Método de Operación

La instalación para la obtención semi-industrial del ácido glucónico por fermentación, es similar a la que representa el esquema en él podemos ver que la operación consta de 5 pasos en realidad: cultivo del hongo, esporulación, germinación, fermentación y purificación final del producto.

La purificación y recuperación constan de varios pasos, que no analizaremos, pues nos apartarían del propósito principal, que son las condiciones más apropiadas de fermentación.

El hongo empleado fué y es el *Aspergillus niger* y los medios de cultivo, esporulación, germinación y fermentación, son los si-

Experimento número 10. Gastrocin. Porger, Wells y Mayer (Ind. Eng. Chem. 30, 282 (1938))

Ingredientes (gr. lit.)	Cultivo (Medio A)	Esporcación (Medio B)	Germinación (Medio C)	Fermentación (Medio D)
Azúcar de maíz refinada (91.5% glucosa)	30	50	100	VARIABLE
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.10	0.12	0.25	0.156
KH ₂ PO ₄	0.12	0.144	0.30	0.188
(NH ₄) ₁₂ HPO ₄	—	0.56	0.80	0.388
NH ₄ Cl	0.225	—	—	—
Peptona	0.25	0.20	0.002	—
Potatos	200	—	—	—
Asar-Asar	10	15	—	—
CaCO ₃	4	—	37.5	26
Cerveza (cc. lit.)	—	45	40	—
Agua	Destilada	Destilada	De la lava	De la lava
(llevar a 1 lit.)				

El CaCO₃ empleado en los medios de germinación y fermentación debe haber sido esterilizado por separado antes de introducirlo a los medios.

El *Aspergillus niger* cepa 57 es sembrado en cajas Petri conteniendo medio A, durante 7 días a 30°C. De estos cultivos se inoculan algunos matraces erlenmeyer que contienen 150 cc. del medio B, siendo inoculados también 7 días a 30°C.

El material ya desarrollado y la gran cantidad de esporas que contiene, son transportadas asepticamente a un recipiente conteniendo el medio C, ahí se macerará y se llevará a los pequeños tanques azotados para su germinación. Estos tanques se cargan a una tercera parte de su capacidad.

Las esporas durante su germinación (24 horas) son mantenidas bajo las siguientes condiciones:

Presión de aire	30	lb pulgada cuadrada
Corriente de aire	375	cc 1000 (por minuto)
Velocidad de rotación	5.8	r. p. m.
Temperatura	30°	C
Tiempo	24	horas

Al terminar la germinación el líquido se bombea a través de una manguera de hule hasta el tambor grande o fermentador, el cual contiene medio D.

Este fermentador está constituido por láminas de Al de alta pureza (menos del 1% Cu, Fe, Mn) y tiene una capacidad de 420 galones, siendo cargado con 120 galones.

Condiciones Optimas de la Fermentación

- 1) - Una corriente de aire estéril de 375 cc minuto, por litro de solución.
- 2) - Un pH de 5 (Este pH es fácilmente alcanzado por la adición de 2.6 grs CaCO_3 por 100 cc de medio).
- 3) - Mantenimiento de una temperatura constante de 30°C. (Esta temperatura es fácilmente controlada, mediante una lluvia de agua sobre la superficie exterior del fermentador).
- 4) - Uso de las esporas desarrolladas.

Rendimiento

91 Kgs de azúcar de maíz refinada en un volumen de 530 litros de medio, es fermentado en menos de 24 horas, dando un rendimiento de ácido más o menos de 95% sobre el azúcar original.

Efecto del Boro y sus Sales

Se había observado anteriormente que el ácido gluconico al formarse impide el desarrollo del hongo, debido a su pH. Para evitar ésto se añadía CaCO_3 hasta neutralizar, pero al precipitar el gluconato de calcio debido a su propia insolubilidad, estorbaba mecánicamente el desarrollo del microorganismo. Mayer, Umberger y Stubbs, hallaron la solución al problema por medio

de adiciones de pequeñas cantidades de boro, ácido bórico y bórax, los que mantienen por formación de complejos solubles, el gluconato de calcio de disolución.

Proceso Semi Continuo

Se efectúa en una instalación semejante a la ya mencionada, las condiciones son también las mismas, variando solo la velocidad de rotación que es de 9.5 r. p. m., consiste esencialmente en el uso repetido del mismo micelio y en la inoculación del medio por las esporas pregerminadas.

La carga inicial del fermentador, es sembrada con el cultivo pregerminado, la inoculación de cada carga subsecuente precedida por flotación del micelio, la cual se efectúa reduciendo la presión hasta la normal, durante 35 minutos. Una vez que ha subido el micelio, se vacía el fermentador, saliendo todo su contenido inferior en un porcentaje de 80%.

Entonces se introduce una nueva carga, se aumenta nuevamente la presión, el micelio retenido en un 85% y que fermentó la carga anterior, vuelve a usarse.

Debido a la fuerte presión el hongo se sumerge en el líquido y bajo las mismas condiciones de agitación, temperatura y corrientes de aire, vuelve a fermentar rápidamente la nueva carga introducida en el fermentador.

Siendo este ciclo, se comprueba que una fermentación (excluyendo la primera) puede hacerse en 9 horas, pudiéndose efectuar hasta 13 fermentaciones consecutivas sin pérdida aparente de eficiencia.

Las ventajas que ofrece este método, son desde luego la mayor producción de ácido y la eliminación de la preparación del agente inoculante pregerminado (salvo para la primera carga).

CAPITULO III

OBTENCION DE SALES DEL ACIDO GLUCONICO

Por neutralización del ácido se obtienen las sales, tanto en la industria como en el laboratorio.

En esta práctica se obtuvieron las sales sódica y amónica, por neutralización de soluciones de glucónico con carbonato de sodio e hidróxido de amonio, respectivamente.

(Con el gluconato de amonio, así obtenido hicimos algunas de las pruebas de análisis que aparecen en el siguiente capítulo)

La neutralización fue casi cuantitativa, razón por la cual encontramos muy buenos rendimientos en esta operación.

Nosotros empleamos ácido glucónico obtenido a partir de la disolución de 20 grs. de glucono- δ -lactona en 100 cc. de agua; se aceleró la hidrólisis de la lactona, manteniendo la solución durante 30 minutos a baño maría y dejando reposar dos horas.

Para conocer la cantidad exacta de ácido, presente en la solución, titulamos con soluciones de carbonato de sodio y sosa cáustica, sacando finalmente un promedio de los resultados obtenidos en ambas titulaciones.

Titulación del ácido con Na_2CO_3

Aplicando la fórmula:

$$N = \frac{\text{grs. Na}_2\text{CO}_3}{\text{m eq Na}_2\text{CO}_3 \times \text{cc. Acido}}$$
$$.053 \times 72 = 2.62 \text{ N}$$

si 196.16 1 N

X 2.62 N

X = 513.939 grs/litro

por lo tanto 1 cc. de la solución contiene .5139 grs. de ácido.

Titulación del ácido con NaOH

La solución de sosa empleada tenía una normalidad .7036 N.

Se midieron con exactitud 10 cc. de la solución ácida y titulamos con NaOH .7036 N, usando la fórmula siguiente:

$$\text{cc. Alkali} \times \text{m. eq. Ácido} \times \text{N álcali} = \text{grs. Ácido}$$

Obteniendo $37.3 \times .196 \times .7036 = 5.143$ grs.

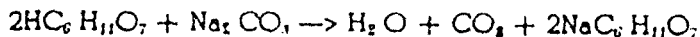
Entonces 1 cc. de la solución contiene .5143 grs. de ácido

Sacando el promedio vemos que:

1 cc. de la solución contiene .5141 grs. de ácido

Obtención del gluconato de sodio.

Usamos 30 cc. de la solución ácida que equivalen a 15.423 grs.



392.32 106

15.423 X

X = 4.167 grs Na_2CO_3

Rendimiento teórico:

392.32 436.26

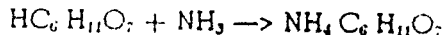
15.425 X

X = 17.14 grs. $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$

Obtuve 16.31 grs. de gluconato de sodio, lo que significa un rendimiento de 95.15%.

Obtención del gluconato de amonio.

Empleamos la misma cantidad de ácido que en el caso anterior.



196.16 17

15.423 X

X = 1.33 grs. Amoníaco (100%)

El NH_4OH usado era de un aconcentración de 28.9% NH_3 .

Por lo tanto habrá que emplear:

$$\frac{1.33 \times 100}{28.9} = 4.60 \text{ grs. Amoníaco (28.9\%)}$$

Rendimiento teórico:

$$196.16 \dots\dots\dots 213.19$$

$$15.423 \dots\dots\dots X \qquad X = 16.75 \text{ grs. } \text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$$

Obtuve **16.50** grs. de gluconato de amonio, lo que dió un rendimiento de **98.50%**.

CAPITULO IV

APLICACION EN TEXTILES

Descruce y Blanqueo.

Las operaciones de descruce y blanqueo tienen por fin la eliminación o remoción de las impurezas naturales presentes en las fibras textiles.

Esto debe efectuarse con el menor maltratamiento del hilo, los diversos métodos empleados varían según la clase de material, lana, seda, algodón, rayón, etc. Las impurezas consisten principalmente en gomas, sustancias nitrogenadas, materias aceitosas y constituyentes minerales, además de las materias colorantes presentes en la fibra y que deben ser eliminadas para poder obtener un buen teñido posteriormente.

Para eliminar las sustancias minerales, principalmente calcio y magnesio, presentes en la lana y la seda, se puede hacer uso del ácido glucónico. Para eso, se hierven los textiles con soluciones de glucónico de baja concentración, lavando bien los géneros antes de secarlos, aunque quedara un pequeño residuo de ácido no dañaría a la tela.

El fundamento de esta aplicación se basa en la gran solubilidad que tienen en agua, las sales cálcica y magnésica del ácido glucónico, propiedad que favorece su eliminación.

Este proceso también puede emplearse con éxito, en el rayón y en los textiles que requieren una purificación ácida.

En el blanqueo puede usarse también el ácido glucónico para neutralizar la fuerte alcalinidad presente en la tela en los últimos pasos de la operación. Esta consiste principalmente, en géneros de algodón, en un chamuscado previo, que sirve para

quitar los pelos y fibras largas que traen los crudos, después sigue la operación de desengomado o desencolado mediante el uso de un enzimo o una solución ácida diluida que transforma por hidrólisis al almidón en hidratos de carbono solubles. (Las dextrinas, almidón, o gelatina, son usados en el proceso de tejido para dar resistencia a la urdimbre, a fin de que no se rompa durante el movimiento de la lanzadera, estos almidones deben ser eliminados antes del blanqueo). Algunos enzimos de los más usados, son el Rhozyme DX, Biolase, Degemina, Rapidase, Diastafor, etc

Una vez chamuscado y desengomado el tejido se descruce en ollas o autoclaves con soluciones diluidas de sosa cáustica, bajo condiciones de presión y temperatura. Finalmente se trata con soluciones de hipoclorito de sodio a fin de completar el blanqueo, lavándose después con soluciones anticloro o alúmin neutralizante y enjuagándose repetidas veces con agua.

Lavados de Textiles Teñidos o Estampados.

El lavado tiene por finalidad la eliminación de sustancias que puedan interferir en el acabado final de la tela, como son manchas de óxidos, residuos de espesante, manchas de grasas y en algunos casos el lavado tiende a ayudar al desarrollo total y limpio del color.

El proceso de acidificación o acidulacion en la operación de lavado es usado para evitar el manchado o la pérdida de lustre de las telas, lo cual es producido principalmente por los tambores secadores u otras superficies metálicas que al estar en contacto con las telas húmedas, las manchan en color café (sales de hierro) o en colores verduzcos (sales de cobre). Además los jabones contienen materias azulantes que pueden afean la tela y principalmente hay que hacer resaltar la gran importancia que tiene la dureza del agua, en estos acabados defectuosos.

El ácido gluconico puede eliminar estas manchas y dar acabados más perfectos debido a que sus sales metálicas son todas solubles en agua, eliminándolas completamente. También presenta grandes ventajas debido a no tener vapores irritantes, a tener un bajo coeficiente de corrosión sobre los metales y a que

si hubiera un exceso del ácido del mismo en un género, no se produzcan pérdidas de resistencia a la fibra, comunicándole además un lustre especial, siendo todas estas ventajas que se aprecian en mayor intensidad en fibras tan delicadas como la seda y el rayón.

Cargas y Torculado.

Cuando se requiere aumentar la carga en las sedas, éstas son a menudo estropeadas debido a su naturaleza delicada porque la concentración de ácido, necesaria para que las sales metálicas que son usadas comúnmente sean puestas en solución daña la fibra. Por esto es posible aplicar el aluconato de sodio o el ácido aluconico. El tratamiento de seda aumenta la carga de la seda y le proporciona un brillo especial.

El ácido aluconico permite que la operación de solución de sales metálicas sea efectuada en condiciones de pH neutro o alto lo cual evita los efectos deteriorantes comunes a los demás ácidos.

El color y el brillo en muchos tejidos es simplemente aumentado después del tejido o estamado por lavados con ácidos diluidos, o por inmersión en soluciones de ácidos orgánicos, siendo todo esto un carácter específico de sedas y rayones. El ácido aluconico puede usarse para tal fin con gran éxito, las sedas y los rayones deben pasarse a través de un baño tinte o tinte de plúmbico al 5 a 10 %, durante 15 a 20 minutos, luego después exprimidos y secados, el lavado posterior con agua no es necesario.

En algodón, tejidos de acetato y fibras mixtas, el tratamiento es similar aplicación de 1 a 5% de ácido aluconico en solución acuosa y finalmente expresión y secado.

Las fibras así preparadas son torculadas, a la temperatura indicada para cada una y se observa un incremento en el brillo, lustre y tacto, en comparación con los otros procesos hoy comúnmente empleados, ya se trate de fibras mercerizadas o sin mercerizar.

Pastas para Estampe de colorantes con Mordientes de Cromo.

Los mordientes de cromo, incorporados a las pastas o espesantes, pueden causar una gelatinización o endurecimiento de la

masina, ocasionando un tacto duro a la tela estampada, caso típico de éste, le presenta el acetato de cromo.

Esta dureza en el tacto, puede ser evitada por el uso de sales de cromo, de ácidos hidrocárbónicos.

Algunos autores recomiendan el lactato de cromo, preparado por disolución del hidróxido de cromo en ácido láctico, a fin de proporcionar un tacto más suave, una mayor estabilidad en la pasta y el retardamiento de la formación de la laca.

El ácido gluconico presenta grandes ventajas en este aspecto, pues posee una clara acción enlobozante del cromo, además tanto el gluconato de amonio como el ácido gluconico, acortan el tiempo de vaporización y dan mejor fijación en la libra.

Reserva Blanca sobre Azul Variamina.

Al estampar en rayón (sino el azul los naitoles tienen muy fuerte afinidad) y en algodón, la acción preventiva del sulfato de aluminio que evita la copulación con el colorante (ej. Sal de Azul Variamina B o RTV) debe ser reforzada por algunos agentes (ej. ácido láctico).

Una fórmula muy empleada para este objeto es la siguiente:

700 grs.	Soma almidón-fragarante
100 grs.	Agua
80 grs.	Sulfato de Aluminio
40 grs.	Acido láctico (50%)

1000 grs.

La reserva consiste pues, en depositar sobre la tela, la pasta preservativa y que, por teñido posterior de aquella, el colorante no se deposite en el lugar protegido por la pasta.

La fórmula experimentada fué la siguiente:

175 grs.	Espesante neutro
25 grs.	Agua
20 grs.	Sulfato de aluminio
10 grs.	Acido gluconico (50%)

250 grs.

El sulfato de aluminio se disolvió en agua y se añadió al espesante mezclándose por agitación. Finalmente se agregó el ácido glucónico agitando nuevamente a fin de homogenizar la pasta.

Se calentó el todo a 80°C. hasta disolución y homogeneidad total se dejó enfriar la pasta y se estampó sobre tela preparada con Nattol AS según la siguiente fórmula:

1 800 kg Nattol AS
 1 000 kg Celles
 1 000 kg Isopon
 4 500 kg Sosa cáustica 36° Be
 Agua (a completar 400 litros)

Una vez estampada la reserva sobre la tela preparada, se dejó secar ésta y se pasó por una solución de 10 grs. litro de Sal de Azul Vanamina RT, exprimiendo mediante un foulard. Ya habiendo obtenido el tinte seco, se lavó con una solución de bisulfito de sodio al 1% a fin de remover el exceso de Nattol AS (que podría causar copulaciones posteriores con restos de colorante, ocasionando manchas en la tela). Finalmente se lavó la muestra con agua y jabón.

También se probaron otros colorantes del mismo tipo, pero los mejores resultados se obtuvieron con el azul Vanamina.

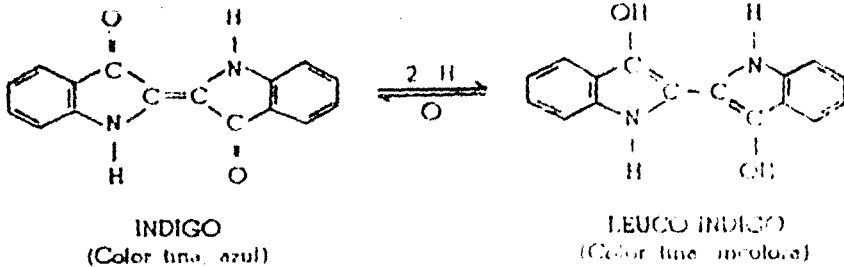
Estampación con colorantes a la Cuba.

Los colorantes cuba en condiciones normales son productos insolubles en agua, y por tanto son incapaces de ser aplicados directamente a la fibra. Por esta razón deben ser convertidos en las sales sódicas solubles de sus leuco-compuestos, lo cual se lleva a cabo mediante hidrosulfito de sodio y sosa cáustica.

Durante este proceso, se verifica un hecho interesante: el gru-

po cromóforo $\text{C}=\text{O}$ (por reducción) se vuelve $\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{OH}$, incoloro.

Indicaremos esta transformación, basándonos en el índigo o añil, que fué el primer colorante cuba conocido:



Si pasamos aire a través de una solución del leuco-compuesto, el colorante precipita, debido a la oxidación, como el compuesto insoluble original.

Los colorantes a la cuba en la forma de solución de leuco-compuestos, son más o menos sustantivos a las fibras celulósicas y si esas fibras son teñidas o estampadas, en las condiciones ya mencionadas, y después expuestas al aire o sujetas a oxidación por agentes químicos el colorante es convertido al compuesto oxidado, insoluble, en la misma fibra.

Después de la oxidación, la fibra es acidificada con una solución diluida de ácido, a fin de neutralizar la sosa ó potasa que se usaron en la formación del leuco. La acidificación también ayuda, en muchos casos, para ayudar al total desarrollo del color.

Como la oxidación al aire es bastante lenta, se acelera ella por medio de agentes oxidantes, siendo los más usuales el dicromato en solución ácida y en casos de colorantes sensibles al cromo, perborato.

Por último, se lavan los tejidos coloreados, con agua hirviendo y jabón a fin de desarrollar completamente el matiz, darle tonos más brillantes, y remover el exceso de colorante que pueda manchar las partes blancas o claras del estampado. Además el lavado elimina los excesos de espesante.

Los colorantes a la cuba, son sumamente firmes. Deben su gran solidez a su total insolubilidad en solventes ordinarios y a la gran estabilidad de su molécula.

Se puede emplear el gluconato de amonio, en aquellos co-

lores que sean sensibles a las trazas de metales, con resultados aceptables en lo que se refiere a tonos más limpios y brillantes.

También puede usarse el ácido gluconico en el baño oxidante, junto con dicromato o perborato, según la sensibilidad del colorante por el cromo.

En el caso de efectuar la oxidación con dicromato y ácido, este comúnmente es el aptico, pero sabiendo que el ácido gluconico presenta una clara acción englobante para el cromo, formando complejos, puede usarse en aquellos casos en que los restos de cromo impidan la obtención de colores limpios y brillantes.

La práctica fue hecha con los colorantes Rojo Ciba 3BN (por desarrollo con ácido y dicromato) y el Azul Ciba GCD (por desarrollo con ácido y perborato). Se emplearon como ácidos, el acético y el gluconico.

Fórmula del espesante para Cubas.

630 grs	Agua
100 grs	Dióxido de titanio
125 grs	Carbonato de potasio
65 grs.	Rengano C
40 grs.	Almidón de trigo
40 grs.	Solvitex BC
<hr/>	
1000 grs	

Una vez preparado el espesante, utilizamos la siguiente:

Fórmula para el Rojo.

100 grs	Rojo Ciba 3BN
100 grs	Agua
800 grs	Espesante para cuba
<hr/>	
1000 grs	

Una vez preparado el color, se estampó la muestra. Se dejó secar al aire, después se pasó por la vaporización con vapor

neutro durante 6 minutos y se acabó de efectuar la oxidación con partes iguales de dicromato y ácido, para propósitos de comparación entre ambos resultados.

MUESTRAS

- i) Oxidación con 10 grs. Ac. Glucónico (50%) y 10 grs. Dicromato de sodio en un litro de agua.
- ii) Oxidación con 10 grs. Ac. Acético (50%) y 10 grs. Dicromato de sodio en un litro de agua.

Finalmente se lavaron las muestras con agua jabonosa hirviendo y luego con fría.

En la práctica efectuada con el Azul Ciba GCD, los resultados obtenidos fueron casi iguales. Este colorante debe oxidarse con perborato, pues es sumamente sensible al cromo.

Se hicieron varias experiencias usando acético y dicromato, glucónico y dicromato, acético y perborato y glucónico y perborato; obteniéndose en los dos primeros casos tonos sucios, mucho más limpio empero cuando se usó glucónico. Los mejores resultados fueron los obtenidos con glucónico y perborato al igual que con acético y perborato; es casi imposible distinguir una diferencia notoria entrambos.

(También se hicieron algunas prácticas variando el tiempo de oxidación en las diferentes soluciones, pero no se obtuvieron cambios apreciables).

Fórmula para el Azul.

100 grs.	Azul Cibanone GCD
100 grs.	Agua
800 grs.	Espesante para cubas.
<hr/>	
1000 grs.	

Se estampó la tela, se secó, se vaporizó con vapor neutro durante 6 minutos, y se completó la oxidación con partes iguales de perborato de sodio y ácido.

MUESTRAS

- I) Oxidación con 10 grs. Ac. Glucónico (50%) y 5 grs. Perborato de sodio en un litro de agua.
- II) Oxidación con 10 grs. Ac. Glucónico (50%) y 5 grs. Perborato de sodio en un litro de agua.

Se lavó en la forma indicada ya para el rojo.

(Con el Verde Cibanone 4G y el Verde Jade a la Cuba, por oxidación con dicromato y usando acético o glucónico, encontramos resultados iguales, por lo cual podemos afirmar que en todos estos casos ya mencionados, podemos emplear el ácido Glucónico en vez del Acético, estando éste limitado por cuestiones económicas.

Teñido por el proceso a la Cuba Ácida.—(Küpenensäure).

El teñido por el método de la cuba ácida, fué experimentado por vez primera en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial.

Algunas fábricas germanas utilizaban este procedimiento en gran escala, sin embargo por el cuidado que requiere aún no ha sido empleado en la mayoría de los países, sino como experiencias de laboratorio, únicamente.

El proceso de la cuba ácida se asemeja ligeramente al método de teñir cubas por pigmento.

El proceso continuo Du Pont de teñir al pigmento, consiste en dispersar en agua el colorante (que debe estar en forma de polvo fino) mediante un dispersante poderoso. Hecho esto, se introduce la tela en ese baño, exprimiendo mediante un foulard, pasándola después a otro tanque que contiene una solución de sosa e hidrosulfito, reduciéndose así el colorante sobre las fibras del tejido, procediéndose finalmente a la oxidación del leuco y al lavado, enjabonado y acabado usuales.

(La oxidación del leuco, se puede efectuar al aire, pero para obtener una oxidación más completa y rápida, se hace uso de un agente oxidante, dicromato ó perborante en solución ácida).

En vez del método por pigmento, se usa con buenos resultados la cuba ácida. A grandes rasgos el proceso consiste en preparar la solución de cuba ácida, en la cual se impregna la tela exprimiendo por foulardeo, pasando después a secarse en una hot-flue o un "elektrofixier", de donde va a la solución reductora (sosa-hidrosulfito) siendo finalmente oxidada o lavada como en el caso anterior.

Las dispersiones de cubas ácidas son coloidales, lo que favorece su fijación en las fibras y por ende, la obtención de tonos más parejos.

La cuba ácida es preparada por neutralización de la cuba alcalina con un ácido orgánico (de preferencia indican los autores, acético).

El colorante cuba es reducido en la forma usual con hidrosulfito de sodio y sosa cáustica, entonces el leuco-sodio así ob-

tendo es acidificado con el ácido, en presencia de un agente dispersante efectivo.

Se ha encontrado que las máximas concentraciones de estos ácidos son limitadas por la solubilidad del leuco-sodio, con esto también se limita la concentración del colorante por unidad de volumen, no pudiendo obtenerse tonos muy oscuros por este proceso.

En la preparación de cubas ácidas es importante que el suficiente ácido, calculado estequiométricamente, sea añadido para neutralizar completamente toda la solución alcalina. Esto se ayuda mediante una fuerte agitación, al mezclar la solución ácida con la alcalina.

La formación de la cuba ácida se reconoce por el cambio del color.

Bajo la forma ácida, el colorante no muestra afinidad por el algodón o la celulosa regenerada, debiendo ser tratados los tejidos impregnados, posteriormente con la solución alcalina de hidrosulfito, y sometidos según los casos, a un ligero vaporizado o a un simple y corto secado, obteniéndose así los tonos deseados y las mejores cualidades de solidez.

Una vez preparada la solución de baño, deberá ser filtrada a través de muselina o cualquier otro tejido de malla muy fina y si estuvo bien preparada la solución de cuba ácida, deberá pasar sin dificultad a través del medio filtrante.

Si no ha sido debidamente elaborada o si la concentración máxima de colorante ha sido sobrepasada, se formarán grupos que inmediatamente ciegan los poros de la malla. En caso de que no haya filtrado la solución y la concentración máxima del colorante no haya sido excedida, el colorante puede ser redisolto por la adición de sosa cáustica e hidrosulfito, formando nuevamente el leuco-sodio.

Algunas desventajas que nos acarrea el uso del proceso de la cuba ácida, son sobre todo las dificultades de una manipulación correcta, ya que comprende varias operaciones con las cuales no están familiarizados muchos tintoreros, como son el control exacto de la neutralización de la cuba alcalina por el ácido y la preparación de una dispersión correcta, que son requeridas. Además, como ya hemos indicado, debido al límite de la solubi-

idad del leuco-anilino, no pueden obtenerse tonos muy oscuros.

Las ventajas que nos ofrece son las siguientes:

1)---La finísima suspensión coloidal de estas preparaciones proporciona teñidos de mayor uniformidad y de excelente penetración.

2)---En tejidos de malla ancha, mercerizados y en tonos claros, la cuba ácida da mayor uniformidad al teñido y las posibilidades de manchado son reducidas considerablemente.

3)---Pueden usarse mezclas de varios colorantes, aunque posean distintas afinidades por la fibra.

4)---Los teñidos por este proceso son en general más limpios y brillantes y los tonos tienen tan buenas propiedades de solidez como los obtenidos por el método de pigmento, además las pruebas de solidez al aire y al agua, fueron considerablemente mejores en el caso de la cuba ácida.

Práctica.

Usamos como colorante, el Bruno Cibacron GR, el cual tiene las siguientes especificaciones:

Para 1 kg. de color, se requieren: 4000 cc. Sol. Sosa cáustica de 36° Bé, 2,500 kg. hidrosulfito y una temperatura de reducción de 40-50° C.

Basándome en eso, hice los siguientes cálculos:

1 gr. colorante.....requiere..... 4 cc. NaOH(36° Bé)

6 grs. colorante.....requiere..... X

$$X = 24 \text{ cc. NaOH}(36^\circ \text{ Bé}).$$

Ahora bien:

1 cc. NaOH(36° Bé) pesa 1.332 grs. y contiene .399 grs. NaOH(100%)

1 cc. NaOH(38° Bé) pesa 1.357 grs. y contiene .441 grs. NaOH(100%)

(Tuve que hacer la transformación a NaOH(38° Bé), por ser esa de la que disponíamos en la fábrica).

1 cc. NaOH(36° B6) contiene 399 grs. NaOH(100%).
 24 cc. NaOH(36° B6) contiene X

$$X = 9.576 \text{ grs. NaOH(100\%)}$$

1 cc. NaOH(38° B6) contiene 441 grs. NaOH(100%)
 X NaOH(38° B6) contiene 9.576 grs. NaOH(100%)

$$X = 21.70 \text{ cc. NaOH(38° B6)}$$

Para neutralizar la sosa usando ácido acético, se requiere:

60 40
 X 9.576

$$X = 14.36 \text{ grs. CH}_3\text{COOH(100\%)}$$

(Como el acético glacial tiene una concentración de 99.5%)

100 99.5
 X 14.36

$$X = 14.43 \text{ grs. CH}_3\text{COOH(99.5\%)}$$

(Siendo la densidad del ácido empleado: 1.0567) tenemos que:

$$V = p \cdot d = 14.43 \cdot 1.0567 = 13.65 \text{ cc. CH}_3\text{COOH(99.5\%)}$$

Para reducir y obtener el leuco, se necesitan de acuerdo con las especificaciones 15 grs. hidrosulfito de sodio, ya que:

1 gr. Colorante 2.5 grs. Na₂S₂O₄
 6 grs. Colorante X

$$X = 15.00 \text{ grs. Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$$

Para neutralizar la sosa usando ácido acético, se requieren:

196 40
 X 9.576

$$X = 46.92 \text{ grs. C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$$

Usando glucono-d-lactona y basándome en la reacción de hidrólisis (Glucona y agua) obtuve la cantidad de lactona requerida:

$$\begin{array}{r} 178 \dots\dots\dots 196 \\ X \dots\dots\dots 46.92 \end{array}$$

$$X = 42.61 \text{ grs. C6H10O6}$$

Fórmula usada en el teñido comparativo.

(Empleando 6 grs. color/litro)

Solución A—

- 6 grs. Bruno Cibanone GR
- 7 grs. Cellex
- 21.7 cc. Solución NaOH(38° Bé)
- 15 grs. Hidrosulfito
- Agua a 500 cc.

Solución B—

- 1 gr. Algomma a) 1 gr. Algomma
- 42.6 grs. Glucono-d-lactona 13.65 cc. Acético (99.5%)
- Agua a 500 cc. Agua a 500 cc.

Cuando usamos 18 grs. color/litro, simplemente multiplicamos por 3, los resultados obtenidos para lo sosa, hidrosulfito, acético y glucosa:

Fórmula usada en el teñido comparativo.

(Empleando 18 grs. color/litro).

Solución A—

- 18 grs. Bruno Cibanone GR
- 7 grs. Cellex
- 65.1 cc. Solución NaOH(38° Bé)
- 45 grs. Hidrosulfito
- Agua a 500 cc.

Solución B—

1 gr. Algomma	a) 1 gr. Algomma
127.83 grs Glucono-d-lactona	40.95 cc Acético (99.5%)
Agua a 500 cc.	Agua a 500 cc.

Procedimiento.

Para preparar la cuba ácida, hacemos primero la solución A, mezclando el colorante en un poco de agua empastando por agitación, se añade ahora el Cellex y otro poco de agua, agitando perfectamente se agrega la sosa cáustica y el hidrosulfito necesarios, se adiciona el agua restante y se calienta la solución a 50° C durante 15 minutos, a fin de formar la cuba alcalina o solución A.

Por otro lado se prepara la solución ácida (ó B,) disolviendo la cantidad indicada del Algomma en un poco de agua, agitando perfectamente y con repetidas adiciones de agua, finalmente se añade el ácido deseado.

(Cuando se usó la lactona, ésta se disolvió en una pequeña cantidad de agua, agitando y calentando a baño maría, durante una hora a fin de acelerar la hidrólisis y obtener el ácido glucónico).

Una vez preparadas las dos soluciones, se coloca la cuba ácida bajo la acción de un agitador mecánico y lentamente se le va agregando la solución A, de modo de obtener una neutralización y dispersión completas reconociéndose la formación de la cuba ácida por el cambio de color, el cual en nuestro caso particular, el color de la cuba alcalina era café rojizo, cambió a café oscuro amarillento, por la adición de la solución ácida.

Ya formada la cuba ácida, se filtró a través de popelina sin dificultad ni formación de grumos. Estaba bien preparada la solución. Procedimos después a introducir la tela en el baño, exprimiéndola luego en el foulard, secándose ligeramente al aire y pasándola después a un baño que contenía:

25 grs.	Hidrosulfito
50 cc.	Solución NaOH 38° Bé
40 cc.	Solución de cuba ácida
	Agua a 500 cc.

El baño está a una t° de 35° C, la solución de cuba ácida añadida era diferente si se trataba de acético o glucónico, pero la cantidad usada en ambas prácticas fué la misma.

Muchos autores recomiendan el vaporizado corto, después de salir la tela de este baño, nosotros la dejamos al aire dos minutos, pasándola a continuación por un baño caliente (70° C) de cloruro de sodio (20 grs./lt), que actúa como insolubilizante del leuco.

Después se efectuó la oxidación usando dicromato de sodio y solución de ácido (acético o glucónico, según la formulación de la cuba ácida)

Finalmente se lavó con agua y jabón, en caliente, y con agua fría, después repetidas veces

Concentración: 6 grs/lt.

Concentración: 18 grs/lt.

MUESTRAS

- 1) Con ácido glucónico
- 11) Con ácido acético.

- 1) Con ácido glucónico
- 11) Con ácido acético.

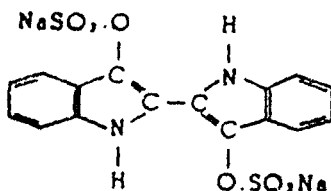
En la sustitución del acético por glucónico, encontramos ventajas tales como mayor intensidad y brillantez de tono, mayor uniformidad en el teñido (más apreciable en muestras grandes) y una muy buena estabilidad de la cuba, pues mientras la preparada con acético solo conserva sus propiedades 24 horas o a

lo más 36, la cuba glucónica las conservó, sin manifestar cambio aparente durante 72 horas.

Estampación con indigosoles.

Los indigosoles son colorantes cuba solubilizados.

El primero fué producido por Bader y Sunder en 1921, siendo llamado Indigosol O. Se preparó tratando el leucoíndigo por el ácido clorosulfónico, en presencia de piridina. El éster disulfúrico así formado, fué convertido posteriormente en la sal sódica, soluble en agua.



INDIGOSOL O

Los indigosoles son sales de ésteres solubles de colorantes cubas, que son fácilmente estampados o teñidos en las fibras textiles.

La regeneración del color cuba insoluble y fijo, es efectuada por un corto vaporizado, en presencia de un agente oxidante adecuado y otras sustancias químicas que desprenden ácido a altas temperaturas (método del sulfocianuro) o por el paso a través de un baño ácido que contenga agentes oxidantes (métodos del nitrato, bicromato, etc.).

Desde la introducción al mercado, del Indigosol O, la cantidad y calidad de los indigosoles ha sido grandemente incrementada hasta estos últimos años y la aparición de gran cantidad de métodos para desarrollarlos, ha sido una consecuencia lógica del progreso y aceptación, alcanzados por esta clase de colorantes.

Los indigosoles presentan muchas ventajas sobre los demás colorantes hoy en uso, aún sobre los cuba. Sus propiedades de

solidez al lavado. agentes químicos, peróxido y luz, los hacen de gran utilidad en telas de buena calidad y la diferencia en costo con los demás colores bien justificada, debido a sus ventajas sobre ellos, algunas de las cuales explicaremos a continuación:

1)---Las pastas para cortar, son baratas y no incluyen sustancias químicas costosas, en el caso de los procesos de bicromato o nitrito, están formadas solamente por espesante y agua.

2)---El desarrollo y fijación de los indigosoles estampados por el método de vaporizado, es terminado totalmente durante el mismo. El enjabonado o lavado posterior no siempre es indispensable.

3)--- Los colorantes indigosoles en las pastas de estampe neutras, no producen una mercerización parcial en las libras estampadas, como sucede con colorantes alcalinos.

4)--- La penetración e igualdad en los tonos obtenidos con indigosoles, en el caso de estampar grandes superficies, es excelente. Un ejemplo de esto, lo tenemos en el estampado perfecto, mediante indigosoles, obtenido en tonos azul marino y café oscuros, sobre rayón, estampados que no pueden obtenerse de manera satisfactoria con otros colorantes.

5)--- Pueden estamparse junto con muchos colorantes (Rapidógenos, Naltoles, Cromos, Aridye, etc.) debido a que sus pastas no contienen agentes reductores.

Además si se emplea el procedimiento adecuado, los indigosoles pueden mezclarse con otros colorantes, para dar tonos variados.

Explicaremos el estampado de indigosoles por los métodos al nitrito y con sulfocianuro.

En el primer caso, el espesante neutro (hecho a base de almidón de trigo o goma tragacanto), es alcalinizado ligeramente con carbonato de sodio y adicionado de un agente de oxidación: nitrato de sodio.

Por otra parte, el colorante indigosol se disuelve perfectamente en agua, si es necesario se ayudará esta operación con algún dispersante.

Se mezcla ahora la solución colorante con el espesante preparado vertiendo aquélla en éste, homogenizando bien el todo, por agitación.

Hecha ya la pasta, se estampa con ella el tejido, el cual se seca y desarróllase el color, en un baño ácido.

El ácido glucónico puede servir en este proceso, pues proporciona un tono más brillante y el peligro de dañar la fibra, que existe con el uso de otros ácidos más fuertes, queda eliminado.

En el método del vaporizado corto o método del sulfocianuro de amonio, fué donde vimos con más claridad las ventajas del uso del ácido glucónico o de su sal de amonio.

Este proceso elimina el tratamiento ulterior con ácido, ya que con el solo vaporizado neutro, produce el desarrollo del color en forma total.

Esto se debe a que el sulfocianuro, a las temperaturas que hay en el vaporizador, proporciona un medio ácido que ayuda a la descomposición del clorato y a la constante oxidación del colorante en la fibra.

La preparación de la pasta de estampe, en términos generales, es la siguiente:

Se disuelve el indisol en agua (de preferencia tibia o caliente) una vez bien disuelto, se adiciona al espesante neutro, mezclándose todo perfectamente sin que queden grumos, calentándose si es necesario.

Ahora se añade el clorato de sodio (solución 13) y el sulfocianuro de amonio (o rodanato), se deja enfriar en caso de que se hubiera calentado y se añaden finalmente el vanadato de amonio, catalizador de oxidación, y el amoníaco.

Se estampa con esta pasta, se seca la tela, se vaporiza en vapor neutro, enjabonándose a ebullición durante 15 minutos y se lava finalmente con agua caliente y fría.

En lugar de sulfocianuro, empleamos el gluconato de amonio, previamente preparado y cristalizado o lo formamos en el seno de la pasta, neutralizando el ácido glucónico con amoníaco. Si se añade un exceso de amoníaco, no interfiere pues se volatiliza antes o en el vaporizado.

Las ventajas que obtuve, usando gluconato de amonio fueron:

- 1 Mayor intensidad de tono, lo que presupone un ahorro de colorante.

2.—Ningun daño en la fibra.

3.—Pastas más estables.

Una desventaja que presenta el uso del gluconato de amonio, es que la tela ya estampada, requiere un secado un poco más largo o un vaporizado de 9 minutos en vez del común de 6. Esta desventaja fué observada principalmente en el Azul IBC.

~~Es de~~ suponerse que el aumento de la intensidad de tono, usando gluconato de amonio, se deba a una mayor oxidación producida por la reacción entre el ácido liberado y el clorato.

También puede explicarse este aumento de tono, porque el gluconato de amonio se vaya descomponiendo lentamente pero en forma total, resultando de eso, una oxidación más completa del colorante.

Además, su poder englobante de los contaminantes metálicos, que ocasionan cierta pérdida de brillo, puede ser la causa de esa mayor intensidad de tono.

Azul Indigosol

MUESTRAS

2.—Ningun daño en la libra.

3.—Pastas más estables.

Una desventaja que presenta el uso del gluconato de amonio, es que la tela ya estampada, requiere un secado un poco más largo o un vaporizado de 9 minutos en vez del común de 6. Esta desventaja fué observada principalmente en el Azul IBC.

Es de suponerse que el aumento de la intensidad de tono, usando gluconato de amonio, se deba a una mayor oxidación producida por la reacción entre el ácido liberado y el clorato.

También puede explicarse este aumento de tono, porque el gluconato de amonio se vaya descomponiendo lentamente pero en forma total, resultando de eso, una oxidación más completa del colorante.

Además, su poder englobante de los contaminantes metálicos, que ocasionan cierta pérdida de brillo, puede ser la causa de esa mayor intensidad de tono.

Azul Indigoal

MUESTRAS

100	grs.	Azul indigerosol IBC (pasta).
350	grs.	Agua.
490	grs.	Espesante neutro (almidón-tragacanto).
20	grs.	Solución de clorato de sodio (1/3).
(I)	30	grs. Solución de gluconato de amonio (1/1) o
(II)		Solución de sulfocianuro de amonio (1/1).
	5	grs. Solución de amoníaco comercial (29%).
	5	grs. Solución de vanadato de amonio (1%).

1000 grs.

Amarillo Indigosol

MUESTRAS

50	grs.	Amarillo oro Indigosol IGK.
50	grs.	Dehapán O.
263	grs.	Agua tibia.
600	grs.	Espesante neutro.
16	grs.	Solución de clorato de sodio (1/3).
(I)	15	grs. Solución de gluconato de amonio (1/1) o
(II)		Solución de sulfocianuro de amonio (1/1).
	6	grs. Solución de vanadato de amonio (1%).

1000 grs.

Rosa Indigosol
MUESTRAS

- 80 grs. Rosa brillante indigosol IR supra.
60 grs. Urea.
30 grs. Dehapán O.
180 grs. Agua tibia.
500 grs. Espesante neutro.
80 grs. Solución de clorato de sodio (1/3).
(I) 50 grs. Solución de gluconato de amonio (1/1) o
(II) Solución de sulfocianuro de amonio (1/1).
20 grs. Solución de vanadato (1%).
-
- 1000 grs.

Verde Indigosol

MUESTRAS

80 grs.	Verde Indigosol IB.
50 grs.	Dehapán O.
132 grs.	Agua caliente o tibia.
600 grs.	Espesante neutro.
48 grs.	Solución de clorato de sodio (1/3).
(I) 60 grs.	Solución de gluconato de amonio (1/1) o
(II)	Solución de sulfocianuro de amonio (1/1).
10 grs.	Solución de vanadato (1%).
20 grs.	Solución de amoníaco (20%).
<hr/>	
1000 grs.	

Sobre Algodón

Naranja Indigosol

MUESTRAS

- 60 grs. Naranja oro Indigosol 12R.
200 grs. Urea
80 grs. Solvoleng o cromfax.
94 grs. Agua tibia.
500 grs. Espesante neutro.
30 grs. Solución de clorato de sodio (1/3).
(I) 26 grs. Solución de gluconato de amonio (1/1) o
(II) Solución de sulfocianuro de amonio (1/1).
10 grs. Solución de vanadato (1%).
-
- 1000 grs.

Sobre Artisela (Viscosa)

MUESTRAS

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

La oxidación de la glucosa, para la obtención del ácido glucónico, puede resumirse en tres métodos: oxidación química, oxidación electrolítica y oxidación fermentativa mediante bacterias y hongos

El método de oxidación química usando bromo, es el más asequible y adecuado para laboratorio.

Por fermentación de soluciones de glucosa, usando el hongo *Aspergillus niger*, se obtiene el ácido glucónico en forma industrial

Neutralizando el ácido así obtenido, se producen las sales en escala comercial

La forma más práctica de transporte y consumo del ácido, es bajo la forma de glucono-d-lactona.

Aparte del ácido glucónico, pueden usarse sus sales de amonio y sodio en muchos procesos de acabado de textiles, ya sean naturales o sintéticos.

El glucónico supera al acético en la obtención de tonos más brillantes y parejos, además de proporcionar mayor estabilidad a las soluciones, en el teñido a la cuba ácida.

Puede usarse también en el estampado de colorantes cuba y como reserva blanca sobre azul variamina.

El gluconato de amonio sustituye ventajosamente al rodanato, en la estampación de indigsoles por el método de vaporizado corto o del sulfocianuro

BIBLIOGRAFIA

- DISERENS, L. — "The Chemical Technology of Dyeing and Printing". Reinhold Publishing Corp. New York. (1948).
- DU FONT — "The Technical Bulletin". — Vol. 3-No. 3, 137-143 (1947).
- DURAND S. HUGUENIN, S. A. — "Les indigosols en impression directe" (Catalogo) Basilea (1945).
- FIEBER, E. y FISER, M. — "Química Orgánica". — Editorial Atlante, S. A. México D. F. (1948).
- FOX, M. R. — "Vat Dyestuffs and Vat Dyeing". — John Wiley & Sons, Inc. New York (1948).
- GONZALEZ CARRERO J. — "Obtención del gluconato de calcio por el método de fermentación". — Ión 2, 819-823. (1942).
- HILL, D. W. & ASSOCIATES — "The German Cotton, Rayon and Silk Industries". Mapleton House, Publishers. New York. (1947).
- HOLLEMAN y RICHTER — "Tratado de Química Orgánica". — Editorial Manuel Marín Barcelona (1944).
- KARRER, P. — "Tratado de Química Orgánica". — Editorial Nacional, México, D. F. (1946).
- KNOBLOCH, H. und MAYER, H. — "Über die Bildung von d-Glucon, d-Mannon und d-Galakturonsäure durch *Aspergillus niger* in Schuttelekultur". — Biochem. Z. 307, 285-292 (1941).
- MATTHEWS, J. M. — "Application of Dyestuffs". — John Wiley & Sons, Inc. New York (1947).

FORGES, N. CLARK T. F. and ARONOVSKY, S. I. Ind. Eng. Chem. 33, 1065. (1945)

ROJAHN C. A. y GIRAL, F.—"Preparación de productos químicos y químico-farmacéuticos"—Editorial Atlante, S. A. Méjico, D. F. (1942).

STONE, B. G.—American Dyestuff Reporter.—Oct.-4-(1948).

TAUBER, H. Ph. D.—"Enzyme Technology".—John Wiley & Sons, Inc. Chapman and Hall, Ltd. London. (1943).

VIDAL V. M.—"Proyecto de una planta piloto para la fabricación de gluconato de calcio por electrólisis".—E.N.C.Q. (1945).