

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS.

U . N . A . M .

"CONTROL DE FOSFATOS EN LA CLARIFICACION DEL
JUGO DE CAÑA".



QUIMICA

Tesis para el Examen Profesional de Químico que
presenta el alumno

JUAN MARIANO BENITEZ ZENTENO.

1950.

9

1

8



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedico este sencillo trabajo a la memoria de mis queridos padres, a mis familiares y a todas aquellas personas que moral o materialmente contribuyeron al feliz término de mis estudios y a esta mi iniciación profesional.

SUMARIO:

Introducción.

Capítulo I.- Generalidades sobre Clarificación.

" II.- Fosfatación.

" III.- Métodos Analíticos para la Determinación de Fosfatos.

" IV.- Comparación de los Métodos Analíticos.

" V.- Conclusiones.

Bibliografía.

INTRODUCCION.

Uno de los problemas fundamentales que se presentan en la industria azucarera es sin duda alguna el referente a la clarificación del jugo de la caña.

El objeto de la clarificación desde el punto de vista físico y químico, es obtener del guarapo o jugo de caña la mayor pureza en sacarosa eliminando aquellas sustancias indeseables para la obtención de moledura y por lo tanto para la obtención de azúcar de calidad aceptable.

Se ha observado que en la clasificación simple con lecheada de cal y en el proceso de sulfitación la influencia de los iones fosfato es decisiva y la cantidad óptima de esos iones y su dosificación para las distintas -- clases de jugos es el objeto del presente trabajo, intentando el control de ellos y asegurando en parte la obtención de un producto final de calidad.

CAPITULO I.

Generalidades sobre clarificación.

El guarapo o jugo de caña es obtenido industrialmente por la presión ejercida por los molinos sobre la caña al pasar ésta entre ellos. Los molinos son tres masas cilíndricas horizontales que giran sobre un eje; el agrupamiento de varios de éstos molinos forma el Tandem, el cual puede contar de uno o varios molinos.

El guarapo extraído, después de ser pesado (en algunos Ingenios esta operación no es efectuada), es pasado a un proceso de purificación o clarificación, mediante el cual, se eliminan aquellas materias indeseables por su viscosidad o color para la formación de un jugo claro y brillante que sea la base de un proceso posterior adecuado que ayude a la obtención de azúcar aceptable por su color, brillo y pureza.

El guarapo es un líquido turbio, viscoso, de color variable según la edad y clase de caña, que contiene en solución sacarosa, azúcares reductores, ácidos orgánicos, compuestos de fósforo y nitrógeno, gomas y que además contiene en suspensión sustancias arenosas, arcillosas y bagacillo.

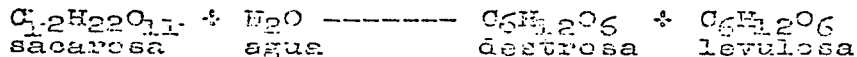
La clarificación es el método por medio del cual, el jugo de viscoso y opaco es transformado en claro y bri --

llante, conteniendo el máximo de sacarosa originalmente presente en el jugo y una mínima cantidad de sustancias no azúcares.

Los efectos de la clarificación de los jugos pueden ser resumidos en:

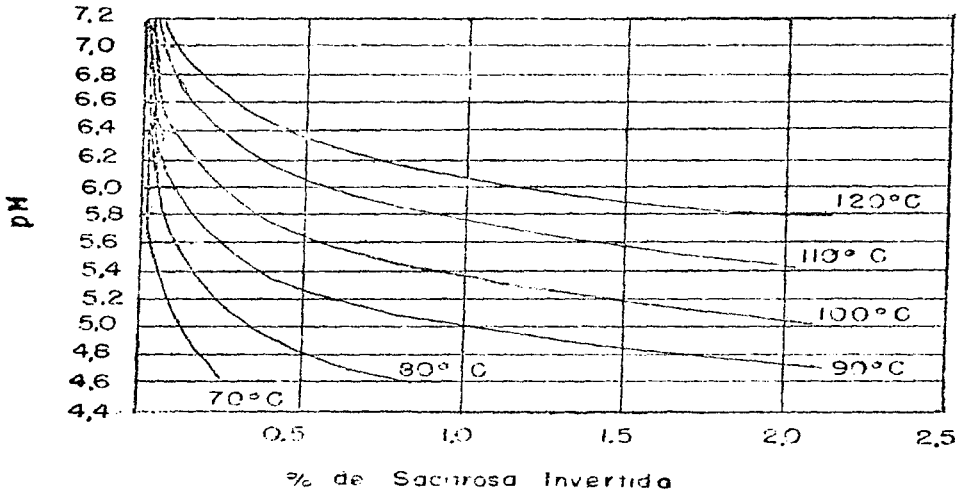
- 1o.- Eliminación de iones hidrógeno, evitando en esa forma peligros de inversión.
- 2o.- Eliminación de sales inorgánicas disueltas, que son las causantes de la alta viscosidad del jugo original, siendo también la causa de una excesiva formación de mieles.
- 3o.- Eliminación de sustancias en estado coloidal, cuya presencia impide una filtración rápida del jugo, evitando también la obtención de azúcar lustroso y puro.
- 4o.- Eliminación de materias arenosas o arcillosas y bagacillo que se encuentren en suspensión.

1o.- Eliminación de iones hidrógenos:— Se ha observado que la sacarosa en medio ácido cambia su carácter óptico y químico al transformarse según la siguiente reacción:



La elevación de la temperatura y el pH de una solu-

ción azucarada son una medida directa de su poder de inversión según lo demuestran en forma gráfica King y Jisón, como a continuación se presenta:



Por consiguiente, la eliminación de iones hidró--geno es un factor que asegura hasta cierto límite la -ausencia de inversiones.

20.- Eliminación de sales inorgánicas disueltas:
Ya que las mieles finales contienen aquellos no azúca-res presentes en el jugo después de la clarificación,- la baja producción de éstas depende del grado de clarifi-cación que se haya alcanzado. La eliminación de esas subs-tancias no azúcares siempre es deseable al principio del proceso para evitar después su presencia y hacer más -

económico y práctica la obtención del producto final.

30.- Eliminación de coloides:- La eliminación de coloides en el jugo es deseable por todos conceptos, ya -- que su presencia afecta los procesos de filtración y evaporación posteriores. Como muchos de esos coloides son -- sustancias coloridas o productoras de color, cualquier -- eliminación que de ellas se haga, será un paso para la -- obtención de azúcar cuyo color sea lo más blanco posible.

La eliminación de estos coloides puede ser efectuada por cualquiera de los tres métodos siguientes:

- a).- Por floculación en su punto isoeléctrico.
- b).- Por atracción superficial.
- c).- Coagulación por medio de calor.

a).- Floculación en su punto isoeléctrico:- Las proteínas y sustancias semejantes a ellas del jugo, parecen tener sus puntos isoeléctricos en la escala ácida, -- probablemente entre pH de 4.5 o 6.0. Si la obtención de cada uno de los puntos isoeléctricos de esos coloides, -- se alcanza mediante un cambio del pH y acelera por una elevación de temperatura, la floculación de ellos puede ser obtenida.

b).- Floculación por atracción superficial:- La -- adsorción de coloides es función de la atracción superficial. Esta adsorción es realizada en la industria azuca-

rera mediante la adición de sustancias como Kieselguhr - en el proceso de filtrado y R. Bliss habla de la adición de Hyflo-Supercel a los tanques alcalizadores junto con la lechada de cal y mediante agitación. Otros compuestos usados como adsorbentes de coloides son: Los precipitados de sulfito y fosfato de calcio, el de carbonato de calcio, los hidróxidos de fierro y aluminio y el óxido gelatinoso de sílice. De estos agentes de adsorción los precipitados de calcio son los más efectivos.

c).- Coagulación por medio de calor:- Las partículas coloidales eliminadas por floculación al cambiar el pH, o por adsorción, conservan su naturaleza química y molecular; pero los coloides coagulados por calor cambian completamente su estructura. Las albúminas y los pentosanos son de los coloides encontrados en el grupo de los coagulados por el calor. W. Scott habla de la hidrólisis que sufren los pentosanos al ser elevada la temperatura para transformarse en pentosas. La eliminación de los compuestos orgánicos de sílice puede ser efectuada por medio de los precipitados de calcio; pero sin embargo, esa eliminación es más eficiente cuando una elevación de temperatura es efectuada.

4o.- Eliminación de materias arenosas y bagacillo en suspensión:- El material arenoso que acompaña a la caña -

y el bagacillo desprendido y llevado por el jugo durante la molienda, son eliminados por un proceso puramente mecánico llevado a cabo primeramente por depuración a través de telas o mallas metálicas y posteriormente englobamiento de esas partículas por los precipitados formados en los diferentes procesos de la clarificación.

Existen diferentes procesos de clarificación, basándose todos en la formación de un precipitado que por adsorción y elevación de temperatura realiza el proceso de purificación del jugo.

Clarificación simple:- En este proceso, mediante la adición de cal y calentamiento, es efectuada la clarificación.

La adición de esa cal es llevada a cabo en este proceso de clarificación simple, en forma de lechada de cal, después que el jugo ha sido pesado y antes de entrar a los calentadores.

Se acostumbra algunas veces agregar la cal cuando el jugo ha sido calentado a 115 grados Centígrados, habiéndose notado que en esta forma la eliminación de materias gomosas es mayor, ya que su floculación es efectuada mejor a elevada temperatura y en medio ácido.

La cal puede ser agregada en forma intermitente o continua, adicionando a cada defecadora cierta cantidad-



que se encuentra en un tanque medidor o regulando la entrada continúa de cal directamente al canal de guarapo, existiendo en esta forma la ventaja de una más íntima -- mezcla,

La adición de cal puede ser realizada en forma de -- sacarato de calcio, calentando el jugo a 115 grados centígrados y agregando sacarato formado al mezclar 100 litros de guarapo y 3 litros de lechada de cal que tenga -- una densidad de 15 grados Bé.

El precipitado formado al reaccionar el jugo con -- la cal es guardado en suspensión por medio de agitación -- mecánica o por corriente forzada de aire.

Para controlar la cantidad de cal necesaria en la -- clarificación, titulaciones con sacarato de calcio y con NaOH 0.1 N son llevadas a cabo; además una constante observación del pH del jugo es hecha.

El control del pH del jugo en el proceso es muy necesario, pudiendo ser efectuado en forma colorimétrica -- o electrométrica.

El pH original del jugo generalmente varía entre -- 5.0 y 5.4. Existiendo numerosas opiniones acerca del pH que se debe alcanzar al agregar la cal. Este pH es generalmente de 8.0 a 8.5 en el jugo frío, el cual al ser ca lentado llega a bajar a 7.5, debiéndose evitar un pH me-

nor ya que a altas temperaturas y pH de 6.8, pueden ocurrir inversiones de sacarosa.

Según algunos investigadores esa caída en el pH -- del jugo al ser calentado es debida en parte a la presencia de fosfatos; para lo cual suponen que una pequeña -- parte de fosfato tricálcico al ser calentado el jugo se descompone en una sal insoluble de $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n \text{Ca}(\text{PO}_4)$ y en una sal ácida soluble que mediante la ionización de ella efectúa la reducción del pH del jugo. Además se -- opina que debido a la formación de algo de fosfato di-- cálcico y a su descomposición por calentamiento en fosfato tricálcico y ácido fosfórico, la disminución en el pH del jugo es observada también.

L. R. Bliss notó que cuando el pH del jugo es 7.0 y la cal es agregada cuando el jugo tiene una temperatura de 60 grados Centígrados la diferencia de pH es muy-pequeña, sugiriendo la idea de que a alta temperatura -- hay formación de sal dicálcica y por lo tanto de ácido-fosfórico. Probablemente la formación del ácido fosfó-- rico no sea hecha a esa temperatura por ser entonces -- más estable el fosfato tricálcico formado.

La temperatura a que se llega en la clarificación-varía entre 90 y 115 grados Centígrados. Cuando esa temperatura es cercana 115 grados, el sobrecalentamiento --

produce lodos compactos y de rápido asentamiento, pero en cambio el jugo es obscuro y turbio.

El momento de agregar la cal es muy variable, siendo en la práctica realizada esa operación antes o después del calentamiento.

Si el encalado del jugo es a temperatura elevada, ciertos coloides como la albúmina y algunos de sílice son bien eliminados ya que coagulan fácilmente al pH -- original del jugo y a temperatura elevada. Este método tiene el inconveniente de tener grandes peligros de inversión.

Un método, llamado de encalado fraccionado y doble calentamiento consiste en agregar cal a un pH de 6.4, - calentamiento, encalado a pH de 7.6 y nuevo calentamiento, ha sido usado últimamente; teniendo como resultado - rápido asentamiento, menor gasto de cal, grande eliminación de no azúcares, poco volumen de lodos y buena claridad en el jugo.

El precipitado formado es muy variable según la -- edad y clase de caña, dependiendo también de la técnica seguida en los procesos de la clarificación.

De estudios realizados por Fort en jugos de caña -- antes y después de la clarificación, se desprende que -- la cantidad de cenizas carbonatadas en el jugo clarifi-

cado decrece con respecto al jugo original, aumentando - en cambio la cantidad de sales totales presentes. Esto - es debido probablemente a la mayor cantidad en el jugo - clarificado de sales orgánicas, comparándolas con el contenido total de sales presentes.

Honig dice, que cuando la alcalinidad es baja, la - precipitación de sílice es mejor y que mientras más grande sea el contenido de P_2O_5 en el jugo, mayor será la -- precipitación de sílice que se haga.

La presencia de los hidróxidos de fierro y aluminio en el precipitado, es mayor cuando la clarificación fué -- llevada a pH de 8.0.

La presencia de sulfatos en el precipitado, solo -- existe cuando su presencia en el jugo sin clarificar es -- mayor de 600 p.p.m.

La eliminación de grasas en la clarificación es evidente al examinar su presencia en la cachaza.

La eliminación de coloides también es de notarse, - pues Davis encontró que en el proceso de encalado en -- frío las variedades de caña BH 10-12 y POJ 2878, tenían -- un 32 y 18 por ciento respectivamente de eliminación de -- ellos y en el proceso de doble calentamiento y encalado -- fraccionado, esa eliminación era de 36 y 22 por ciento. -- Con las mismas variedades en el proceso de encalado en -- frío encontró 83 y 54 por ciento de eliminación proteí--

nica y con el proceso de encalado fraccionado y doble calentamiento la eliminación era de 94 por ciento para la variedad BH y de 84 por ciento para la variedad POJ.

Como se ha observado con estos datos, la composición del precipitado y por lo mismo, la eliminación de sustancias en la clarificación, es muy variable y depende como se dijo antes de la edad y clase de caña y además del proceso de clarificación empleado.

Método de sulfitación:- Este proceso se cree originario de las colonias inglesas o francesas.

Consiste en el bombeo de jugo de caña, a una torre en la que a contra-corriente se absorbe gas SO_2 por el jugo, procurando que esta absorción sea en la mayor cantidad posible. La absorción de SO_2 es controlada por medio de NaOH 0.1, debiéndose gastar de 3 a 4 ml. de esa solución para 10 ml. de jugo. Después de la sulfitación, sigue un proceso de encalado, controlado también por medio de la solución 0.1 N de NaOH (1.5 a 2.0 ml.), o por control del pH alcanzado por el jugo. Después del encalado, calentamiento, decantación y filtrado con los pasos seguidos.

Existe un proceso en el que la sulfitación es llevada a cabo después de encalar, agregándose para cada 100 litros de jugo 8 litros de lechada de cal de 26.5 Bx, y efectuándose posteriormente la sulfitación hasta-

llegar a un punto neutro a la fenolftaleína.

En otro proceso el jugo es calentado hasta 75 grados centígrados, siendo entonces sulfitado y alcalizado simultáneamente conservando reacción ácida a la fenolftaleína y alcalina al papel litmus. Al llegarse ese punto, se agrega lechada de cal hasta obtener fuerte reacción alcalina a la fenolftaleína para que por una posterior sulfitación se alcance neutralidad al papel litmus.

En este proceso es conveniente agregar ácido fosfórico o fosfatos inorgánicos solubles, obteniéndose una mejor clarificación con los precipitados de sulfito y fosfato de calcio formados.

Cuando este método es seguido, la naturaleza del precipitado de sulfito y fosfato depende de la concentración de SO_2 y P_2O_5 presentes en el jugo antes de que sea agregada la lechada de cal.

Davis encontró al examinar microscópicamente ese precipitado lo siguiente:

Cuando un jugo tiene un número de fosfato comprendido entre 100 y 400 mgrs. por litro y el contenido de SO_2 es menor de un gramo por litro, el precipitado formado al encalar es principalmente fosfato de calcio. Cuando el contenido de SO_2 del jugo con un número de fosfato semejante al anterior es de 1.5 gramos por litro el precipitado es muy voluminoso y consiste tanto

de fosfato como de sulfito, predominando los efectos del ión fosfato; finalmente cuando el contenido de SO_2 es de 2.0 grs. o más por litro, el precipitado es más compacto, con una capacidad de adsorción mayor que en los casos anteriores, debida principalmente a la presencia del sulfito de calcio.

Se ha discutido el papel que desempeña el gas SO_2 en la sulfitación de jugos, opinándose que la clarificación es debida a un efecto decolorador o también a la adsorción coloidal.

Parece ser que el principal efecto es debido a la adsorción coloidal, aunque si ésta es verificada sobre coloides coloridos, se obtiene indirectamente una decoloración en el guarapo. Existen sin embargo en el jugo, sustancias coloridas que por medio de reacciones de óxido-reducción o por un cambio en el pH, pasan a un estado incoloro; aceptándose en ese caso el papel decolorador del anhídrido sulfuroso.

Proceso de carbonatación:— Este proceso fué introducido en Java en 1880, calentándose el jugo de 80 a 90 -- grados Centígrados y mezclándolo después con piedra caliza, para entonces ser carbonatado con anhídrido carbónico hasta una muy ligera alcalización.

Los jugos obtenidos en esa forma eran muy obscu --

ros y contenían gran cantidad de sales de calcio solubles. Posteriormente se pensó introducir la cal en forma de lechada de cal, obteniéndose en esa forma jugos menos oscuros y brillantes.

Después se introdujo la carbonatación según Haenn, con las condiciones siguientes:

La cal excedente al agregar la lechada es carbonatada a 55 grados centígrados, procurando no subir la temperatura para así evitar la formación de azúcares reductores y de productos coloreados.

La adición de cal debe ser no mayor de 800 mgrs. de CaO por litro.

Una segunda carbonatación se efectúa en el jugo que fué filtrado después de la primera carbonatación, evitando en esa forma la presencia de sales residuales de calcio en el jugo.

En la práctica, el encalado es llevado a un pH que varía entre 10.0 y 11.0 durante unos cinco minutos, precipitando en esa forma fosfato de calcio, que sirve como núcleo para efectuar una posterior precipitación.

En este proceso la obtención de cal y de anhídrido carbónico se hace quemando piedra caliza y coque. El CO₂ desprendido es lavado con agua para quitar trazas de polvo y de SO₂ y ya purificado es usado en el proce

so. El CaO calcinado es mezclado con agua y usado como lechada de cal a 15 o 20 grados Bé.

CAPITULO II.

Fosfatación.

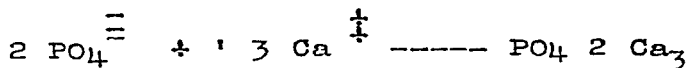
El precipitado de fosfato tricálcico ejerce en la clarificación un papel de gran importancia y algunos autores creen que es conveniente conocer el número de Fosfato aprovechable de un jugo para saber si éste va a ser satisfactoriamente clarificado, al ser tratado solamente agregando cal y elevando la temperatura.

Se cree que la presencia de fosfatos en el jugo sea en forma cristaloidal y coloidal; siendo aquélla la que reacciona con la cal que se agrega en la clarificación. Estos fosfatos se llaman efectivos y se encuentran en cantidad mayor que los no efectivos.

Se acostumbra expresar el contenido de fosfatos de un jugo como miligramos de fosfato por litro de jugo o Número de Fosfato.

Las partes por millón de P_2O_5 de un jugo pueden ser calculadas dividiendo el Número de Fosfato del jugo por su densidad.

La reacción llevada a cabo en la clarificación es:



Según la Ley de Acción de Masas o de Guldberg Waage, la cantidad de precipitado de fosfato tricálcico de

pende de la cantidad de iones PO_4 y iones Ca del jugo; pero como en la clarificación la cal es agregada a un pH constante, las variaciones en iones Ca pueden considerarse nulas y los efectos de esos iones pueden no tomarse en cuenta. Por consiguiente la eliminación por adsorción de los coloides de un jugo, depende principalmente de los iones fosfato presentes en él, o sea que esta eliminación es función directa del Número de Fosfato del jugo.

Cuando existe en el jugo un Número de Fosfato bajo, se obtiene una baja eliminación de coloides y de materia suspendida; resultando los lodos de lento asentamiento y de difícil filtración.

Cuando el Número de Fosfato es alto, se eliminan prácticamente los coloides adsorbibles del jugo y aun cuando éste resulta de buena calidad la formación de un precipitado voluminoso impide un rápido asentamiento y dificulta la filtración.

Existe un término medio entre Números de Fosfato altos y bajos de un jugo, llamado Fosfato Necesario del jugo, con el cual se produce la cantidad requerida de fosfato tricálcico necesaria para una buena adsorción de coloides.

La formación de precipitados de fosfato tricálcico

comienza de pH de 6.0 a pH de 7.2 y 7.4 en frío y si - por algún motivo se agrega la cal hasta alcanzar un pH entre esos límites, sólo una parte del fosfato aprovechable del jugo es usada; siendo entonces el fosfato necesario para ese método, más bajo que el necesario para una clarificación a un pH mayor. En el caso de jugos sulfitados se forma un precipitado de sulfato y fosfato de calcio y probablemente alguna cantidad de coloides adsorbibles por el precipitado de fosfato lo son mejor por el de sulfato y entonces el fosfato necesario del jugo para este caso es menor que el necesario para el mismo jugo sin sulfitar. Por consiguiente, es importante notar que el fosfato necesario de un jugo varía según el método de clarificación empleado.

Quando el Número de Fosfato de un jugo es menor que el Fosfato Necesario de él, para un método de clarificación determinado, se agregan fosfatos solubles o ácido fosfórico para corregir el déficit en fosfato que existe. A esta operación se le conoce como fosfatización y el jugo así tratado se le da el nombre de "jugo fosfatado".

Quando el Número de Fosfato del jugo es mayor que el Fosfato Necesario de él, se forma un precipitado de lento asentamiento y se acostumbra entonces, aumentar-

la materia suspendida del jugo para que el peso del -- precipitado sea mayor sin que aumente gran cosa el volumen.

Por lo dicho anteriormente, se observa, que es de importancia conocer el Fosfato Necesario de un jugo, - pues en esa forma se corrigen deficientes clarificaciones, no solo mediante el control de la cal y de el -- SO_2 empleado sino también conociendo el grado de Fosfatación que se deba alcanzar.

Para un mejor entendimiento en el control de Fosfatos en los jugos, a continuación se expresan algunas definiciones y conceptos:

NUMERO DE FOSFATO.- Se entiende por Número de Fosfato de un jugo, la cantidad de miligramos de P_2O_5 contenidos en un litro de él.

El Número de Fosfato de un jugo, puede ser "Absoluto" o "Efectivo" y "Natural" o "Total".

El Número Absoluto de Fosfato indica la cantidad-total del elemento fósforo contenido en el jugo, calculado en términos de mgrs. de P_2O_5 por litro de jugo.

El Número Efectivo de Fosfato, indica aquella parte de P_2O_5 contenido en el jugo, que es capaz de combinarse con los iones calcio al ser añadida la cal, formando así el precipitado de fosfato tricálcico.

En la práctica, solo el Número de Fosfato Efectivo es de algún valor y cuando se habla de él, se le llama solamente "Número de Fosfato".

Por Número de Fosfato Natural "Efectivo" o "Absoluto", se entiende el Número de Fosfato del jugo cuando no se ha efectuado la adición de fosfatos inorgánicos.

Número de Fosfato Total ya sea "Efectivo" o "Absoluto" significa el Número de Fosfato del jugo al cual puede o no habérsele efectuado la Fosfatación, siempre que la cal no haya sido añadida. Cuando se agrega la cal y la adición de fosfatos no ha sido hecha, el Número de Fosfato Natural y el Número de Fosfato Total son idénticos.

Número de Fosfato Residual, es el Número de Fosfato de la parte líquida superior del jugo encalado.

FOSFATO NECESARIO.- Es el Número mínimo de mgrs. de P_2O_5 necesarios para obtener una buena clarificación en un tratamiento específico dado; siempre que se trate de un jugo que aún no ha sido encalado. Cuando un jugo requiere una cantidad mínima y necesaria de 390 mgrs. de P_2O_5 para efectuar una buena clarificación; 390 es el Fosfato Necesario de ese jugo.

El Fosfato Necesario puede ser más alto o más bajo que el número de Fosfato Natural de un jugo y en el

primer caso se necesita agregar iones fosfato procurando que el Número de Fosfato Total obtenido sea ligeramente superior al Fosfato Necesario.

FOSEFATACION.- Es la operación por medio de la cual el Número de Fosfato Natural de un jugo puede ser elevado mediante la adición de fosfatos inorgánicos solubles o de ácido fosfórico.

GRADO DE FOSFATACION.- Se entiende por Grado de Fosfatación, la diferencia aritmética entre los Números de Fosfato Total y Natural de un jugo; o sea la cantidad de mgrs. de P_2O_5 efectivos añadidos por litro de jugo.

COCIENTE DE PRECIPITACION.- Está expresado por la fórmula:

$$\text{Cociente de precipitación} = \frac{\text{Número de Fosfato Total} - \text{Número de Fosfato Residual}}{\text{Número de Fosfato Total.}}$$

El cociente de precipitación representa el porcentaje del fosfato Efectivo Total que toma parte en la formación del precipitado de fosfato de calcio.

INDICE DE PRECIPITACION.- Está dado por la fórmula siguiente:

$$\text{Índice de precipitación} = (\text{Número de Fosfato Total} - \text{Número de Fosfato Residual}) \times 2.18.$$

El índice de precipitación representa los miligramos de fosfato tricalcico producidos durante el proceso de encalado por cada litro de jugo.

REACCION DE FOSFATO.- Dado por la siguiente fórmula:

Fosfato Necesario

Número de Fosfato Natural

Lessmoir R. Bliss recomienda que esta relación -- sea lo más cercana posible a 1.00, haciendo notar que ésta no debe ser menor de 0.96 ni mayor de 1.04.

Cuando la relación es menor que 1.00 se asegura -- una buena clarificación; pero se obtiene un lento asentamiento de los lodos, los cuales se hacen de difícil filtración. Estas tendencias serán mayores a medida -- que la "relación de fosfato" disminuye.

Si la relación es mayor que 1.00 la adsorción la -- de coloides es imperfecta. Con valores mayores de 1.04 es ya imposible obtener jugos claros y brillantes.

CAPITULO III.

Métodos Analíticos para la determinación de Fosfatos en el Jugo.

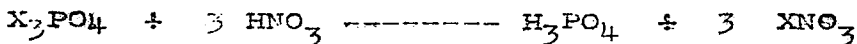
A continuación se exponen algunos métodos para determinar los fosfatos del jugo, con la tendencia a encontrar entre ellos el método adecuado para un control-realizable de ser posible, según las necesidades de un Ingenio Azucarero. Esas necesidades son: rapidez en la determinación aunque con ella se exponga en parte la exactitud y sencillez en el método para que pueda ser efectuado por los ayudantes de Laboratorio sin que haya necesidad de estudios técnicos especiales para su realización.

METODO PRIMERO.- Es el método para determinar gravimótricamente los fosfatos, en el cual cierta cantidad medida de jugo se coloca en una cápsula de porcelana, se evapora casi a sequedad y pasa a un crisol donde se calcina, la ceniza se disuelve con Acido Nítrico y se filtra en un crisol Gooch, se lava con agua hasta ser eliminado todo el ácido, obteniéndose así un volumen de terminado del que se toma una parte alícuota, en la que se lleva a cabo el análisis por el Método de determinación del ión fosfato como pirofosfato de magnesio, según el proceso siguiente:

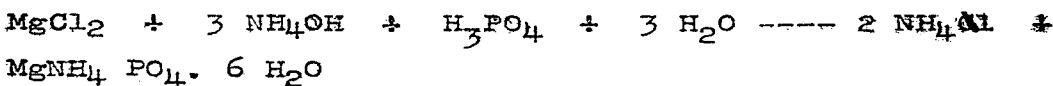
La parte alícuota de la solución se trata con unas gotas de ácido clorhídrico diluido, con 10 ml. de solución saturada de cloruro de amonio y solución de mezcla magnesiaca. La solución se calienta casi a la ebullición y se adiciona gota a gota solución de amoniacos diluido, obteniéndose un precipitado cristalino de fosfato de amonio y magnesio al cual se le agrega amoniacos y cuando ya está frío se filtra y lava con solución diluida de amoniacos. El precipitado se calcina en un crisol obteniendo por reducción pirofosfato de magnesio, del cual se obtiene su peso.

Las reacciones llevadas a cabo en este método son:

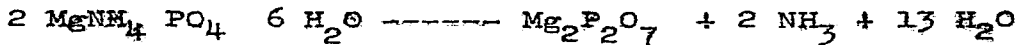
1o.- Disolución de cenizas.



2o.- Formación del fosfato de amonio y magnesio.



3o.- Obtención del pirofosfato de magnesio.



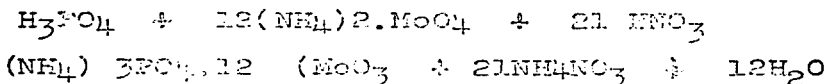
La preparación de la mezcla magnesiaca se lleva a cabo disolviendo 55 grs. de $MgCl_2$ cristalizado y 105 grs. de NH_4Cl , completando con agua a un litro.

METODO SEGUNDO.- Este Método es el de Famberton - Newman modificado por Springer y Davies.

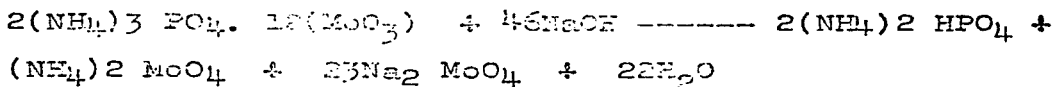
El jugo se calienta a la ebullición y después se filtra y enfría. El jugo filtrado se acidula con solución de molibdato de amonio (lentamente). El precipitado obtenido se filtra obteniéndose así el fosfomolibdato de amonio. Este precipitado después de lavado se disuelve en un volumen conocido de solución valorada de sosa cáustica procurando que ese volumen esté en -- exceso del necesario para la disolución del precipitado. El exceso de NaOH se titula con solución valorada de HCl. La diferencia entre la cantidad de sosa total-agregada y la cantidad de sosa excedente, es la cantidad de sosa que reaccionó con el precipitado de fosfomolibdato de amonio. Conociendo la cantidad de fosfomolibdato, se calcula la cantidad de PO₄ necesario para su formación y por lo mismo la cantidad de P₂O₅ del jugo filtrado.

Las reacciones que se efectúan son:

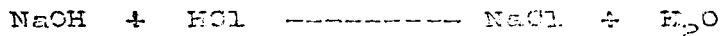
1o.- Formación del fosfomolibdato de amonio.



2o.- Disolución del precipitado con la solución valorada de NaOH.



30.- Neutralización de la sosa cáustica excedente.



Las soluciones empleadas son:

a).- Una solución de molibdato de amonio al 3%.
Se disuelven 30 grs. de molibdato de amonio por litro de solución acuosa.

b).- Una solución de nitrato de amonio obtenida -
disolviendo 340 grs. de NH_4NO_3 y completando con agua a un litro.

c).- Acido nítrico de densidad de 1.153.

d).- Como líquido de lavado se emplea una solu --
ción con 50 grs. de NH_4NO_3 y 40 ml. de HNO_3 completan --
do con agua a un litro.

e).- Solución 0.1 N de NaOH obtenida disolviendo
aproximadamente 4 grs. de NaOH en un litro de agua.

Esta solución es titulada con solución 0.1 N de
ácido clorhídrico.

f).- Solución 0.1 N de HCl; prepara diluyendo --
con agua destilada ácido clorhídrico concentrado, has --
ta obtener una densidad de 1.00 o 1.02. La solución -
obtenida se valora con carbonato de sodio C.P.

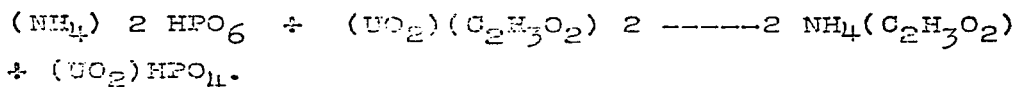
METODO TERCIERO.- Método volumétrico del acetato-
de Uranilo, adaptado por Walker para análisis de los
jugos de caña.

A 100 ml. de jugo sin previo tratamiento se le -

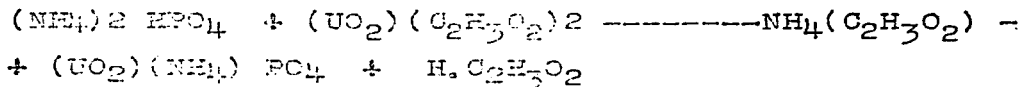
agrega 1 ml. de solución de amoníaco concentrado, se acidula con ácido acético y se añaden 10 ml. de solución de acetato de sodio y ácido acético. Se hace la titulación con solución valorada de acetato de uranilo. La reacción entre el acetato de uranilo y el ión fosfato termina cuando el acetato de uranilo se encuentra en exceso y reacciona con ferrocianuro de potasio usado como indicador externo, produciendo un precipitado de ferrocianuro de uranilo de color café.

Las reacciones que se verifican son:

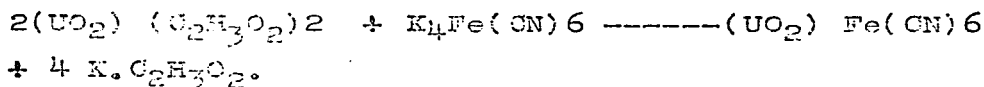
1o.- Reacción del acetato de uranilo y los fosfatos para producir el fosfato de uranilo.



Probablemente la reacción sea:



2o.- Reacción entre el acetato de uranilo y el ferrocianuro de potasio.



Las soluciones usadas en el método son:

a).- 35 grs. de acetato de uranilo se disuelven

en agua destilada, se añaden 50 ml. de ácido acético glacial y se completa con agua a un litro.

Para valorar la solución de acetato de uranilo se usa una solución preparada disolviendo 2.50 grs. de fosfato de tricálcico Q.P. con ácido clorhídrico diluido y precipitando después los fosfatos con amoníaco concentrado. Se hace una nueva disolución con ácido acético y se diluye después con agua destilada hasta 500 ml.. El contenido de P_2O_5 de esta solución es analizado por el método gravimétrico ya que se puede confiar en él por su exactitud. Una alícuota de esta solución es usada para obtener la cantidad de acetato de uranilo necesaria para reaccionar con ella.

METODO CUARTO.- Este método está basado en la formación de molibdeno azul por reducción del ácido fosfomolibdico. Esta reducción es llevada a cabo por medio de oxígeno estivo. El color obtenido es comparado con una serie de tubos con concentraciones diversas de sulfato de cobre equivalentes a una cantidad conocida de P_2O_5 .

Cinco ml. de jugo son diluidos con agua en un matraz aferado de 100 ml.; después de una agitación rápida el contenido del matraz es filtrado. Del fil-

trado se toman 5 ml. y se diluyen nuevamente con agua hasta 100 ml.; se agita el matraz y le son agregados -- 2 ml. de "reactivo de molibdato" para que por posterior adición de "reactivo reductor" aparezca al agitar y de jar reposar durante cinco minutos la coloración del -- ácido fosfomolibdico reducido por la solución de cloru ro estanoso. La solución colorida es comparada con una serie de soluciones de diferente concentración de sulfato de cobre, las cuales son equivalentes a diferen-- tes concentraciones de P_2O_5 .

Los reactivos usados son:

a)- Reactivo de Molibdato. 25 gramos de molibdato de amonio se disuelven en 200 ml. de agua destilada en un matraz de 1000 ml.; 375 ml. de ácido sulfúrico concentrado se diluyen con un volumen igual de agua desti lada y cuando esta solución está ya fría se agrega len tamente a la solución de molibdato. Se afora a 1000 ml. la solución, con agua destilada. Esta solución se guar da en frasco obscuro.

b)- Reactivo Reductor:-- Se prepara disolviendo -- 25 gramos de cloruro estanoso en un litro de solución diluida de HCl (un volumen de ácido clorhídrico y nue ve volúmenes de agua destilada).

La serie o escala colorida se prepara como sigue:

Se disuelven 5.042 grs. de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Q.P. -- en agua destilada completando un volumen de 100 ml. -- Cada ml. de esta solución contiene 10 mgrs. de P_2O_5 .

Si de la solución anterior se desea obtener una -- que contenga " N " grs. x litro de P_2O_5 , basta diluir-- $\frac{N}{100}$ ml. de solución y completar a 100 ml. con agua des-- tilada. Por ejemplo, si se desea obtener una solución-- que contenga 500 mgrs. x litro de P_2O_5 , $\frac{N}{100}$ en este ca-- so será igual a $\frac{500}{100}$ o sea 5. Entonces 5 ml. de solu -- ción de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ con una concentración de 10 mgrs. de P_2O_5 por ml., son los que deben ser diluidos a 100-- ml. con agua destilada para obtener una solución de -- 500 mgrs. x litro de P_2O_5 .

Si de la solución anterior se toman 5 ml. y dilu-- yen con agua destilada a 100 ml. se obtiene una nueva-- solución de la que se toman otra vez 5 ml. y diluyen -- con agua hasta 100 ml. obteniéndose la solución a la -- cual se agrega el reactivo de molibdato" en la forma -- ya dicha. Al agregar el "reactivo reductor" se obtiene la coloración correspondiente a 500 mgrs. de P_2O_5 por-- litro.

METODO QUINTO.-- Este método, también colorimétrⁱco, está basado en los mismos principios del enumerado anteriormente; pero la observación del color obtenido.

es hecho mediante el uso de un fotocalorímetro.

La lectura observada en el fotocalorímetro depende de la cantidad de P_2O_5 presente en el jugo.

Para utilizar este método, primeramente se construye una gráfica que lleve en las abscisas mgrs. x litro y en las ordenadas la lectura del aparato (Densidad -- óptica).

Para la construcción de la gráfica se preparan soluciones de concentración conocida de P_2O_5 y se observa la densidad óptica correspondiente a las distintas soluciones.

DETERMINACION DE FOSFATO NECESARIO.-- Para determinar el fosfato necesario de los jugos, primeramente se hace una prueba cualitativa por medio de la cual, se observa si el jugo tiene fosfato necesario mayor que su Número de Fosfato Natural, o por el contrario, su Número de Fosfato Natural es mayor que el Fosfato Necesario.

Para llevar a cabo esa prueba se toma una muestra de jugo de 200 ml. a la cual se le agrega lentamente y con agitación lechada de cal de 5 grados Bé, hasta alcanzar un pH de 7.2. El vaso donde se colocó el jugo se cubre con un vidrio de reloj y se calienta hasta que se condensan en el vidrio los vapores del jugo. --

Se pasa el jugo a un tubo de ensaye grande y se coloca durante 20 min. en Baño-María. Al final de este período se examina el contenido del tubo de ensayo.

Si al examinar el jugo se encuentra en la parte superior de él un líquido claro y brillante y en la inferior un sedimento que ocupe aproximadamente un tercio del volumen total, el fosfato Necesario de ese jugo es más bajo que su Número de Fosfato Natural.

Si por el contrario, en el jugo examinado no existe separación de dos capas y el sedimento es menor que un tercio del volumen total, entonces el Fosfato Necesario del jugo debe ser mayor que el Número de Fosfato Natural de él.

Primer Caso.- Fosfato Necesario menor que el Número de Fosfato Natural.

Diferentes muestras de jugo frío se encalan a pH que varíe de 6.4 a 7.1 respectivamente. Después de calentar hasta la ebullición, cada tubo de ensaye en que se encuentren las muestras de jugo se coloca en Baño-María durante 20 min. Después de este tratamiento se colocan los tubos en el mismo orden ascendente en que varía el pH del jugo; el primer tubo que contenga un líquido claro y brillante en la parte superior se separa de los demás. Se pipetea la parte supe

rior del jugo escogido y se le determina el Número de Fosfato de esa porción. Este Número de Fosfato es el -- llamado Número de Fosfato Residual del jugo clarificado. La diferencia entre el Número de Fosfato Natural -- del jugo original y el Número de Fosfato Residual del jugo claro es el Fosfato Necesario del jugo por examinar.

Segundo Caso.-- Fosfato Necesario mayor que el Número de Fosfato Natural.

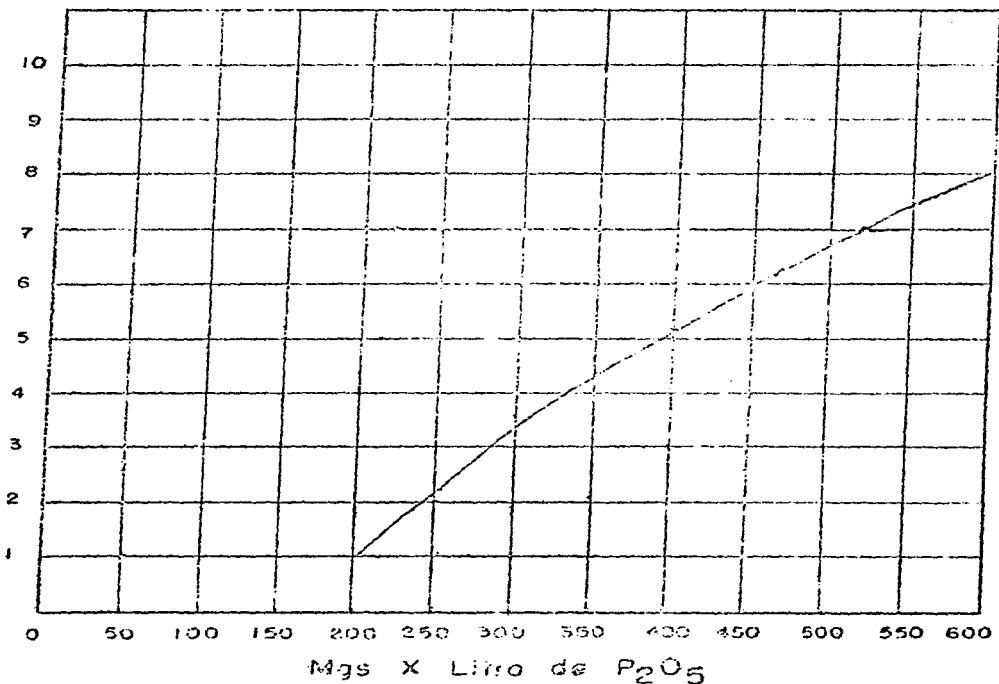
Se prepara una solución de ácido Fosfórico que -- contenga 1 mg. de P_2O_5 por litro.

Varias muestras de jugo de 100 ml. cada una se -- colocan en un vaso de precipitados; se añade 1 ml. de solución de ácido fosfórico a la primera muestra, 2 ml. a la segunda, 3 ml. a la tercera y así sucesivamente.-- Como la muestra es de 100 ml. de jugo, cada ml. de solución de ácido fosfórico añadido aumenta en 10 mgs. -- el Número de Fosfato de él.

Cada una de las muestras se encala a pH de 7.2 y -- se coloca en un tubo de ensaye grande. Se calienta el jugo contenido en los tubos de ensaye a la ebullición -- y conserva después durante 20 minutos en Baño-María.

Se colocan los tubos en el mismo orden ascenden-- te en que varía el Número de Fosfato del jugo; se esco

ge aquel tubo en que se observe buena clarificación -
procurando que sea el primero en la serie ascendente-
que tenga esta característica. El tubo escogido será-
el que contenga el Fosfato Necesario del jugo.



CAPITULO IV.

COMPARACION DE METODOS ANALITICOS.

El primer paso llevado a cabo fué analizar una solución de fosfato con una concentración conocida, em--pleando los cinco métodos enumerados en el capítulo anterior; para lo cual se disolvieron en agua destilada--0.7746 grs. de KH_2PO_4 aforándose a 1000 ml. Esta solu--ción contiene 400 mgs. x litro de P_2O_5 y tiene una concentración semejante al Número de Fosfato de los jugos de caña.

Los resultados obtenidos al hacer los análisis -- fueron:

METODO I	METODO II	METODO III	METODO IV	METODO V
398	408	398	400	400

Después de ver que los cinco métodos daban la exactitud necesaria, se procedió a hacer la determinación del Número de Fosfato de varios jugos, teniendo en -- cuenta las siguientes indicaciones para cada método,

Método Primero.-- La muestra analizada fué de 100--ml. de jugo.

Cuando se disolvió la ceniza del jugo, la solu --ción filtrada se aforó a 250 ml. y de ahí se tomó una--alícuota de 100 ml.

El factor para convertir el peso obtenido de --

$Mg_2P_2O_7$ en P_2O_5 es 0.6379.

Método Segundo.- La muestra tomada para el análisis --
fué de 100 ml. de jugo.

El precipitado de fosfomolibdato de amonio se di-
solvió en 20 ml. de sosa cáustica 0.1 N.

Cada ml. de NaOH 0.1 N equivale a 0.309 mgs. de -
 P_2O_5 .

Método Tercero.- La muestra de jugo fué de 100 ml.

Un ml. de solución de acetato de uranilo fué equi-
valente a 3.98 mgs. de P_2O_5 .

Método cuarto.- La serie tipo preparada tuvo con-
centraciones de P_2O_5 que variaron de 150 a 600 mgs. x-
litro.

La serie se preparó en tal forma que había una di-
ferencia de 25 mgrs. de P_2O_5 x litro entre cada tubo y
el inmediato a él en concentración.

Método quinto.- Para este método, primeramente se
diluyen 2.5 ml. de jugo con agua destilada y se afora-
a 100 ml.. De ahí se toman 5 ml., los cuales se dilu-
yen nuevamente a 100 ml.

A esta solución se le agrega el reactivo de Molib-
dato y el reactivo reductor. Cuando el color se desga--
rolla, se coloca en el aparato para hacer la determi-
nación.

El aparato empleado fué: Lumetron Modelo 400-A.

Se usó filtro de color rojo 650.

Para la construcción de la gráfica, se prepararon soluciones que contenían 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, y 600 mgrs. x litro de P_2O_5 .

Al hacer las observaciones se obtuvo la gráfica - siguiente:

Teniendo en cuenta las indicaciones anteriores se llevó a cabo el análisis de diferentes muestras de jugos, habiéndose encontrado los valores que se anotan en la Tabla No. 1.

Por los resultados obtenidos en esa tabla, se puede observar, que con respecto al primer método, el Método del fosfomolibdato de amonio siempre da resultados más bajos. Probablemente esto sea debido el que al disolver las cenizas del jugo con ácido nítrico se oxida completamente el fosfato ahí presente, combinado ya sea formando compuestos orgánicos o inorgánicos que existan en estado coloidal o cristaloidal. Si en esta forma sucede, el análisis mediante este primer método indica el Número de Fosfato Absoluto y los resultados obtenidos con los otros métodos indicarán el Número de Fosfato Efectivo del jugo.

El método del acetato de Uranilo tiene sobre los demás la ventaja de ser más rápido y fácil; es por eso que las determinaciones de fosfato que se hicieron después, fueron realizadas de acuerdo con él.

Los métodos colorimétricos son bastante sencillos y rápidos; pero tienen el inconveniente de no ser muy exactos.

El método colorimétrico de series tipos, puede --

TABLA I.

Método.

Muestra	I	II	III	IV	V
1	237	201	255	200	215
2	295	269	286	275	250
3	315	275	310	275	275
4	328	279	290	350	360
5	267	260	278	250	240

Nota: Los resultados están expresados en mgrs. x litro de P_2O_5 .

TABLA II.

Muestra	No. de fosfato natural.	grado de fosfatación.	Fosfato Necesario.
1	314	120	434
2	346	30	426
3	259	240	499
4	398	60	458
5	298	320	618
6	386	100	486
7	370	340	710

ser aplicado en la fábrica por los mismos obreros encargados de la fosfatación. En cualquier momento se puede saber el grado de fosfatación que se está alcanzando en el jugo por un examen mediante este método, sin que haya necesidad de llevar muestras al Laboratorio para su análisis; pues la serie colorida de sulfato de cobre y los reactivos de molibdato de amonio y cloruro estanoso pueden conservarse en donde se verifica el proceso de clarificación.

La prueba cualitativa que se llevó a cabo en las muestras de jugo para determinar cómo era el Fosfato Necesario con respecto al Número de Fosfato Natural, indicó en todos los casos que había necesidad de aumentar el contenido de Fosfato del jugo.

Al determinar el Fosfato Necesario se obtuvieron los resultados que se dan en la Tabla No. 2.

Las muestras Números 5 y 7, correspondieron a caña que llevaba más de 15 días de cortada y como se puede observar, el fosfato Necesario de esos jugos es bastante elevado.

CAPITULO V.
CONCLUSIONES.

1o.- El método número 1, tal vez sea el más exacto; pero es demasiado laborioso y tardado, pues una determinación puede prolongarse más de 24 horas.

2o.- Aunque el segundo método es bastante exacto no tiene la rapidez necesaria para el control.

3o.- Para el control en el Laboratorio del Número de Fosfato de los jugos de caña, el método más recomendado es el del acetato de uranilo.

4o.- Entre los métodos colorimétricos, el de serie tipo presta gran utilidad para el trabajo de fosfatación, cuando el control del jugo fosfatado es llevado dentro de la fábrica.

5o.- En caso de contar en el Ingenio con un fotolorímetro es conveniente construir para el Laboratorio, la gráfica para control de fosfatos; ya que la serie colorida del método IV puede descomponerse con el tiempo.

6o.- En todas las muestras examinadas al hacer la determinación de fosfato necesario, se encontró -- que había necesidad de un aumento en el Número de -- fosfato del jugo para así obtener una adecuada clarificación.

BIBLIOGRAFIA:

- a).- ~~Spencer~~ G. L. and Meade G. P.- A MANUAL FOR
CANE SUGAR MANUFACTURERS AND THEIR CHEMIST.
8 th Edition (1945).
 - b).- Bliss L. R.- MEM. ASOC. TECNICOS AZUCAR, --
Cuba 20 (1946).
 - c).- Bliss L. R.- INTERN. SUGAR J.50 (1948).
 - d).- Scott W. W.- STANDARD METHODS OF CHEMICAL -
ANALISIS. Vol. I, (1922).
 - e).- Dondé M.- ANALISIS CUANTITATIVO ESPECIAL, -
E. N. C. Q. (1942).
-