

10
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

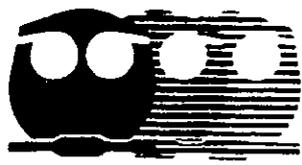
FACULTAD DE QUIMICA

NUMERACION MAL COMPAGINADA

EXAMEN DE QUIMICA
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS DEL ACIDO FORMICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
CEFERINA LIGNACIO VICENTE



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

258612



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE Prof: MARTÍNEZ IZAGUIRRE ELVIA PILAR
VOCAL Prof: MANRIQUEZ GONZÁLEZ ADRIAN JAVIER
SECRETARIO Prof: SOSA SEVILLA SELMA SONIA
1er SUPLENTE Prof: MARAMBIO DENNET EDUARDO
2do SUPLENTE Prof: SALINAS VAZQUES MARIA DEL RAYO

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
QUÍMICA EXPERIMENTAL APLICADA
LABORATORIO 4C, EDIFICIO A.**

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

ASESOR: Prof. Selma Sonia Sosa Sevilla.



SUSTENTANTE: Ceferina Ignacio Vicente.



A MIS PADRES:

Lauro y Maura les agradezco eternamente la libertad que me han brindado para poder decidir mi carrera y mis actos, ya que de esta forma he aprendido a valorar lo que me ha proporcionado la vida y en particular a mi madre que ha sido la base de mi educación.

A MIS HERMANOS:

Que me han apoyado en los momentos difíciles de mi vida y con los cuales he compartido buenos momentos aun con pequeños o grandes problemas; pero en especial a mi hermana Eulalia que ha sido una gran amiga que me ha ayudado en todas las etapas de mi vida y que en cualquier situación me ha orientado de la mejor manera.

A MI PEQUEÑA FAMILIA:

Agradezco a mi pareja el que haya aparecido en mi vida, que con su apoyo y estimulación que me ha brindado haya logrado finalizar el trabajo de tesis; y muy, pero muy en especial a mi hijo que con su alegría y existencia ha sido y seguirá siendo una gran motivación en todos los aspectos de mi vida, como profesionista, mujer, madre y ser humano, principalmente porque será la base de mis futuras acciones.

A MIS PROFESORES:

A todos los profesores de la Universidad por las bases y la formación profesional que me han heredado; y a mi profesora Selma Sonia Sosa por haberme enseñado que la mujer debe guardar un equilibrio emocional y profesional.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS:

A todos los que me acompañaron durante la carrera y a los que me siguen acompañando aún después de la misma por haber participado en una de las etapas más importantes de mi vida. Gracias a los que me siguen alentando moral y profesionalmente.

A MIS CUÑADOS:

Por contribuir a la armonía familiar y en especial a mi cuñada Martha que ha sido para mí un gran apoyo en momentos cruciales sin esperar nada a cambio.

INDICE

INDICE

	PAGINAS
INTRODUCCION	4
CAPITULO I	
1.1 GENERALIDADES	6
1.1.1 Acido Fórmico.	6
Toxicidad y usos.	6
1.1.2 Formaldehído.	7
Propiedades.	7
1.1.3 Importancia del formaldehído.	8
Toxicidad.	8
1.2 METODOS DE OBTENCION DEL ACIDO FORMICO	9
1.2.1 Obtención a partir de H ₂ O y CO.	9
1.2.2 Obtención a partir de metanol y CO.	9
1.2.3 Obtención a partir de formiato de sodio.	10
1.2.4 Obtención por reducción electroquímica y fotoinducción.	10
1.2.5 Obtención a partir de glicerina y un polialcohol.	11
1.2.6 Obtención a partir del formiato de plomo.	11
1.2.7 Obtención a partir de metales de transición y recuperación de CO ₂ .	12
1.2.8 Obtención por reacción de Cannizzaro con sales de metales de transición.	13
Reacción de Cannizzaro.	13
Mecanismos de reacción.	13
Reacción de Cannizzaro con metales de transición.	14
Tabla de catalizadores.	15
1.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS	16
1.3.1 Determinación y análisis del formaldehído.	17
1.3.2 Métodos de análisis del ácido fórmico.	18
Análisis cualitativo.	18
Análisis cuantitativo.	18
1.3.3 Análisis de calcio.	19

CAPITULO II

2.1	PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1.1	Reactivos.	21
2.1.2	Equipo.	22
2.2	SÍNTESIS DE ÁCIDO FÓRMICO	22
2.2.1	Tabla de catalizadores experimentales.	23
2.2.2	Procedimiento General.	24
2.2.3	Aislamiento del producto.	24
2.3	CATALIZADORES	24
2.3.1	Acetato de cobalto (II).	24
2.3.2	Tetraborato de sodio.	25
2.3.3	Cloruro de estaño (II) [6 ensayos].	25
2.3.4	Sulfato de cobre (II).	26
2.3.5	Óxido de antimonio (III) [2 ensayos].	26
2.3.6	Mezcla de catalizadores. H ₃ BO ₃ y CuCl (I) [2 Ensayos].	27
2.3.7	Acetato de plomo (II).	27
2.3.9	Sulfato de manganeso (II).	28
2.3.10	Sulfato de hierro (II).	28
2.3.8	Cloruro de Cobre (I) [5 Ensayos]. Esquema de acidulación.	29 30
2.4	ANÁLISIS DEL PRODUCTO	31
2.4.1	Cualitativo.	31
2.4.2	Cuantitativo.	32

CAPITULO III

	RESULTADOS Y DISCUSION	34
3.1.1	Análisis cualitativo.	34
	Prueba con la 2,4 dinitro fenilhidrazina.	34
	Reactivo de Fuchsina.	35
	Prueba con oxalato de amonio.	35
	Cromatoplasas.	35

	PAGINAS
Observación de la mezcla de catalizadores después de filtrar [H ₃ BO ₃ y CuCl (I)].	36
Observación del Sb ₂ O ₃ (III) después de filtrar y destilar.	37
Observaciones para el SnCl ₂ (II).	37
Catalizador de Pb(CH ₃ COO) ₂ (II).	37
Catalizador de MnSO ₄ (II).	38
Catalizador de FeSO ₄ (II).	38
Catalizador de CuCl (I).	38
3.2 RECUPERACIÓN DEL CATALIZADOR	39
3.2.1 Acidulación con HCl.	39
3.3 Discusión de resultados de la tabla de reacciones.	40
Tabla No 4.	41
Tabla No 5.	41
 CONCLUSIONES	 43
 BIBLIOGRAFIA	 45

INTRODUCCION

El ácido fórmico es un producto obtenido industrialmente a partir de monóxido de carbono (CO) y agua (H₂O), utilizando temperaturas de 400°C y altas presiones de 700 atmósferas; considerando además que los catalizadores usados en estas condiciones son derivados de halógenos como el NaBr, fósforo como PBr₃ o azufre al estado de PbS, Ag₂S, ZnS por lo que prácticamente, tanto catalizadores como condiciones de reacción, son difíciles de manejar⁽²¹⁾.

El ácido fórmico tiene una gran aplicación a nivel industrial farmacéutico, principalmente.

Los objetivos del presente trabajo son:

1) La obtención de ácido fórmico en condiciones suaves de reacción. La revisión en la Literatura nos indica que la reacción de Cannizzaro es la más indicada puesto que también es selectiva hacia la formación del ácido fórmico utilizando catalizadores inorgánicos como óxidos y sales de los metales de transición.

2) Se busca que sea económicamente factible para una posterior aplicación a nivel industrial. El formaldehído de fabricación nacional y el bajo costo del hidróxido de calcio son los reactivos utilizados en la síntesis que se consiguió.

Para optimizar el trabajo de síntesis se consideró la posibilidad de la regeneración del catalizador, hecho que también se alcanzó.

El formol recuperado en las aguas de desecho en la producción del ácido fórmico, puede ser usado de nuevo (efectuándose previamente una separación de impurezas que se encuentran con el formol) para producir más ácido fórmico; estas recuperaciones se llevan a cabo en industrias en las cuales, después de la obtención del ácido fórmico, el rendimiento no llega a ser óptimo. En la síntesis propuesta, se logra un buen rendimiento del ácido fórmico, ya no se requiere una planta de recuperación del formaldehído.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 QUIMICA DE LOS COMPUESTOS.

1.1.1 ACIDO FORMICO

El ácido fórmico fue observado por Fisher en 1670 en los productos que resultaron de la destilación de hormigas ^(9 y 15). En la actualidad se obtiene por calentamiento de NaOH y monóxido de carbono bajo presión y detectando como producto el formiato de sodio, al llevar a cabo una reacción ácido-base con el ácido sulfúrico, como prueba de identificación ^(9 y 16).

Otra forma de obtenerlo es por la oxidación del metanol o del formaldehído, aunque en realidad el método anterior es el más común ^(9 y 16).

El ácido fórmico con fórmula HCO_2H y un peso molecular de 46.02 g/mol, es un líquido con olor picante. Se encuentra ampliamente difundido en la naturaleza (hormigas, abejas, hortigas, sudor, frutas).

Algunas propiedades del ácido son: $\rho = 1.220$ g/ml, punto de ebullición de 100.5°C , $n_D^{20} = 1.3714$, punto de fusión = 8.4°C .

Es miscible con agua, alcohol, éter, glicerol. Se debe evitar el contacto con la piel. Es un buen agente reductor.

- Toxicidad Humana: Es peligrosamente cáustico para la piel; una absorción crónica deberá ser reportada porque causa albuminuria, hematuria ^(6 y 16).

- Usos: Su principal aplicación es como agente reductor; en la industria textil en coloraciones instantáneas con tinta en lana.

También en pigmentos o tintas, reduce el cromo hexavalente al trivalente para mordiente. En una buena mezcla de ambos cromos la sustitución del ácido fórmico por ácido sulfúrico evita la degradación de la celulosa lo cual es apreciable a $\text{pH} = 3$ ^(3, 4 y 9).

También en la industria textil del algodón encuentra diferentes usos.

Ayuda a la coagulación del hule látex y a la regeneración del hule viejo.

En análisis químico es usado como reductor.

Se emplea en medicina como contrairritante y vejigatorio.

Es un buen disolvente de compuestos polares.

Puede ser utilizado para conservar la madera ^(4 y 16).

En la industria cervecera se adiciona a la levadura como antiséptico.

En años recientes el ácido fórmico se ha empleado para el intercambio de resinas de melamina.

También en catálisis ácida para manufactura de resinas fenólicas.

En baños electrolíticos de níquel-platino y en la corrosión de alambres metálicos. Se aplica para esmaltar alambres magnéticos en los procesos de recuperación de los motores de viento ^(2, 4, 16 y 18).

Tomando como 100% al total de los múltiples usos del ácido fórmico a nivel mundial, el 40% del ácido es usado en la industria textil, en las tinturas y laminados que incluyen la impresión de alfombras; otro 40% en síntesis química y farmacéutica. El 12% de este ácido en el tratamiento ^(2, 4, 9, 16 y 18) de curtir cueros.

1.1.2 FORMALDEHIDO

En el presente trabajo la materia prima a utilizar es el formaldehído.

Es el aldehído más sencillo: (CH_2O ó $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$). Es un gas de olor picante, fácilmente soluble en agua; la disolución acuosa de 35-40% se denomina formalina o formol.

El formaldehído es sintetizado por combustión completa de muchas sustancias orgánicas. Preparado comercialmente por oxidación catalítica de metanol usando aire como agente oxidante y calentando con Ag, Cu, Alumina o coke como catalizadores.

Otra forma de obtener el formaldehído en solución acuosa (que es la forma más estable), es por calentamiento de polioximetilenos de bajo peso molecular con P_2O_5 ^(2, 3, 4, 14, 16 y 17).

Sus propiedades son las siguientes: olor sofocante y picante, $\rho = 0.815 \text{ g/ml}$, punto de fusión = -92°C , p. eb. $_{400} = -33.0^\circ\text{C}$, p. eb. $_{200} = -46.0^\circ\text{C}$, p. eb. $_{100} = -57.3^\circ\text{C}$, p. eb. $_{60} = -65^\circ\text{C}$.

Temperatura de ignición cerca de 300°C. Muy reactivo, soluble en agua por encima del 55%.^(4, 5, 8, 12, y 17)

Presenta reacciones de polimerización y de adición (forma tri ó tetra oximetileno).

1.1.3 IMPORTANCIA DEL FORMALDEHIDO

El formaldehído puede reaccionar, prácticamente, con toda clase de compuestos orgánicos y con un gran número de sustancias inorgánicas, formando numerosos productos de condensación: reacciona con los hidrocarburos, hidratos de carbono, aldehídos, hidroxiácidos, cetoácidos y sus ésteres, fenoles, oxialdehídos y ácido gálico.

Su formación juega un papel importantísimo en la asimilación del gas carbónico por los vegetales clorofílicos^(10, 11 y 14).

Las propiedades antisépticas del formaldehído se deben principalmente a que se combina con la membrana celular de los microorganismos endureciéndola e impidiendo por lo tanto su crecimiento; debido a esta propiedad se emplea en el tratamiento de la carne congelada, se utiliza para embalsamar y conservar los materiales y cuerpos para disección⁽¹⁵⁾.

- Toxicidad: Los límites permisibles de exposición, según el estándar federal de la EPA (Normas y métodos establecidos para la protección del medio ambiente) son 3 ppm. La máxima concentración aceptable es 5 ppm, por encima de 10 ppm sólo puede permitirse, como máximo una duración de 30 minutos. Puede introducirse al organismo por inhalación^(8 y 16).

Los daños que provoca pueden ser :

i) local.- El gas formaldehído puede causar severa irritación de la membrana mucosa, del tracto respiratorio. La solución acuosa salpicada en los ojos puede causar quemadura en ellos. Se ha reportado que provoca urticaria después de inhalarlo.

ii) sistémica.- La intoxicación sistémica se inicia con la irritación intensa del tracto respiratorio superior. Si los trabajadores inhalan altas concentraciones de formaldehído provoca tos, dificultad para respirar y puede ocurrir edema pulmonar. La ingestión causa irritación de boca, garganta y estómago^(2, 4 y 8).

- Vigilancia médica: Considerando la piel, ojos y el tracto respiratorio deben efectuarse exámenes periódicos, especialmente en pacientes que tienen un historial de alergias.

- Métodos de protección personal: La intoxicación puede prevenirse con una ventilación adecuada, ropa protectora y máscara completamente equipada con un suministro extra de aire ^(15, 17 y 18).

- Usos: Se emplea en la producción de urea, melamina y resina de acetal; en la industria textil, en líquidos embalsamadores, fungicidas, cosméticos; es apropiado como desinfectante y conservador en medicina. Se utiliza para la obtención de colorantes y curtidos ^(4, 7, 16, y 17).

1.2 METODOS DE OBTENCION DEL ACIDO FORMICO.

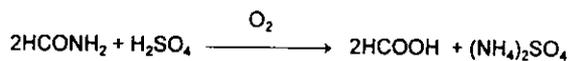
Los métodos teóricos de obtención generales y particulares más importantes encontrados en la bibliografía, se dan a continuación:

1.2.1 A PARTIR DE MONOXIDO DE CARBONO Y AGUA.

La síntesis directa de ácido fórmico a partir de H₂O y CO tiene un equilibrio favorable, el cual puede mejorar al operarse a altas presiones y en presencia de haluros de cobre (catalizadores inorgánicos). A 160°C el rendimiento es pobre pero a bajas temperaturas el equilibrio se ve menos reducido de tal forma que se ve favorecida la formación de ácido fórmico ^(4, 15 y 16).

1.2.2 A PARTIR DE MONOXIDO DE CARBONO CON METANOL.

La reacción de CO con metanol, producido mundialmente a partir de formiato de metilo por la vía de formamida:



La formamida es fácilmente hidrolizada en la presencia de H_2SO_4 a ácido fórmico y sulfato de amonio. Un rendimiento del 93% de ácido fórmico fue obtenido en un estudio piloto de este proceso, usando el H_2SO_4 al 72%. ^(3, 4, 7 y 15)

Otra ruta para la obtención de ácido fórmico a partir de formiato de metilo, implica directamente la hidrólisis; en un principio el CO y el metanol dan formiato de metilo y en un segundo paso el éster es hidrolizado a metanol y a ácido fórmico. El resultado neto es representado por las siguientes ecuaciones:



Una conversión eficiente requiere de una hidrólisis bajo altas presiones. La disminución de la presión acompañada por enfriamiento, permite la recuperación del ácido fórmico. El formiato de metilo puede también prepararse del formiato de sodio, obtenido como subproducto en la producción del pentaeritrol o ditionito de sodio ⁽⁷⁾.

1.2.3 A PARTIR DE FORMIATO DE SODIO.

El ácido fórmico es preparado con formiato de sodio usando H_2SO_4 o cualquier otro ácido fuerte inorgánico. Las cantidades estequiométricas de HCOONa y H_2SO_4 son pasadas a través de una bomba automática a 35°C. Posteriormente el producto se evapora, después se destila y finalmente el Na_2SO_4 es recuperado ^(3, 4, 15 y 16).

1.2.4 A PARTIR DE REDUCCION ELECTROQUIMICA Y FOTOINDUCCION.

En un nuevo proceso diseñado por los laboratorios RCA (laboratorios británicos dedicados a la síntesis de compuestos por inducción electroquímica), el CO_2 en H_2O es electroquímicamente reducido a fórmico liberando oxígeno en el ánodo, este tipo de reducción electroquímica se puede hacer de varias formas; una de ellas por efecto de soluciones catalíticas, se proponen curvas potencial (-0.5 a 0.7 v) contra corriente, de tal forma que los productos obtenidos puedan ser metanol o fórmico. El rendimiento va a depender del tiempo de aplicación de la densidad de corriente.

Otra forma de obtenerlo de manera similar es por la reducción fotoelectrolítica de CO₂ en suspensión acuosa por medio de sulfuros metálicos (catalizadores semiconductores) como PbS, Ag₂S, Mo₂S₃, Bi₂S₃, U₂S₃, CdS, ZnS. Las variables principales fueron: concentración de la solución, pH, irradiación, tiempo y temperatura.

Por descomposición fotoinducida; el formaldehído en solución acuosa expuesto al aire, puede descomponerse por fotoinducción, dependiendo de la concentración inicial del sustrato, y la concentración de CO en el medio acuoso, ya que una alta concentración de CO disminuye la descomposición del formaldehído ^(15 y 16).

1.2.5 A PARTIR DE GLICERINA Y EL ACIDO OXALICO.

Otra opción consiste en calentar una mezcla de glicerina con ácido oxálico cristalizado.

La glicerina anhidra se calienta con ácido oxálico entre 75-90°C, hasta que cesa el desprendimiento de gas carbónico; se añade una nueva cantidad de ácido oxálico repitiendo el proceso varias veces. El ácido oxálico C₂H₂O₄ · 2H₂O se descompone en agua (H₂O), monóxido de carbono (CO) y ácido fórmico (HCOOH) que reaccionando con la glicerina (C₃H₈O₃), produce monoformina (ver la reacción posterior). Al añadir una nueva cantidad de ácido oxálico cristalizado, la monoformina se hidroliza por el agua de cristalización que aquél contiene, desdoblándose en glicerina y ácido fórmico, el cual se obtiene por destilación ⁽¹⁶⁾.

La reacción es la siguiente:



La monoformina se produce y se destruye consecutivamente de un modo continuo con formación de ácido fórmico de 87 a 88% de rendimiento.

1.2.6 A PARTIR DE FORMIATO DE PLOMO.

El ácido fórmico anhidro puede obtenerse calentando suavemente el formiato de plomo en una corriente de H₂S, ó también calentando una mezcla de formiato de sodio y ácido oxálico anhidros.

Cuando existen indicios de agua se presentan inconvenientes, ya que disminuye la temperatura de ebullición (debido a la formación de un azeótropo)⁽¹⁵⁾.

En la Tabla No. 1 se dan las densidades de las disoluciones acuosas del ácido fórmico ^(5 y 12).

TABLA No. 1 ACIDO FORMICO	
%	DENSIDAD 20°/4°
10	1.0247
20	1.0489
30	1.0730
40	1.0964
50	1.1208
60	1.1425
70	1.1656
80	1.1861
90	1.2045

1.2.7 A PARTIR DE METALES DE TRANSICION Y RECUPERACION DE CO₂.

Otra manera de sintetizar el ácido fórmico con metales de transición es por medio de recuperación de CO₂ en soluciones acuosas ácidas.

Este método nos indica la formación de ácidos carboxílicos y carbónico (H₂CO₃) a partir de la recuperación de CO₂ en las soluciones ácidas en presencia de zinc amalgamado y compuestos de la serie de los metales de transición.

La selectividad se logra por medio de algunos metales de transición y diferentes reductores.

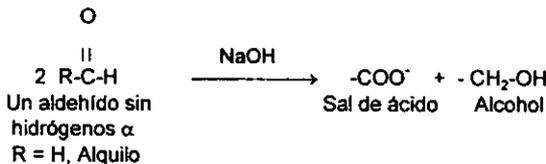
Algo sobresaliente de este trabajo es que al llevarse a cabo la recuperación de CO₂ (gas carbónico) en soluciones ácidas acuosas al usar compuestos de vanadio (NaVO₃, VOSO₄, V₂O₅) en presencia de zinc amalgamado, se obtiene ácido fórmico; en este caso el vanadio como base resulta ser muy sensible a diversos factores como el pH del medio, y las entidades que se forman por sus estados de oxidación, hace que los resultados sean pobres. Durante la recuperación de CO₂, en presencia de zinc amalgamado y en ausencia de los metales de transición, a pH ácido (pH = 2), se han detectado sólo trazas de ácido fórmico.

1.2.8 OBTENCIÓN POR REACCIÓN DE CANNIZZARO CON SALES DE METALES DE TRANSICIÓN

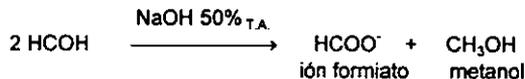
INTRODUCCIÓN DE LA REACCIÓN DE CANNIZZARO

El ácido fórmico es obtenido, en la forma más estable, (como sal de calcio, evitando de tal modo su evaporación al estado de ácido), por una reacción de Cannizzaro, en esta reacción existe la formación de 2 productos: el ácido fórmico y el metanol en un 60% y 40% respectivamente; para que una reacción de Cannizzaro suceda se requiere que el aldehído, utilizado como materia prima, no contenga hidrógenos α . Debido a las características del formaldehído (sin hidrógenos α) pueden ocurrir 2 tipos de reacciones ya sea una reacción de condensación o de óxido-reducción. La condensación del aldehído no es deseable por las mieles que se obtendrían y en la óxido-reducción el producto no deseable sería el metanol [6, 7, 10, 11, 18 y 19].

El formaldehído al ser expuesto a la acción de álcali presenta una reacción de auto óxido-reducción a temperatura ambiente y al variar la temperatura se obtienen diferentes rendimientos. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

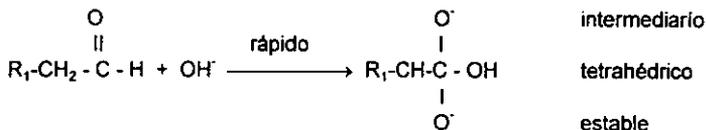


Por ejemplo:

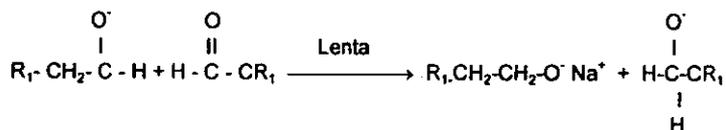


Mecanismo de reacción:

Paso 1: Adición nucleofílica del ión hidróxido al grupo carbonilo



Paso 2: Transferencia del ión Hidruro (intramolecular)



Cabe mencionar que en este caso el $\text{R}_1 = \text{H}$.

Paso 3: reacciones ácido - base que dan lugar a los productos observados:



REACCION DE CANNIZZARO CON METALES DE TRANSICION ⁽²²⁾

Como se sabe, con la reacción de Cannizzaro al obtener el ácido fórmico en forma de la base del mismo (formiato del ión metálico), existe el inconveniente de que se obtenga solamente un 60 % de ácido fórmico y un 40 % del metanol. También existe la posibilidad de la intervención de otra reacción, que es la de condensación. En la reacción de condensación se obtienen otro tipo de compuestos que son los α -hidroxialdehidos y las α -hidroxicetonas, que por supuesto se encontrarían en una menor proporción que el metanol y el ácido fórmico ^(10, 19, 20 y 22). Por lo tanto, para evitar los inconvenientes anteriores se hace uso de algunos metales de transición, los cuales juegan un papel muy importante, ya que con éstos se puede tratar de obtener un 90 % o 100% de ácido fórmico.

El formaldehído puede reaccionar de dos maneras dependiendo del tipo de agente catalítico que se utilice en la reacción, estas dos formas son: a) por medio de una reacción de Cannizzaro (óxido-reducción) da MeOH y HCOOH o una sal, o b) puede dar aldehídos hidroxilados o cetonas hidroxiladas (a este grupo de compuestos de cetonas y aldehídos se les denomina FARMAZAS).

La solución del formaldehído debe ser al 36.4 % en peso, como agente alcalino se usa una suspensión de CaO químicamente puro en un 96.3 % en peso, pero en el caso de que se usara el Ca(OH)_2 deberá ser una suspensión al 70.6 % en peso.

En la Tabla No. 2 se pueden observar los diferentes catalizadores que son usados en la obtención del ácido fórmico y que se encuentran clasificados por la optimización que logran en la selectividad de la reacción y los rendimientos de ácido fórmico. Los elementos inorgánicos se dividen en 5 grupos considerando el efecto catalítico que tienen en la reacción ⁽²²⁾.

TABLA No 2 CATALIZADORES				
Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V
Fe	NiSO ₄	FeSO ₄	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Pb(CH ₃ COO) ₂
Mg	As ₂ O ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	SnCl ₂	Sb ₂ O ₃
Ni	MgCl ₂	NH ₄ VO ₃		
H ₂ O ₂	Cu	BiCl ₃		
ZnSO ₄	CuCl	CaSO ₄		

La tabla de catalizadores expuesta anteriormente nos proporciona una idea general de los catalizadores que se puedan usar para los diferentes ensayos ⁽²²⁾.

En el grupo I los catalizadores inorgánicos ayudan a que las reacciones sean selectivas, es decir, se logra una mayor obtención de ácido fórmico que de metanol; el inconveniente es que el rendimiento obtenido es muy bajo con respecto al esperado del 100 %. Estas reacciones también incluyen un tiempo de inducción de reacción.

En el grupo II las reacciones son más selectivas que las del grupo I, porque el rendimiento de ácido fórmico es mayor; otra ventaja es que no se requiere de un tiempo de inducción en la reacción, y el tiempo total de reacción es corto. Las que presentan mejores condiciones de reacción y rendimiento son las sales de cobre y el cobre metálico.

En cuanto al grupo III las sales inorgánicas provocan tiempos de inducción y de reacción muy grandes; la gran ayuda que proporcionan es la conversión de formaldehído casi en su totalidad en ácido fórmico; logrando de tal forma una buena selectividad de la reacción de Canizzaro ⁽²²⁾.

Ahora en el grupo IV la selectividad es menor que con respecto a los otros grupos; la ventaja sería que los tiempos de inducción y de reacción son menores, pero teniéndose la desventaja de que en estos casos la selectividad no es la apropiada y por lo tanto los rendimientos son bajos ⁽²²⁾.

En el grupo V, el rendimiento varía; ya que puede ser muy bajo (10%) ó puede ser muy alto (80%), dependiendo del tipo de catalizador usado (de acuerdo a la información teórica reportada), aunque el

tiempo de reacción es extremadamente alto lo que puede provocar mayor formación de metanol o una reacción reversible.

Los compuestos inorgánicos aceleran la reacción de Cannizzaro e inhiben la reacción de condensación o de autocondensación. Los compuestos de Calcio, un poco menos solubles que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tienen mayor efecto en la disminución del tiempo requerido para la inducción de la reacción de condensación del formol.

Para este tipo de reacciones, no solamente existe la adición de un sólo catalizador a una reacción ensayo con sus correspondientes reactivos adicionados, sino que también existe la posibilidad de la adición de dos catalizadores a una sola reacción, tomando en cuenta cantidades, tiempo de reacción y la temperatura; por ejemplo puede existir la adición de MnSO_4 y Cu o CuSO_4 .

Algo muy importante de mencionar es que para los diferentes catalizadores pueden existir diversas condiciones de reacción como resultado de modificaciones en la concentración de cualquiera de los reactivos, la temperatura, el tiempo de reacción y variables metodológicas.

1.3 METODOS DE ANALISIS

1.3.1 DETECCION Y DETERMINACION DE FORMALDEHIDO

Análisis Cualitativo: El formaldehído se identifica por reactivo de Tollens y Reactivo de Fuchsina.

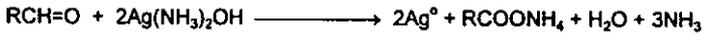
Reactivo de Tollens : Primero se lleva a cabo la preparación del reactivo de Tollens; en un tubo completamente limpio se colocan 2 ml de una disolución de AgNO_3 al 5% y se añade 1 gota de hidróxido de sodio al 10%. Posteriormente se añade gota a gota una disolución de hidróxido de amonio al 2%, agitando constantemente hasta que se disuelva el óxido de plata precipitado ⁽¹⁴⁾.

Para obtener un reactivo sensible es necesario evitar un exceso de NH_4OH . Este reactivo debe prepararse justo antes de usarse y no se deberá conservar, ya que la solución se descompone rápidamente y deposita un precipitado poderosamente explosivo. Si no ocurriera ninguna reacción en frío, la solución deberá calentarse un poco.

La reacción es positiva al observarse la formación de un espejo de plata ⁽¹⁴⁾.

Al tener preparado el reactivo se toman 3 ml de la muestra problema en un tubo de ensaye y se le adicionan 2 ml del reactivo, de tal forma que si la prueba es positiva (detectando la presencia de un aldehído), se observa la aparición de un espejo de plata en la parte inferior del tubo.

Reacción efectuada:



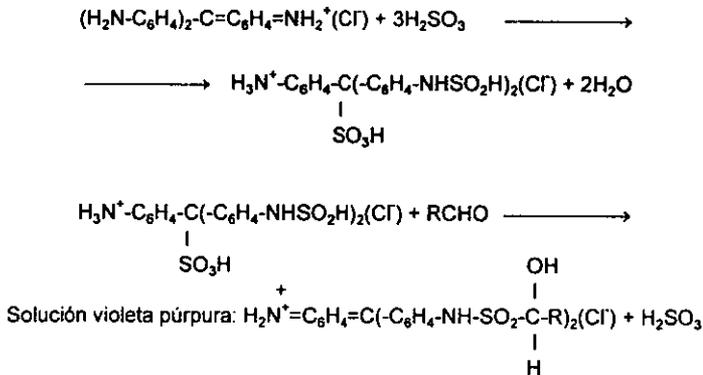
Nota: El amoniaco al encontrarse en medio acuoso y alcalino forma el hidróxido de amonio.

Reactivo de Fuchsin: Disolver 0.5 g de Fuchsin pura (clorhidrato de p-rosanilina) en 500 ml de agua destilada y filtrar la solución. Saturar 500 ml de agua destilada con anhídrido sulfuroso mezclar perfectamente con la solución filtrada de Fuchsin y dejar reposar una noche. El reactivo es prácticamente incoloro y muy sensible ⁽¹⁴⁾.

Para identificar el formaldehído como tal, se adicionan 2ml del reactivo de Fuchsin a un tubo que contiene una gota de la muestra, se agita suavemente y despues de 3 ó 4 minutos se observa el cambio de coloración. La solución o la muestra a detectar no deberá calentarse ni tampoco ser alcalina.

Este reactivo es inestable y pierde ácido sulfuroso cuando se trata con un aldehído produciendo un colorante quinoide de color violeta púrpura ⁽¹⁴⁾.

Reacción efectuada:



Para su cuantificación puede emplearse también uno de los siguientes procedimientos: el método de Legler, basado en la reacción del amoníaco con el formaldehído; el inconveniente es que sólo se pueden determinar soluciones de concentraciones muy bajas cuando las muestras con las que se cuentan son muy concentradas.

Si se trata de disoluciones concentradas e impuras puede emplearse el método de Blank y Finkebeiner, que consiste en la oxidación de formaldehído a ácido fórmico mediante una disolución alcalina de agua oxigenada. Schryuer emplea fenil hidrazina y ferrocianuro potásico en una dilución de 1/1000000 ^(16 y 17).

1.3.2 DETECCIÓN Y DETERMINACION DE ACIDO FORMICO.

Existen diferentes formas de analizar el producto obtenido de tal forma que se pueda detectar y cuantificar el ácido fórmico.

- Detección

Calentando con H_2SO_4 concentrado el ácido fórmico y los formiatos desprenden dióxido de carbono. Las disoluciones neutras de los formiatos dan con el cloruro férrico una coloración roja.

Los formiatos reducen el nitrato de plata dando plata metálica, en parte precipitada dando un polvo negro y en parte formando un espejo metálico. El cloruro mercuríco se reduce a mercuroso, o a mercurio metálico si hay un exceso de ácido fórmico ^(14 y 16).

- Determinación

El ácido fórmico puede valorarse por el método de Jones. Para esto se adiciona un exceso de ácido oxálico de concentración conocida a la muestra de ácido fórmico por analizar, se acidifica el medio y se titula con solución de $KMnO_4$ 0.2 N ⁽¹⁸⁾.

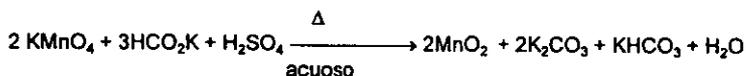
Se utiliza como blanco un volumen estandarizado de ácido oxálico con permanganato y la diferencia entre los mililitros gastados y el volumen total de permanganato de potasio que se usó primero nos da la cantidad de permanganato de potasio necesario para oxidar el ácido fórmico.

También se han propuesto otros métodos basados en la valoración directa del ácido, mediante una alimetría o la descomposición del ácido fórmico a gas carbónico por medio de ácido sulfúrico y dicromato de potasio (H_2SO_4 y $K_2Cr_2O_7$) ^(1, 5 y 15).

Otra forma de cuantificar el ácido fórmico es por titulación potenciométrica con una solución alcohólica de hidróxido de sodio.

En caso de no tener el ácido fórmico sino el formiato; éste se determina por oxidación alcalina. Para esto se lleva a cabo una valoración de formiato de sodio o potasio con permanganato de potasio 1.0 N. En este caso el permanganato es reducido solo a su condición cuadrivalente; por lo que el peso equivalente de ácido fórmico equivale a 1.0 ml de permanganato de potasio 1.0 N. La valoración se lleva a cabo rápida y cuantitativamente en frío.

Reaccion:



1.3.3 ANALISIS DE CALCIO.

El calcio se determina porque indirectamente señala la formación del ácido fórmico; al filtrar se separa el reactivo no utilizado del producto que se encuentra como sal de calcio.

El método consiste en pesar aproximadamente 10 g de muestra (del producto obtenido sin acidular) adicionándole posteriormente unos 5 ml de HCl 1:1 y después 5 ml de hidróxido de sodio para asegurar el medio alcalino, se añade el indicador de murexida, todo esto bajo agitación continua, titulándose con EDTA (Sal disódica del ácido etilen diamino tetra acético) 0.1 N. El indicador cambia de rosa a violeta, la coloración debe permanecer estable por unos 30 segundos ⁽¹⁰⁾.

La fórmula aplicada es la siguiente:

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \frac{(\text{ml EDTA}) \times \text{N} \times 74.1}{\text{W muestra}}$$

Donde:

N = Normalidad de la solución de EDTA.

W = Peso de la muestra

Factor 74.1 = Peso Equivalente del Ca(OH)_2

La reacción es:



Y^{4-} = EDTA.

Otra forma de determinar el calcio cuantitativamente es como CaO . A una alícuota de 100 ml que contenga 500 mg de muestra se pasa a un vaso de 400 ml de preferencia. Posteriormente se le añaden 100 ml de solución precipitante ⁽¹⁾. Se calienta a ebullición suave manteniéndola aproximadamente 1 hora, después de este tiempo se retira del calor, agregándole 5 gotas de hidróxido de amonio y filtrando inmediatamente a través de un filtro de poro cerrado para evitar la pérdida del producto. Se lava el vaso 3 veces en el cual se hizo la precipitación y también se lava el precipitado 7 veces procurando que el último se haga cuidadosamente desde el borde. Todos estos lavados deben hacerse con agua caliente.

Filtro y precipitado son agregados al vaso donde se realizó la precipitación. Se les agregan 100ml de H_2SO_4 en solución acuosa al 10% y se titula con KMnO_4 0.1 N hasta que la solución tome color rosa permanente por 30 seg.

Solución precipitante: Hidróxido de amonio 35 ml (al 35%), ácido cítrico 20 g, oxalato de amonio 20 g, cloruro de amonio 20 g, urea 100 g, agua destilada 900 ml ⁽¹⁾.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

2.1.1 REACTIVOS

Los reactivos usados para la síntesis del ácido fórmico fueron proporcionados por el laboratorio de química experimental, sólo la solución de formaldehído fue adquirida en forma personal.

Los disolventes empleados para las reacciones y preparaciones de soluciones fueron purificados y las soluciones para la identificación y cuantificación, se prepararon en el laboratorio^(2,3,4, 14).

Los reactivos empleados fueron los siguientes:

1. Hidróxido de calcio (reactivo grado técnico).
2. Solución de formaldehído al 35%.
3. Catalizadores:
 - a) Acetato de cobalto (II) (R.A)
 - b) Cloruro de estaño (II) (R.A).
 - c) Borato de sodio (Q.P).
 - d) Sulfato de cobre (II) (Q.P).
 - e) Óxido de antimonio (III) (Q.P).
 - f) Ácido bórico. (Q.P.)
 - g) Cloruro de cobre (I) (Q.P) .
 - h) Acetato de plomo (II) (Q.P).
 - i) Sulfato de manganeso (II) (Q.P.).
 - j) Sulfato de hierro (II) (Q.P).
4. Ácido sulfúrico (Q.P).
5. HCl (Q.P).
6. NaOH (Q.P).
7. Etanol (Q.P).
8. Acetona (Q.P).
9. Fenolftaleína (Q.P)

2.1.2 Equipo

Potenciómetro Sargent - Welch modelo C.S

Electrodo integrado Sargent - Welch S30072 - 13.

2.3 SINTESIS DE ACIDO FORMICO

Las reacciones se llevaron a cabo de diferentes formas, efectuándose cambios en los parámetros usados. Los parámetros se modificaron según lo siguiente ⁽²²⁾:

2.3.1 En las primeras reacciones se manejaron 3 temperaturas: la primera fue de 25°C (a temperatura ambiente), la segunda fue 50°C y la tercera 60°C.

Los tiempos de reacción fueron muy variados, estos dependieron del tipo de catalizador y del producto formado, considerando otras condiciones como son cantidades de materias primas, catalizadores y tiempos de reacción; de tal forma que así como se usaron tiempos muy pequeños (de aproximadamente 15 min), también se usaron de aproximadamente 5 horas. Conforme se vayan enunciando los diferentes catalizadores en las reacciones efectuadas, se incluirán los tiempos de reacción.

Se siguieron las reacciones por cromatografía en capa fina. Las mezclas de eluyentes fueron acetato de etilo-etanol 1:1; o etanol-metanol 1:1; también se usó como único eluyente el etanol para algunas muestras.

Las placas se corrieron usando el formaldehído y el ácido fórmico como muestras patrón de comparación para las soluciones obtenidas después de la reacción, las 3 muestras se aplicaban a las cromatoplasas y se corrían en la mezcla de eluyentes; como revelador se empleó yodo metálico.

Para tener una idea más clara de las reacciones efectuadas, ver la Tabla No. 3 donde se esquematizan las condiciones de reacción para cada catalizador.

Los ensayos para los diferentes catalizadores se muestran posteriormente.

TABLA 3 REACCIONES CON CATALIZADORES EFECTUADAS EXPERIMENTALMENTE

TIPO DE CATALIZADOR	ENSAYO No.	CATALIZADOR (g)	Ca(OH) ₂ (g)	HCOH (ml)	TIEMPO (h)	TEMP. (°C)	RENDIMIENTO %HCOOH	
Co(CH ₃ COO) ₂	I	1.5	37.5	60	2	25	1.07	
			25.0	40	*	50	9.64	
	II	1.5	12.5	20	*	60	9.06	
			112.5	180	2	25	5.43	
			75.0	120	*	50	6.91	
			37.5	60	*	60	7.44	
Na ₂ B ₄ O ₇	I	0.5	112.5	180	2	25	10.0	
			75.0	120	*	50	28.5	
			37.5	60	*	60	28.0	
SnCl ₂	I	0.5	112.5	180	2	25	28.3	
			75.0	120	*	50	60.0	
			37.5	60	*	60	57.9	
	II	1.5	112.5	180	2	25	30.0	
			75.0	120	*	50	50.14	
			37.5	60	*	60	50.3	
	III	1.0	25.0	40	2	25	55.6	
	IV	1.0	12.5	20	2	60	60.0	
	V	4.9	19.7	28	2	50	71.3	
	VI	4.9	19.7	28	28	35 min	50	63.7
	CuSO ₄	I	3.4	19.7	28	2	50	27.0
	Sb ₂ O ₃	I	7.6	19.7	28	2	50	7.4
II		19.2	19.7	11.2	2	50	3.4	
MEZCLA DE (H ₃ BO ₃ + CuCl (I))	I	1.6	19.7	28	6	50	9.2	
		0.7						
	II	1.6	19.7	28	4	50	8.9	
		0.07						
Pb(CH ₃ COO) ₂	I	21.4	19.7	11.2	3h 40min	50	70.0	
MnSO ₄	I	8.1	19.7	11.2	5	50	13.9	
FeSO ₄	I	8.1	19.7	11.2	5	50	20.5	
CuCl (I)	I	2.6	19.7	11.2	15 min	50	40.0	
					3	50	21.0	
					15 min	25	20.0	
	II	0.26	19.7	19.7	11.2	15 min	50	32.0
						30 min	50	55.0
						45 min	50	70.0
						60 min	50	72.0
						30 min	50	73.0
	III	10.6	78.9	78.9	44.8	15 min	25	20.0
						15 min	50	32.0
						30 min	50	55.0
IV	1.0	19.7	19.7	11.2	30 min	50	73.0	
V	2.2	19.7	19.7	11.2	30 min	50	98.0	

2.3.2. PROCEDIMIENTO GENERAL

En un matraz redondo con boca esmerilada 24/40 de 1000 ml se colocaron aproximadamente 37.6 g de hidróxido de calcio al 50% (en suspensión corresponde a 75 ml), 60 ml de la solución de formaldehído, 1.5 g del catalizador y 400 ml de agua destilada; se adaptó un refrigerante en posición de reflujo bajo agitación magnética constante, durante 2 horas a temperatura ambiente.

Este volumen se fraccionó en 3 porciones para manejarlas por 2 horas de reflujo a diferentes temperaturas, las cuales fueron 25°C, 50°C y 60°C.

La solución resultante se filtra para separar el hidróxido de calcio del producto final. El filtrado se acidula con ácido clorhídrico diluido 2:1 ó 3:1 (dependiendo del tipo de catalizador), para tener el ácido fórmico liberado de su sal.

Para verificar si hubo reacción se corrió cromatografía en placa fina.

2.4 CATALIZADORES

Existe una enorme gama de catalizadores para la síntesis del ácido fórmico aunque no todos presentaron un buen rendimiento; y/o, la recuperación del catalizador fue difícil, de tal forma que de acuerdo a los resultados obtenidos sólo se mencionarán los mejores catalizadores para dicha síntesis.

A continuación se proporcionarán los catalizadores con los cuales se logró un mejor rendimiento del ácido fórmico, en cada bloque se nombrarán los diferentes ensayos que se efectuaron para cada uno de los catalizadores.

2.4.1 ACETATO DE COBALTO II

Se hicieron dos ensayos:

El primer ensayo se realizó o se hizo según el procedimiento general.

En el segundo ensayo se conservaron constantes: catalizador, temperaturas y tiempos de reacción. Se triplicaron las cantidades de formaldehído e hidróxido de calcio con respecto al primer ensayo.

Llevada a cabo la acidulación se procedió a destilar las 3 muestras obtenidas en el segundo ensayo para una posterior cuantificación (pág. 19) y determinar el porcentaje de ácido fórmico.

2.4.2 TETRABORATO DE SODIO

La adición de reactivos fue según el procedimiento general y con respecto al formaldehído e hidróxido de calcio se triplicaron las cantidades.

Las temperaturas aplicadas fueron 25°C, 50°C y 60°C a reflujo. El tiempo de reacción fue 2 horas para cada una de las muestras

Terminado el tiempo de reacción para cada una de las muestras se acidularon por separado, con ácido clorhídrico diluido 1:1 hasta un pH = 3.

Posteriormente se destilaron las 3 muestras y se cuantificaron por medio de una reacción ácido - base para determinar el porcentaje de ácido fórmico presente en esta solución.

2.4.3 CLORURO DE ESTAÑO II

Se utilizó el procedimiento general (Ref. pág. 24)

Se llevaron a cabo 6 ensayos en los cuales sólo hubo variación de cantidad de reactivos tiempos y temperaturas.

Primer ensayo: Basandose en el procedimiento general se triplicaron las cantidades de formaldehído e hidróxido de calcio, la adición de catalizador fue de 0.5 g. Se volvieron a hacer 3 separaciones: 25°C, 50°C y 60°C consecutivamente, reflujo de 2 horas para cada una de las temperaturas.

Segundo ensayo: Únicamente se varió la cantidad de catalizador (1.5 g). Las temperaturas fueron 25°C, 50°C y 60°C durante 2 horas de reacción cada una de las reacciones.

Tercer ensayo: Se siguió el procedimiento general, las modificaciones fueron los siguientes: 40 ml de formaldehído, 25 g de hidróxido de calcio y 1 g de catalizador durante 2 horas a temperatura ambiente.

Cuarto ensayo: Se sigue el procedimiento general, en esta ocasión se adicionaron la mitad de reactivos (12.5 g de hidróxido de calcio y 20 ml de formaldehído) con respecto al 3er. ensayo. A la temperatura de 60°C durante 2 horas de reflujo.

Quinto Ensayo: Para esta reacción la cantidad de reactivos varía con respecto a los ensayos anteriores del cloruro de estaño (II) como catalizador, el orden de adición de reactivos es el mismo que en el caso anterior.

Las cantidades de reactivos fueron las siguientes: 28 ml de formaldehído, 19.7 g de hidróxido de calcio y por último 4.9 g de cloruro de estaño II como catalizador.

Se refluja durante dos horas a 50°C.

Sexto ensayo: Para este procedimiento la cantidad adicionada de catalizador fue de 4.9 g de cloruro de estaño (II) con un tiempo de reacción de 35 min y una temperatura de 50°C; la adición de los demás reactivos como el hidróxido de calcio y formaldehído se lleva a cabo en la misma proporción que en el ensayo anterior.

De acuerdo a los resultados obtenidos se decidió efectuar reacciones con otros catalizadores, pero variando cantidades y tiempo de reacción, para la optimización del producto.

2.4.4 SULFATO DE COBRE II

Se siguió el procedimiento general tanto para la síntesis del producto como para su aislamiento. Las cantidades utilizadas fueron 28 ml de formaldehído, 3.4 g de sulfato de cobre II como catalizador y por último 19.7 g de hidróxido de calcio con 400 ml de agua destilada, todo bajo agitación.

Se refluja a una temperatura de 50°C durante 2 horas.

2.4.5 OXIDO DE ANTIMONIO III

Se hicieron dos ensayos:

Primer ensayo: Para esta reacción se conservó el procedimiento general. La cantidad de catalizador fue 7.6 g de óxido de antimonio y las del formaldehído y del hidróxido de calcio se mantuvieron constantes con respecto al último ensayo del catalizador anterior. Las condiciones de reacción fueron 2 horas a reflujo a 50°C.

Segundo ensayo: El procedimiento a seguir es el general. La modificación fue 19.2 g de óxido de antimonio como catalizador y 11.2 ml de formaldehído.

La reacción se refluxó a 50°C durante 2 horas.

Al finalizar la reacción se lleva a cabo un paso extra e importante que es la filtración de la muestra obtenida antes de su acidulación. Se filtró la muestra haciendo varios lavados con agua destilada para observar en que parte del destilado o el filtrado quedaba el catalizador.

2.4.6 MEZCLAS DE CATALIZADORES H_3BO_3 Y $CuCl$

En este tipo de reacciones se usa la mezcla de 2 catalizadores de tal forma que se observó la aceleración de la reacción de condensación (farmazas) y la disminución del ácido fórmico. Se hicieron 2 ensayos.

Primer ensayo: Se conservó el procedimiento general. La proporción de catalizadores de H_3BO_3 y Cloruro de Cobre (I) fue de 1.6 g y 0.7 g respectivamente, con adición de 28 ml de formaldehído, el hidróxido de calcio se mantuvo constante.

El tiempo de reacción fue de 6 horas a una temperatura de 50°C.

Segundo ensayo: La modificación fue el seguimiento de la reacción por cromatografía en capa fina llegando a la conclusión que eran necesarias 4 horas de reflujo a 50°C para obtener el producto (pág 35 y 36).

Las cantidades de catalizador utilizados fueron 0.07 g de cloruro de cobre I y el ácido bórico permanece constante.

2.4.7 ACETATO DE PLOMO II

Esta reacción es similar al procedimiento general. La cantidad adicionada del catalizador fue 21.4 g de acetato de plomo (II). La proporción de formaldehído se volvió a modificar a 11.2 ml.

El reflujo fue de 3 horas 40 min a una temperatura de 50°C

Se filtra al vacío; posteriormente se hacen varios lavados con agua destilada y se observa que en la parte del filtrado queda el catalizador.

2.4.8 SULFATO DE MANGANESO II

Se siguió el procedimiento general. Las modificaciones a éste fueron la adición de 8.1 g de sulfato de manganeso como catalizador, reflujo a 50°C durante 5 horas con agitación magnética.

2.4.9 SULFATO DE HIERRO II

Se sigue nuevamente el procedimiento general, lo único que varía es el catalizador y la cantidad de éste. Se adicionan 8.1 g de sulfato de hierro.

La reacción se reflujo durante 5 horas a 50°C.

El producto final obtenido se filtra con papel de poro cerrado lavando el precipitado varias veces con agua destilada.

2.4.10 CLORURO DE COBRE I

Se hicieron 5 ensayos resultando ser el mejor catalizador, de ahí que:

Primer ensayo: La reacción efectuada tiene variantes como son: el tipo de catalizador, la cantidad adicionada de catalizador y el tiempo de reacción con respecto al anterior. Se adicionan 2.6 g de cloruro de cobre I al medio de reacción, colocando a reflujo durante 15 min y 50°C, tratando de controlar muy bien el tiempo de reacción.

Al finalizar se filtra la solución obtenida durante la reacción, en papel de poro cerrado tratando de separar y recuperar el catalizador.

Segundo ensayo: En este caso el procedimiento a seguir es adicionando 11.20 ml de formaldehído, en un matraz bola de 1000 ml con la cantidad modificada de cloruro de cobre I de 0.26 g y por último 19.7 g de hidróxido de calcio con 400 ml de agua destilada; se coloca en posición de reflujo con agitación

magnética a una temperatura de 50°C durante 3 horas de reacción, siguiendo la reacción por cromatografía en capa fina y deteniendo la reacción en lapsos de 1.50, 2.0 y 3.0 horas de reacción tomando pequeñas muestras en cada tiempo, acidulándolas con HCl diluido 1:1 y verificando por cromatografía en placa fina la presencia de ácido fórmico. ^(pág 38)

Al pasar las tres horas la reacción se detiene por completo, para acidular todo con ácido sulfúrico de concentración conocida (0.9741 N), el equipo se montó como se muestra en el siguiente Esquema N° 1 ^(pág 38) para evitar la pérdida de ácido fórmico.

Después de la cuidadosa acidulación, se filtra al vacío y se lava varias veces con agua destilada. Al filtrado se le adiciona NaOH en solución (10%), después ácido clorhídrico diluido 1:1; se filtra de nuevo y al sólido retenido en el papel filtro se le agrega ácido clorhídrico concentrado, tratando de recuperar el catalizador que contiene el precipitado.

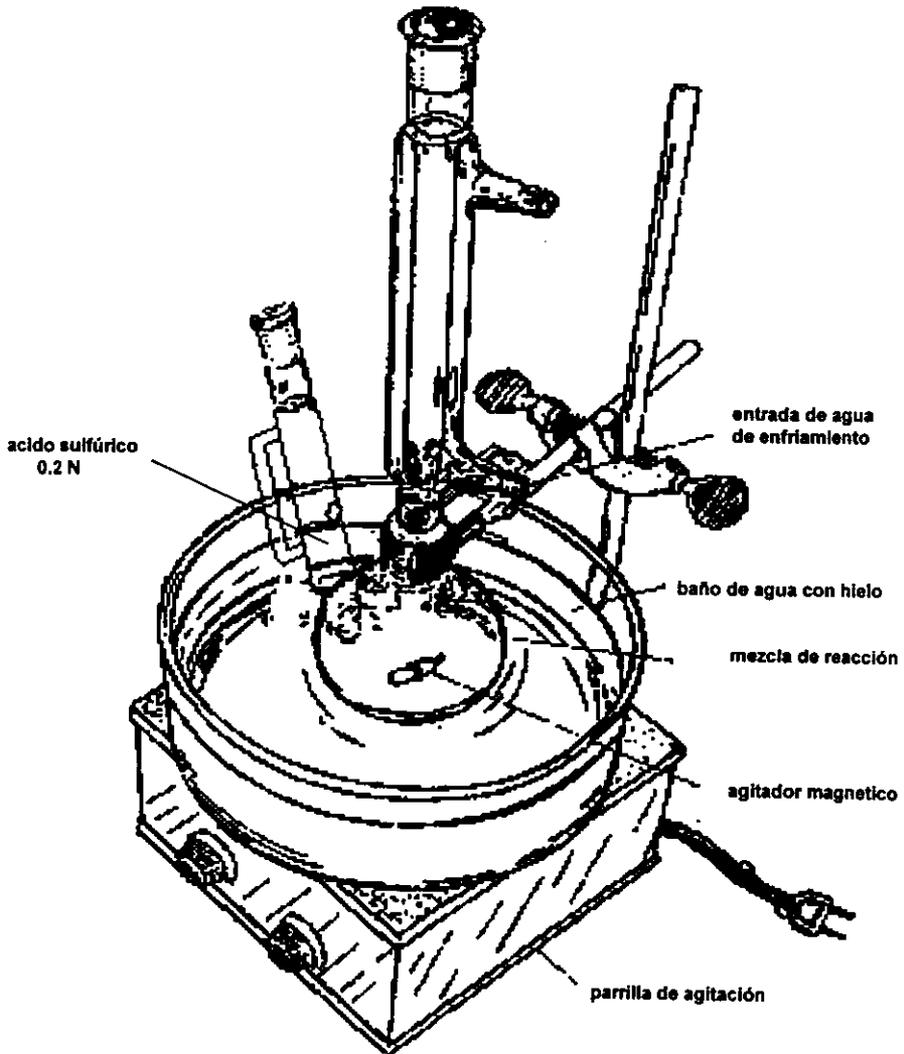
En el caso en que se adicionó hidróxido de sodio al 10%, la solución presentó un pequeño precipitado que se filtró y a este precipitado se le adicionó H₂SO₄ 4N.

Tercer ensayo: Se hace otro ensayo de la reacción para obtener el formiato de calcio, pero ahora las cantidades de los reactivos fueron modificados ya que se adicionó 4 veces más de lo agregado originalmente: 44.8 ml de formaldehído, 78.9 g de hidróxido de calcio y por último 10.6 g del catalizador de cloruro de cobre (I).

La reacción se conservó a reflujo con agitación magnética, por un tiempo de 15 minutos a temperatura ambiente.

Al finalizar el tiempo anterior, se aumenta la temperatura a 50°C; se consideran 4 diferentes tiempos que son: 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos y 60 minutos de reacción y en cada tiempo que pasa, se detiene la reacción para tomar una cuarta parte de lo que se tenía originalmente. Con las 4 diferentes muestras se continuó con el procedimiento de acidulación, es decir se les adicionó HCl diluido 1:1 lentamente; se destilaron y se cuantificaron las 4 muestras potenciométricamente por medio de una valoración ácido - base. Todo esto se hizo para observar el comportamiento de la reacción.

Cuarto ensayo: Las cantidades fueron 11.2 ml de formaldehído, 1.0 g de catalizador de cloruro de cobre (I) y 19.7 g de hidróxido de calcio. La reacción se mantuvo bajo agitación magnética durante 15 min a temperatura ambiente.



ESQUEMA No. 1

Posteriormente al término de la reacción se saca una muestra para analizarla.

El resto de la mezcla de reacción se refluó a 50°C durante 30 min; se continuó según el procedimiento general.

Quinto ensayo: Se siguió el procedimiento general variando la cantidad de cloruro de cobre (I) que en este caso fue de 2.2 g; el tiempo (30 min) y la temperatura (50°C.)

Los pasos posteriores fueron:

- Filtración.
- Acidulación.
- Destilación del filtrado.
- Cuantificación del ácido fórmico destilado.
- Recuperación del catalizador.

2.5 ANALISIS DEL PRODUCTO DE ACIDO FORMICO

2.5.1 CUALITATIVO

- A 5 ml del ácido fórmico obtenido se le añadieron 5 ml de la solución preparada de Benedict y se observó si se presentaba algún precipitado y el color de éste. La prueba se verificó para observar si existía o no el formaldehído.

- A 5 ml del producto se le adicionaron 2 ml de una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Oxalato de Amonio) al 10% para determinar la presencia de calcio.

También se conoce otro método para la determinación de calcio, el cual consiste, en forma general, en titular la muestra que contenga calcio con una solución de EDTA (Sal disódica del ácido etilén diamino tetra acético) 0.1 N usando como indicador la Murexida.

Esta determinación se llevó a cabo de la siguiente forma: se tomo 10 g del producto obtenido, se disuelve con 10 ml de agua destilada, se adicionaron 5 ml de HCl 1:1 más 5 ml de NaOH al 30% (la muestra se encuentra bajo continua agitación) y se continuó según la rutina volumétrica de titulación.

- A 2 gotas de otra muestra de ácido fórmico se adiciona 1 ml de acetona y después una gota del reactivo de anhídrido crómico (CrO_3) en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y se observa la coloración de la solución.

Esta prueba también se aplicó a la muestra estándar del metanol para emplearlo como testigo. Esta muestra estándar se preparó en una proporción 60:40 (v/v) de ácido fórmico: metanol.

2.5.2 CUANTITATIVO

El ácido fórmico se cuantificó por una reacción de neutralización, utilizando el método potenciométrico.

PREPARACION Y NORMALIZACION DE LA SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO.

4 g de NaOH se diluyen en 200 ml de etanol en un vaso de precipitados, cuando se ha disuelto totalmente se transvasa a un matraz aforado de 1 litro llevando a la marca con etanol.

TITULACIÓN. DE LA SOLUCION ETANOLICA DE NaOH 0.1 N.

Se toman 2 alícuotas de 10 ml de la solución etanólica de NaOH y se valora potenciométricamente con una solución de HCl 0.0999 N. ^(pág 19).

CUANTIFICACION DEL ACIDO FORMICO.

Se toman 2 alícuotas de 10 ml del destilado obtenido tomando en cuenta el volumen total para cuantificar ácido fórmico; se les adiciona fenoftaleína como indicador y se valoran potenciométricamente por medio de la solución etanólica de NaOH 0.1 N ^(pág 19).

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se expondrá en forma breve, los resultados obtenidos durante los diferentes ensayos en la parte experimental, así como los rendimientos obtenidos al modificar las variables como: catalizadores, temperatura, concentraciones y tiempos de reacción; las observaciones hechas a los diferentes análisis cualitativos y cuantitativos. También se analizarán los datos encontrados para la recuperación de catalizadores.

La exposición de dichos resultados estará seguida de la discusión de los mismos; y estarán dados en el orden secuencial, de acuerdo a la trayectoria experimental seguida durante la realización del proyecto.

3.1 ANALISIS CUALITATIVO

Prueba con la 2,4-dinitrofenilhidrazina ⁽¹⁴⁾.

En la reacción efectuada con el acetato de cobalto como catalizador se llevó a cabo una prueba con el producto obtenido antes de destilar, con la 2,4-dinitrofenilhidrazina y otra del formaldehído con el mismo reactivo. De acuerdo a las pruebas anteriores se obtuvieron los siguientes precipitados:

Formaldehído + 2,4-dinitrofenilhidrazina \longrightarrow Precipitado
amarillo

Acido Fórmico + 2,4-dinitrofenilhidrazina \longrightarrow Precipitado
naranja

De acuerdo a los resultados anteriores, los diferentes colores observados en los precipitados, se deduce que el formaldehído y el ácido fórmico tienen diferentes radicales, pero el grupo reductor carbonilo en el formaldehído viene siendo el mismo que en el ácido fórmico.

Reactivo de Fuchsin ⁽¹⁴⁾.

Al tratar la misma muestra del ácido fórmico obtenido, con el reactivo de Fuchsin, se obtiene una solución incolora que indica la ausencia de formaldehído en la solución.

La solución incolora indica que no existe un desplazamiento del protón ácido (acidez provocada por la presencia del SO_2) del reactivo de Fuchsin por el formaldehído; por lo tanto no se presenta la coloración violeta - púrpura.

Prueba con oxalato de amonio.

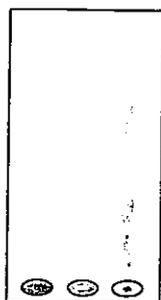
Al ácido fórmico sintetizado con el acetato de cobalto como catalizador, se le aplicó una prueba con el oxalato de amonio. El resultado obtenido fue positivo al observarse un precipitado blanco en la solución, éste indica la presencia de calcio en la solución sin destilar debido a que el ácido fórmico se encuentra en forma de $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$. El precipitado se observa en baja proporción porque la solución ha sido acidulada antes de efectuar esta prueba. La especie precipitada es el oxalato de calcio, que es poco soluble en medio acuoso.

Cromatoplasmas.

En el 1er ensayo efectuado con la mezcla de catalizadores de ácido bórico y cloruro de cobre (I), se hicieron cromatoplasmas con el producto obtenido. Antes de efectuar la cromatografía se aciduló la mezcla de reacción. Las muestras se eluyeron con una mezcla de acetato de etilo y etanol (1:3) respectivamente. Las cromatoplasmas se corrieron para cada tiempo de reacción.

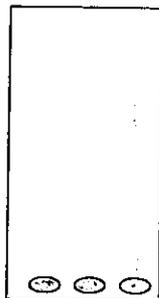
Se observaron de la siguiente manera:

5:15 hr



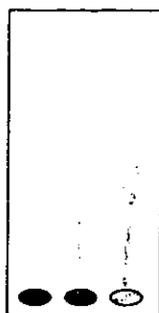
A B C

5:30 hr



A B C

5:45 hr



A B C

A = Formaldehído

B = Producto de la reacción

C = Fórmico estándar

DISOLVENTE = Agua

ELUYENTES = Acetato de Etilo: Etanol 1:1

En el ensayo donde se adicionaron 0.07 g de cloruro de cobre (I), al producto obtenido también se le efectuó cromatografía en capa fina. El eluyente usado en este caso fue etanol, para el tiempo de 2 horas.

De acuerdo a lo observado en las cromatoplasmas anteriores del primer ensayo, después de las 5 horas de reacción del formaldehído con la mezcla de catalizadores (H_3BO_3 y $CuCl$), para los tiempos de 5:15 y 5:30 horas de reacción, no se observan en las cromatoplasmas indicios de la formación de ácido fórmico pero después de las 5:45 horas de reacción se logra ver trazas (mancha apenas visible corrida a través de la cromatoplasma) del ácido fórmico junto con otros subproductos. Por lo cual se puede deducir que de la reacción anterior, el catalizador de H_3BO_3 provocó un medio ligeramente ácido que inhibe la reacción de Cannizzaro y favorece la de condensación. Se toma en cuenta que el tiempo de retención para el producto y el ácido fórmico estándar es el mismo, aunque la intensidad de las muestras en la sílica gel sea diferente.

Se debe considerar que en la mezcla de catalizadores (2 ensayos) se siguió la reacción por cromatografía en capa fina, para verificar la presencia de ácido fórmico junto con la materia prima. Como se comprobó que sí se podía observar la presencia del producto deseado, esta prueba sólo se aplicó para la reacción más cuantitativa.

Observación de la mezcla de catalizadores después de filtrar H_3BO_3 y $CuCl$ (I).

Después de filtrar la solución obtenida, finalizada la reacción, se observa una coloración con aspecto grisáceo - blanuzco, la cual al ir adicionando el ácido clorhídrico diluido cambia a una coloración verde y posteriormente a una coloración grisácea (con efervescencia) en el papel filtro.

Los precipitados obtenidos me sugieren que la coloración blanca se debe a la presencia de Ca(OH)_2 y la coloración gris se debe a la mezcla de catalizadores, que al adicionarle el HCl cambia a verde porque el ácido tiende a desplazar al cloruro del cobre. La efervescencia me indica que existe todavía parte del producto de reacción ocluido en el precipitado. De ahí que el método de reacción para este caso no es muy adecuado, ya que parte del ácido fórmico obtenido se queda ocluido en la mezcla del precipitado, de tal forma que al tratar de recuperar el producto ocluido, o al tratar de regenerar el catalizador, se corre el riesgo de que se pierda el producto como CO_2 , o de hacer más costosa la recuperación del catalizador y la optimización de la síntesis.

Observación del Sb_2O_3 después de filtrar y destilar.

En la reacción efectuada con el Sb_2O_3 como catalizador, al finalizar la reacción y filtrar, se observa un precipitado de color amarillo y por abajo de este precipitado se observa otro de color blanco (esta muestra todavía no había sido acidulada, por tal razón el $\text{pH} = 12$).

Después al acidular y destilar la muestra, en el fondo del matraz se observa también un precipitado de color amarillo.

Los resultados anteriores me indican que el precipitado de color amarillo es el catalizador de Sb_2O_3 y el precipitado blanco es el Ca(OH)_2 ya que se determinó su pH en solución con papel indicador, siendo igual a 12. El precipitado amarillo presente en el matraz bola son pequeñas cantidades de catalizador que en medio acuoso llegaron a ser solubles; también parte del precipitado presente en el matraz eran sales solubles de CaCl_2 .

Observaciones para el SnCl_2 .

En la reacción con el cloruro de estaño (II) como catalizador, se observa un precipitado blanco al finalizar la reacción y filtrar sin acidular.

El precipitado blanco sugiere la presencia de estannito de calcio favorecido por el pH del medio de reacción. El catalizador no es observado en el papel filtro como un precipitado, por lo que el catalizador es totalmente soluble en el medio acuoso, esto es, queda en el filtrado.

Catalizador de $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$.

En la reacción efectuada con el $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ como catalizador, después de filtrar se obtuvo una solución amarilla a $\text{pH} = 3$, y el precipitado de color gris. Cuando se adicionaron 5 ml de ácido diluido a la

solución se obtiene un precipitado blanco y posteriormente al agregar más ácido diluido se disuelve de nuevo el precipitado, de tal forma que se vuelve a obtener la solución sin precipitado.

El precipitado blanco obtenido en la solución amarilla, me indica la presencia de cloruro de plomo. El precipitado color gris sugiere que el catalizador se encuentra como plomo metálico debido a la presencia de ácido fórmico ocluido en dicho sólido.

Catalizador de $MnSO_4$.

En la reacción efectuada con el sulfato de manganeso, al finalizar la reacción y acidular con el HCl diluido hasta $pH = 3$, se obtiene una solución amarilla. Cuando se llevó a cabo la filtración el precipitado separado de la solución es de color negro mezclado con un precipitado color blanco.

Los colores de este precipitado sugieren la presencia de $Ca(OH)_2$ y MnO_2 .

Catalizador de $FeSO_4$.

El precipitado obtenido en la filtración de la solución después de la reacción del formaldehído con el $FeSO_4$ como catalizador, antes de acidular, es de color naranja - café; pero en el centro del papel filtro (cuando se encuentra todavía un poco húmedo) se observa un precipitado verde oscuro.

Los colores observados me sugieren la presencia del catalizador; donde el óxido férrico se encuentra en diferentes estados de hidratación.

Catalizador de $CuCl$.

El producto obtenido con $CuCl$ (I) como catalizador, se hizo reaccionar con el anhídrido crómico CrO_3/H_2SO_4 . La prueba fue aplicada a una mezcla de metanol: fórmico en una proporción 40:60 para usarla como prueba estándar, observándose una coloración amarilla con un precipitado color verde. Después, al aplicar la misma prueba, al producto de la reacción, se observó sólo una solución amarilla.

El precipitado verde que se deposita durante la prueba cualitativa estándar del CrO_3/H_2SO_4 con ácido fórmico y metanol, se debe a la presencia del alcohol; por tal razón se puede deducir que si el precipitado no se observa en la prueba efectuada con el producto obtenido, ya no existe ningún alcohol en la muestra. Esto indica que el $CuCl$ es un catalizador selectivo, que inhibe la condensación aldólica del formaldehído y acelera la reacción de Cannizzaro, provocando sólo la formación de ácido fórmico.

La presencia del precipitado se debe a la formación del sulfato de cromo (III) y la formación del ácido, ya que se lleva a cabo una oxidación del metanol a ácido fórmico. El óxido de cromo (VI) $[\text{CrO}_3]$ es reducido a sulfato de cromo (III), identificándose como un precipitado de color verde. Otra observación importante de este reactivo es la reacción del mismo con los aldehídos, al observarse también la formación de un precipitado verde.

En el ensayo No 2 con el catalizador de CuCl (I) también se siguió la reacción por cromatografía en capa fina, lográndose observar una mayor proporción de ácido fórmico en comparación con la mezcla de catalizadores (se debe considerar también que las condiciones son más suaves); por las razones anteriores se decidió que se tenían que hacer más ensayos con el mismo catalizador y modificando las condiciones.

5:45 hr



A = Formaldehído
B = Producto de la reacción
C = Fórmico estándar
DISOLVENTE = Agua
ELUYENTE = Acetato de Etilo: Etanol 1:1

3.2 RECUPERACION DEL CATALIZADOR

3.2.1 ACIDULACION CON HCl

Al efectuar la reacción con el catalizador de CuCl , el precipitado antes de acidular, es de color café - rojo ladrillo, y se encuentra junto con un precipitado blanco ambos en baja proporción. Al adicionar HCl concentrado, el precipitado cambia a una solución de color verde, que al evaporarse da lugar a la formación de una sal.

Los precipitados color café - rojo ladrillo, indican la presencia del catalizador en forma de Cu_2O , y el precipitado blanco es el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La presencia del catalizador en sus diferentes estados de oxidación se ve favorecido por el medio alcalino del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El precipitado café - rojo ladrillo se dividió en 2 porciones: a la primera se le adicionó HCl concentrado y se observó la formación de una solución verde que al evaporarse forma nuevamente el catalizador de cloruro cuproso.

A la segunda porción se le agregó HCl diluido (1:2) y se volvió a presentar una solución verde con cristales precipitados del mismo color. Por lo tanto se filtró y el filtrado resultante se concentró otra vez para recuperar el cloruro de cobre I. Al adicionar HCl diluido, se observó una mejor recuperación del catalizador; de tal manera que representa un método fácil y económico. El mejor catalizador demostró ser el CuCl (I) , de ahí que éste sea el único estudiado para su recuperación.

3.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA TABLA DE REACCIONES

La Tabla No 3 se encuentra en la página N° 23 y en esta sección se discutirán los mejores rendimientos ahí expuestos.

ACETATO DE COBALTO II

Los resultados obtenidos con el acetato de cobalto como catalizador indican que al elevar la temperatura del medio de reacción, existe un mayor rendimiento, pero aún así, estos no son aceptables; además también se debe tomar en cuenta los tiempos para cada una de las reacciones.

Otra de las variables fue la cantidad adicionada de los reactivos para los diferentes tiempos, observándose una disminución en los rendimientos por dichas modificaciones; esto indica que la cantidad adicionada del catalizador de acetato de cobalto es directamente proporcional a los rendimientos obtenidos.

CLORURO DE ESTAÑO II

Para este caso los rendimientos obtenidos fueron mejores, con respecto al catalizador acetato de cobalto, aunque las temperaturas, cantidades adicionadas y tiempos de reacción fueron las mismas. De aquí que, la sal de estaño (II) tiene efectos de mayor inhibición que la sal de cobalto para las reacciones de condensación del formaldehído; esta condensación se debe al efecto del hidróxido de calcio, que provoca la formación de farmazas (mezcla de alfa hidroxicetonas e hidroxialdehídos).

TETRABORATO DE SODIO

El tetraborato de sodio da un menor rendimiento de ácido fórmico, en este caso se ven modificadas las 2 últimas temperaturas y como la reacción es exotérmica al adicionar el Ca(OH)_2 , se

observa que los reactivos presentan alteraciones al emplear temperaturas mayores de 60°C, aún así los rendimientos son mayores que para las reacciones con cobalto; éstos tienden a aumentar cuando hay un aumento de temperatura, pero cuando se verifica a temperaturas menores se observa un rendimiento menor indicando que la reacción de Cannizzaro se inhibe a determinadas temperaturas.

En la Tabla No. 4 se muestran las últimas reacciones que se llevaron a cabo con los diferentes catalizadores; incluyendo en esta misma las concentraciones usadas, los tiempos de reacción y los resultados:

TABLA No. 4 CATALIZADORES MAS IMPORTANTES UTILIZADOS			
CATALIZADOR	CANTIDADES (g)	t DE REACCION	RENDIMIENTOS (%)
Pb(CH ₃ COO) ₂	21.4	3 h 4 min	70.00
MnSO ₄	8.1	5 h	13.90
FeSO ₄	8.1	5 h	20.50
CuCl	2.6	15 min	46.82

Estas reacciones se efectuaron a una temperatura de 50°C, por ser la que proporciona mejores resultados en todas las reacciones; por tal razón se usa como tabla patrón para posteriormente optimizar la de mayor rendimiento como es la de CuCl (I). Con este catalizador se llevaron a cabo varios ensayos más, modificando las condiciones de reacción que fueron 30 minutos de reacción a 50°C con la adición de 2.2 g de catalizador de CuCl (I) [es más económico que el Pb(CH₃COO)₂].

El mayor rendimiento del ácido fórmico se consiguió utilizando ácido clorhídrico diluido para su aislamiento del medio de reacción.

En la Tabla No. 5 se muestran los resultados que se obtienen con el mejor catalizador; se hicieron varios ensayos donde, se demuestra el mejor rendimiento obtenido y las condiciones de reacción óptimas.

TABLA No. 5 ELECCION DEL CATALIZADOR

CATALIZADOR	CANTIDADES (g)	TEMPERATURA (°C)	t DE REACCION (h)	RENDIMIENTO (%)
Acetato de Plomo	21.4	50	3.4	70
Cloruro de Cobre (I)	2.6	50	15 min	46.8
Cloruro de cobre (I)	4.9	50	35 min	11.1
Cloruro de cobre (I)	0.26	50	3	21
Cloruro de cobre (I)	2.6	50	15 min	60
Cloruro de cobre (I)	2.6	50	45 min	30
Cloruro de cobre (I)	1.0	50	30 min	30
Cloruro de cobre (I)	2.2	50	30 min	98.6

CONCLUSIONES

1. Se consiguió la obtención del ácido fórmico con un rendimiento del 98% y una pureza del 75% con respecto al azeótropo que forma con el agua.
2. El mejor catalizador resulta ser el cloruro de cobre (I) por transformación selectiva hacia la obtención de ácido fórmico en una proporción 2.2 g. de CuCl en medio alcalino a 50°C durante 30 minutos de reflujo.
3. La recuperación del catalizador en condiciones suaves de reacción hace el método accesible.
4. El formaldehído se produce en el país y este trabajo representa la posibilidad económicamente factible de la síntesis del ácido fórmico.
5. Para las diferentes reacciones efectuadas con los catalizadores, las variables existentes para cada una de las reacciones son importantes, porque de ellas depende también la optimización de la síntesis del ácido fórmico (% de rendimiento).
6. Se consiguió la selectividad de la reacción para la formación del ácido fórmico casi en un 90%, no existente interferencia con el metanol debido a los diferentes puntos de ebullición.
7. La cuantificación de la muestra se llevó a cabo potenciómetricamente (ácido - base) para tener mayor visualización del ácido fórmico que se encuentra en la solución obtenida después de la reacción.
8. Puede existir la recuperación del formaldehído en las aguas de desecho en la producción del ácido fórmico, a la vez este formaldehído puede reciclarse para mejorar el rendimiento.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

LITERATURA CONSULTADA

1. Ayres, G. H.
Análisis Químico Cuantitativo.
Harper & Row Latinoamericana.
Segunda Edición.
México, D.F. (1976).
pág. 251,252.
2. Charles, D. Hogman MS.
Handbook of Chemistry and Physics.
Twenty-eight edition.
Chemical Rubber-Publishing Co.
Cleveland, (1944).
3. Faith, W.L.
Industrial Chemicals.
Third edition
Editorial John Wiley & Sons.
New Jersey, 1965.
pág. 390-393; 398-440.
4. Kirk Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology.
Vol 10. Second Edition.
Editorial Board.
New York, (1966).
pág 77-95, 110-111.
5. Lange's
Handbook of Chemistry.
Eleven Edition.
McGraw-Hill book.
New York. (1972).
6. March, Jerry.
Advanced Organic Chemistry.
International Student edition.
McGraw-Hill Book company.
New York (1971).
pág 908.

7. Mcketta, John J.
Enciclopedia of Chemical Processing and Design.
23 Fluid flow two-Phase design to Flow Flotation.
Marcel.
New York

8. Merck Index
Ninth Edition.
Published by Merk & Co., Inc.
New Jersey., U S A. (1976).
pág.545, 546, 777.

9. Mial, Stephen.
Definición del fórmico. Diccionario de Química.
2a. Edición
Editorial Atlante.
México, D.F., (1953).

10. Morrison and Boyd.
Organic Chemistry.
Allyn and Bacon, Inc.
Fifth Edition.
London (1988).
pág 776-786, 914

11. Packer, J and Vaughan, J.
Organic Chemistry.
At Clarendon Press.
Oxford, (1958).
pág 224-226, 246, 751-753, 941.

12. Perry.
Chemical Engineers' Handbook.
Fifth Edition.
McGraw-Hill.
New York USA (1976).
pág 3-7. Vol I

13. Roberts, John D.
Basic Principles of Organic Chemistry.
W. A. Benjamin, Inc.
New York, (1965).
pp 461, 462, 557, 559, 934, 975.

14. Shriner, Ralph L; Fuson, R. C. and Curtin, D.Y.
Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos.
Primera Edición.
Editorial Limusa.
México D.F (1989).
pág.150-156,132-134,141-148.

15. Thorpe, E.
Enciclopedia de Química Industrial.
Tomo 3.
Editorial Labor.
Barcelona (1987).
pág 519-520, 513-518.

16. Ullmann's, Fritz.
Enciclopedia of Industrial Chemistry. Volumen A11
Fifth Edition.
Editorial VCH.
Washington (1990).
pág 619-624,631,634,639.

17. Ullmann's, Fritz.
Enciclopedia of Industrial Chemistry. Volumen A12.
Fifth Edition.
Editorial VCH.
Washington (1990).
pág 13-27.

18. UTEHA.
Diccionario Enciclopédico. Volumen V.
Unión Tipográfica, Editorial Hispanoamericana.
México D.F., (1953).
pág 178.

19. Wagner, Romeo B.
Synthetic Organic Chemistry.
John Wiley and Sons, Inc.
Chicago Illinois, (1956).
pág 153, 423.

20. Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solution. Kysyak, t.v.; Kharitonov, yu. ya ; Kolomnikov, I. S.
Zh. Neorg. Khim. 1980. 25(9). 2562-3 (Russ).

21. Wingrove, Alan S.
Organic Chemistry.
Harper and Row, Publishers.
New York, (1981).
pág 1047.

- 22 Factors Affecting Reactions of Formaldehyde in Alkaline Media. Komora, Ladislau; Macho, Vendelin.
Chem. Prom. 1984, 34 (5), 244-7 (1984) Czech.