



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROCESO DE ELABORACION DE ALGUNOS  
PRODUCTOS DE DEMANDA NACIONAL, A  
PARTIR DE LAS MIELES INCRISTALIZABLES

**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  
**AUDREY HAZEL FRANCO COOPS**

1 9 7 3



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Tesis  
AÑO 1973  
FECHA  
PAGOS Hit 100



QUÍMICA

Jurado Asignado según el Tema:

Presidente:        Profr. Héctor M. López Herrera  
Vocal:            Profr. Enrique García Galeano  
Secretario:       Profr. Rubén Berra García Coss  
1er. Suplente:    Profr. Alfredo Echegaray Alemán  
2o. Suplente :    Profra. Catalina Macías Montes de Oca

Sitio donde se desarrolló el Tema: Departamento de Bioquímica, División de Estudios Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.

Sustentante: AUDREY HAZEL FRANCO COOPS

Asesor del Tema: M. en C. Rubén Berra García Coss

## AUDREY

Rebelde palabra incubada tantos años,  
hija querida para el mundo,  
vergüenza, a veces, de sus padres.

Palabra en el orbe;  
existencia llena de sentido,  
carga de odios y presiones,  
mirando al falso amor y los rencores.

¡ BASTA YA....!

Aquí está el libro de tantas decepciones. -

Historia de una vida enardecida,  
conceptos cargados de mandatos,  
signos al fin, que nada dicen  
de vidas, amores y tristezas.

Grupo de números mezquinos,  
tratando de dar al ser su real valía.

¡ AQUI ESTA !

Aquí está, soslayan su mirada,  
enjuguen sus lágrimas mentidas,  
se logró el hecho inconcebido.

Pudo la palabra en rebeldía,  
dejar rastros de su ser en esta historia.

OSCAR ARTURO GARCIA RUBIO

QUERIA TAN SOLO INTENTAR VIVIR AQUELLO  
QUE TENDIA A BROSTAR ESPONTANEAMENTE DE  
MI.

¿POR QUE HABIA DE SERME TAN DIFICIL?

H. HESSE

## INDICE GENERAL

### I. INTRODUCCION

### II. REVISION DE LA LITERATURA

- A.- Definición y Teorías de Formación de las Melazas
- B.- Composición y Características
- C.- Usos
  - 1.- Actuales (en México)
  - 2.- En Potencia
    - a) Procesos Bioquímicos
    - b) Procesos Químicos
- D.- Datos de Importación de los Productos Escogidos
- E.- Generalidades de los Productos
- F.- Oxidación de Carbohidratos

### III. METODOS Y MATERIALES

- A.- Diseño del Proceso
  - 1.- Diagrama de Flujo del Proceso
  - 2.- Explicación del Diagrama
- B.- Metodología del Análisis Previo de las Mielles Incristalizables
- C.- Purificación de las Mielles Incristalizables
- D.- Pruebas para determinar la Pureza de la Melaza
- E.- Inversión de la Muestra y su Control
- F.- Preparación de los Productos Escogidos
  - 1.- Acido Glucónico y Fructosa
  - 2.- Preparación de Furfural
  - 3.- Preparación de los Acidos Oxálico y Tartárico.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

A.- Análisis Previo

B.- Purificación de las Mielles Incristalizables

C.- Determinación de la Pureza de la Melaza

D.- Inversión de la Muestra

E.- Rendimientos de los Procesos de Obtención de los Productos

1.- Acido Glucónico y Fructosa

2.- Furfural

3.- Acido Oxálico y Acido Tartárico

#### V. CONCLUSIONES

#### VI. BIBLIOGRAFIA.



## I. INTRODUCCION

Es la intención de esta tesis presentar un - proceso de aplicación inmediata, que sea a la vez barato y simple, para el aprovechamiento de las mieles incristalizables en nuestro país.

El trabajo de investigación realizado puede - dividirse en tres partes:

- a) selección de alguno o algunos de los productos de mayor consumo en nuestro país y que en la actualidad se importan,
- b) planteamiento del proceso de obtención de los productos seleccionados, tomando en cuenta el beneficio que puedan reportar al país,
- c) la parte experimental.

Sabemos que es necesario para un país en desarrollo el no exportar únicamente materia prima, sino dejar de importar tecnologías y productos procesados. Las mieles incristalizables se exportan, pero se importan - productos fácilmente obtenibles de ellas y de mayor valor (ver Tabla I)

TABLA I

Valor por kilogramo de la Melaza y de algunos de los productos que se pueden obtener de ella y - que en la actualidad se importan (1).

EXPORTACIONES	Precio/kg (pesos)	IMPORTACIONES	Precio/kg (pesos)
Melazas	\$ 0.229	Acido Glucónico	\$ 4.62
		Acido Tartárico	\$ 11.10
		Acido Oxálico	\$ 4.45
		Furfural	\$ 5.18
		Fructosa	\$ 14.90

En esta Tabla se incluyen solamente los productos que se han escogido para el desarrollo de esta Tesis.

## II. REVISION DE LA LITERATURA

### A.- Definición y Teorías de Formación de las Melazas.-

En el proceso de manufactura del azúcar, uno de los subproductos que se obtienen son las llamadas mieles incristalizables o melazas. Se ha visto, que del total de caña procesada, aproximadamente la cuarta parte - se convertirá en mieles incristalizables. (15, 26).

La definición de mieles incristalizables que se da comunmente, se refiere a ellas como "el líquido - viscoso y pesado que se separa de la masa cocida final y del cual ya no puede cristalizar más azúcar". Para las especificaciones legales, las mieles incristalizables - son consideradas como un productos con un grado Brix de 85 y no más de un 60% de azúcares reductores. (23).

Si se quiere definir estrictamente el concepto de melazas, es necesario establecer una distinción entre las melazas teóricas y las melazas prácticas (15). - La melaza teórica es una mezcla de agua, azúcar y otros compuestos, de la que ya no puede cristalizar más sacarosa residual, aún en las mejores condiciones físicas y - técnicas. Una melaza práctica, es aquella masa cocida, de la que ya no puede recuperarse una cantidad significativa de sacarosa.

Mientras más bajo sea el coeficiente de pureza aparente de una melaza (el coeficiente de pureza apa-

rente es la relación entre el porcentaje de sacarosa aparente y el Grado Brix), más se acercará al concepto de melaza teórica. Así, si una melaza tiene un coeficiente de pureza mayor del 64%, ya no se le considerará como una melaza verdadera, sino como un jarabe cristalizabile (26).

El objetivo de la industria azucarera es el de producir melazas cuya pureza sea lo más baja posible. Las melazas comerciales tienen generalmente un coeficiente de pureza de alrededor del 60%.

Los esfuerzos para entender y mejorar las condiciones que lleven a la producción de una melaza de bajo coeficiente de pureza son tan viejos, como la propia industria azucarera, ya que la formación de las melazas y los problemas de la cristalización del azúcar están estrechamente relacionados. La clara comprensión de las influencias de las sustancias orgánicas y de los minerales sobre la cristalización de la sacarosa, simplificarán el estudio sobre la formación de las melazas. La infinidad de estudios que existen sobre el tema pueden dividirse en dos categorías principales:

- 1.- Teoría Mecánica.- Explica la formación de las melazas por una disminución de la velocidad de cristalización, que depende de la rapidez de transporte de la molécula de azúcar, del seno de la solución, a la superficie de cristalización, así como de su incorporación al sistema cristalino.

2.- Teoría Química.- Se basa en la influencia que sobre las solubilidades de los diferentes componentes del sistema, ejerce cada uno de ellos. Así, por ejemplo, la solubilidad de la sacarosa aumenta en presencia de ciertas sales, como pueden ser las de potasio, impidiendo de esta manera, que siga cristalizando (15, 23, 24).

### B.- Composición y Características.-

Las mieles incristalizables tienen una composición muy compleja, pero en general se puede decir que contienen, además del agua y de la sacarosa, todas las impurezas del jugo de caña y todas las que se arrastran en el proceso de manufactura.

Las melazas contienen siempre compuestos en suspensión, de composición y en cantidades variables, que pueden dividirse en:

- 1.- Constituyentes de la materia prima, que se han conservado sin ningún cambio, a lo largo de todo el proceso y que no pueden ser eliminados en forma económica, como por ejemplo, coloides de compuestos orgánicos y minerales.
- 2.- Compuestos que se originan o que se transforman durante las operaciones de manufactura del azúcar. Por ejemplo, los productos de degradación de los azúcares y pro-

teínas, en forma insoluble.

- 3.- Azúcares diferentes a la sacarosa, que se vuelven insolubles durante el proceso de concentración y de cristalización, como resultado de sus bajas solubilidades en soluciones altamente concentradas (15, -- 26).

Los componentes principales de las melazas son: agua, azúcares, ácidos minerales (en forma de sales de potasio, magnesio) y ácidos orgánicos. Existen también trazas de otros elementos, de vitaminas y de sustancias nutritivas (5).

El agua de las melazas se presenta generalmente en forma libre, pero en una pequeña proporción como agua de cristalización. Las melazas comerciales tienen un contenido de agua del 20%. El subproducto original tiene un contenido del 12 al 17%, pero se diluye hasta un 20%, para facilitar su transporte y también para disolver los cristales de azúcar microscópicos que puedan encontrarse en las melazas. En general, el agua usada en el proceso de manufactura del azúcar no tiene efecto en la formación de las melazas.

Las melazas contienen gran variedad de sales, que aumentan la solubilidad de la sacarosa, o sea, que estas sales intervienen directamente en el proceso de formación de las melazas. Esto se aplica especialmente al sodio y al potasio, que en el jugo de caña fresco están frecuentemente asociados al ácido oxálico. Durante la defecación del jugo de caña se forman sales insolu-

bles de calcio, junto con una alcalinidad "natural":



Dentro de las sustancias orgánicas presentes en las melazas pueden encontrarse a las gomas, los cuerpos nitrogenados y distintos ácidos. El ácido aconítico es uno de los constituyentes del jugo de caña, que aparece después en las melazas. Del jugo de caña con alto contenido de ácido aconítico, se recupera generalmente menos azúcar. (15).

Se asume muchas veces que el contenido de vitaminas en las melazas es despreciable, pero los resultados de varios estudios demuestran que no están de acuerdo con esta afirmación. Es cierto que las vitaminas no se encuentran en grandes cantidades, pero sí lo suficiente como para ser tomadas en cuenta (ver la Tabla II).

Parece ser que el ácido pantoténico es muy sensible a los diversos procesos de la manufactura del azúcar, como es el de la clarificación.

TABLA II

Contenido de Vitaminas y sustancias nutritivas

CONSTITUYENTE	MELAZA (datos en $\mu$ /100g)	
	MEXICO	CUBA
Vitamina B <sub>1</sub>	140	-
Vitamina B <sub>6</sub>	700	-
Acido Pantoténico	1200	-
Biotina	66	10.8

1  $\mu$  = 0.001 mg

En las melazas el contenido de biotina es especialmente importante, a fin de tener un alto rendimiento de levaduras en el proceso de fermentación.



TABLA IV

Composición Tradicional de las Melazas según Browne  
(resumida) (5)

COMPUESTO	PORCENTAJE
agua ----- azúcares { <ul style="list-style-type: none"> <li>sacarosa</li> <li>glucosa</li> <li>fructosa</li> </ul>	20% 32% } 62% 14% } 16% }
Cuerpos Nitrogenados	3%
Gomas Solubles	2%
Acidos Libres	2%
Acidos Combinados	3%
Cenizas	8%

Color.- Se puede decir que los azúcares y otros compuestos orgánicos participan en la producción del color en las melazas. En general el color en las melazas se debe a dos tipos principales de reacciones:

La caramelización que es el cambio que ocurre en los compuestos polihidroxycarbonilos, como son los azúcares reductores y los ácidos de los azúcares, cuando se calientan a altas temperaturas, y que es independiente de la presencia de oxígeno. El color café se debe a la reacción de los azúcares con los compuestos amígenos, como son los aminoácidos y las proteínas. Debido a que la melaza tiene un contenido de cuerpos nitrogenados del 3% la mayor parte del color se debe a la caramelización.

### C.- Usos.-

Las melazas han sido siempre un problema para los ingenios. Las mieles incristalizables son un producto de deshecho, que tradicionalmente se han dejado almacenar. Debido a ésto, representan una fuente de problemas económicos y de espacio para los ingenios. Además, debido a su alta viscosidad se dificulta su manejo, causando problemas de tipo mecánico a las industrias de procesamiento de las melazas. Los usos de las mieles incristalizables, los vamos a dividir en varios tipos, comenzando por los que se les da en nuestro país, y después con los usos potenciales.

#### 1.- Actuales.-

En nuestro país, el uso más generalizado de las mieles incristalizables, es su empleo en la fabrica-

ción del alcohol, por medio de una fermentación. Es común que las fábricas de alcohol se localicen junto a los ingenios, a fin de facilitar el transporte de las melazas y también para poderlas aprovechar inmediatamente. - El proceso de obtención del alcohol es un proceso simple de fermentación, seguido por una destilación. La miel se diluye a un grado Brix entre los 18° y 24° Brix y se le inocula la levadura para fermentarla. Después de -- cierto tiempo se destila, obteniéndose así un alcohol de 96° Gay Lussac. Pero aún cuando la fermentación alcohólica es un proceso muy simple, no toda la melaza se aprovecha en esta forma. En cada zafra, la Secretaría de Hacienda fija a cada ingenio un volumen de alcohol máximo que puede producir. Ocorre así, que las fábricas de alcohol trabajan en promedio, unos cuarenta días al año. (7).

A partir del alcohol pueden obtenerse varios productos, como son el éter sulfúrico, la acetona (ambos por deshidratación del alcohol), las gomas sintéticas, etc. Además, en la elaboración del alcohol se desprende CO<sub>2</sub>, como producto secundario de la fermentación alcohólica, que también puede ser aprovechado. (23).

Otro de los usos más extendidos en nuestro país es el de utilizar las mieles incristalizables como suplemento de alimentos y forrajes para ganado. Se pensó que debido al alto contenido de carbohidratos en las mieles incristalizables, pudieran ser el complemento -- ideal. Pero casi todo el ganado al que se le suministra, es rumiante. Sucede que los carbohidratos de la melaza sufren una fermentación alcohólica en los estómagos de -- los rumiantes, produciendo efectos no deseados.

Las melazas se han utilizado también en la manufactura de levaduras comestibles y en la industria de la panificación (24). Dado que la cantidad de nitrógeno asimilable que existe en las mieles incristalizables es mínima, cerca del 0.1%, es necesario agregar sales de amonio en cualquier proceso de fermentación, a fin de que las levaduras puedan utilizar el nitrógeno.

Pero a pesar de estos usos, la mayor parte de la producción de melazas se exporta al extranjero. Así, la exportación de mieles incristalizables para el año de 1971 ascendió a 693,355 toneladas brutas, siendo principalmente la exportación para los Estados Unidos, con un costo por kilogramo de 0.229 pesos. (1).

## 2.- Usos en Potencia.-

Se han registrado muchas patentes para obtener sacarosa a partir de las mieles incristalizables. Estos procesos de desazucarización se basan en la formación de sacaratos, que son compuestos ligeramente solubles, entre la sacarosa y los óxidos de calcio, estroncio y bario. Al tratarse con  $CO_2$ , los sacaratos se descomponen, liberando así a la sacarosa. Pero estos procesos no son comerciales ni prácticos, por lo que no se emplean industrialmente. (20).

Por su alto contenido de carbohidratos, las mieles incristalizables son una magnífica materia prima para los procesos de fermentación y para las diversas reacciones químicas.

### a) Procesos Bioquímicos.-

El proceso bioquímico más importante en el -- que intervienen las mieles incristalizables es la obtención de alcohol, por medio de una fermentación con leva duras. Pero no sólo se efectúan fermentaciones con leva duras, sino que actualmente se están utilizando algunos hongos e incluso bacterias.

Como la melaza es un subproducto, presenta - factores favorables y desfavorables, para los procesos bioquímicos. Entre los factores favorables se presen- - tan: capacidad de regulación del pH del medio y su conte- - nido de sustancias nutritivas y factores de crecimiento, como son la biotina y el ácido pantoténico. Como facto- - res desfavorables están: el contenido de ácido sulfuroso, óxidos de nitrógeno, ácidos orgánicos volátiles, sustan- - cias coloridas, coloides, etc.

La melaza contiene la mayor parte de los nu- - trientes, en forma difusible y asimilable, careciendo -- sólo de una cantidad óptima de fósforo y nitrógeno, por lo que se agregan al medio de cultivo (24).

La tabla IV resume los distintos procesos bio- - químicos que pueden presentarse, teniendo la melaza como materia prima. La columna correspondiente a las relacio- - nes estequiométricas se señala con un signo de igualdad unmol de hexosa, con dos signos, dos moles de hexosa y - con tres signos, tres moles de hexosa.

TABLA IV

Posibles Procesos Bioquímicos de las Melazas  
(15)

1.- Fermentaciones Anoxidativas.-

ORGANISMO	PRODUCTOS DE FERMENTACION	PRODUCTOS PRINCIPALES
Levaduras	$(=) 2C_2H_6O + 2CO_2$	Etanol
	$(=) C_3H_8O_3 + C_4H_4O + CO_2$	Glicerina
	$(==) C_4H_{10}O + C_3H_6O + 5CO_2 + 4H_2$	Butanol, Acetona
Bacterias	$(=) C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$	Acido Butírico
	$(=) 2C_3H_6O_3$	Acido Láctico
	$(==) C_4H_{10}O_2 + 2C_2H_6O + 4CO_2 + H_2$	2, 3 butanodiol, etanol
	$(===) 4C_3H_6O_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$	Acido Propiónico

## 2.- Fermentaciones Oxidativas.-

ORGANISMO	PRODUCTOS DE FERMENTACION	PRODUCTOS PRINCIPALES
Levaduras	No definidas estequiométricamente	Productos celulares de las levaduras
Bacterias	$(= + O_2) 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$	Acido Acético
	$(= + O_2) 2C_6H_{12}O_7$ $(= + O_2) 2C_3H_6O_3 + 2C_2H_4O + 2CO_2$ $+ 2H_2O$	Acido Glucónico Dioxiacetona
Hongos	$(= + 3O_2) 2C_6H_8O_7 + 4H_2O$ $(= + O_2) 2C_6H_{12}O_7$ $(= + 3O_2) C_4H_4O_4 + 2CO_2 + 4H_2O$ $(= + 9O_2) C_2H_2O_4 + 6H_2O$	Acido Cítrico Acido Glucónico Acido Fumárico Acido Oxálico

### b) Procesos Químicos.-

Si se purifican primero las mieles incristalizables, éstas pueden llevar a cabo las reacciones de los carbohidratos y en especial las reacciones de las hexosas. Un ejemplo que se tiene es la oxidación con agua - de bromo, para obtener el ácido glucónico, que desarrollaremos posteriormente. Otro ejemplo es el tratamiento de las mieles incristalizables con  $\text{HNO}_3$ , en presencia de ortovanadato de sodio, como catalizador, para obtener los ácidos oxálico y tartárico. (8, 17).

### D.- Datos de Importación de los Productos Escogidos.-

En esta tesis se quiso desarrollar un proceso barato y de aplicación inmediata, para algunos de los productos que pueden obtenerse a partir de las mieles incristalizables, de todos los productos que se pueden obtener, se buscaron aquellos que tenían una gran demanda en el país o que en la actualidad se importan.

Los productos escogidos fueron los siguientes:

- 1.- Glucosa
- 2.- Fructosa
- 3.- Acido Tartárico
- 4.- Acido Oxálico
- 5.- Furfural

La glucosa y la fructosa son productos de desdoblamiento de la sacarosa. Las mieles incristalizables contienen un 32% de sacarosa y si se logra purificar la



melaza a tal grado que pueda permitir la inversión de la sacarosa del medio, podríamos obtener estos dos productos por medio de una separación. Ambos tienen una gran demanda en el país. La glucosa se utiliza en grandes cantidades en la industria del procesamiento de alimentos y en la industria farmacéutica, mientras que la fructosa se utiliza en la industria de los dulces. El ácido oxálico y el ácido tartárico pueden obtenerse por medio de una oxidación catalítica de la glucosa y de la fructosa con ácido nítrico (2). Se encontró que estos dos productos se importan en la actualidad, ascendiendo a más de doce millones de pesos la sola importación del ácido tartárico. El furfural es un aldehído comercialmente importante. Se produce en el país, pero esta producción no alcanza a cubrir la demanda nacional, por lo que la diferencia tiene que importarse (1). La obtención de furfural parte de los carbohidratos de los productos de deshecho, principalmente de las pentosas. Existen evidencias de que el furfural puede obtenerse también de las hexosas, y como las mieles incristalizables tienen un contenido de hexosas de 30% y de sacarosa de 32%, se pensó que este producto podía obtenerse fácilmente.

En la siguiente tabla se dan los datos de importación de los productos escogidos, correspondientes a 1971. (1).

TABLA V  
Datos de Importación

PRODUCTOS	PAIS EXPORTADOR	KG	PRECIO (pesos)
Acido Glucónico, como precursor de la Glucosa	Argentina	50,738	240,191
	EEUU	6,546	23,816
	Total	57,328	264,007
Acido Tartárico	Argentina	1,178,763	12,168,027
	EEUU	0	60
	Japón	1	32
	Francia	34	881
	Total	1,178,798	12,169,000
Acido Oxálico	Rep. Fed. Alem.	30,000	158,308
	Bélgica-Lux	19,659	81,056
	Brasil	808,216	3,581,573
	Reino Unido	10,000	52,500
	Total	867,866	3,873,437
Furfural	Rep. Fed. Alem.	3	315
	EEUU	136,039	708,586
	Total	136,042	708,900
Fructosa	Rep. Fed. Alem.	3	350
	EEUU	2,347	34,012
	Total	2,350	34,372

## E.- Generalidades de los Productos Escogidos.-

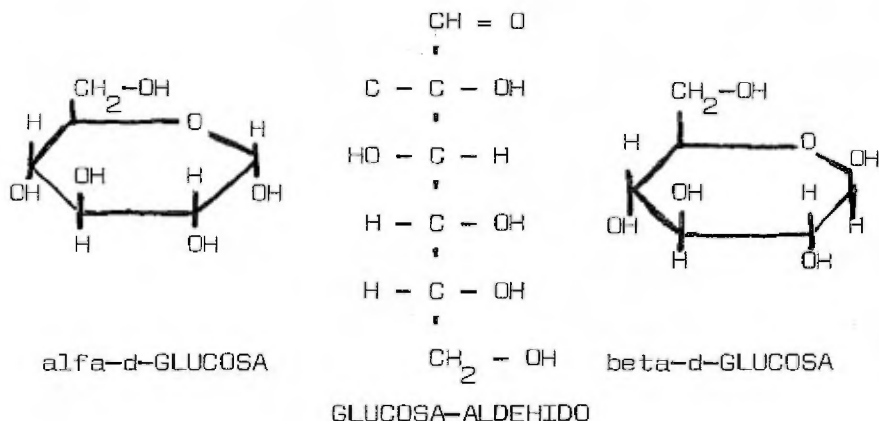
### 1.- Glucosa.-

La glucosa es una aldohexosa de color blanco cristalino, que existe en tres formas cristalinas y que son: alfa-d-glucosa, alfa-d-glucosa hidratada y beta-d-glucosa.

En forma libre o combinada es el azúcar más abundante que existe. Se dice que hay más moléculas de glucosa en la tierra que de cualquier otro compuesto. — (28).

Cuando la alfa-glucosa se disuelve en agua, su rotación óptica disminuye gradualmente, hasta llegar a un valor constante. A este fenómeno se le conoce como mutarrotación. En el punto de equilibrio, aproximadamente el 62% de la glucosa está en forma beta.

En base a sus reacciones químicas y al isomerismo alfa-beta, se ha demostrado que la glucosa existe en forma de un anillo de piranosa.



La glucosa presenta reacciones de aldehído, - de alcohol primario y de alcohol secundario. (8).

La glucosa se obtiene a partir de la fécula - de maíz y del almidón de la papa. Se produce por una hi drólisis del almidón, ya sea por medio de ácidos o por - medio de enzimas. Sin embargo, debido al alto costo de las preparaciones hechas a base de enzimas, se han hecho pocos avances para desarrollar un proceso comercial. (28)

Se utiliza principalmente en la industria ali - menticia, donde es de gran valor, debido a sus propieda - des físicas, químicas y nutritivas. Se usa en la indus - tria de los refrescos para dar dulzura, cuerpo y presión osmótica. En la industria farmacéutica se emplea para - los sueros intravenosos y también es usada en tabletas y en otras formulaciones. (8, 9, 17, 28).

## 2.- Acido Glucónico.-

El ácido glucónico, producido por una gran variedad de microorganismos, da un rendimiento bastante alto al producirse por el *Aspergillus Niger*. Por su estructura se transforma rápidamente en la lactona. Pueden formarse dos lactonas, la gamma y la delta, cada una con sus constantes físicas características: (28)

Gamma Lactona: punto de fusión = 134,6°C

$$[\alpha]_D = + 67.58^\circ \text{ inicial y } + 6.2^\circ \text{ final, en agua}$$

Delta Lactona: punto de fusión = 153°C

$$[\alpha]_D = + 63.5^\circ \text{ inicial y } + 6.2^\circ \text{ final, en agua}$$

## 3.- Fructosa.-

Es la cetohexosa más importante que hay. Se encuentra ampliamente distribuida en las frutas y combinada con la glucosa, da la sacarosa. Es el azúcar más dulce que hay, como lo demuestra la siguiente tabla:

TABLA VI (28)

Dulzura relativa de los azúcares a 20°C y en solución al 10%

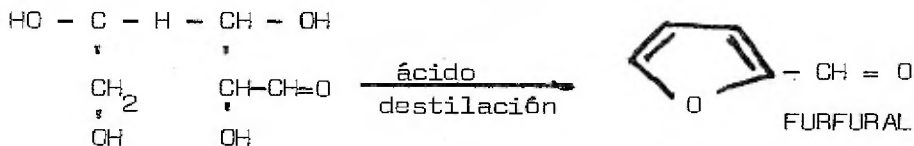
Fuctosa -	120	Glucosa -	69
Sacarosa -	100	Galactosa -	64
Glicerol -	77	Lactosa -	39

Esta propiedad es de gran utilidad en la industria de los dulces.

Generalmente la fructosa se obtiene de la inulina, un polisacárido formado exclusivamente de moléculas de fructosa. La inulina se hidroliza a presión en agua. Esta se encuentra en los tubérculos de la dalia y en la alcachofa de Jerusalem. (28).

#### 4.- Furfural.-

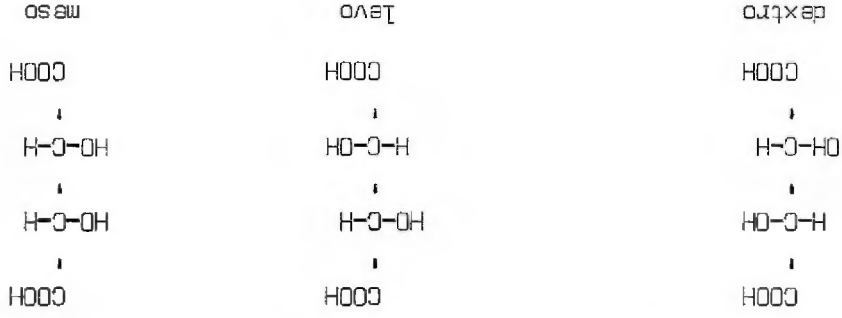
El furfural es un aldehído comercialmente importante, que se usa como solvente en ciertos procesos petroquímicos. Es también materia prima para la preparación de polímeros plásticos y del solvente comercial tetrahydrofurano. El furfural se obtiene por una eliminación triple de las aldopentosas, que se obtienen de productos de desechos, como son los colotes de maíz y el bagazo de caña. (10).



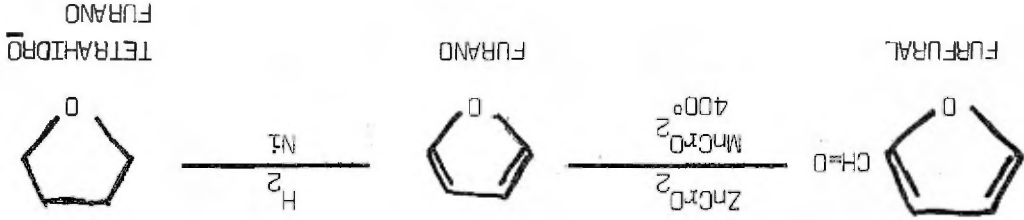
No solo las pentosas reaccionan para formar un anillo, sino también las hexosas, pero muchas veces los productos que se obtienen son más complejos. (8, 10, 17).

5.- Acido Tartárico.-

El ácido tartárico, de fórmula condensada  $C_4H_6O_4$ , es un ácido dihidroxil, dibásico. Hay varios isómeros del ácido:



Para obtener el tetrahidrofurano se tiene:



El que se encuentra en la naturaleza es el -- (+) ácido tartárico, que se conoce desde la antigüedad. Se encuentra en las uvas en forma de sal de potasio. -- Cuando se fermenta el jugo de las uvas para obtener el vino, esta sal se deposita en el fondo de los tanques de fermentación. (8).

El meso ácido tartárico es ópticamente inactivo, debido a la compensación interna de sus puntos asimétricos (8, 17).

El ácido tartárico puede ser obtenido por una oxidación catalítica con  $\text{HNO}_3$  a partir de los carbohidratos, pero principalmente a partir de la glucosa. Es -- esta una propiedad que se aprovecha para oxidar las mieles incristalizables (2).

El ácido tartárico tiene usos semejantes a los del ácido cítrico. Se usa como acidulante y carbonatante en los refrescos embotellados, pero principalmente en aquellos con sabor a uva. Se usa en la industria textil y en ciertos tipos de trabajos fotográficos (28) del ácido tartárico se prepara la Sal de la Rochelle, que es tartrato doble de sodio y potasio, de tanto uso en los recubrimientos electrolíticos de muchos metales y aleaciones. También a partir del ácido tartárico se obtiene el cremor tártaro, que se usa en la industria panificadora. (28).



## 6.- Acido Oxálico.-

Es el más simple de los ácidos orgánicos dibásicos:



,



Las reacciones del ácido oxálico son las típicas de su clase, incluyendo la formación de sales ácidas y normales, así también como de esteres. (8, 17).

El ácido oxálico y los oxalatos pueden prepararse por cuatro métodos generales: (17)

- a) oxidación catalítica de carbohidratos con  $\text{HNO}_3$
- b) fusión alcalina de desperdicios de madera para dar el oxalato de sodio
- c) fermentación de soluciones azucaradas
- d) el formiato de sodio, calentado a  $360^\circ\text{C}$ , en presencia de un catalizador ácido, da el oxalato de sodio.

El ácido oxálico es un constituyente de las soluciones limpiadoras, para remover las manchas causadas por la decoloración de tintas. Además es de gran utilidad para limpiar sistemas de enfriamiento oxidados. Se usa también en la purificación de gomas naturales oxidadas. (28)

## F.- Oxidación de Carbohidratos.-

Las hexosas y principalmente la glucosa, pueden ser oxidadas de cuatro maneras:

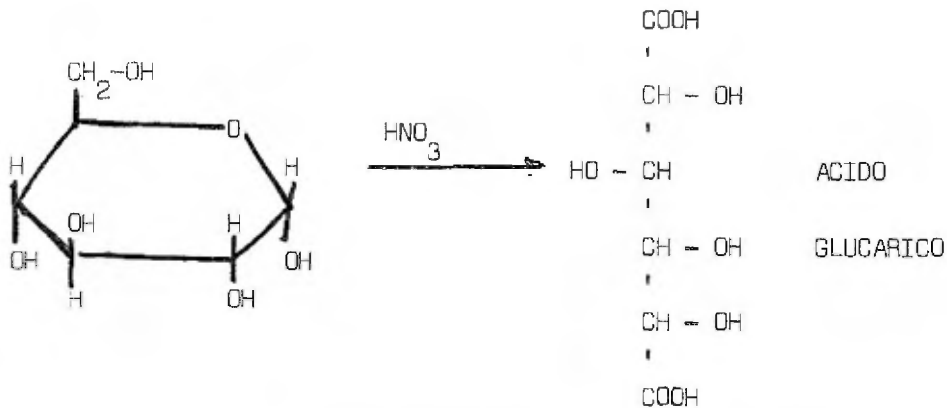
- 1.- por medio del Reactivo de Tollens o de Fehling
- 2.- por agua de bromo
- 3.- por ácido nítrico
- 4.- por ácido peryódico

1.- Reactivo de Tollens y de Fehling.- Tanto las aldosas como las cetosas reducen el Reactivo de Tollens y el reactivo de Fehling. Por lo tanto, este método no puede ser usado para separar las aldosas de las cetosas, como sería el caso de querer separar la glucosa de la fructosa. (8, 17).

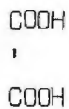
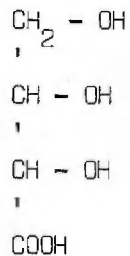
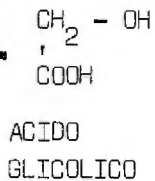
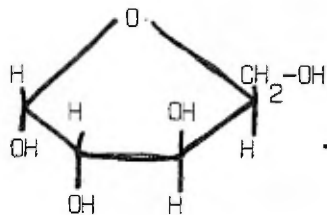
2.- Con agua de bromo.- Oxida a las aldosas, pero no a las cetosas. Siendo un reactivo ácido, no causa la isomerización de la molécula. Puede ser usado para diferenciar una aldosa de una cetosa, y en nuestro caso, la glucosa de la fructosa. Esta reacción se aprovechó para obtener el ácido glucónico, como un precursor de la glucosa. (8, 17)

3.- Con ácido nítrico.- La oxidación de carbohidratos con ácido nítrico es más fuerte. No se limita a oxidar los grupos -OH, sino que llega a romper la molécula, para dar origen a los ácidos oxálico y tartárico. (28, 17)

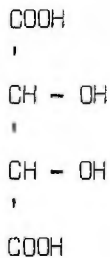
La oxidación de la glucosa forma primero un intermediario, que es el ácido glucárico, que es un compuesto ópticamente activo. El ácido glucárico, a su vez, se oxida hasta romper la cadena y formar así los ácidos oxálico y tartárico.



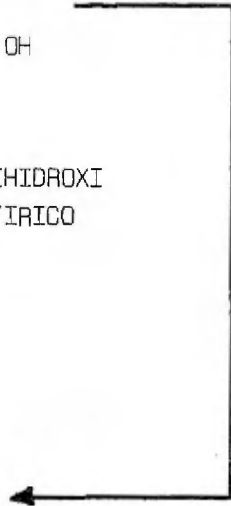
La fructosa con  $\text{HNO}_3$  forma primero dos intermediarios:



ACIDO OXALICO



ACIDO TARTARICO

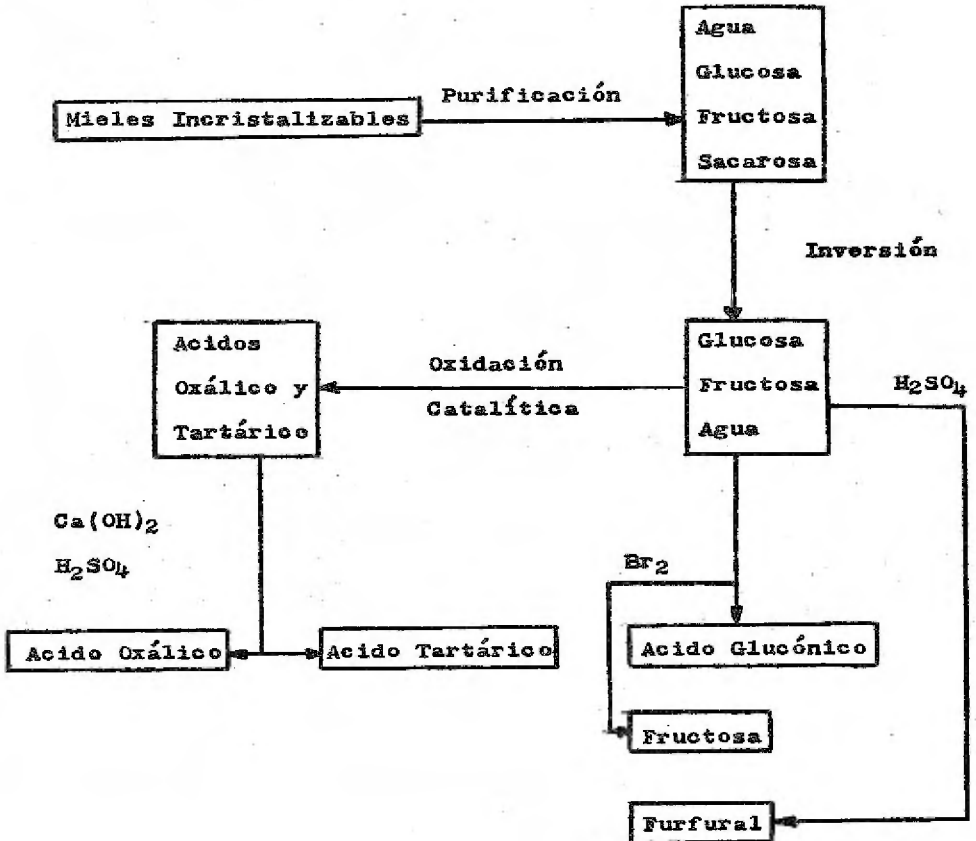


4.- Con  $\text{HIO}_4$ .- Si dos grupos  $-\text{OH}$  están en carbonos adyacentes, al tratarse con  $\text{HIO}_4$  se oxidarán y se romperá la cadena. Esta reacción se usó para determinar la estructura de carbohidratos (17).

### III. METODOS Y MATERIALES

#### A.- Diseño del Proceso.-

##### 1.- Diagrama de Flujo del Proceso.-



## 2.- Explicación del Diagrama.-

Las mieles incristalizables se diluyen y se tratan de manera tal, que pueda lograrse un máximo grado de purificación. Teóricamente se obtiene una solución de sacarosa en agua, aunque ésta tenga un color café, debido a las reacciones que ocurren entre los carbohidratos y las proteínas, y a la polimerización de los carbohidratos, durante el proceso de elaboración del azúcar. Se procede después a invertir la sacarosa presente en el medio, quedando así una solución acuosa de los productos de desdoblamiento de la sacarosa, o sea, una solución de glucosa y fructosa.

Una parte de esta solución se oxidó con agua de bromo. Reacciona solamente la glucosa, para formar el ácido glucónico. Esta es la única reacción específica que se encontró, por lo que puede servir como un método de separación de la glucosa y la fructosa, pues esta última no reacciona con el bromo. Se deja el ácido glucónico como producto final, aunque pudiera reducirse posteriormente para regenerar la glucosa.

Otra parte de la solución se trató con ácido sulfúrico en caliente, directamente, para obtener el furfural.

La tercera parte de la solución se oxidó con ácido nítrico, catalíticamente, a fin de obtener los ácidos oxálico y tartárico, que se separaron formando primero el oxalato y el tartrato de calcio y después las sales de calcio se tratan con ácido sulfúrico, para obte-

ner los ácidos libres.

## B.- Metodología del Análisis Previo de las Mielles Incristalizables.-

### 1.- Determinación del Grado Brix.-

Se coloca en una probeta de 200 ml de melaza hasta que rebose. Se deja reposar unos minutos, a fin de eliminar el aire y la espuma. Con todo cuidado se coloca el Brixómetro, evitando que pegue en las paredes de la probeta. El Brixómetro debe flotar libremente. Se hace la lectura teniendo en cuenta la corrección por el menisco. La temperatura también se mide, a fin de hacer posteriormente las correcciones necesarias. La densidad y los grados Brix son equivalentes en la industria azucarera y es la medida con la cual se puede conocer el porcentaje de sólidos en solución (5, 26).

### 2.- Determinación de Reductores Totales y Parciales.-

La determinación de los reductores totales y parciales es un método químico del análisis azucarero, que se basa en la propiedad que tiene la glucosa, fructosa y en general los azúcares, de reducir, en soluciones alcalinas, las sales de cobre, del estado cúprico al estado cuproso. En igualdad de condiciones, la cantidad de azúcares reductores en una solución estará en proporción al cobre reducido. Los reductores parciales nos da la cantidad de fructosa y glucosa que están en solución. Si se quiere también determinar la cantidad de sacarosa del medio, se necesita en primer lugar convertirla en azúcar invertido, por hidrólisis con los ácidos. Esto -



nos da el dato de reductores totales, y es necesario deducir el porciento de reductores parciales, para tener el porciento de sacarosa.

• Para la determinación de reductores totales y parciales, utilizamos el licor de Fehling y una solución estándar de azúcar invertido.

a) Licor de Fehling.- Consta de dos soluciones, la A y la B.

La solución A se prepara disolviendo 34.639 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 500 ml de agua destilada, dejándolo reposar 48 horas y filtrándose más tarde a través de un gooch preparado. Para ayudar a la floculación del precipitado, que se forma durante la titulación, se agregan 6 g de  $\text{MgSO}_4$  por cada 500 ml de solución.

La solución B se prepara disolviendo 173 g de tartrato doble de sodio y potasio (sal de Seignette o de la Rochelle) con agua destilada, llevándola a un matraz de 500 ml y se le agregan 50 g de NaOH; se afora y se deja reposar durante 48 horas, para después filtrar a través de un gooch.

b) Solución de azúcar invertido puro.- Se pesan 4.75 g de sacarosa Q.P. y se disuelven en 75 - 100 ml de agua destilada. Se agregan 10 ml de HCL de 24°85 Brix y se deja reposar 24 horas, a una temperatura menor de 20°C. Después se neutraliza con NaOH concentrada, usando como indicador anaranjado de metilo; se agita y -

se afora a 1 lt. De esta solución 10 ml equivalen a --  
0.05 g de glucosa.

La inversión de la muestra puede hacerse en --  
caliente, según el Método Clerget. Se calienta a 69°C --  
en baño maría la solución de 4.75 g de sacarosa en 75-100  
ml de agua y se agregan 10 ml de HCl (24°85 Bx.). Se --  
deja reposar 20 minutos y se continua con la neutraliza-  
ción con NaOH concentrada y se afora a un litro.

c) Titulación.- Se toman 5 ml de solución A y  
5 ml de solución B, agregando 150 ml de agua destilada.  
Se agregan unos 5 ml de la solución de azúcar invertido  
y se calienta hasta ebullición. Como indicador se usa --  
el azul de metileno. Sin dejar que cese la ebullición,  
se agregan poco a poco, mayores cantidades de la solu- --  
ción de azúcar invertido. El punto final de la titula-  
ción es cuando la solución toma un color rojo ladrillo.  
El factor de la solución se calculará así:

$$\begin{array}{l} 10 \text{ ml} \text{ -----} 0.05 \text{ g de glucosa} \\ \text{ml gastados} \text{ -----} \text{factor de la solución} \end{array}$$

Se repite la misma operación, pero ahora con  
nuestro problema, o sea, la solución diluida de miel --  
incristalizable. Si se tiene que:

f = factor de la solución de Fehling  
t = ml de la solución de miel empleados en la  
titulación

$$\% \text{ Reductores parciales} = \frac{f \times 100 \times 100}{t}$$

La determinación de los reductores totales se hace en igual forma que en el caso de los reductores parciales, previa inversión de la muestra (5, 26).

### 3.- Coeficiente de Pureza Aparente.-

El coeficiente de pureza aparente se calcula a partir de los datos de polarimetría de la muestra y del grado Brix de la misma. Para polarizar la muestra, ésta se lleva a cuarta dilución, tomándose 50 g de miel. La miel diluída se traspasa a un matraz cachacero, se defeca con subacetato seco de plomo, se afora y se filtra. La muestra así preparada puede polarizarse en un tubo de 200 mm. El coeficiente de pureza aparente será: (26)

$$= \frac{\% \text{ sacarosa aparente} \times 100}{\text{grado Brix}^+}$$

+ corregido a 20°C

### C.- Purificación de las Mielles Incristalizables.-

La melaza contiene todas las impurezas del proceso de manufactura del azúcar, por lo que es conveniente purificarla antes de emplearla en el proceso. Debido a su gran viscosidad, se diluye primero. A lo largo de todo el desarrollo experimental de esta Tesis, la miel se mantuvo a cuarta dilución en peso, o sea, diluída en tres veces su peso de agua. (2)

En el primer paso de la purificación, la miel se trata con lignina. Pero se requiere que la lignina esté libre de celulosa (18, 10). La lignina, proporcio-

nada por la fábrica de papel de Loreto, en forma de líquido negro, se trata con HCl, diluido. La lignina precipita inmediatamente, se filtra y se lava con alcohol de 95%. Se obtiene así un polvo negro lustroso. (22).

A la muestra de miel diluida se le agrega una cantidad de lignina tal, que conserve la proporción de 0.425 g de lignina/tonelada de melaza. La solución se calienta a 65°C durante 15 minutos, o hasta que la lignina coagule. Al coagular, engloba a las impurezas suspendidas. Las impurezas, junto con la lignina pueden eliminarse por una sedimentación, centrifugación o filtración. (19).

En este paso, se le agrega a la solución de miel incristalizable ácido acético concentrado, en una proporción de 0.62 ml de ácido/100 ml de solución. Esto se hace con el fin de que el pH de la solución no suba a más de 7, evitando que se isomericen los azúcares. Se agrega después el subacetato seco de plomo para defecar o clarificar la miel: el subacetato seco de plomo se agrega en una relación de 2g/100 ml de solución. Debido a que queda plomo disuelto en la solución, que aumenta el contenido de impurezas, se añaden 2 g de oxalato de potasio por cada 100 ml de solución, para que precipite el excedente de plomo. Las impurezas precipitadas (gomas, cuerpos nitrogenados, sales, etc.) se eliminan por una sedimentación o centrifugación. (26).

La solución resultante es completamente clara, de un color café rojizo, a diferencia de la miel diluida sin tratar, que es muy opaca. Si se quiere bajar

un poco el color de la solución, se trata ésta con carbón activado. No se va a eliminar totalmente el color, pero en cierta medida sí baja la intensidad de éste.

#### D.- Pruebas para determinar la Pureza de la Melaza.-

##### 1.- Determinación de Cenizas.-

A una muestra de miel diluída, equivalente a cinco o seis gramos de melaza, se le agrega un mililitro de ácido sulfúrico. Se colocan en una cápsula tarada y se calienta con el mechero, hasta la carbonización de la muestra. Se calienta después a 800°C durante cuatro horas, o hasta que ya no tenga olor a azufre. La determinación de las cenizas nos da una idea de la pureza de la miel. (23).

##### 2.- Refractometría.-

Se usa una gota de muestra en un refractómetro de Abbe y se lee directamente el porciento de azúcares en la solución. Se hace esta sencilla prueba, para controlar que durante el proceso de purificación no hayan precipitado también los azúcares. (11).

#### E.- Inversión de la muestra y su control.-

Para invertir la sacarosa del medio se pipetean en un matraz de 100 ml, 50 ml de miel incristalizable de cuarta dilución y ya purificada. Se le agregan 20 ml de agua destilada y 10 ml de HCl (densidad 1.1029 o de 24.85° Brix). Se deja el matraz a baño maría a 67°C

durante 20 minutos y después se deja reposar media hora. Después de esta media hora, el volumen se afora a los - 100 ml.

El control de la Inversión se hizo por medio de la Cromatografía en papel, específicamente para identificar los distintos azúcares presentes en la solución.

En un papel filtro (Whatman para Cromatografía o del Número 1) de 20 x 20 se traza de un lado una línea, como a dos centímetros de la orilla. Sobre esta línea, se aplican las muestras. Los controles son estándares de azúcares puros, a una solución al 2%. Y el problema es una solución de melaza diluida. El papel se introduce en una cámara para cromatografía en papel, previamente saturada con el solvente. Se deja que el frente del solvente avance por capilaridad y cuando casi haya alcanzado la orilla opuesta, se saca de la cámara, marcándose con un lápiz el nivel al que llegó el solvente.

El revelador se agrega por aspersion, evitando la aplicación excesiva del reactivo. Después de la aplicación del revelador, el cromatograma se seca a 100 - 105°C, a fin de desarrollar las manchas de color. El color resulta de la reacción entre el azúcar reductor y el revelador.

Solvente para la Cromatografía: se mezclan - 600 ml de isopropanol, 200 ml de ácido acético glacial y 200 ml de agua.

Revelador del cromatograma: se agregan 0.9 g de ácido oxálico a 200 ml de agua; cuando se disuelven se agregan 1.8 ml de anilina.

También puede usarse el siguiente sistema:

Solvente: 400 ml de n-butanol, 100 ml de ácido acético glacial y 500 ml de agua. Se prepara dos o tres días antes de que se vaya a usar y ocasionalmente se agita la mezcla. Es la capa superior la que se usa como solvente.

Revelador: 0.5 g de bencidina se disuelven en una mezcla de 10 ml de ácido acético glacial y 10 ml de ácido tricloroacético 40% (w/v) y 80 ml de etanol. La solución puede tratarse con carbón activado si está muy coloreada.

Se sigue el mismo método descendente. Si el desarrollo del cromatograma se continua por más de un día a 15-20°C se cortan dientes a la orilla del papel, para que el solvente pueda gotear.

Después del desarrollo, el papel se seca a una temperatura no mayor de 80°C. El ácido acético excedente, que en ocasiones puede afectar las determinaciones de los azúcares, reductores, se elimina si se deja el papel a temperatura ambiente por un día. Se revela con el reactivo indicado. Después de aplicar el revelador, el papel se calienta a 100 - 110°C por unos minutos. (29).

## F.- Preparación de los Productos Escogidos.-

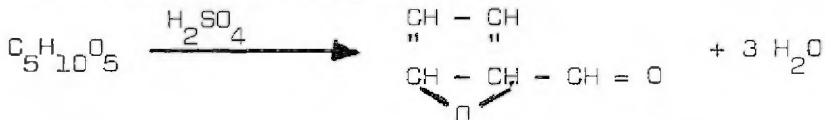
### 1.- Preparación del Acido Glucónico.-

Para preparar el ácido glucónico se usa la miel ya purificada e invertida, a cuarta dilución. Por cada 7 g de miel sin diluir se agregan 10 ml de bromo, lentamente y con agitación. Se deja reaccionar durante 24 horas a 35°C, al final de las cuales se elimina el exceso de bromo por aereación. La solución se extrae con cloroformo. Después de la eliminación del cloroformo, se obtiene un jarabe amarillo. (4, 6).

Se obtiene una mezcla del ácido libre y de la gamma lactona. Para obtener el ácido, el jarabe amarillo se hierve con una solución de bicarbonato de sodio, a fin de tener la sal de sodio del ácido. Se deja evaporar hasta la eliminación del agua (aunque no es necesario que esté libre de ésta) y se trata con ácido acético glacial. Por este procedimiento se obtiene un compuesto cristalino, quedando en la solución el acetato de sodio formado. El producto tiene un punto de fusión entre 125-126°C, después de una recrystalización de agua por adición de ácido acético.

La reacción puede ser más efectiva si se hace a 0°C y en presencia de carbonato de calcio (4, 6).

### 2.- Preparación de Furfural.-





En un matraz redondo se colocan 0.5 kg de miel, 1.53 litros de  $H_2SO_4$  al 10% y 0.67 kg de sal. Se agita el matraz a fin de estar seguros de que tenemos una mezcla homogénea. El matraz se conecta a un refrigerante de aire y éste a un refrigerante de agua, unido a un tubo de seguridad.

El calor se aplica de tal modo, que el líquido destile rápidamente. El proceso se continúa hasta que la velocidad de destilación sea muy baja y caso no se recolecte nada en el matraz chico. La operación requiere de 5 a 8 horas. El destilado se trata con suficiente sosa, para que quede ligeramente ácido y pueda separarse el furfural. Pero este furfural tiene un alto contenido de agua, por lo que se descompone rápidamente; por lo tanto, el agua se necesita destilar a baja presión y con un baño de aceite. La fracción de furfural destila a  $161.7^{\circ}C$  a 760 mm Hg. Esta fracción de furfural es prácticamente incolora. Para identificar plenamente el furfural, puede hacerse una prueba cualitativa con beta-naftil-amina en ácido acético, dando un color rojo-azuloso. (10, 16, 21).

### 3.- Preparación de los Acidos Oxálico y Tartárico.-

La preparación de estos dos ácidos constituyen una posible segunda parte del proyecto. Se basa principalmente en la Tesis Profesional de Carlos O. Arredondo y Pérez: "Acidos Oxálico y Tartárico. Su preparación por Oxidación Catalítica de las Mielles Incristalizables." (1954). En esta parte nos concretamos sólo a optimizar algunos de los puntos de la Tesis.

Para la obtención de los ácidos oxálico y tartárico, la miel debe estar en solución acuosa y con una concentración de 1 g de miel/1 g de agua. Se obtiene - esta concentración, poniendo la miel diluida a baño ma-  
ría. El catalizador que se usa, el ortovanadato de sodio hexahidratoado permite una regulación específica de la -  
reacción. En la reacción está a una concentración de -  
0.015% con respecto al peso de la melaza empleada. El -  
ácido nítrico, que es el agente oxidante, se agrega en -  
solución acuosa al 55%.

Los reactivos y el catalizador se mezclan en frío. Se sube posteriormente la temperatura, manteniéndose a 60°C por espacio de 35 minutos. Después se eleva la temperatura a 70°C a fin de que comience la oxidación catalítica. Se eleva la temperatura a 90°C y se mantiene así por 90 minutos. En este paso se agregan 100 g de melaza fresca, a fin de que la reacción pueda continuar, sin que se consuma totalmente la melaza del medio.

El licor resulatante se enfría a 4°C durante 16 horas, con lo que cristaliza el 60% del ácido oxálico formado. El resto del ácido oxálico y el ácido tartárico precipitan por la adición de una sal del calcio o de zinc. (4, 13, 14).

La separación de los ácidos se lleva a cabo - por una neutralización regulada de la solución, empleando una suspensión acuosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 30%. Se siguen - varios pasos para esta separación:

- a) la solución obtenida como producto de la reacción se diluye a una densidad de 1.3 y se enfría a 4°C por 16 horas,
- b) el filtrado se diluye con agua destilada a una densidad de 1.2, se calienta a 50°C y se añaden 80 ml de lechada de cal,
- c) se agita la solución durante una hora a 65°C; el  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  se filtra,
- d) el filtrado se diluye a una densidad de 1.1 y se calienta a 45°C y se añaden 35 ml de lechada de cal. Se lleva a 65°C y se agita durante 10 minutos. Se añaden 20 g de  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,
- e) se mantiene la agitación por dos horas a 65°C. Se enfría a temperatura ambiente por 7.5 horas. Se calienta de nuevo a 65°C por dos horas,
- f) se agregan 35 ml de lechada de cal y se deja a temperatura ambiente por 24 horas. Se calienta a 65°C por dos horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se filtra después de 48 horas. Se obtiene así el  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

Para la regeneración de los ácidos, se toman soluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10%. Se calienta a 80°C y se añaden las sales cálcicas, poco a poco, sin dejar de agitar. Precipita el sulfato de calcio y la solución se concentra, para facilitar la precipitación de los ácidos. (2, 14).

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

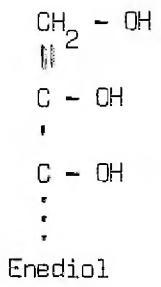
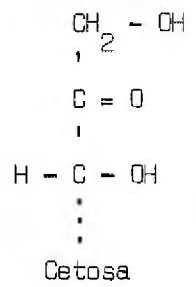
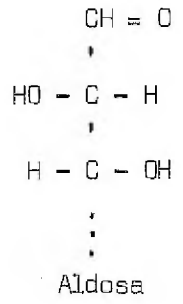
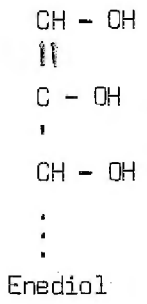
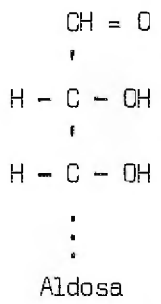
##### A.- Resultados del Análisis Previo.-

Grado Brix = 86.3° Bx (a 20°C)  
Reductores Parciales = 13.8%  
Reductores Totales = 47.4%  
Coef. de Pureza Aparente = 36.2%

El contenido de azúcares de una melaza depende de varios factores, dentro de los que se encuentran - principalmente la composición original de la caña y la - eficiencia del proceso. Browne (5) reporta un contenido de azúcares del 62%, mientras que nosotros encontramos - en nuestra melaza, proveniente del ingenio de Central - Progreso, Veracruz, un contenido total de azúcares del - 47.4%.

##### B.- Purificación de las Mielles Inocristalizables.-

El primer paso de la purificación consiste en tratar la miel diluida con lignina purificada. La patente consultada indica que la lignina debe estar libre de celulosa y que además, el pH de la solución debe ajustarse a 7 o más. Pero si el pH de la solución se aumenta a más de 7, los azúcares disueltos en ella se isomerizan - y hasta pueden presentarse rompimientos en las cadenas. Para los propósitos de esta Tesis, se trató de evitar en lo más posible, la isomerización de los azúcares, ya que el punto de donde parte todo el proceso es de la glucosa y de la fructosa (17):



Después de haber tratado la melaza con lignina, se le agrega a la solución las sales de subacetato de plomo y de oxalato de potasio. Estas dos sales, en un medio acuoso se ionizan inmediatamente, dando como resultado un pH básico en la solución. Si en la melaza el pH no se regula de alguna forma, al agregar las sales, aumentará el pH, que no es conveniente. Es por esta razón que se pensó crear una solución amortiguadora interna (un buffer interno), a fin de que el pH de la solución no tenga cambios, manteniéndose en 7 a lo largo de todo el proceso. Para crear el buffer se utilizó el ácido acético, aprovechando la presencia de una sal del ácido acético, en la solución, el subacetato de plomo.

Se hizo el cálculo teórico de la cantidad necesaria de ácido acético. Para ello se utilizó la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[ \frac{\text{sal}}{\text{ácido}} \right]$$

el pH al que se quiere mantener la solución es de 7, por lo que:

$$7 = 4.75 + \log \left[ \frac{\text{sal}}{\text{ácido}} \right]$$

$$2.25 = \log \left[ \frac{\text{sal}}{\text{ácido}} \right]$$

La concentración de sal en el medio es de 2g/100 ml, por lo que se calculó que la concentración molar del subacetato fuera de 0.0617 M;

$$150 = \left[ \frac{\text{sal}}{\text{ácido}} \right]$$

$$150 = 0.0617 / \left[ \text{ácido} \right]$$

$$\left[ \text{ácido} \right] = 0.000412 \text{ M}$$

$$\left[ \text{ácido} \right] = 0.024 \text{ ml de ácido/100 ml de solución}$$

Pero en esta cálculo sólo se consideró al subacetato de plomo y no se tomó en cuenta el aporte que da el oxalato de potasio al aumento de pH, por lo que experimentalmente se llegó al resultado de:

ácido = 0.63 ml de ácido/100 ml de solución

### C.- Determinación de la Pureza de la Melaza.-

#### 1.- Determinación de Cenizas.-

La determinación de las cenizas de la melaza nos da una idea del grado de purificación de una melaza.

La lignina elimina principalmente gomas, cuerpos nitrogenados y también parte de las sales. El subacetato de plomo precipita las sales del medio, además de eliminar también a los cuerpos nitrogenados que pudieran haber resistido el tratamiento de la lignina (18, 22), las dos sustancias empleadas para la purificación actúan de distinto modo; mientras que la lignina engloba a las impurezas al coagular, el subacetato de plomo las precipita.

En todas las determinaciones se usaron tres distintas muestras, a fin de poder establecer un criterio de comparación. La primera muestra era de melaza diluida, sin purificar, o sea, la muestra control. La segunda muestra fue de melaza diluida, tratada solamente con lignina. Y la tercera muestra era de miel tratada con lignina, subacetato de plomo, oxalato de potasio, o sea, una muestra que había pasado por todo el proceso de

purificación. De esta manera podía controlarse en cada paso el grado de purificación que se iba obteniendo. En la Tabla VI se muestran los resultados de la determinación de cenizas.

Tabla VI

Resultados de la Determinación de Cenizas

MUESTRA	% DE CENIZAS
melaza sin tratar	16.08
melaza + lignina	9.36
melaza + lignina + sub-acetato de plomo + oxalato de potasio	6.93

Los resultados que se muestran en la Tabla VI se refieren a un peso real de melaza de melaza y no a la melaza diluída.

De la primera muestra a la segunda se logró una purificación del 42%, mientras que de la segunda muestra a la tercera se purificó un 26%. Por lo tanto, la purificación aparente obtenida fue de un 68%.

## 2.- Refractometría.-

Si en la solución de melaza diluída existe un exceso de subacetato de plomo seco, puede presentarse una precipitación de los azúcares presentes en la solución, junto con las impurezas. A fin de controlar que no se presentara este fenómeno, se hicieron algunas prue



bas rápidas de control, usando para ello el Refractómetro de Abbe. Por medio de este refractómetro en forma rápida y directa, obtuvimos los resultados que se muestran en la siguiente Tabla:

TABLA VII

Resultados de las Pruebas de Refractometría en Muestras de Melaza Diluida

MUESTRA	INDICE DE REFRACCION	% DE SACAROSA
Melaza sin tratar	1.3754	26.8
Melaza + lignina	1.3743	26.2
Melaza + lignina + subacetato de plomo + oxalato de potasio	1.3742	26.2

Como se ve en los resultados de la Tabla anterior, no existe prácticamente ninguna disminución en la cantidad de sacarosa.

#### D.- Inversión de la Muestra.-

Como se mencionó en la Discusión del proceso de purificación de las mieles incristalizables, uno de los grandes problemas que se presentan, es el pH al que se tiene que mantener la solución, con objeto de evitar la isomerización de los monosacáridos.

Después de invertir la solución melaza, por el método antes descrito, se identificaron los azúcares presentes en la solución, por medio del método de cromatografía en papel. Se controla así, que el pH al que se está trabajando, no se presenta la isomerización de los azúcares, y que además, la inversión de la muestra ha sido completa.

Para este efecto se utilizaron dos muestras. La primera no tuvo controlado su pH durante los procesos de purificación y de inversión de la sacarosa. En la segunda muestra, el pH de la solución se controló y se mantuvo en 7, por medio de la formación de una solución amortiguadora interna, como puntos de comparación y para la identificación de los azúcares, se utilizaron muestras de soluciones estándares de diversos azúcares, conocidos y puros.

Después de revelar el cromatograma, aparecieron dos manchas en la zona de la solución de pH controlado, identificadas como glucosa y fructosa. Por otro lado, en la zona de la solución de pH no controlado aparecieron tres manchas, las correspondientes a la glucosa y a la fructosa y una tercera no identificada.

Los resultados de este experimento nos demostraron que si durante la purificación de las mieles incristalizables no se controla el pH, se presenta el efecto de la isomerización de los azúcares de la melaza.

En la Tabla VIII se muestran los resultados

TABLA VIII

Valores experimentales de  $R_f$ , en la Cromatografía en Papel desarrollada

CONTROL MUESTRA	RIBOSA	ARABINOSA	GLUCOSA	FRUCTOSA	AZUCAR NO IDENTIFICADO
RIBOSA	0.652				
ARABINOSA		0.108			
Glucosa			0,405		
Fructosa				0.521	
Muestra controlada de melaza, pH 7			0.398	0.5.18	
Muestra de melaza de pH no controlado, pH 9,6			0.366	0.483	0.540

Si bien es cierto que no son los valores exactos de  $R_f$ , podemos atribuir estas diferencias a impurezas en la melaza, que afectan el desplazamiento en la cromatografía.

### E.- Rendimientos de los Procesos de Obtención de los Productos.-

#### 1.- Preparación del Ácido Glucónico y Separación de la Fructosa.-

El rendimiento de la reacción de obtención del ácido glucónico fue del 27%. Los cristales de ácido glucónico obtenidos obtuvieron un punto de fusión de  $123^{\circ}$ - $125^{\circ}$ C que se acerca mucho al punto de fusión reportado de  $125^{\circ}$ - $126^{\circ}$ C.

Al extraer el producto con cloroformo, después de hacerlo reaccionar con bromo durante 24 horas, se separaron dos clases. La capa de cloroformo que contenía el producto, y la capa acuosa, con el exceso de bromo que todavía existía en el medio de reacción. Al evaporarse el agua, quedaron en el matraz unos pequeños cristales blancos de fructosa. El rendimiento de la fructosa fue muy bajo; fue del 13%.

O sea, fue posible separar la glucosa de la fructosa, al hacer reaccionar la primera con bromo, para formar el ácido glucónico. Los rendimientos de esta reacción son bajos, pero la reacción debe ser optimizada, a fin de poderla aplicar en la industria.

## 2.- Preparación de Furfural.-

Aun cuando los pentosanos son los precursores más importantes del furfural (10), los datos obtenidos de la literatura indicaban que de materiales que contienen hexosas, como la celulosa, almidón, sacarosa y la glucosa, se puede producir furfural, al hacerlos reaccionar según el método descrito.

Aparentemente la reacción se lleva a cabo formando un intermediario, el ácido glucorónico. Por esta razón, se trató de ver el rendimiento que se obtenía de furfural, partiendo de las mieles incristalizables. El furfural se obtuvo en una pequeña proporción, no alcanzando siquiera el 1% de rendimiento.

## 3.- Preparación de los Acidos Oxálico y Tartárico.-

Los rendimientos de las reacciones de obtención de los ácidos oxálico y tartárico fueron los siguientes:

Acido Oxálico = 41.1%

Acido Tartárico = 26.5%

Es necesario optimizar el proceso de obtención de éstos ácidos para incrementar el rendimiento de la reacción y que de esta forma, sea un método comercialmente útil, para el aprovechamiento de las mieles incristalizables.

## V. CONCLUSIONES

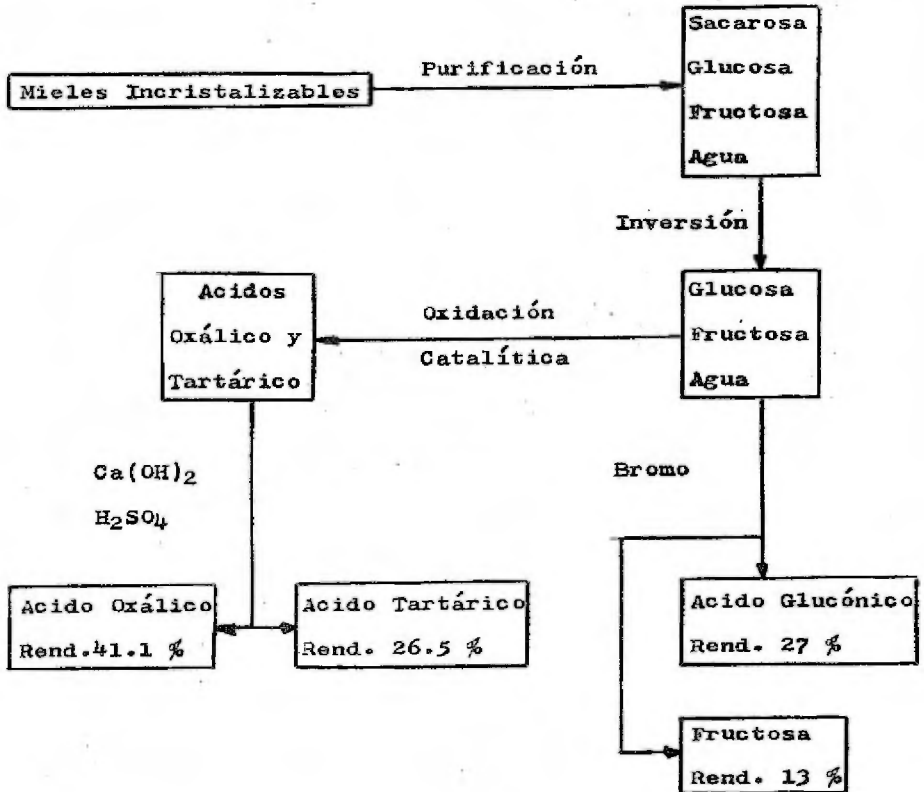
Por medio de una revisión de la Literatura, - se estudiaron los posibles productos que podían obtenerse a partir de las mieles incristalizables. Se consultaron los datos de importación de esos productos y se seleccionaron el ácido oxálico, el ácido tartárico, la glucosa y la fructosa y el furfural, que son productos de gran demanda nacional.

Se diseñó entonces un proceso continuo que - los involucrara. Este proceso se muestra en la Figura - IX. Se incluyen también los rendimientos de los productos.

La adaptación de este proceso a la industria requiere de una optimización, a fin de lograr mejores - rendimientos de los productos. El rendimiento de la - reacción de obtención de furfural es sumamente bajo, por lo que se eliminó del proceso recomendado. En el caso - de la glucosa, por problemas de obtención, se pasó primero a la obtención del ácido glucónico. La reducción del ácido a la glucosa no se investigó.

Así, de la melaza que es un producto que no - se aprovecha en su mayor parte, pueden obtenerse otros de gran importancia para la economía nacional.

DIAGRAMA DEL PROCESO DE APROVECHAMIENTO  
DE LAS MIELES INCRISTALIZABLES



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Anuario Estadístico del Comercio Exterior, para - -  
1971.
- 2.- Arredondo y Pérez, Carlos Octavio  
Tesis Profesional, 1954
- 3.- Brackenbury, Upson  
J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 2512
- 4.- Brooks, M. J.  
Manufacture of Oxalic Acid  
Us Pat 2322915, enero 29, 1943
- 5.- Browne, C. A. y Zerban, F. W.  
Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis
- 6.- Carrington, H.  
J. Am. Chem. Soc, 1933, 55, 1084
- 7.- Circular que fija la distribución de mieles incrista-  
lizables y el volumen máximo de alcohol que deberá -  
laborarse en el ejercicio fiscal de 1971.  
27 de diciembre de 1970.
- 8.- Gram y Hammd  
Organic Chemistry
- 9.- Dictionary of Organic Compounds  
Vol. 3



- 10.- Dunllop  
The Furans
- 11.- Weing, G. W.  
Instrumental Methods of Chemical Analysis
- 12.- John M. Clark, Jr.  
Experimental Biochemistry
- 13.- Hales, R.A.  
Continuous Process for Oxidizing Carbohydrates to  
Tartaric Acid.- US Pat 2419019, abril 15, 1947
- 14.- Hales, R. A.  
Calcium Tartrate Recovery Process  
US Pat 2419020, abril 15, 1947
- 15.- Honig, Pieter  
Principles of Sugar Technology  
Vol. I y Vol. III
- 16.- Hurd y Currie  
J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 1521
- 17.- Morrison y Boyd  
Organic Chemistry
- 18.- Meijer, H. W.  
Removal of Organic Impurities of Sugar Aqueous  
Solutions Brit. Pat. 6502581, marzo 28, 1949
- 19.- Nelson, D. W.  
Purification of Solutions by Lignin  
US Pat. 2415439, febrero 11, 1947

- 20.- Olbricht, M.  
Melasse, Entzuckerung in der deutschen Patent Literatur  
Zuschrift für die Zuckerindustrie, 1963, 13, 307- -  
316.
- 21.- Organic Synthesis  
Coll. Vol. I
- 22.- Pearl, Irwin  
The Chemistry of Lignin  
1967
- 23.- Robledo Villalobos, Raul  
Tesis Profesional, 1966
- 24.- Rohde, Erika  
Tesis Profesional, 1968
- 25.- Scott, W. W.  
Standard Methods of Chemical Analysis
- 26.- Spencer, Meade u Bourbakis  
Cane Sugar Handbook
- 27.- Stokes, W.E. y Barch, W.E.  
Preparation of Tartaric Acid  
US Pat 2257284, septiembre 30, 1941
- 28.- Thorpe,  
Enciclopedia Química Industrial.