

U N I V E R S I D A D D E E L S A L V A D O R

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

"SEPARACION DE AZUCARES POR MEDIO DE RESINAS DE -
INTERCAMBIO IONICO"

PROYECTO DE INVESTIGACION

PRESENTADO POR:

MARCELA EULALIA LOPEZ IBARRA.

PREVIA OPCION AL TITULO DE LICENCIADA EN QUIMICA INDUSTRIAL

San Salvador El Salvador Centro América

Septiembre 1970





T
5417.7813
L 8645
1970
F.C.C.QQ

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

R e c t o r :

Dr. José María Méndez

Secretario General:

Dr. José Ricardo Martínez

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

D e c a n o :

Dr. Julio César Morán Ramírez

S e c r e t a r i o :

Dr. Elías Alvarado Cornejo

Q/13-XI/70 #37510

JURADO REVISOR

Doctor Vernon K. Watson

Doctor Eduardo Badía Serra

Doctor Francisco Javier Mejía

A S E S O R:

Dr. Vernon K. Watson

P R E F A C I O

El presente trabajo se enfoca a una investigación sobre el uso de la Resina de Intercambio Iónico "Diaión SK - 110", en la separación de diferentes azúcares como un medio de facilitar su análisis.

Esencialmente la separación consiste en:

1. La adsorción diferencial sobre distintas zonas de la columna de resina.
2. La elución con un solvente adecuado, en este caso, agua.

Durante la elución los azúcares fluyen individualmente en distintas fracciones de solvente, permitiendo su identificación cualitativa y determinación cuantitativa por procedimientos convencionales.

D E D I C A T O R I A :

A la memoria de mi adorado padre
Prof. Rector Gustavo López.

A mi madre, Emilia Ibarra v. de-
López, con inmenso amor.

Con especial gratitud, a mi her-
mano Juan Antonio.

Con cariño, a mis hermanos: Réc-
tor Rafael, María Adela, Julia -
Cristina, Aleyra, Ottonaro y Emi-
lia.

AGRADECIMIENTO:

Patentizo mi sincero agradecimiento a todas las personas que en una u otra forma contribuyeron a la elaboración de este trabajo.

C O N T E N I D O

	<i>Página</i>
<i>P R E F A C I O</i>	<i>IV</i>
<i>I N T R O D U C C I O N</i>	<i>1.</i>
<i>GENERALIDADES SOBRE AZUCARES</i>	<i>10</i>
<i>METODOS Y MATERIALES</i>	<i>13</i>
<i>SEPARACION CROMATOGRAFICA</i>	<i>14</i>
<i>ANALISIS DE AZUCARES</i>	<i>18</i>
<i>EXPERIMENTACION Y RESULTADOS</i>	<i>24</i>
<i>SEPARACION DE MEZCLA DE VARIAS AZUCARES</i>	<i>25</i>
<i>IDENTIFICACION Y ANALISIS DE AZUCARES EN MELAZA</i>	<i>30</i>
<i>DISCUSION DE RESULTADOS</i>	<i>36</i>
<i>C O N C L U S I O N E S</i>	<i>38</i>
<i>B I B L I O G R A F I A</i>	<i>39</i>

Tres métodos han adquirido en la actualidad un uso general en la separación de especies químicas ⁽⁶⁾, ellos son:

- a) Cambio iónico
- b) Extracción con solventes, y
- c) Cromatografía

Cambio Iónico:

La característica principal de este proceso es que las reacciones son reversibles, estando gobernado el equilibrio por la concentración en el líquido y también que los sólidos no se desintegran por el intercambio repetido.

Extracción con Solventes:

Esta técnica se ha extendido ampliamente en la industria y en la investigación; se basa en el desplazamiento de solutos desde fases acuosas a otras no acuosas y viceversa, afin de efectuar una separación o purificación de sustancias.

Cromatografía:

Una ramificación sería la cromatografía de reparto, la cual se basa en principios análogos a los que rigen la extracción con solventes, pero en este caso un solvente permanece estacionario en contacto con el absorbente de-

la columna, mientras que el otro desciende. La fase móvil arrastra al soluto a velocidades que dependen de sus coeficientes de reparto relativos.

La Cromatografía de adsorción, constituye otro tipo de separación cromatográfica; en la técnica más antigua se utilizaba una columna rellena de alúmina, carbonato magnésico, o de otros sólidos blancos insolubles, a través de la cual, se vertía una solución del producto a separar. Se produce una banda estrecha que es eluida hacia la parte inferior de la columna, mediante un solvente apropiado, o que se desplaza añadiendo la solución de una sustancia que sea adsorbida más intensamente que el producto a separar.

Cuando se ha conseguido separar suficientemente las bandas de los diferentes componentes, se saca el relleno de la columna y se corta en porciones que contienen los componentes individuales, los cuales se disuelven después por separado. Otras veces se eluye una banda después de otra, y se recogen individualmente en la parte inferior de la columna.

Cromatografía sobre Resinas de Intercambio Iónico:

La cromatografía sobre resinas de intercambio iónico, -- comparativamente es de reciente origen.⁽²⁾ Parcialmente debido a la poca producción comercial de las resinas con las características propias de este uso.

Las resinas iónicas son polímeros de alto peso molecular

conteniendo grupos iónicos como parte integral de su estructura. La porción polimérica de la resina es generalmente muy rica en enlaces cruzados, por tanto, la solubilidad de su estructura se puede considerar despreciable. Las siguientes reglas fijan la elección de determinada resina:

- a) Debe ser poco soluble
- b) Permitir una difusión de iones a través de su estructura a una velocidad adaptable.
- c) Contener un número suficiente de grupos iónicos intercambiables.
- d) Su estructura debe ser químicamente estable, de manera que no sufra degradación durante su uso.
- e) En estado dilatado debe ser más densa que el agua⁽⁷⁾.

Resinas ácidas y básicas, fuertes o débiles, son ahora obtenibles, algunas de ellas teniendo solamente un tipo de grupo absorbente. Su aplicación cromatográfica proporciona una técnica para separar el componente soluto de una solución adsorbiéndolo en un medio adecuado, (la resina) ; luego desplazándolo sucesivamente⁽¹³⁾. La solución conteniendo la mezcla de soluto es agregada a la resina en una columna vertical y una vez que los elementos son adsorbidos por la resina, la separación puede ser acompañada por cualquiera de los métodos siguientes:

Desplazamiento

Elución

Análisis Frontal

Desplazamiento.-

Es usado para aislar cantidades relativamente grandes de un soluto en particular; por ejemplo, el aislamiento de las tierras raras. Si se hace pasar una mezcla de iones lantánidos a través de una resina en su forma ácida, el orden de adsorción sigue al de los números atómicos y la afinidad para la resina decrece con el radio del ión hidratado.

Elución:

En este caso la forma iónica de la resina es la misma - que la del ión en el eluyente, y éste, siempre tiene una selectividad más pequeña que la de los iones del soluto. Esta técnica ha encontrado uso en separaciones analíticas e industriales.

Análisis Frontal:

Consiste en el continuo paso de la mezcla de solutos a través de la resina; éste procedimiento puede involucrar desplazamiento o elución, y a veces, ambos; es usado generalmente en la remoción de constituyentes no deseables - (ablandamiento de aguas); y para hacer investigaciones preliminares en una mezcla de solutos desconocidos.

La técnica usada en cromatografía de intercambio iónico es llamada "Cromatograma Líquido", lo cual significa que el eluyente proveniente de la columna es investigado ya sea en pequeñas porciones o analizando continuamente pro

piedades físico-químicas relacionadas a la concentración del ión en el eluyente ⁽⁹⁾. Una observación directa de zonas coloreadas sobre la columna es posible solo en casos especiales. Osciladores de alta frecuencia pueden localizar zonas incoloras; o cuando el trabajo se relaciona a iones radioactivos, éstos pueden reconocerse directamente por medio de detectores radioactivos.

De acuerdo a la terminología adoptada, cromatografía de intercambio iónico implica una separación mutua de iones intercambiables; la cual se basa en el diferente poder adsorbente de la resina sobre cada uno de los elementos a separar.

Para propósitos analíticos, el método más importante es el de "elución". Cuando iones con bastante diferencia en potencial de intercambio están involucrados, el procedimiento puede ser simplificado a una elución y adsorción selectiva.

La elución selectiva implica eluir uno de los iones bajo condiciones en las cuales los otros iones son retenidos muy fuertemente por la resina; por tanto, su movimiento hacia el fondo de la columna puede ser considerado despreciable. En este sistema es permisible trabajar con columnas relativamente cortas con gran carga y resulta innecesario dividir el eluyente en un gran número de fracciones, o analizarlas continuamente ⁽⁹⁾; el presente método se facilita si las especies a ser separadas dan -

zonas coloreadas en la columna.

Debe enfatizarse que aunque la elución selectiva es aplicable en algunos casos, existen ciertas limitaciones. Por ejemplo, si se usa demasiado eluyente, otros iones en adición al deseado, saldrán conjuntamente. Además, las condiciones de trabajo se modificarán al tipo de resina.

La adsorción selectiva se aplicará si solo dos especies interesa separar, o si se desea separar el soluto presente en la solución en dos grupos. Un prerequisite es que una de las especies o un grupo pueda ser transferido a un estado no adsorbido; por ejemplo, en un complejo estable el cual no es retenido en la columna.

En separaciones de ésta clase, es deseable usar una resina de ácido sulfónico en forma de sus sales de amonio o sodio, en lugar de la forma ácida para prevenir una gran caída en el pH durante el proceso de adsorción.

Las resinas aniónicas se adaptan al proceso de adsorción selectiva; algunas separaciones importantes de metales se basan en este principio; un ejemplo típico es la separación de hierro y aluminio en una solución de ácido clorhídrico, los complejos aniónicos de hierro son retenidos firmemente por la columna, mientras que el aluminio - pasa en el efluente.

Las variables que determinan la separación en la elución se clasifican en dos grupos:

- a) Factores, que determinan la separación en equilibrio; ejemplo, el equilibrio de intercambio iónico en sistemas batch.
- b) Factores que afectan la eficiencia de la columna⁽⁹⁾.

Como se ha dicho, la elección de la resina depende de su capacidad adsorbente y su funcionamiento por medio de un sólo tipo o mecanismo de adsorción en los casos donde el soluto tiende a ser retenido en la resina por una combinación de enlaces y fuerzas de Van der Waals. La resina seleccionada para el uso deberá ser afectada lo mínimo, por dicha fuerza.

Una adsorción no iónica es necesaria para sustancias orgánicas débilmente ionizadas. Durante la investigación del proceso de exclusión⁽¹³⁾, se descubrió que el equilibrio existente entre la concentración del soluto orgánico en la fase del líquido intersticial y la fase líquida de la resina, difiere grandemente de un soluto a otro. Es posible así separar muchos compuestos orgánicos solubles en agua simplemente lavándolos a través de una columna de intercambio iónico, con agua. La separación de materiales no iónicos es posible también basándose en la diferencia de su tamaño molecular.

El diámetro de las partículas es de primordial importancia para una separación eficiente; en aplicaciones cromatográficas, es común el uso de partículas finas y uniformes. Generalmente en la mayoría de las operaciones se prefiere un tamaño efec

tivo entre 0.4 y 0.6 m.m. de diámetro⁽⁷⁾. Aunque en separaciones difíciles se ha demostrado que una disminución en el tamaño de alrededor 0.04 m.m. significa una considerable mejoría en el proceso⁽⁹⁾. También partículas que son demasiado pequeñas causarán una gran resistencia al flujo. Solamente en aquellas separaciones en las cuales el factor separación sea muy alto, es permitido aumentar el tamaño; de esta forma el flujo será aumentado también.

Elegir determinado eluyente, es más crítico en la mayoría de los casos, que la elección de la resina; en general, iones con diferente carga son más fácilmente separados que aquellos con igual carga.

Generalmente el eluyente debe ser una solución que alcance el equilibrio rápidamente⁽⁹⁾; también debe tener entre sus características, un alto valor del factor de separación, o sea, la razón de coeficientes de distribución.

Como una técnica moderna la cromatografía por medio de resinas de intercambio iónico tiene ventajas obvias; -- tales como una mejor separación de isómeros; y trabajar en el campo de miligramos o gramos de sustancias a investigar.

Un uso interesante de la separación de compuestos por medio de resinas es la reacción combinada y la separación de los productos de reacción en la misma columna⁽⁵⁾.

Por ejemplo, lactosazona puede ser hidrolizada sobre una columna seguida por la separación de galactosa a partir de glucosazona.

Los efectos de elevadas temperaturas durante el proceso son: aumentar la velocidad de difusión, por tanto, el número de platos teóricos en una columna dada; reducción de la influencia de fuerzas de adsorción no iónicas; la condición de equilibrio es alcanzada más rápidamente, -- la resistencia al flujo es disminuida⁽⁹⁾. Aunque siempre las condiciones externas de trabajo son fijadas por las sustancias a procesar; ejemplo, el tipo de resina y el eluyente.

GENERALIDADES SOBRE LOS AZUCARES

Los hidratos de carbono constituyen un grupo importante de compuestos orgánicos⁽¹⁾ (4). Están formados por carbono, hidrógeno y oxígeno.

Desde el punto de vista funcional, se consideran como polialcoholes con un grupo aldehído (aldosa) o un grupo cetona (cetosa) o compuestos que dan por hidrólisis estos polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas.

Glucosa:

($C_6H_{12}O_6$) llamada también dextrosa, se forma en la hidrólisis de muchos disacáridos y polisacáridos, constituidos total o parcialmente por glucosa.

Arabinosa:

($C_5H_{10}O_5$) arabinosa, o sea azúcar de la pectina. Se obtiene a partir del dextroglucenato cálcico y agua oxigenada, o hirviendo goma vegetal con ácido sulfúrico diluido.

Galactosa:

($C_6H_{12}O_6$) lactoglucosa, se obtiene por oxidación del dulcitol ($C_6H_8(OH)_6$).

Sucrosa:

($C_{12}H_{22}O_{11}$) sacarosa, se obtiene triturando y extrayendo la caña de azúcar con agua, evaporando y purificando con cal, carbono absorbente y varios líquidos.

Manosa:

($C_6H_{12}O_6$) carbohidrato que se encuentra en algunos polisacáridos de las plantas.

Se ha dado el nombre de melaza a los productos residuales en la cristalización del azúcar. Dicha sustancia contiene sucrosa en cantidad considerable, y manosa en menor proporción, además, impurezas tales como; ceniza, compuestos orgánicos, minerales⁽³⁾ y los ácidos acotínico ($C_6H_6O_6$) e itacónico ($C_5H_6O_4$) ambos solubles en agua y presentes en cantidades del 2 al 5%⁽⁷⁾ dichos ácidos son adsorbidos por resinas de base débil en la forma sulfato y eluidos con ácido sulfúrico.

La determinación del porcentaje en peso de sólidos disueltos en la melaza o sea el grado Brix presenta cierta dificultad debido a su consistencia espesa. Un método adecuado es la doble dilución⁽¹²⁾ que consiste en agregar a un peso de melaza igual peso de agua destilada, los grados Brix obtenidos de ésta solución se corrigen respecto a la temperatura, (el peso de un volumen de solución de azúcar a $17\frac{1}{2}^{\circ}C$ se refiere al peso del mismo volumen de agua a $17\frac{1}{2}^{\circ}C$) y el resultado se

multiplica por dos; siendo el producto los verdaderos -
grados Brix de la melaza.

M E T O D O S Y

M A T E R I A L E S

SEPARACION CROMATOGRAFICA

Equipo:

Una columna de vidrio de 75 x 2 cms. en cuyo fondo con tiene un disco soporte y lana de vidrio como un medio - de evitar la presencia de partículas de resina en el -- efluente.

Un esquema de esta columna es el siguiente:



Un colector automático, en ausencia de éste, se hace - uso de una serie de frascos colectores (beakers con -- graduación).

Resina de intercambio iónico, la resina usada en esta - separación fue la "Diaión SE 110" sus características - son:

% D V B	10
Appearance	esferas cafés, trans lucientes.
Densidad aparente	810 - 860 gr/lt.
Contenido de humedad	35 - 45 %
Tamaño efectivo de las esferas	0.4 - 0.6 mm.
Rango de pH	0 - 14
Coefficiente de uniformidad	1.8
Malla	1190 - 297 μ
Distribuida en forma	sódica
Máxima temperatura	120°C.
de degradación.	

Otros tipos de resina correspondientes a Diaión SK 110 -
son: Amberlita 1R-120, Dowex 50W-X8, Duolita C-20 y --
Permutita Q⁽⁸⁾.

Balanza Analítica, para pesar cantidades en el órden de-
miligramos.

Reactivos:

Agua destilada o desmineralizada

Acido clorhídrico 10%

Hidróxido de potasio al 20%

Galactosa

Sucrosa

Arabinosa

Melaza de caña de azúcar

Solución acuosa saturada de ácido benzoico

Procedimiento:

Clasificación de tamaño de partículas de resina:

En primer lugar se procedió a la clasificación de las partículas de resina dentro de la columna, para lograr esto se introdujo un flujo de agua destilada a baja velocidad en la parte inferior de la columna, por medio de una manguera provista de las válvulas necesarias para regularlo.

Previamente en la parte superior de dicha columna, se adaptó un desagüe y mientras el agua fluye hacia arriba, desplaza con ella a las partículas menores, colocando a su vez las mayores en el fondo. Este movimiento de partículas fue fácilmente observado durante el proceso.

Regeneración a la forma iónica deseada:

Como se indicó anteriormente la resina es distribuida en forma sódica. El siguiente paso fue transformarla en la forma potásica, esta se ha preferido pues en investigaciones anteriores⁽¹⁰⁾ resultó más eficaz en la resolución de mezclas de azúcares y los productos de reacción en la inversión de la sucrosa.

La velocidad de flujo (0.7-0.8 MI/min.) se estandarizó con agua destilada, antes de agregar la solución regenerante.

Una solución de HCl 10% se adicionó a la columna, pro -

duciéndose la siguiente reacción:



La cantidad de regenerante químico depende del grado de regeneración requerido⁽¹³⁾ y de las propiedades de equilibrio de la resina con las especies iónicas involucradas.

Algún exceso de solución de ácido clorhídrico se lavó con agua destilada, y en ésta forma la resina sufrió una segunda transformación. El segundo regenerante fue una solución de hidróxido de potasio al 20%.

En este caso la reacción producida fue:



Adición de los azúcares.-

La mezcla constituida por 150 mgr de cada uno de los azúcares: Galactosa, Arabinosa y Sucrosa, fue adicionada a la columna disuelta en un volumen de más o menos 5 ml de agua destilada; e inmediatamente se empezaron a co-lectar fracciones de 5 ml, a las cuales se les aplicaron los respectivos análisis. El eluyente (agua destilada) fue agregado continuamente a manera de mantener un volumen sobre la superficie de resina.

ANALISIS DE AZUCARES

Método Cualitativo:

Reactivos:

Alfa Naftol

Alcohol 96%

Acido Sulfúrico Concentrado

Procedimiento:

La reacción de color más distintiva de los azúcares es - aquella obtenida por medio de un tratamiento con dife - rentes fenoles, en la presencia de HCl o SO_4H_2 concen - trados⁽³⁾; y el desarrollo de dicho color se debe a la - formación de productos de condensación entre los deri - vados del fenol y los productos de descomposición obte - nidos del azúcar.

El procedimiento para el análisis cualitativo aplicado a cada una de las fracciones colectadas, fue el siguiente:

Prueba de alfa naftol.

A 750 ml. de alcohol 96% se añaden 200 ml. de SO_4H_2 con - centrado, 10 ml. de esta solución se transfieren a un -- tubo de ensayo, el cual contiene una alícuota de la sus - tancia a analizar; a esto se agregan 0.2 ml. de una so - lución alcohólica de alfa naftol, (5 gr, de alfa naftol - en 100 ml. de alcohol al 96%) y se calienta en baño ma -

ría a 100°C. Una coloración rojo-violácea es característica de la presencia de azúcar.

Esta prueba es aplicable a pequeñas cantidades de azúcar y el tiempo de coloración es diferente en cada una de ellas, como lo demuestra la siguiente tabla:

Tipo de azúcar	tiempo (min.)
Dextrosa	35
Galactosa	31
Arabinosa	20
Sucrosa	1
Fructosa	1
Manosa	1

Como es sabido, la sucrosa sufre inversión al ser calentada en medio ácido; formándose en igual cantidad dextrosa y fructosa.

Sucrosa \longrightarrow Dextrosa + Fructosa

La determinación cualitativa de la sucrosa se basó en el tiempo de coloración dado por la fructosa.

Método Cuantitativo:

Equipo:

Spectronic-20.- Este aparato proporciona datos de transmitancia y absorbancia a diferentes longitudes de onda.-

Reactivos:

Solución acuosa saturada de Acido Pítrico

Solución acuosa saturada de Acido Benzoico

Solución de Carbonato de Sodio 20%

Papel estaño

Agua destilada

Procedimiento:

Debido a que el color desarrollado con ácido pítrico - es muy intenso con soluciones azucaradas muy concentra- das, se diluyó 1 ml. de cada fracción colectada de la - columna conteniendo azúcar, a 10 ml. con una solución - saturada de ácido benzoico; un mililitro de esta últi - ma solución se sometió al siguiente proceso.

Se mezcló 1 ml. de la muestra con 2 ml. de una solución acuosa saturada de ácido pítrico y 1 ml. de una solu - ción de carbonato de sodio 20%. El frasco conteniendo esta muestra se tapó ligeramente con papel de estaño, - y se calentó en agua hirviendo por 30 minutos. Cuando estuvo fría se diluyó a 10 ml. con agua destilada y se leyó contra un blanco de reactivo. (El blanco de reac - tivo se preparó según el método antes mencionado, úni -

canente se sustituyó el volumen de muestra por igual volumen de agua destilada)⁽¹¹⁾.

De esta manera se obtuvieron datos de transmitancia para las diferentes soluciones azucaradas, guardando una relación inversa respecto a sus concentraciones. Todas las determinaciones fueron hechas a 530 (11).

La operación del aparato Spectronic-20 no se detalla en el desarrollo de este trabajo, por considerarse obvia.

Preparación de la Curva Estandar de Glucosa

Solución Estandar de Glucosa.

Un gramo de glucosa pura se disuelve en 100 ml. de una solución acuosa saturada de ácido benzoico; (2.5 gr. de ácido en 1 litro de agua destilada hervida).

Un mililitro de esta solución contiene 10 mgr. de glucosa, diluyendo 10 ml. de dicha solución a 100 ml. se logra una relación de 1 mgr. de glucosa por mililitro.

En estas condiciones se procedió a medir los diferentes valores de transmitancia para las diferentes concentraciones conocidas. Los resultados se muestran en la Tabla y Gráfica 1.

Recuperación de cantidades conocidas de las diferentes clases de azúcares.

Graficando log. % transmitancia contra concentración de glucosa en miligramos se obtuvo la curva estandar por --

medio de la cual se calculó la concentración en un mililitro de cada fracción colectada, conociendo los respectivos valores de transmitancia. Para determinar la concentración total en cinco mililitros se multiplicaron estas cantidades por el factor 50, ya que un mililitro de cada fracción fue diluido a 10mililitros.

El 100% de recuperación en cada tipo de azúcar se determinó multiplicando la cantidad total recuperada, por un factor calculado en base a una concentración conocida y relacionándolo a la misma concentración para glucosa.

T A B L A 1.

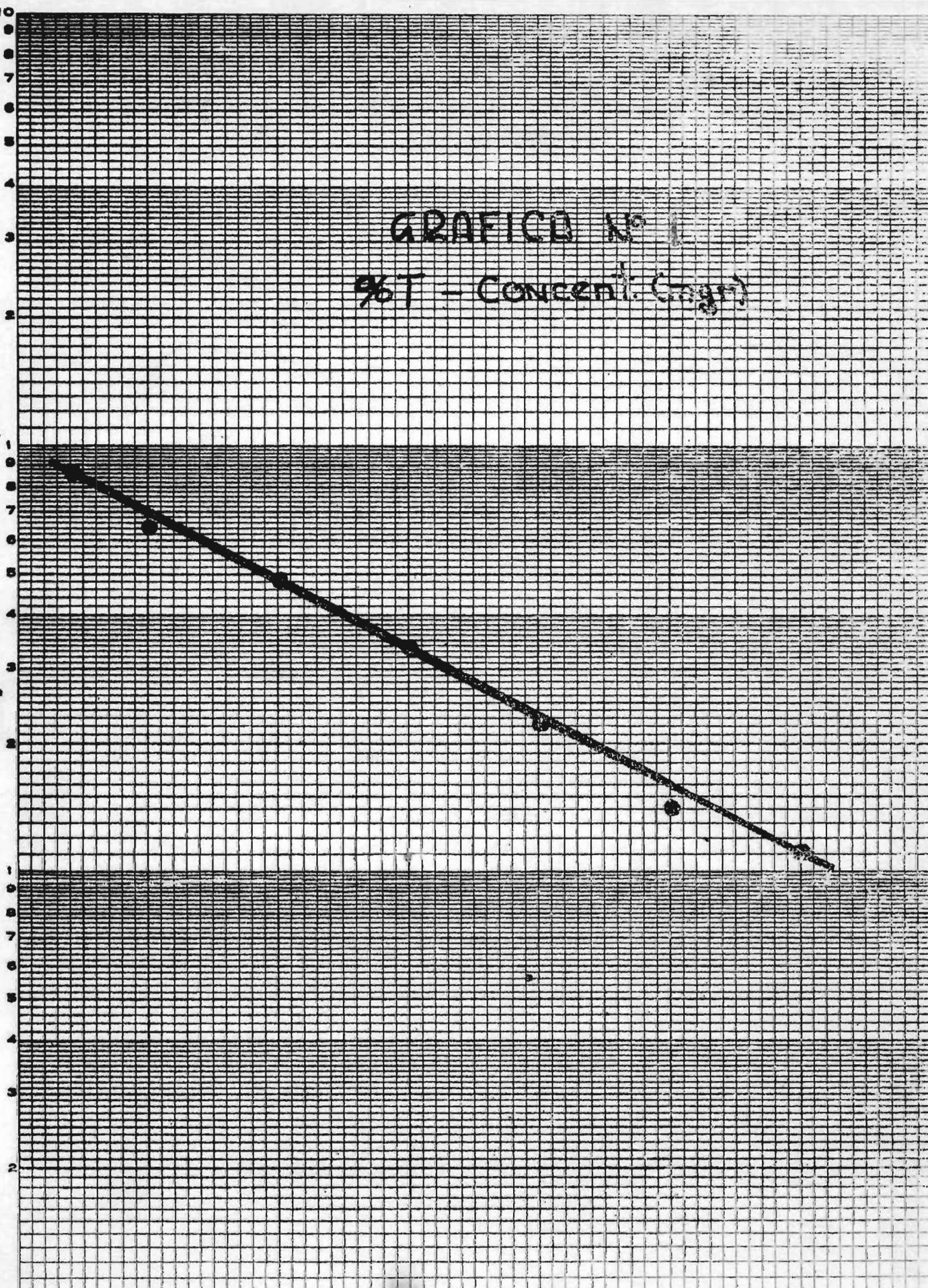
CURVA ESTANDAR DE GLUCOSA

Concentración de Glucosa (mgr).	% T.
0.2	87.0
0.5	64.0
1.0	48.2
1.5	31.5
2.0	22.5
2.5	14.0
3.0	11.0

GRAFICO N° 1
%T - CONCENT. (mg/l)

3 CYCLES X 10 DIVISIONS PER INCH

T



CONCENTRACION (mg/l)

EXPERIMENTACION

Y

RESULTADOS

Separación de mezclas de varias azúcares de concentra-
ciones conocidas, en solución acuosa.

La siguiente tabla muestra el orden en que fueron separadas las tres muestras de azúcar y las correspondientes concentraciones. Cada fracción representa un volumen de cinco mililitros, habiéndose aplicado a cada una el procedimiento cualitativo expuesto en la página 18 , (prueba de naftol) por medio del cual cada tipo de azúcar desarrolla el color rojo-violeta en un determinado tiempo. De esta forma se probó el orden elutivo en cada caso.

CONCENTRACIONES COMO GLUCOSA SIN CORREGIR

Fracción	% Transmitancia	Concentración mgr.
-	-	-
-	-	-
3	46	52.0
4	37	63.5
5	42.6	57.0
Galactosa		172.5
-	-	-
-	-	-
8	39.5	62.0
9	37.8	64.0
10	42.0	57.8
Arabinosa		183.8
-	-	-
12	48.0	48.5
13	41.5	58.0
14	44.0	54.0
Sucrosa		160.5

Cálculo del factor de correlación para cada tipo de azúcar.

Siguiendo el mismo procedimiento para la solución estandar de glucosa, se determinó la transmitancia para exactamente un miligramo de cada azúcar; con este dato se calculó la concentración respecto al estandar de glucosa.

El factor de corrección esta dado por la fórmula:

$$F.C. = \frac{\text{concentración de glucosa}}{\text{concentración de muestra}}$$

En la siguiente tabla se presentan los resultados.

T A B L A III.

FACTOR DE CORRECCION.

Azúcar	% Transmitancia.	(mgr.) Concentración.	Factor
Galactosa	42.5	1.14	0.875
Sucrosa	44.5	1.07	0.935
Arabinosa	40.0	1.22	0.82
Manosa	43.4	1.1	0.91

Multiplicando la concentración en cada fracción por el respectivo factor se obtuvo un cien por ciento de recuperación como se demuestra en la Tabla IV.

T A B L A IV.

CONCENTRACIONES COMO GLUCOSA CORREGIDA

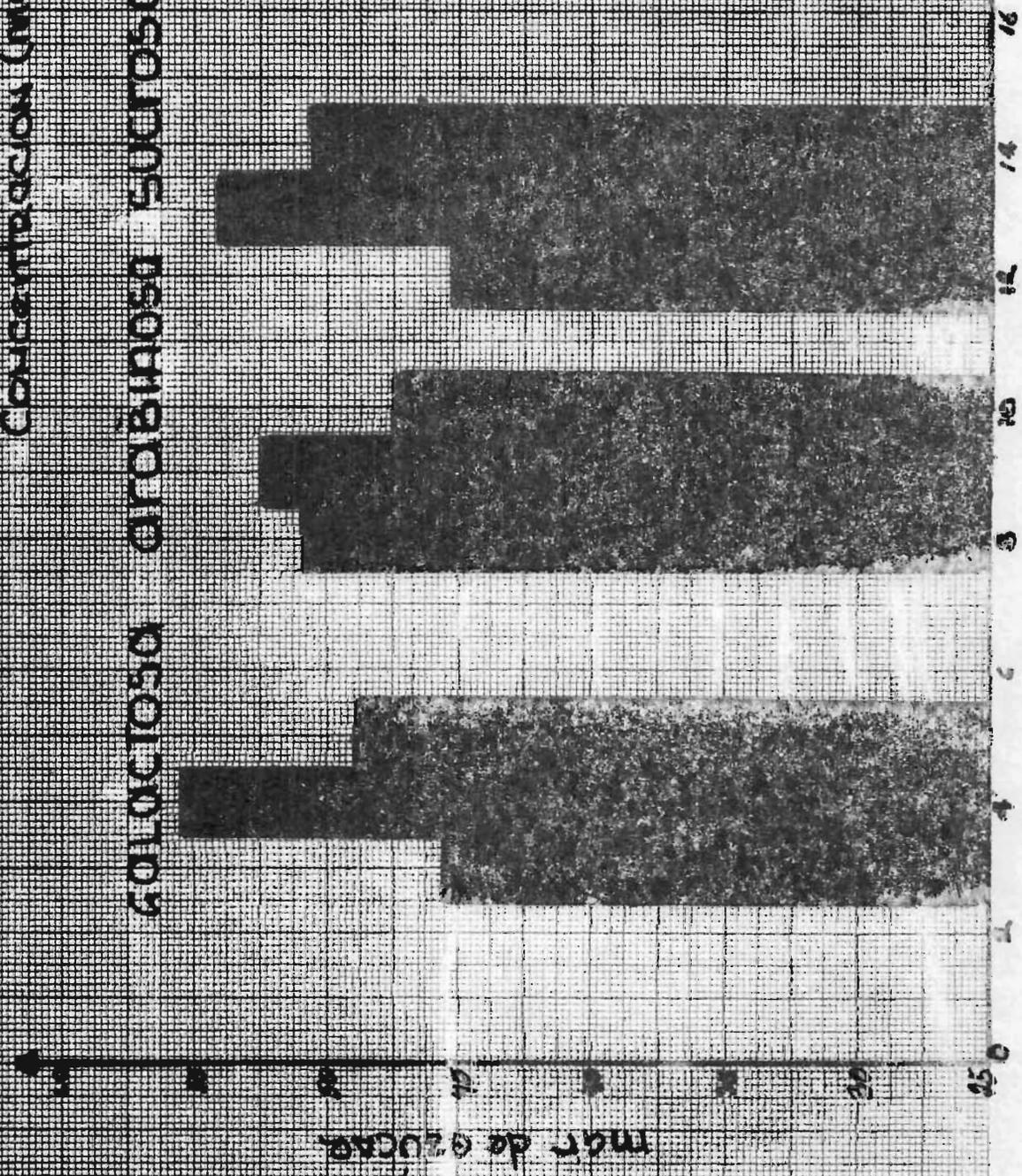
Fracción	Factor	Concentración (mgr.)
-	-	-
-	-	-
3	0.875	45.5
4	0.875	55.5
5	0.875	49.0
Galactosa		150.0
-	-	-
-	-	-
8	0.82	50.9
9	0.82	52.5
10	0.82	47.4
Arabinosa		150.8
-	-	-
12	0.935	45.3
13	0.935	54.2
14	0.935	50.5
Sucrosa		150.0

La gráfica IV es una representación de ésta tabla

GRAFICO N° 4

Concentraciones (mgr) - N° de fracción

SOLUCIONES OSOMÓRFOAS SUCIOSAS



N° de fracción

mgr de azúcar

IDENTIFICACION Y ANALISIS DE AZUCARES EN MELAZAS

Para poder efectuar la separación de los azúcares por me dio de la resina fue necesario hacer una dilución par --
tiendo del valor de los grados Brix o sea el porcentaje-
en peso de materia sólida disuelta en la melaza ⁽³⁾ (es-
te porcentaje varía según sea la etapa en el proceso de-
cristalización en que se retira el residuo)

La melaza que se analizó tuvo 84.6 grados Brix, por lo --
tanto en 10 gr de dicha sustancia 8.46 gr (8.460 mgr.) --
corresponden a materia sólida. Diluyendo a 100 ml con --
agua destilada se logró una relación de 84.6 mgr. por --
mililitro de solución.

Por simple regla de tres se calculó que en un volumen de
2.36 ml. de esta solución estaban presentes 200 mgr. de
sólidos disueltos, incluyendo cierto porcentaje de azú -
car. Para calcular esta cantidad se determinó el porcenta je
de pureza correspondiente a la melaza en estudio --
y se multiplicó por los 200 mgr. de sólidos totales.

El porcentaje de pureza esta dado por la relación ⁽¹²⁾; --

$$\frac{\text{Polaridad}}{\text{°Brix}} \times 100 = \% \text{ pureza}$$

Para el caso éstos valores fueron :

$$\text{°Brix} = 84.6$$

$$\text{Polaridad} = 32$$

Luego % pureza = $32/84.6 \times 100 = 37.8\%$

Por tanto, el azúcar puro en 200 mgr. de sólidos fue:

$200 \times 0.378 = 75.6$ mgr.

Tanto los grados Brix como la polarización (Pol.) son -
determinados directamente en el aerómetro Brix y el po-
larímetro respectivamente.

De acuerdo a los cálculos anteriores se hicieron pasar-
por la columna de resina 2.36 ml de solución de melaza-
con un contenido de 75.6 mgr de azúcar, a los cuales se
les aplicaron los mismos procedimientos, como en el ca-
so de la mezcla de azúcares puros; incluyendo además, un
método de identificación de manosa, pues como se expuso
anteriormente en las melazas de caña existe éste tipo -
de azúcar. El método es el siguiente:

Identificación de Manosa.-

En un recipiente se mezclan : 50 ml de ácido clorhídri-
co concentrado, 40 ml de ácido acético glacial y 10 ml-
de una solución alcohólica de difenil amina al 20%.

De ésta mezcla se transfieren 4 ml a un tubo de ensayo,
el cual contiene 2 ml de la solución de manosa y se so-
mete a un calentamiento. Una prueba positiva es una co-
loración café que se desarrolla a los dos minutos.

Este análisis resultó positivo en las fracciones 17 a 19,
se comprobó de ésta forma la suposición de existencia -

de manosa en ellas, hecha a partir de la prueba de Alfa-Naftol.

En las fracciones 6 a 12, tal como se colectaron de la columna y las cuales fueron positivas para sucrosa, se observó un aumento y disminución en la intensidad del color café, propio de la melaza.

La dilución de un mililitro de cada fracción a 10 ml. se aplicó a las fracciones 7a.-10a., pues en ellas la coloración café fue más intensa.

Los datos obtenidos se presentan en la tabla No.5 .-

T A B L A V.

CONCENTRACION DE AZUCAR EN MELAZA, SIN CO -
RECCION.

Fraccion	% Transmittancia	Concentra- ción mgr.
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
6	25	9.45
7	83.5	12.5
8	74.	20.5
9	43.	58.
10	62.	32.5
11	15.2	12.85
12	38.3	6.45
Sucrosa		152.25
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
17	69	2.25
18	81	1.4
19	85	1.1
Manosa		4.75

Como se puede ver en ésta tabla, la concentración no es estrictamente de azúcar. En la tabla VI se reportan -- éstos datos corregidos con el factor de corrección de -- glucosa, y se incluye además una corrección hecha a par -- tir de la posible interferencia causada por el color -- café característico de la melaza en las fracciones 7 a -- 10. Se determinó el porcentaje de transmitancia pro -- ducido por un mililitro de cada una de ellas, diluido -- hasta 10 ml. con agua destilada; para éstos valores se -- calcularon las concentraciones correspondientes según -- la gráfica 1 y se restaron de las reportadas en la ta -- bla V.

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

Fracción	% Transmitancia	Concentra - ción mgr.
7	95	0.8
8	90	1.0
9	87	2.0
10	93	1.0

T A B L A VI.

CONCENTRACION DE SOLIDOS EN MELAZA, CORREGIDO
RESPECTO A GLUCOSA.

Fracción	Factor	Concentración mgr.
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
6	0.935	8.82
7	0.935	10.93
8	0.935	17.83
9	0.935	52.34
10	0.935	29.5
11	0.935	12.04
12	0.935	6.04
Sucrosa		137.5
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
17	0.91	2.05
18	0.91	1.28
19	0.91	1.00
Manosa		4.33

D I S C U S I O N

Los resultados obtenidos en la resolución de la mezcla de azúcares puros, demuestran que la separación por medio de ésta resina es posible y eficiente; mas no se puede decir lo mismo respecto al trabajo con melaza, en éste caso, como puede verse en la tabla No. VI hubo una recuperación de 141.82 mgr. Por la columna se hicieron pasar 200 mgr de sólidos disueltos en 2.36 ml de solución, en los cuales 76.5 mgr. corresponden a azúcar, luego es lógico suponer que en la cantidad total recuperada además de azúcar está presente cierta cantidad de impureza propia de la melaza.

Según esta tabla sucrosa fue separada de manosa, pero ambos conteniendo una cantidad de sólidos no azúcares al final del proceso. Esto se comprueba por haber obtenido una recuperación total mayor que la cantidad de azúcar introducida.

En general el volumen que ocupa la resina en la columna es fundamental para una máxima separación dada la misma concentración de azúcares; prácticamente se comprobó que éstos se separan en un menor número de fracciones cuando se procesan en un volumen de resina relativamente bajo al volumen de la columna.

Podrían obtenerse resultados más precisos en lo que respecta a una mayor separación entre la elución de una y -

de una y otra azúcar; y en la resolución de mezclas con
teniendo un mayor número de ellas, trabajando con colum
nas de mayores dimensiones por tanto con mayor cantidad
de resinas.

El objetivo de este proyecto, incluía la investigación-
comparativa con diferentes tipos de resinas, pero da -
da la imposibilidad de obtenerlas, solamente se traba -
jó con Diaión SE-110.

C O N C L U S I O N E S

De éste trabajo se puede concluir que el método de separación de azúcares basado en cromatografía de intercambio iónico es bastante eficiente cuando se trata de resolver mezclas puras; aunque siempre ocurre cierta pérdida en la cantidad total recuperada, lo cual puede atribuirse a la retención en la resina por otras fuerzas no propias de ella, pérdidas por cristalización, cantidades muy pequeñas descartadas en las fracciones, las cuales dieron resultados negativos a los análisis, alguna descomposición en el proceso de hidrólisis, etc.

La aplicación de el método a la melaza, dió un resultado negativo, pues no fue posible separar los azúcares individuales de los no azúcares; ésto puede ser atribuido a que el tipo de resina usado no fue propiamente el adecuado. En la actualidad no se cuenta con suficientes referencias en éste aspecto, pero existe una gran variedad de resinas con diferentes características, entre las cuales pueden proponerse para próximas investigaciones la Diaión SK 1 y Diaión SA 100; usadas específicamente en Análisis Cuantitativo.

B I B L I O G R A F I A

1. BABOR J., IBARS. "Química General Moderna", Págs. 992-1001. 7a. Edic., Manuel Marín S.A., Barcelona 1963.
2. BRIMBLEY and BARRET, "Practical Chromatography", - págs. 81-103. 3a. Edic. Reinhold Publishing Corporation, New York 1956.
3. BROVNE and ZERBAN, "Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis", págs. 641, 737 -749. 725-729 - 3a. Edic. John Wiley and Sons, Inc., New York 1941.
4. "Diccionario de Química y Productos Químicos", -- OMEGA, S. A. Barcelona 1959.
5. HEFTMANN, ERICE, "Chromatography", Págs. 524-526.- 3a. Edic., Reinhold Publishing Corporation, New -- York 1964.
6. NESLOP R., ROBINSON P. "Química Inorgánica" Págs.- 418, 547-553, Alhambra, S. A., Madrid 1962.
7. KUNIN, ROBERT. "Ion Exchange Resins" Págs. 73-77, - 178-186, 321-324. 2a. Edic. John Wiley and Sons, - New York 1958.

8. Mitsubishi Chemical Industries Limited "Dirion, Manual of Ion Exchange Resins" Tomo I, págs. 8, 28,49 Tomo II., págs. 9, 28-30.
9. SAMUELSON, OLAF. "Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry". Págs. 162-179, 189-228, John Wiley and Sons, New York 1963.
- 10 SANDERS, R. M., "Carbohydrate Research", págs. 76-79, Vol. 7, 1968.
- 11 SNELL and SNELL., "Colorimetric Methods of Análisis" págs., 213-216, Tomo III, 3a. Edición, D. Van Nostrand Company, Inc., New York 1955.
- 12 SPENCER L., and MEADE G., "Cane Sugar Hand Book -- págs. 245-248, 431, 524-526-584-587, 8a. Edición -- John Wiley and Sons, Inc., New York 1959.
- 13 The Dow Chemical Company, "Dowex Ion Exchange" págs. 3, 27-34, 57-60, Midlan Michigan 1964.