

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA**

**EVALUACION DE LOS CAMBIOS FISICOQUIMICOS EN LA
COMPOSICION DE LA MELAZA ALMACENADA CON
RESPECTO DEL TIEMPO**

Informe de Tesis



Presentado por

NIDIA LIZDETT RAMIREZ VILLAGRAN

Para optar al título de

Licenciatura en Química

Guatemala Mayo 2000

DL
06
T(2038)

**JUNTA DIRECTIVA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y
FARMACIA.**

Decana: Licda: Hada Marieta Alvarado Beteta

Secretario: Lic: Oscar Federico Nave Herrera

Vocal I: Dr. Oscar Manuel Cobar Pinto

Vocal II: Dr. Ruben Dariel Velázquez Miranda

Vocal III: Lic. Rodrigo Herrera San José

Vocal IV: Br. David Estuardo Delgado González

Vocal V : Br. Estuardo Solorzano Lemus

ACTO QUE DEDICO

Acto que dedico a Dios por enseñarme que confiando en el se puede realizar todo.

A mis padres Juan Manuel Ramirez y Gloria de Ramirez gracias a sus esfuerzos y apoyo incondicional.

A mis hermanos Juan Manuel Ramirez y Rudy Mariano Ramirez que me apoyaron siempre.

A mis tíos y primos que me brindaron siempre techo y comida durante el tiempo de la realización de mis estudios.

A mis abuelos Consuelo Alvarez, José Villagán, Sofia de Ramirez (Q.P.D), Salvador Ramirez (Q.P.D).

A mis sobrinas Paula Pamela y Ana Fernanda

A mi novio con mucho amor

A mis compañeros y amigos Ericka, Kalina, Antonio, Evelyn, Jorge Choy (Q.P.D), Miriam con los cuales compartimos momentos inolvidables.

A mis amigas en especial a: Isabel, Emilce, Lizett, Briceyda, Velveth, Rosa, Wendy.

A mis catedráticos los cuales no solamente me ayudaron en la formación profesional sino que también recibí de ellos el apoyo moral.

AGRADECIMIENTO:

Al Doctor Carlos Enrique Acevedo por ayudarme y apoyarme para la realización de mi tesis.

A Hugo Castillo por ayudarme en la realización de la tesis.

A Gabriela Najera de por su colaboración con la realización de la tesis.

A Ing: Mario Hernandez por el apoyo para la realización de la tesis.

Al personal del técnico del laboratorio de CENGICAÑA por su colaboración para la realización de la tesis.

INDICE

I.- RESUMEN	1
II.- INTRODUCCION	3
III.- ANTECEDENTES	5
IV.- JUSTIFICACIONES.....	16
V.- OBJETIVOS	17
VI.- HIPOTESIS	18
VII.- MATERIALES Y METODOS	19
VIII.- RESULTADOS	29
IX.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	39
X.- CONCLUSIONES	47
XI.- RECOMENDACIONES	49
XII.- BIBLIOGRAFIA	50
XIII.- ANEXOS	52

I.- RESUMEN

La presente investigación analiza el comportamiento de la melaza almacenada midiendo los cambios fisicoquímicos que sufre por el tiempo de estar almacenada.

La descomposición de la melaza se evalúa midiendo la concentración de sacarosa, glucosa, fructosa, grados Brix, y lectura Polarimétrica.

El análisis se realiza utilizando cuatro equipos y métodos distintos los cuales miden glucosa, sacarosa, fructosa, y grados Brix, cada uno de los equipos mide uno o dos de los parámetros mencionados, algunos de estos equipos como el cromatografo es muy exacto y nos da la concentración exacta de los componentes como sacarosa fructosa y glucosa.

Se utilizan para este análisis cuatro distintos equipos, dentro de los cuales están: Cromatografía Líquida de Alta Resolución, Espectrofotometría Infrarroja Cercana, Refractometría, Polarimetría y Método Volumétrico.

La Cromatografía líquida de Alta Resolución es el equipo que separa y cuantifica los componentes de la melaza. El análisis es realizado por medio de un intercambio catiónico, según sea el equilibrio entre dos fases que compiten por las moléculas de la muestra, de acuerdo a su estructura y grado polar.

Con este principio el Cromatografo Líquido de Alta es capaz de separar cada tipo de azúcar en forma individual y cuantificarlo.

La Espectrofotometría Infrarroja Cercana se basa en la adsorción de las moléculas en la región del infrarrojo cercano electromagnético el cual comprende los 700 y 2500 nm. Con este equipo se mide la sacarosa, glucosa, fructosa.

El Refractómetro mide el índice de refracción de una solución de sacarosa, el cual indica el contenido de sacarosa presente en solución. El refractómetro mide los grados Brix de una solución.

En el Polariméto se aprovecha la propiedad de las soluciones de sacarosa de rotar el plano de luz polarizada. Con el polarímetro se mide el porcentaje de sacarosa en una solución.

Volumetría en este método se realiza por titulación de la muestra y determina la cantidad total de azúcares reductores.

Los resultados obtenidos fueron los esperados debido a que se esperaba variación en el porcentaje de Sacarosa, Brix, Glucosa y fructosa.

El tiempo de almacenamiento de la melaza no debe de exceder de 150 días, debido a que se incrementa la velocidad de deterioro.

Los azúcares reductores como glucosa y fructosa aumentan al disminuir la sacarosa de la melaza.

II.- INTRODUCCION

La miel final o melaza es el subproducto de la cristalización de la sacarosa azúcar de mesa.

La melaza esta constituida por, sacarosa, glucosa, fructosa y materias orgánicas acumuladas.

Debido al almacenamiento, la melaza presenta cambios en sus características físicoquímicas, con frecuencia se observa que durante el almacenamiento se originan rebaleses en los tanques, esto se caracteriza por la formación de espuma, la posible causa de este fenómeno ha sido atribuida a una descomposición autocatalítica, de los aminoácidos, liberando Nitrógeno más calor.

Debido a los múltiples usos que se le da a la melaza, especialmente como materia prima para la producción del alcohol etílico y como componente de raciones animales. Es importante establecer el tiempo durante el cual la miel final puede ser almacenada, sin que ésta sufra cambios considerables en su composición.

Es por ello que se analizaron los azúcares reductores (glucosa y fructosa) ya que un aumento o disminución de éstos puede indicar actividad microbiana e indica si se puede obtener mayor o menor grado alcohólico en la fermentación anaerobia.

La fermentación más conocida de todas es la conversión de glucosa en etanol, especialmente por levaduras. Todo esto gira en torno del método particular usado por las levaduras para eliminar los transferidos desde el gliceraldehído 3-fosfato hasta NAD. Estas levaduras elaboran piruvato a partir de glucosa por la ruta Embdem-Meyerhof, pero en lugar de reducir el piruvato directamente, descarboxilan primero el piruvato para formar acetaldehído.

III.- ANTECEDENTES

La miel final o melaza constituye el residuo o producto final del proceso de fabricación de azúcar de mesa, este subproducto es obtenido en las centrífugas, al separar los cristales de azúcar de la mesa cocida final. La miel final está constituida principalmente por azúcares, sólidos y materias orgánicas, acumuladas como consecuencia de la cristalización de la sacarosa (véase Anexo 1).

De la melaza ya no se puede recuperar en forma económica más sacarosa, por lo que se retira del ingenio como subproducto (1).

La melaza tiene una composición variable, la composición de la melaza varia según la variedad y madurez de la caña, las condiciones climatológicas y agrícola, la eficiencia de la molienda, la naturaleza del proceso utilizado para su clarificación y otros factores.

Los cambios ocasionados por la acción de la cal u otros álcalis calientes sobre los azúcares reductores, especialmente la fructosa, son la fuente principal de los nuevos compuestos que se forman en la melaza.

Las cañas inmaduras tales como las que se encuentran en países subtropicales suelen rendir melazas con menos sacarosa y más azúcares reductores que las cañas plenamente desarrolladas en los trópicos.

CONSTITUYENTES PRINCIPALES DE LA MIEL FINAL

A.- Azúcares:

Los azúcares principales de la melaza son la sacarosa, glucosa y fructosa, de los cuales los dos últimos componen la mayor parte de los azúcares reductores.

B.- Cenizas:

El contenido de sales minerales o cenizas ha aumentado con la molienda más eficiente y la mayor cantidad de agua de imbibición, también debido a ciertas variedades de caña y a las mejoras en los métodos de agotamiento de melaza. Es muy frecuente encontrar melazas con 12 ó 15 % de cenizas.

C.- No Azúcares Orgánicos:

Compuestos nitrogenados. El nitrógeno total que contienen las melazas llega desde 0.4 hasta 15 %. La proteína digerible puede ser la mitad o menos de cruda y este punto es importante en la melaza que se usa para la alimentación.

D.- Productos Oscurecedores:

Cuando los azúcares reductores (glucosa y fructosa), se someten al calor en medio alcalino, como ocurre en la defecación (proceso de clarificación con cal y calor), y la calefacción subsiguiente que es parte del proceso, ocurren varias reacciones. Una de las más importantes es la de los aminoácidos, con estos azúcares o sus productos de deshidratación, ésta se llama la reacción de Maillard o reacción oscurecedora y su resultado es la formación de productos de color oscuro tales como la melanoidinas, cuya naturaleza química se desconoce.

E.- Sustancias Reductoras No Fermentables:

La reacción entre los aminoácidos y azúcares reductores o sus compuestos, es en parte responsable del residuo no fermentable, que se ha encontrado contiene un promedio del 68 % del nitrógeno combinado en la miel original.

Lea y Latif(1) analizaron la literatura e informaron sobre la estrecha correlación que existe entre los valores del nitrógeno y las sustancias reductoras no fermentables de las mieles; así mismo, que el nitrógeno determinado por el método Kjeldahl en el jugo clarificado se presenta como agregado que es capaz de reaccionar con los azúcares reductores y

experimentar la reacción de Maillard; por último, que gran parte del nitrógeno presente en las mieles finales se halla en forma de productos de condensación nitrogenados.

F.- Vitaminas:

Las vitaminas estables al calor y a los álcalis se hallan concentradas en las melazas; pero el mioinositol satisface los requerimientos dietéticos mínimos, (1) Biotina, Niacina, Acido Pantoténico y Riboflavina pueden estar presentes en cantidades significativas, y varias otras vitaminas en menores cantidades.

G.- Estudio sobre los Materiales Colorantes:

El-Maghraby y Hassan(2) utilizaron diferentes técnicas cromatograficas y mediciones espectrales, con el fin de investigar la naturaleza de las materias colorantes presentes en las mieles de caña. En este estudio confirma que el color se debe a la formación de la melanoidina se efectúa mediante la reacción carbonilamina entre los azúcares reductores y los aminoácidos. Los aminoácidos de la miel son glicina, ácido Aspártico, ácido glutámico, alanina, serina, metionina, lisina y leucina. Los compuestos

que se separan de la melanoidina son glucosa-ácido aspártico, glucosa-serina, glucosa-lisina y leucina.

H.- Viscosidad:

Es la resistencia que presenta un material a fluir. El tipo de fluido que presenta la melaza es no newtoniano.

Efecto de la viscosidad sobre el bombeo:

La fricción en una tubería aumenta en proporción con la viscosidad, por lo tanto es preciso conocer la viscosidad de la miel a la mínima temperatura a la que va a ser bombeada. Otro punto de importancia es que la fricción de la tubería en la línea de succión más la altura de aspiración estática no debe aproximarse a la presión atmosférica.

Almacenamiento de la Miel

Los tanques para el almacenamiento de las mieles deben tener un amplio margen de seguridad estructural. Existen razones fundadas para creer que la mayoría de las ‘ Explosiones’ de los tanques de miel en realidad fueron derrumbamientos causados por una estructura defectuosa desde la

sección del tanque o debilitamiento de las planchas debido a la acción corrosiva de los ácidos presentes en las mieles.

Es necesario proveer al tanque de una adecuada conexión a tierra para impedir daños por descarga eléctrica, y adecuada ventilación para permitir el escape de los gases, producidos por la descomposición, que se acumulen sobre las mieles. Puesto que la miel tiene una densidad relativa de casi 1.59. Los tanques contruidos para almacenar agua nunca deben llenarse a más de dos tercios de la altura del tanque cuando se utilicen para mieles. Para evitar la formación de espuma puede utilizarse un atiespumante, se puede inyectar aire, además no debe llenarse completamente el tanque de almacenamiento.

Fermentación Espumosa:

Browne realizó(1) una amplia investigación sobre los cambios de las mieles durante su almacenamiento, misma que demostró pérdida de sacarosa, aumento de azúcares totales, aumento de no-azúcares orgánicos, pérdida de sólidos totales y un gran aumento de color.

La descomposición no es biológica ya que las muestras no presentaron levaduras, ni mohos, bacterias u otros organismos. El deterioro parece ser causado por la fermentación espumosa(1), la que no es resultado de la actividad de los microorganismos sino un cambio químico espontaneo. Se

demonstró que tenía lugar en dichas mieles la formación de ácidos volátiles, en gran parte ácido acético, pero también algo de fórmico.

La descomposición continua de las mieles almacenadas se atribuye principalmente a la reacción entre los aminoácidos y los azúcares reductores del jugo de caña los que tienen una función importante en la descomposición.

Honig(3) informó que en el almacenamiento de mieles en Java la pérdida de azúcares fermentables a una temperatura entre 30 y 35 °C (86-95 F) fue de 2 a 3 % al año. Un aumento de 10 °C (18 F) cuadruplica la descomposición; por consiguiente no se permite calentar la miel después de que ésta abandona las centrífugas.

Browne añade(3) que una descomposición más rápida puede tener lugar en tanques de mieles, particularmente si están sometidos a un calentamiento superior a los 40 °C (104 F) después de salir de las centrífugas. Así mismo, es posible que tenga lugar una notable evolución del gas (CO₂), causando “ hinchazón” e interfiriendo con la medición del tanque. Se recomienda, para tener margen de seguridad que la miel se enfríe a la temperatura ambiente antes del almacenamiento.

Condiciones Generales Sobre el Agotamiento de la Melaza:

Una porción importante de la sacarosa presente en el jugo, cerca del 50 % de la sacarosa total perdida en el proceso, se pierde en la melaza. Estas, más que un producto, son un subproducto con gran importancia en el balance de costos del ingenio.

En términos económicos cada punto de incremento en la pureza de la melaza, puede representar al Ingenio una disminución de ingresos considerable equivalente a siete quetzales por cada tonelada de caña molida. Un Ingenio debe producir mieles agotadas para contribuir a la maximización de los ingresos.

En general se puede decir que la cantidad de sacarosa perdida en la melaza está con relación a la cantidad de componentes de no-sacarosa presente en este material.

Factores que deben tomarse en cuenta para el agotamiento de la Melaza:

La cantidad de melaza producida en una fábrica de azúcar es función de la cantidad de no-sacarosa separada en el residuo producido. Esto es fundamentalmente importante en el caso de la cosecha mecanizada.

Los productos de la descomposición de los azúcares reductores con la cal, al contrario de los reductores mismos, incrementan indirectamente la pureza de la melaza.

La masa cocida C debe llevarse bajo condiciones uniformes y controladas para obtener las máximas caída de pureza en el tacho.

La masa cocida debe enfriarse en los cristalizadores tan rápido como sea posible para obtener un grado de sobresaturación suficiente para mantener la tasa de cristalización sin peligro de formar núcleos de cristales nuevos (reproducción).

La masa, enfriada y mantenida a temperatura mínima (aproximadamente 35 °C), podría calentarse uniformemente a temperatura de saturación (aprox. 50 °C) antes de entrar a las centrifugas.

Factores que afectan el agotamiento de las mieles:

El enfriamiento en los cristalizadores, factor importante para un buen agotamiento, está limitado por la viscosidad. Igual ocurre para la centrifugación.

La viscosidad varía extensamente con la naturaleza de los constituyentes de no-sacarosa.

Los resultados óptimos de la sacarosa se obtienen ajustando las variables principales temperatura y contenido de sólidos, para alcanzar los rangos de viscosidad.

En la práctica la viscosidad se controla por la temperatura y por su contenido de impurezas.

Utilización de la Miel:

Los aspectos económicos de la utilización de las mieles están relacionados con su precio en el mercado, mismos que fluctúan de tiempo en tiempo. Muy probablemente la fábrica más diversificada de azúcar de caña del mundo sea Jiangmen Factory en la provincia de Guangdongm China, donde, además de utilizar otros productos secundarios, la fábrica hace también pleno uso de las mieles para producir levadura y Etanol en fermentación. Luego se recupera el gas de los fermentadores para producir CO₂ líquido y hielo seco. Además se derivan algunos productos de uso nutricional por ejemplo; ácido Ribonucleico, nucleótidos, trifosfatos de adenosina, fosfato de citidina y coenzima A, todos con una pureza alta.

La barrera principal que tiene una mayor utilización de este producto en la alimentación animal es de naturaleza político económica. Simplemente la miel es un producto exportable el cual tiene una gran demanda en los

países desarrollados. Por lo tanto para poder conformarse como materia prima para la nutrición animal, la melaza debe jugar un papel que permita proporcionar un alto valor agregado al alimento elaborado.

IV. JUSTIFICACION

La principal justificación que se plantea para el análisis de la melaza es que debe llenar ciertos parámetros y características fisicoquímicas para la que la misma sea aceptada como materia prima de buena calidad, debido a que tiene muchas aplicaciones, y por sus distintos usos, ésta se almacena, es por ello que se investigará el tiempo optimo en el cual puede permanecer almacenada sin que con ello se alteren sus características fisicoquímicas.

La melaza tiene diversidad de usos, en la actualidad es utilizada para la obtención de alcohol etílico por fermentación, de este proceso se recupera el gas de los fermentadores el cual es el CO₂ líquido y hielo seco.

Además en otros lugares se obtiene productos de uso nutricional, por ejemplo; Acido ribonucleico, Nucleótidos, trifosfato de Adenosina, Fosfato de Citidina y Coenzima A, todos con pureza alta.

Los parámetros a evaluar son los siguientes: Brix, Sacarosa, Glucosa y Fructosa, estos se determinan con respecto al tiempo que permanece almacenada la melaza, por medio de estos parámetros se medirá el deterioro que sufre y se obtendrá el porcentaje de pérdidas con base a estas características fisicoquímicas.

V.- OBJETIVOS:

A.- GENERAL

1.- Determinar los cambios fisicoquímicos que sufre la melaza por el tiempo que permanece almacenada.

B.- ESPECIFICOS

1.- Obtener el tiempo óptimo de almacenamiento de la melaza.

2.- Establecer, el porcentaje de deterioro que sufre la melaza almacenada.

VI.- HIPOTESIS

El tiempo que permanece almacenada la melaza o miel final es un factor que influye en las propiedades fisicoquímicas como; sacarosa, glucosa fructosa, grados Brix y lectura de Polarización.

VII.- MATERIALES Y METODOS

A.- UNIVERSO DE TRABAJO:

Miel final o melaza en tanques de almacenamiento

B.- MEDIOS

1.- Humanos:

Autor: Nidia Lizdett Ramírez Villagrán

Asesor: Dr. Carlos Enrique Acevedo

Colaboradores: Personal Técnico y Profesional Cengicaña.

2.- INSTITUCIONALES:

Biblioteca y Laboratorio de Análisis Químico de Cengicaña

C.- MATERIALES:

1.- EQUIPO

Refractómetro Automático ATR-S

Saccharomat Schmith & Haensch

Cromatógrafo Líquido (HPLC)

Espectrofotometría Infrarroja Cercana (NIRS)

Embudos de Vidrio

Papel Filtro

Goteros

Balones aforados

Columnas de Separación

2.- REACTIVOS:

Subacetato de Plomo

Hidróxido de Sodio

Sulfato de Cobre Pentahidratado

Tartrato de Sodio y Potasio Tetrahidratado

Estándares de Sacarosa

Estándares de Glucosa

Estándares de Fructosa

Fosfato Acido de Sodio

Oxalato de Potasio

Acido Acético

D.- METODOLOGIA:

1.- Diseño Experimental.

1.1- Muestreo: Muestreo completamente de manera sistemática, se toman tres muestras del tanque de la parte de abajo y tres muestras del tanque de la parte de arriba.

1.2.- Se toman muestras a cada 15 días durante un tiempo de 6 meses. Y cada muestra se analiza por duplicado.

1.3.- El número de muestras es de 12 por mes.

1.4.- Sé gráfica las variables con respecto del tiempo (Brix, Pol, Sacarosa, Fructosa).

F.- METODOS DE ANALISIS

1.- Determinación del Brix con Refractómetro en melaza.

Equipo:

Beaker de 1000 ml acero inoxidable

Refractómetro

Balanza con precisión de 0.1g

Agitador Mecánico

Beaker de 250 ml

Procedimiento:

- a.- En el Beaker de 1000 ml, pesar cantidades iguales de melaza y agua destilada a temperatura ambiente, se pesan 400g.
- b.- Agitar con el agitador mecánico hasta diluir completamente la solución.
- c.- Esperar unos minutos hasta que se redissuelva la espuma formada.
- d.- Colocar en la unidad óptica del refractómetro la cantidad de muestra necesaria para tomar la lectura.
- e.- Leer el brix indicado en el refractómetro.

Cálculos:

$$\text{Brix} = \text{Lectura refractométrica} * 2$$

2.- Determinación de Brix con el Espectrofotómetro Infrarrojo Cercano (NIRS).

Equipo:

Beaker de 1000 ml acero inoxidable

Espectrofotómetro Infrarrojo Cercano (NIRS) modelo 6500

Balanza con precisión de 0.1g

Agitador mecánico

Beaker de 250 ml

Procedimiento:

- a.- En el beaker de 1000 ml, pesar 200g de melaza y agregarle 400g de agua destilada a temperatura ambiente.
- b.- Agitar con el agitador mecánico hasta diluir completamente la solución.
- c.- Esperar unos minutos hasta que se redisuelva la espuma formada.
- d.- Colocar en la unidad óptica de Espectrofotómetro la cantidad de muestra necesaria para tomar la lectura.
- e.- Leer el Brix indicado en el Espectrofotómetro.

Cálculos:

$$\text{Brix} = \text{Lectura Espectrofotometrica} * 4$$

3.-Determinación de Sacarosa en Melaza

Equipo:

Sachharomato marca SCHMIDT + HAENSCH

Tubo de Polarizar 200 mm.

Balón aforado de boca ancha de 200 ml (Kolhrauch)

Cápsula de acero inoxidable

Beaker de 250 ml

Papel filtro (recomendable grado 226)

Beaker de 1000 ml

Reactivos:

Subacetato de Plomo

Acido Acético

Procedimiento:

- a.- En el beaker de 1000 ml pesar cantidades iguales de masa (pesar 400g) agua destilada a temperatura ambiente. Agitar hasta diluir completamente la solución. Esperar unos minutos hasta que se redisuelva la espuma formada.
- b.- Pesar en una cápsula de acero inoxidable 26g de dilución hecha y agregarlos a un balón de 200 ml. Lavar la cápsula con agua destilada y agregar los lavados al balón.
- c.- Agregar subacetato de plomo (15ml) para clarificar, aforar, cerrar con un tapón de hule y agitar vigorosamente.
- d.- Filtrar utilizando los primeros 25 ml para lavar el beaker recolector y descartarlos.
- e.- Medir 50 ml en un balón aforado de 50-55ml y agregarles 5 ml de ácido Acético al 10 % v/v y homogenizar.

f.- Lavar el tubo de polarizar con la muestra filtrada.

g.- Llenar el tubo con el resto del filtrado, colocarlo en el polarímetro y efectuar la lectura.

Cálculos:

$$\text{Pol} = \text{Lectura} * 4.4$$

$$\text{Pureza} = \text{Sacarosa Aparente (Pol)/Brix} * 100$$

4.- Determinación de Sacarosa por Espectrofotometría Infrarroja Cercana (NIRS)

Equipo:

Espectrofotómetro Infrarrojo Cercano (NIRS) modelo 6500

Beaker de 250 ml

Beaker de 1000 ml de acero inoxidable

Balanza con precisión de 0.1g

Procedimiento:

- a.- Pesar 200 g de melaza y agregarle 400g de agua destilada.
- b.- Disolver con el agitador mecánico, hasta diluir completamente.
- c.- Esperar hasta que se redissuelva la espuma formada.
- d.- Colocar la dilución en la unidad óptica del Espectrofotómetro y leer en el Espectrofotómetro.

a.- Se realiza una dilución al 25 % y se determina el Brix por el Refractómetro Electrónico.

b.- Se toma una parte de la muestra y se diluye 2.0000g en 500 ml

de agua destilada-desionizada.

- c.- Se calibra el HPLC con 3 patrones de sacarosa, glucosa y fructosa medidos en partes por millón (ppm).
- d.- Se inyectan 20 ul de las muestras en el cromatógrafo y se determina sus contenidos de cada azúcar.
- e.- Se calcula la pureza de la miel final según correcciones de Tate & Lyle:

Cálculos:

$$\text{Sólidos Totales} = 100 / (101.3/\text{Brix refrac.} + 0.00932/\text{Sacarosa})$$

$$\text{Pureza} = \text{Sacarosa HPLC} / \text{Sólidos Totales}$$

6.- Determinación de Azúcares Reductores(glucosa y fructosa) en melaza por el método volumétrico de Lane-Eynon.

Equipo:

Bureta de 25 ml

Erlenmeyer de 250 ml

Estufa de con agitación magnética

Beaker de 250 ml

Balón de 200 ml

Reactivos:

Oxalato de Potasio

Sulfato de Cobre

Hidróxido de Sodio

Tartrato de Sodio y Potasio

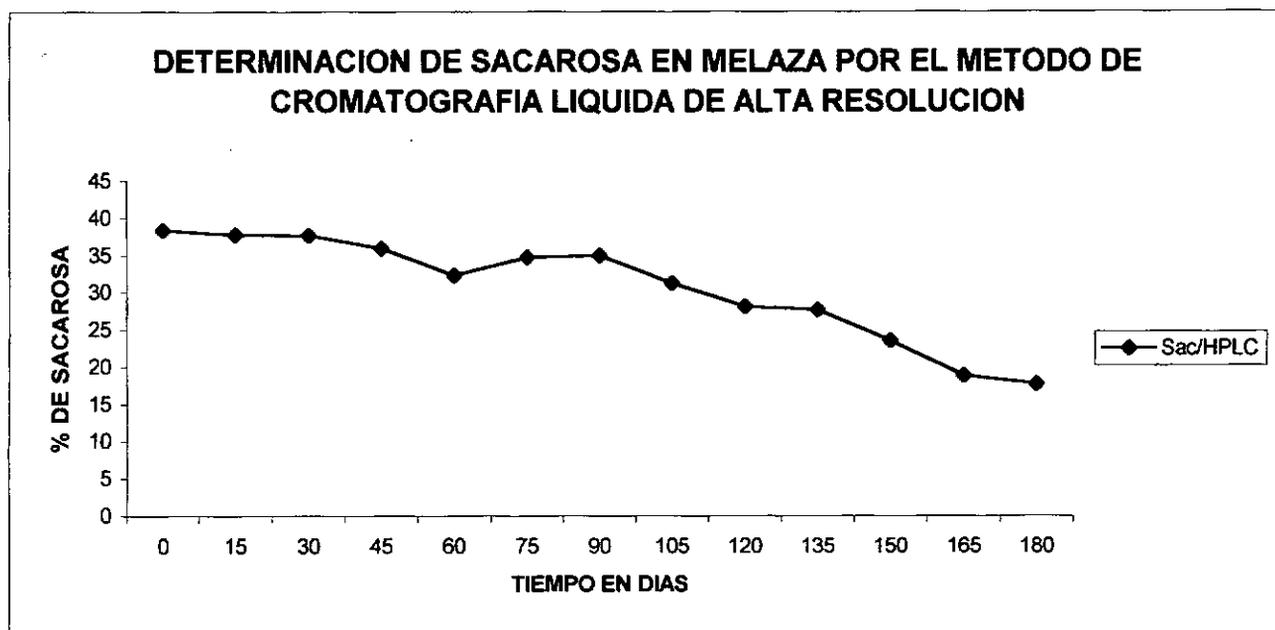
Procedimiento:

- a.- Pesar 5g de Melaza, agregarlos en un balón de 200 ml, agregarle 0.5g de Oxalato de Potasio y aforar el balón hasta la marca.
- b.- En un erlenmeyer se agregan 5 ml de la solución de Fehling A y 5 ml de la solución de (1) y se espera que empiece a ebulir.
- c.- Se agrega 3 gotas de azul de metileno y se empieza a agregar solución hasta observar un cambio en la coloración de azul a un color ladrillo.
- d.- Se relaciona la cantidad gastada de ml con la cantidad de sacarosa presente y se calcula el porcentaje total de azúcares reductores.

VIII.- RESULTADOS

VII.-GRAFICA No 1

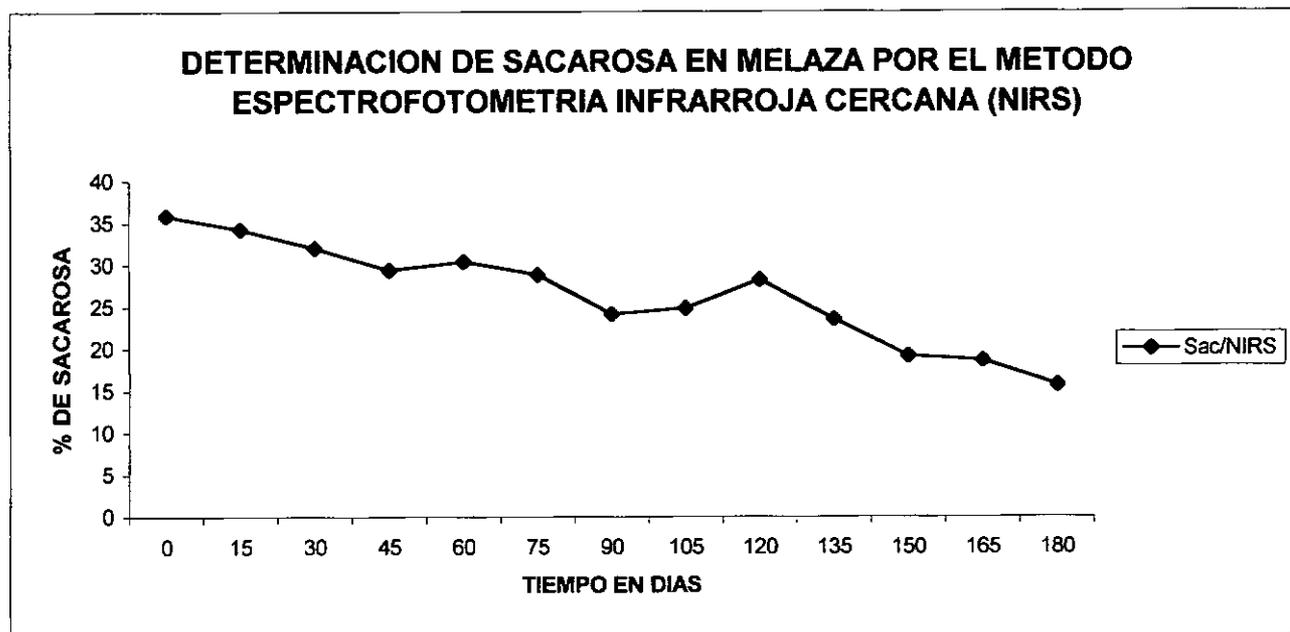
Comportamiento de la sacarosa en la melaza durante su almacenamiento
Evaluado por el método de Cromatografía Líquida de Alta Resolución.



Tiempo/dias	Promedio
0	38.31
15	37.71
30	37.65
45	35.94
60	32.24
75	34.67
90	34.93
105	31.25
120	28.13
135	27.68
150	23.55
165	18.89
180	17.73

VII.-GRAFICA No 2

Comportamiento de la sacarosa en la melaza durante un tiempo del almacenamiento
Evaluado por el método de Espectrofotometria Infrarrojo Cercano (NIRS)



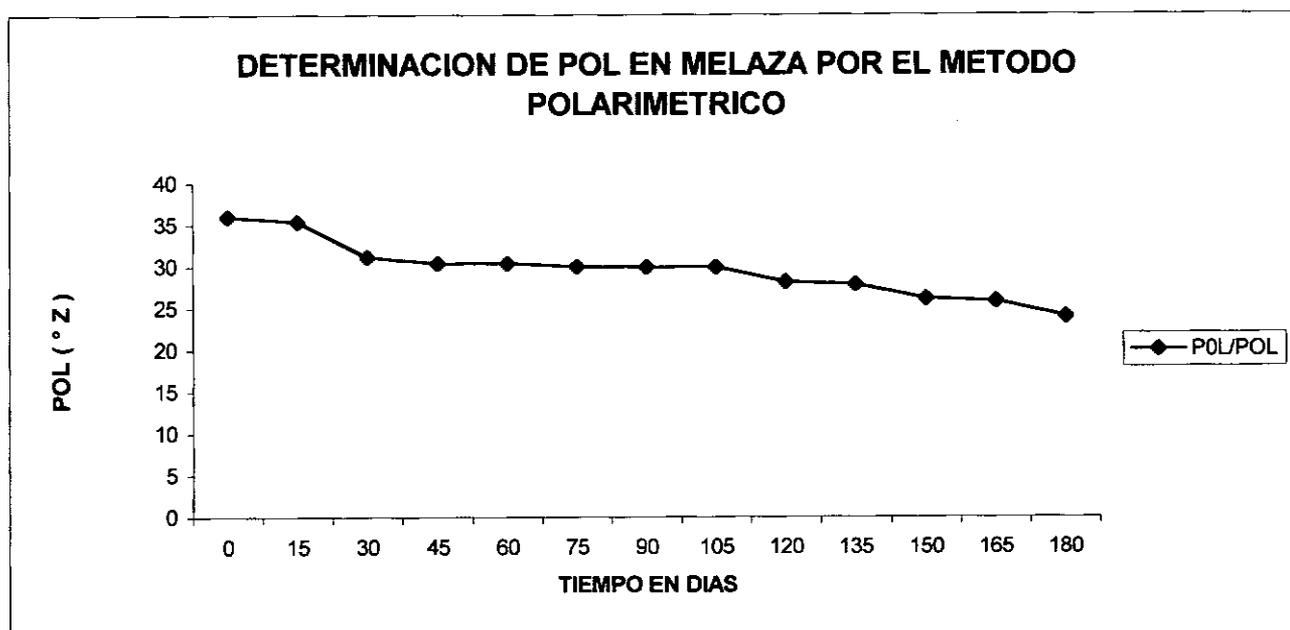
Tiempo/dias	Promedio
0	35.82
15	34.24
30	32.00
45	29.37
60	30.42
75	28.82
90	24.13
105	24.87
120	28.23
135	23.52
150	19.16
165	18.62
180	15.71

VII.- GRAFICA No 3

Comportamiento del Pol en la melaza durante su almacenamiento

Evaluado por el método Polarimétrico

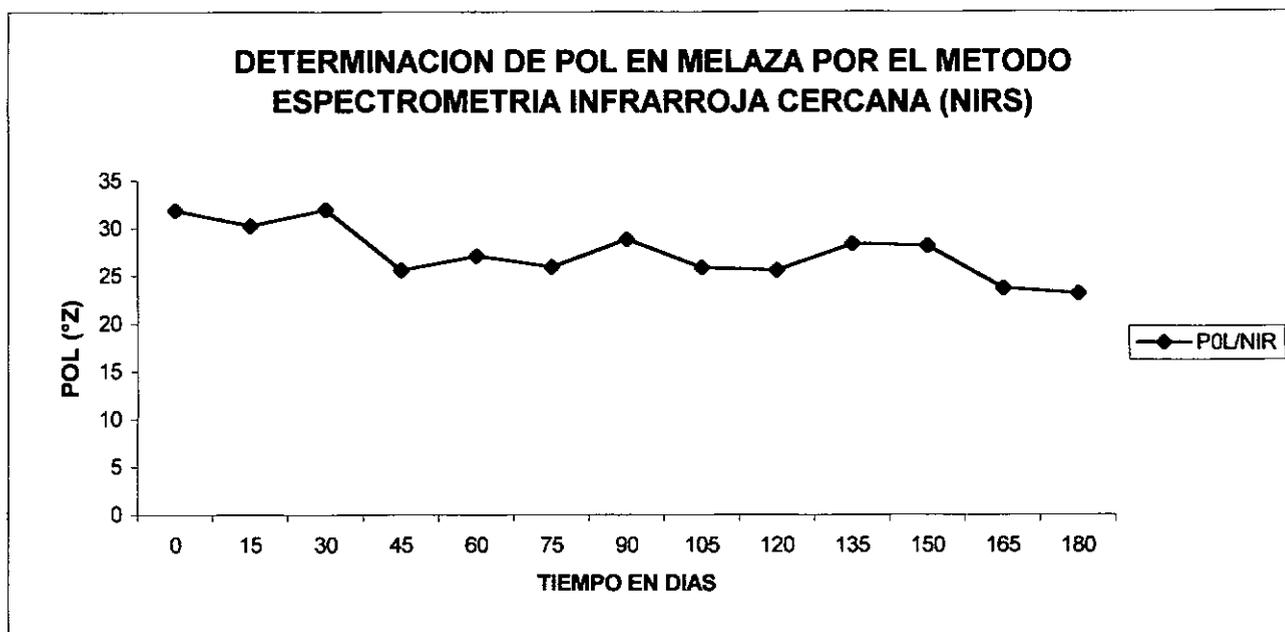
La Pol es abreviatura de la lectura polarimétrica y se expresa en ° Z.



Tiempo/dias	Promedio
0	35.99
15	35.40
30	31.14
45	30.41
60	30.35
75	30.00
90	29.95
105	29.93
120	28.16
135	27.83
150	26.17
165	25.87
180	24.01

VII.-GRAFICA No 4

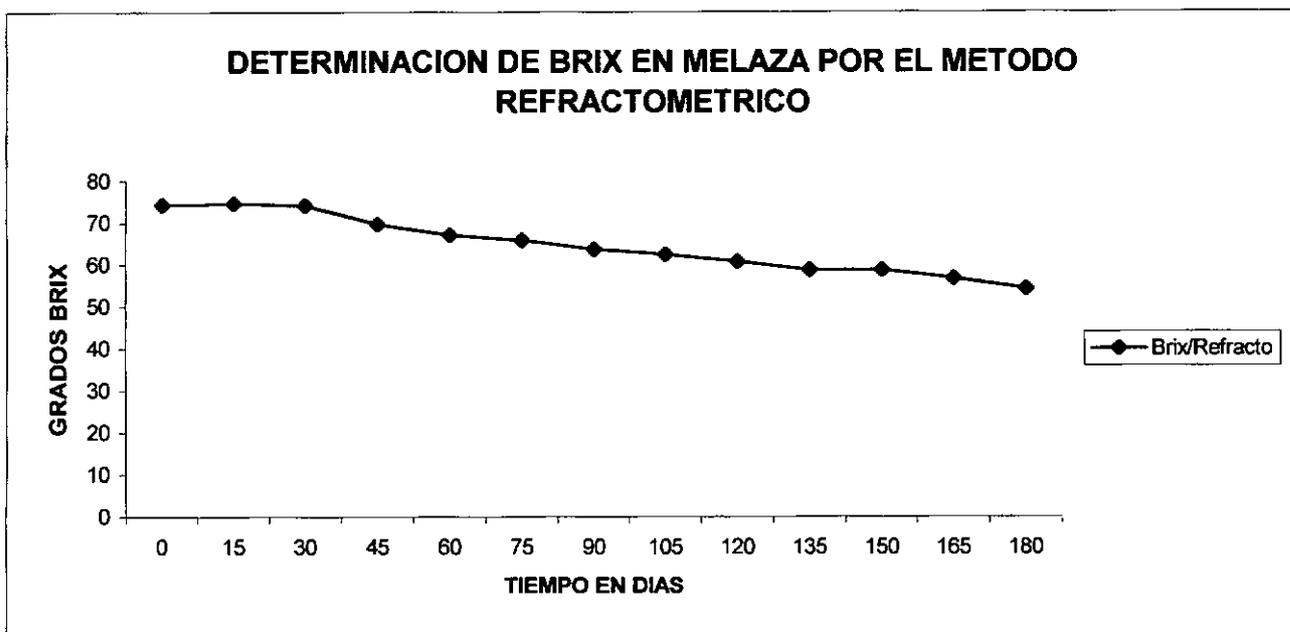
Comportamiento de la Pol en la melaza durante su almacenamiento
Evaluado por el método Espectrofotometría Infrarroja Cercana (NIRS)



Tiempo/dias	Promedio
0	31.88
15	30.24
30	31.96
45	25.59
60	27.09
75	25.92
90	28.84
105	25.91
120	25.61
135	28.37
150	28.15
165	23.73
180	23.20

VII.- GRAFICA No 5

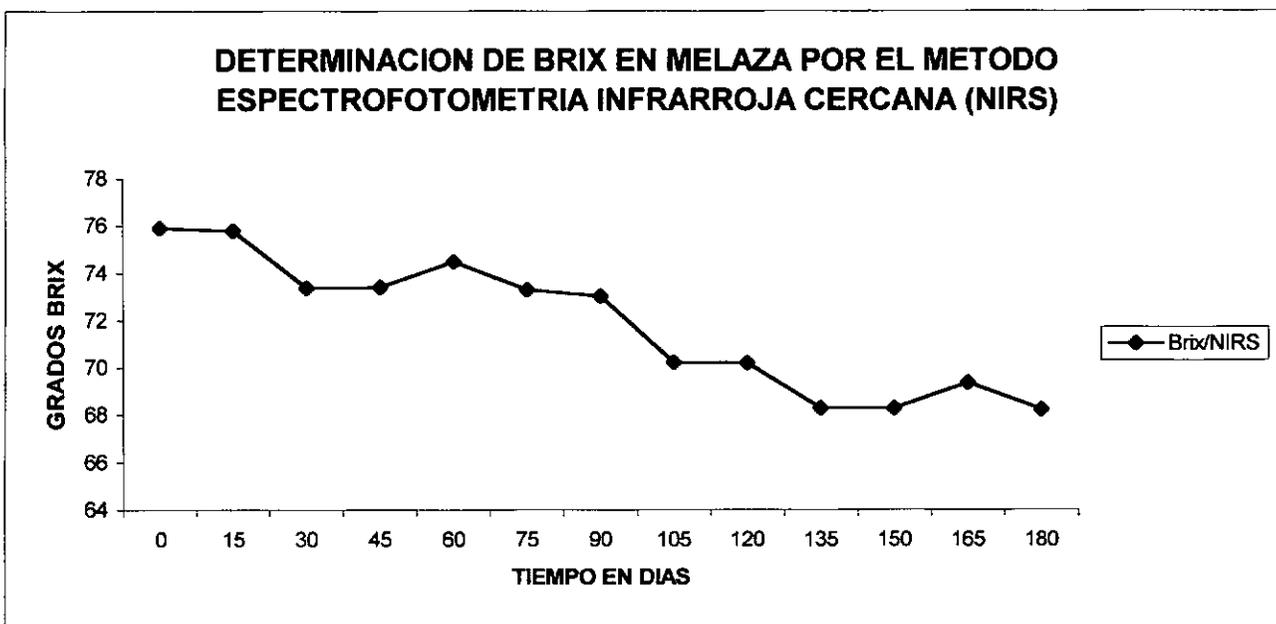
Comportamiento del Brix de la melaza durante su almacenamiento
Evaluado por el método Refractométrico



Tiempo/ días	Promedio
0	74.27
15	74.57
30	74.20
45	69.64
60	67.09
75	65.80
90	63.62
105	62.52
120	60.80
135	58.81
150	58.74
165	56.76
180	54.29

VII.- GRAFICA No 6

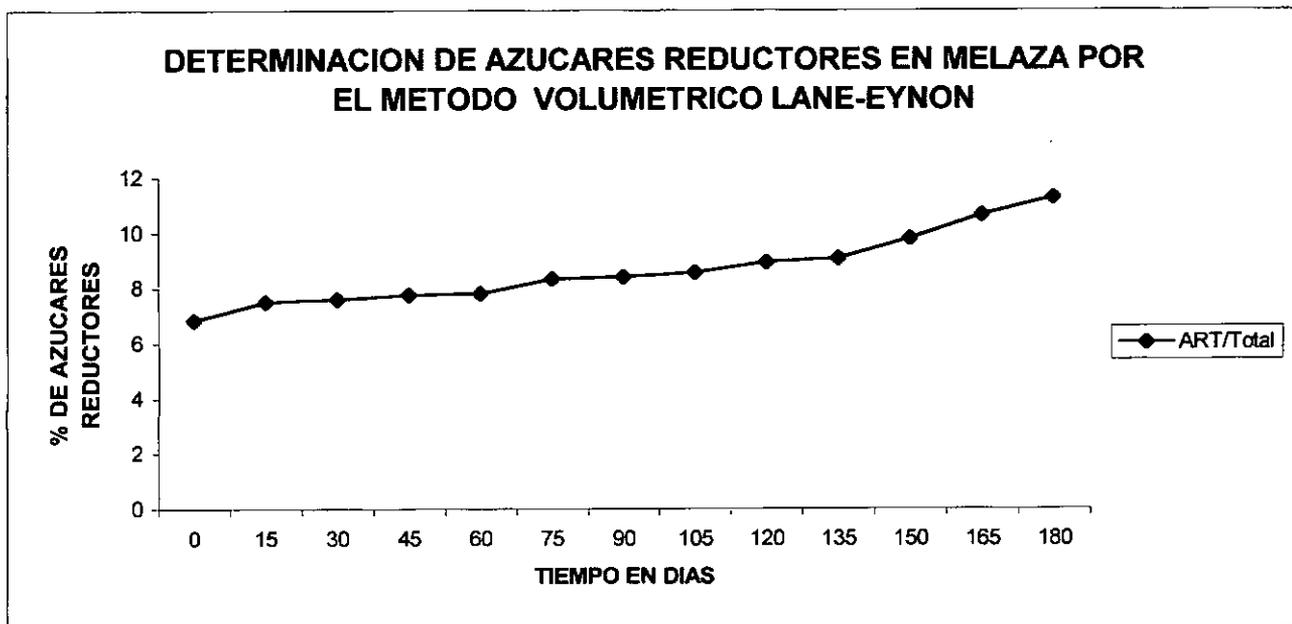
Comportamiento del Brix en la melaza durante su almacenamiento
Evaluado por el método de Espectrofotometria Infrarroja Cercana (NIRS)



Tiempo/dias	Promedio
0	75.90
15	75.80
30	73.37
45	73.40
60	74.48
75	73.30
90	73.03
105	70.23
120	70.20
135	68.29
150	68.29
165	69.37
180	68.22

VII.- GRAFICA No 7

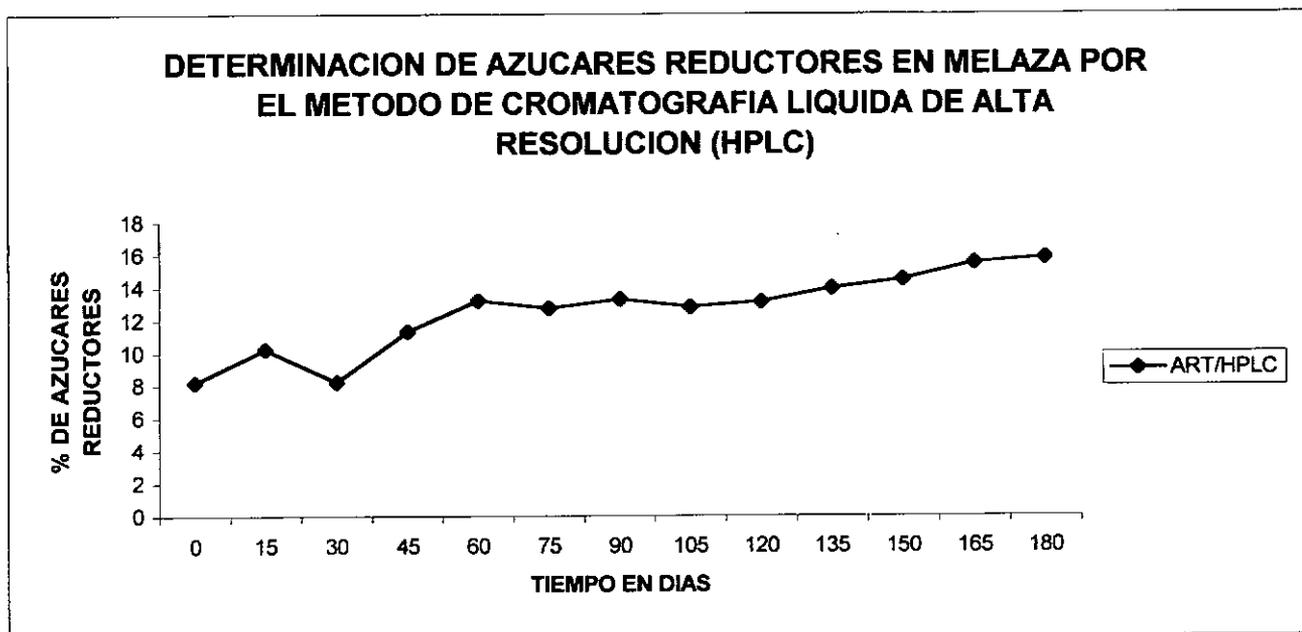
Comportamiento de los Azúcares Reductores en la melaza durante su almacenamiento
Evaluado por el método volumétrico Lane-Eynon



Tiempo/dias	Promedio
0	6.83
15	7.49
30	7.59
45	7.75
60	7.79
75	8.34
90	8.40
105	8.55
120	8.94
135	9.08
150	9.79
165	10.64
180	11.27

VII.- GRAFICA No 8

Comportamiento de los Azúcares Reductores en la Melaza durante su almacenamiento
Evaluado por el método de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)



Tiempo/dias	Promedio
0	8.19
15	10.21
30	8.20
45	11.31
60	13.22
75	12.73
90	13.27
105	12.81
120	13.11
135	13.94
150	14.49
165	15.51
180	15.85

IX. DISCUSION DE RESULTADOS

La gráfica 1 presenta el contenido de sacarosa en la melaza almacenada durante 6 meses partiendo el primer día como día cero, hasta llegar al día 180 en el cual se concluyó el estudio. La melaza se mantuvo almacenada en un tanque. La propiedad evaluada es la sacarosa por medio del método de Cromatografía Líquida de Alta Resolución este método determina la cantidad del azúcar que pierde la miel final al estar almacenada. Por medio de este método se pueden analizar los azúcares reductores como glucosa y fructuosa. El análisis es realizado por medio de un intercambiador catiónico, según sea el equilibrio entre 2 fases que compiten por las moléculas de la muestra, de acuerdo a su estructura y grado polar. Con este principio el HPLC es capaz de separar cada tipo de azúcar en forma individual y cuantificarlo.

Se observa en la gráfica la disminución de la concentración de la sacarosa, con respecto del tiempo.

En la gráfica 2 también se puede ver la tendencia de la sacarosa a disminuir con respecto del tiempo de permanecer almacenada, el método utilizado es el de Espectrofotometría Infrarroja Cercana el fundamento de la técnica se basa en la adsorción de las moléculas en la región del infrarrojo

cercano (NIR) en el espectro electromagnético, el cual comprende los 700 y 2,500 nm. Abarca principalmente bandas de combinación y sobretonos. Los sobretonos son definidos, como múltiplos simples de frecuencia fundamentales debidos a la no armonicidad, esto es, desviaciones de movimientos armónicos simples, debidos a fuerzas interatómicas y otros factores dentro de la molécula. Las bandas de combinación se dan cuando dos frecuencias fundamentales interaccionan, y son influenciadas por la radiación de frecuencias combinadas, que representan las frecuencias fundamentales. Debido a la presencia de esas frecuencias, los átomos de hidrógeno que son los átomos más ligeros, vibran dentro de la región NIR ocasionando absorciones intensas, tales como la de los enlaces C-H, N-H y O-H grupos comunes en la molécula orgánica. El espectro de una muestra, está constituido por el conjunto de absorciones de energía debidas a sus componentes. Algunas de estas absorciones serán características del componente de interés por lo que pueden ser correlacionadas con resultados obtenidos por algún método de referencia. La ecuación obtenida de esta correlación, se utiliza luego para cuantificar cualquier muestra similar a las empleadas en el proceso de calibración.

Entre los dos métodos utilizados existe diferencia en cuanto al fundamento que se utiliza podemos observar que el método cromatografico separa

componentes de la muestra y los puede determinar uno por uno. En cuanto al método NIR lo que hace es determinar los enlaces entre las moléculas y la adsorción de estas, el principio en el cual se basan es distinto.

La cantidad de sacarosa perdida entre cada uno de los métodos presentan variación y se observa una variación de los resultados con el método de Cromatografía con una perdida de sacarosa de un 6.8 % para ese método. Y para el método NIRS se observa un 8.14 % de pérdida de sacarosa en las muestras utilizando ese método de determinación. La diferencia entre los métodos es de 1.3 % con respecto a la lectura de sacarosa.

En la gráfica 3 podemos observar la variación de Pol de la melaza con respecto al tiempo y se puede notar la disminución de la pol, lo cual era de esperarse debido a que si la sacarosa disminuye también debe de disminuir la Pol. La gráfica 3 nos demuestra que con el tiempo la propiedad fisicoquímica (Pol) de la melaza disminuye. El método empleado es el polarimétrico el fundamento de este método es de hacer pasar en una solución un rayo de luz el cual por medio de diversos dispositivos ópticos es posible lograr que un rayo de luz vibre en un solo plano y cuando esto ocurre se dice que la luz está polarizada o, más específicamente, polarizada en un plano, y el plano en que vibra se llama plano de polarización, muchas

sustancias como la sacarosa en solución tienen el poder de hacer girar el plano de polarización. El ángulo a través del cual gira el plano de polarización se puede medir por instrumentos ópticos adecuados y la medida de esta rotación es lo que se emplea en el análisis de la sacarosa. El método polarimétrico es el más utilizado por los ingenios para la determinación de la sacarosa, y para obtener el valor de sacarosa se relaciona el valor de Pol obtenido en el polarímetro con el valor de brix y de esa relación se obtiene la sacarosa.

La gráfica 4 nos indica la relación entre la Pol con respecto al tiempo utilizando el método de Espectrofotometría Infrarroja Cercana, la cual utilizan varios ingenios por la facilidad y la rapidez con la cual se puede obtener el resultado, además tiene la ventaja con respecto a la utilización del polarímetro que no se utiliza subacetato de plomo para la clarificación de la muestra sino que se realiza de manera directa.

Los dos métodos tienen una gran diferencia debido a que cada uno de ellos tienen distinto principio, en el polarímetro se hace pasar un rayo de luz a través de una solución de sacarosa y con el NIRS se da por adsorción a distintas longitudes de onda.

Con el método polarimétrico podemos observar que el porcentaje de Pol inicial hasta el término del estudio disminuyó en un 3.5 %.

Utilizando el método NIRS para la determinación de Pol en la melaza la disminución entre el inicio y final es de 5.94%.

La gráfica 5 nos demuestra la variación de Brix con respecto del tiempo en la melaza almacenada la cual es una de las propiedades fisicoquímicas evaluadas y observamos en la gráfica la tendencia del Brix a disminuir y esto se debe a que al permanecer almacenada la melaza se precipitan muchos de los sólidos disueltos y tienden a disminuir. El método utilizado es el Refractométrico, su fundamento es el índice de refracción y éste pasa cuando un rayo de luz pasa de un medio tal como el aire a otro medio tal como el agua, experimenta una variación de su trayectoria en un cierto ángulo, y esta desviación se llama refracción. La magnitud de la desviación es proporcional a la velocidad de la luz en los dos medios, la que a su vez es función de las densidades ópticas de los medios. La medida de la magnitud que se desvía la luz se llama índice de refracción.

El índice de refracción varía con la temperatura, la longitud de onda de la luz, y (en soluciones de sacarosa) con la cantidad de sólidos en solución. Es evidente, pues, que el índice de refracción de una solución de sacarosa también es índice de su contenido de sacarosa, e igual que el grado Brix se ha usado, por su conveniencia, para indicar la presencia de sólidos no sacarinos en solución, se utilizan las lecturas de refractómetro (que por

conveniencia se han denominado Brix al refractómetro) como índice de los sólidos presentes en soluciones impuras.

En la gráfica 6 se evalúa la variación del Brix con respecto del tiempo utilizando el método de Espectrofotometría Infrarroja Cercana y se observa que utilizando este método para la evaluación del Brix también se determina la disminución del Brix este método es utilizado en algunos de los Ingenios debido a la facilidad y rapidez con lo cual se realizan los análisis. Se debe evaluar es el costo de cada uno de los métodos y las ventajas de utilización de cada uno de ellos.

La diferencia entre estos métodos es el fundamento de cada uno de ellos pero para poder utilizar el método NIRS se debe calibrar con valores obtenidos del refractómetro.

Al permanecer almacenada la melaza con respecto y obtener una disminución en el Brix tenemos una pérdida de 0.0135 centavos por galón de melaza almacenada si se calcula que un Ingenio almacena 3 000,000 millones de galones la pérdida por almacenarla durante más de seis meses es de Q 40,500. Se calcula la pérdida con respecto del Brix debido a que la compra de la melaza se realiza con respecto del Brix de la melaza.

En la gráfica 7 se puede observar el comportamiento de la melaza con respecto al tiempo evaluando los azúcares reductores, por el método volumétrico determina el volumen de solución a analizar necesario para precipitar completamente todo el cobre que contiene una cantidad de solución de Fehling, en la gráfica se observa un aumento de los azúcares reductores que son lo que se espera debido a que la hidrólisis de la sacarosa con lo cual aumenta la cantidad de azúcares reductores.

En la gráfica 8 se muestra el comportamiento de la melaza con respecto al tiempo, evaluando los azúcares reductores por el método de Cromatografía Líquida de alta resolución este método tiene un alto costo para emplearlo como método de rutina y es por eso que se utilizan los otros métodos. El costo de emplear el Cromatografo es de Q. 120.00 por muestra. Es por eso que se emplean métodos alternos que están al alcance de la mayoría de las industrias.

Gráfica 9 se evalúan los azúcares reductores de la melaza que varían con respecto del tiempo utilizando el método de Espectrofotometría Infrarroja Cercana, en la gráfica se observa la tendencia de los azúcares reductores a aumentar.

Lo importante es observar que todas las propiedades fisicoquímicas evaluadas tienen variación con respecto del tiempo. Y que para utilizar los

métodos deben evaluarse el costo del equipo, el grado de exactitud y rapidez que se requiera en la determinación de los parámetros.

La única propiedad que aumenta es la cantidad de azúcares reductores en la melaza pero se debe a que la sacarosa con el tiempo se hidroliza y la molécula de sacarosa se divide en dos formando los llamados azúcares reductores llamados glucosa y fructosa.

X.- CONCLUSIONES

1.- Al permanecer almacenada la melaza durante un tiempo está presenta variaciones en sus propiedades fisicoquímicas como glucosa, fructosa, sacarosa y grados Brix.

2.- El tiempo de almacenamiento de la melaza no debe de exceder los 150 días debido a que la velocidad de descomposición de la melaza aumenta después de ese tiempo.

3.- La disminución de la sacarosa en la melaza, provocada por el tiempo de almacenamiento causa bajo rendimiento en la obtención de alcohol a partir de la melaza, el rendimiento obtenido al inicio de la recepción de la melaza es de aproximadamente 1.6 litros de alcohol por galón de melaza y al dejar almacenada la melaza durante 6 meses es de 1.4 litros de alcohol por galón de melaza.

4.- La disminución de los grados Brix en la melaza se debe a que al estar almacenada la melaza se precipitan los sólidos.

5.- Para utilizar cualquiera de los métodos se debe de evaluar el grado de exactitud y precisión que tiene cada uno de ellos versus el costo de cada uno por análisis realizado.

6.- El mejor método de evaluación es la Cromatografía Líquida de alta resolución este ofrece las mejores ventajas para cuantificar por separado cada tipo de azúcar contenida en la melaza. La desventaja de este método es su alto costo.

7.- El método de Espectroscopía Infrarroja Cercana es un método fácil y rápido de utilizar; en él se pueden determinar azúcares reductores, sacarosa, y grados Brix.

8.- Para obtener una mejor comparación entre un método y otro se deben de emplear muestras que no sufran cambios fisicoquímicos al permanecer almacenadas.

XI.-RECOMENDACIONES

- 1.- El tiempo de almacenamiento de la melaza no debe exceder de 150 días, porque a partir de los 165 días la velocidad de deterioro aumenta.
- 2.- Existe la necesidad de encontrar las mejores condiciones de almacenamiento de la melaza, con lo cual se podría disminuir el deterioro de la melaza almacenada.
- 3.- Para encontrar una buena correlación entre los métodos es importante que se evalúen directamente las muestras y que no intervengan factores como el tiempo.
- 4.- Utilizar el método de Espectrofotometría Infrarroja Cercana (NIRS) para la determinación de la sacarosa, Azúcares Reductores y Brix debido a que no hay que preparar la muestra y el análisis se efectúa en forma rápida.

XII.-BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chen. J.C.P 1991. Manual del Azúcar de caña: para fabricantes de azúcar de caña y químicos especializados. México. Limusa. 1200p.

- 2.- Palacio E. 1984. Miel final subproducto fundamental de la industria azucarera prácticas útiles en fabricación. En Congreso de la Sociedad Colombianos de Técnicos de la Caña de Azúcar (1). Cali, 1984. Memorias Colombia. TECNICAÑA. pp 657-672

- 3.- La melaza como recurso alimenticio para producción animal. 1989. México, GEPLACEA. 340p. (colección Geplacea, serie diversificación)
Melaza; caña de azúcar; alimentación animal;
presión osmótica; rumiantes; digestibilidad;
metabolismo; cerdos; aves ; vacas; bobinas; Ovinos.pp. 51,53-66,71.

- 4.- Argudín O: Almazan, o 1974. La caña de azúcar como base de la Producción intensiva de carne en los trópicos. Cuba como base
Octubre-Diciembre: caña de azúcar; alimentación; subproductos;
Industria azucarera; cogollo de la caña; proteínas melaza; bagazo;
Carbohidratos; cachaza. pp. 59-74.

5.- ICUMSA. Sugar Analysis. Official and tentative methods recommended by the International Commission for uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA). England. Edited by Ferdinand Schncider. 1,994. Method GS7-23 (1994).

6.- Laboratorio Manual for Queensland Sugar Mills. Fifth edition. Brisbane, Queensland. Bureau of Sugar Experiment Stations. 1,970 pp. 85-98.

7.- Shereve, Norris and Josep A. Brink. Chemical Process Industries. Fourth Edition. New York. McGraw Hill Book. 1,977. Pp.110-120.

8.- Pelcsar. M.J y R. D. Reid. Microbiología. Traducido por el Dr. Leopoldo Hontañon y Cagigal. México. McGraw Hill. 1,980 pp. 691,692,693,694, 695,696 y 697.

XIII.- ANEXOS

A.- GLOSARIO

Defecación:

Proceso de clarificación con cal y calor, conocido como proceso de defecación simple, es el método más antiguo de purificación del jugo.

Grados Brix:

Es el porcentaje de sólidos disueltos totales aparentes de una solución azucarada.

Imbibición:

Es el proceso en el cual se aplica agua o jugo al bagazo para diluir y mezclarse con el guarapo que contiene este último.

Meladura:

Es el jugo concentrado de los evaporadores que pasa a inyectarse a los tachos.

Miel:

En general es el líquido madre que se separan de la masa cocida en las centrífugas. Se clasifica en primera, segunda y miel final o melaza.

Melaza:

Es la miel que se produce en la última templada que se elabora.

Pol:

Es el contenido aparente de sacarosa de una solución de azúcares.

Pureza Aparente:

Relación entre Pol y Grados Brix ($\text{Pol/Brix} \times 100$).

Refractómetro:

El principio del refractómetro se basa en el ángulo de refracción de un rayo de luz a través de una solución de azúcar, depende de la concentración y temperatura de la misma. La concentración de sólidos (Brix) de las soluciones de azúcar se determina por la medida de su índice de refracción.

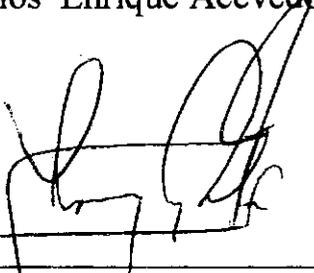
ANEXO No 1

CONTINUACION

Compuestos Oxigenados	Proteína (bruta) (N x 6.25)	2.5 – 4.5
	Proteína Verdadera	0.5 – 1.5
	Aminoácidos, Principalmente ácidos Aspartico y Glutamico, incluyendo algunos ácidos Pirrolidin Carboxilico	0.3 – 0.5
	Componentes Nitrogenados no identificados	1.5 – 3.0
Acidos Nitrogenados	no Acido Aconitrico (1-5%), Cítrico, Malico, Oxalico, Glicolico	1.5 – 6.0
	Mesaconico, succinico, Fumarico, Tartarico	0.5 – 1.5
Ceras Esteroles		0.1 – 1.0
Fosfatidos y Vitaminas	Vitaminas A, Biotina, Niacina, Acido Pantotenico, Riboflavina, Tiamina.	Cantidades Variables

f. 
Nidia Lizdett Ramírez Villagrán
Autor:

f. 
Dr. Carlos Enrique Acevedo.
Asesor

f. 
Lic. Rony Estuardo Ayala Jimenez
Director

f. 
Licda. Hada Marieta Alvarado Beteta
Decana