

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

Eliminación de Dextrana en jugos de Caña por Ultrafiltración

Informe de tesis

Presentado por

Rossana María Llerena Quan

Para optar al título de

Químico Biólogo

Guatemala, mayo del 2,000

DL
06
T(2047)

JUNTA DIRECTIVA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

- DECANO: LICDA. HADA MARIETA ALVARADO BETETA
- SECRETARIO: LIC. ÓSCAR FEDERICO NAVE HERRERA
- VOCAL I: DR. ÓSCAR MANUEL CÓBAR PINTO
- VOCAL II: DR. RUBÉN DARIEL VELÁSQUEZ MIRANDA
- VOCAL III: LIC. RODRIGO HERRERA SAN JOSÉ
- VOCAL IV: BR. DAVID ESTUARDO DELGADO GONZÁLEZ
- VOCAL V: BR. ESTUARDO SOLÓRZANO LEMUS

ACTO QUE DEDICO:

- A : DIOS
- A : LA VIRGEN SANTÍSIMA
- A MIS PADRES: MARIO LLERENA ESTRADA Y LILY QUAN DE LLERENA
POR SU AMOR , DEDICACIÓN Y ESFUERZO EN TODO MOMENTO
- A MI ESPOSO: OTTO GABRIEL POR SU AMOR, COMPRENSIÓN Y APOYO EN TODO
MOMENTO
- A MIS HIJOS: PABLO GABRIEL Y JOSE LUIS CON TODO MI AMOR
- A MIS HERMANOS: LUCKY, LILIANA Y MARIO POR SU APOYO Y CARIÑO
- A MIS CUÑADOS: KARLA, RAÚL , SERGIO, GUILLERMO, FERNANDO, NORMA Y
CARMEN
- A MIS SOBRINOS: CON MUCHO CARIÑO
- A MIS ABUELITOS: PEDRO LLERENA, MARIA ESTRADA, OSCAR QUAN, VICTORIA MA
- A LA FAMILIA: ESTRADA GARCIA POR SU APOYO Y CARIÑO
- A MIS SUEGROS: POR SU CARIÑO Y APOYO INCONDICIONAL
- A MI PATRIA: GUATEMALA
- A LA UNIVERSIDAD: SAN CARLOS DE GUATEMALA
- A: LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

*Agradecimiento especial a mi esposo el Licenciado Otto Gabriel Blanco
Bonifasi por su asesoría , ayuda y consejos brindados para la elaboración de
esta tesis.*

INDICE

1	Resumen	2
2	Introducción	4
3	Antecedentes	6
	3.1 Generalidades del proceso	6
	3.2 Molienda	7
	3.3 Caña de azúcar	8
	3.4 Microbiología de la caña de azúcar	9
	3.5 Composición química del jugo de caña	10
	3.6 Medidas cuantitativas de microorganismos	10
	3.7 Dextrana	11
	3.8 Ultrafiltración	13
	3.9 Determinación de dextrana por HPLC	14
	3.10 Estudios realizados	15
4	Justificación	17
5	Objetivos	18
6	Hipótesis	19
7	Materiales y Métodos	20
	7.1 Universo del trabajo	20
	7.2 Medios	20
	7.3 Procedimiento	21
	7.4 Diseño experimental	23
8	Resultados	25
9	Discusión de Resultados	30
10	Conclusiones	33
11	Recomendaciones	34
12	Referencias	35
13	Anexos	40
	13.1 Diagrama de flujo del proceso	40
	13.2 Microorganismos en caña de azúcar	41
	13.3 Composición de la caña de azúcar y del guarapo	42
	13.4 Degradación de la sacarosa	43
	13.5 Ultrafiltración de jugo clarificado	44
	13.6 Comparación de color	45

1. RESUMEN

El propósito de este estudio fue eliminar el polisacárido "dextrana" por ultrafiltración con membranas poliméricas que tienen un tamaño de poro de 0.2 micrones, con la finalidad de disminuir la viscosidad del jugo de caña, aumentar la cinética de cristalización de la sacarosa y lograr azúcares comerciales con concentraciones negativas de dextrana que nos permitan comercializar el azúcar guatemalteco en mercados mundiales.

Debido a que la dextrana se forma como producto metabólico durante la degradación bacteriana, especialmente durante el tiempo entre el corte de la caña y la entrega en los ingenios para su posterior procesamiento, resulta difícil controlar este problema.

El control de calidad microbiológico en jugos de caña es muy importante para los ingenios azucareros de Guatemala; en estas fábricas se han reportado pérdidas por acción microbiana. Sin embargo no se habían hecho estudios que permitiera establecer mejoras y nueva información para poder encontrar medidas más efectivas.

En esta investigación se hizo un estudio en jugos de caña; se incluyeron 20 muestras que fueron analizadas antes y después del sistema de ultrafiltración, para comparar los resultados de las concentraciones de dextrana presentes, y poder calcular la disminución y eliminación del polisacárido. Dicho estudio se realizó en el ingenio "El Baúl", obteniéndose las muestras de jugo de caña en este ingenio, y analizadas en el laboratorio del ingenio "Concepción", por medio de Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC) para determinar la concentración de dextrana.

Se utilizó como diseño de investigación la prueba de hipótesis de comparaciones pareadas t, obteniéndose un valor de $t = -14.56$, lo que demuestra que sí existe diferencia de concentraciones de dextrana entre las poblaciones muestreadas, logrando eliminar un 75.63% de dextrana y no un 90% como se esperaba (12,35).

La incorporación de este nuevo sistema al proceso de la industria azucarera podría revolucionar los métodos tradicionales de los ingenios en Guatemala, que actualmente se encuentra a nivel de planta piloto en el Ingenio El Baúl, ya que además de haber logrado eliminar un buen porcentaje de este polisacárido, se disminuirán los costos de producción a \$10 US por tonelada de azúcar, mientras que actualmente se encuentra en rangos de \$11.50 US por tonelada, lográndose disminuir la cantidad de productos químicos y se mejorará la calidad del azúcar (26,35).

2. INTRODUCCION

La fabricación de azúcar en Guatemala, se lleva a cabo mediante la obtención de sacarosa a partir de la caña de azúcar. El proceso se inicia en la estación de molinos cuando es extraído el jugo que contiene la caña, es en esta etapa de la tecnología del proceso del azúcar donde la actividad microbiana es más pronunciada. Las características fisicoquímicas del jugo de la caña hacen de él un medio adecuado para el desarrollo de una gran variedad de microorganismos.

En la industria de la caña de azúcar esta actividad está altamente favorecida por las condiciones en que se extrae el jugo, en el cual la temperatura no se eleva a temperaturas de inhibición del crecimiento microbiano. Las características de la microbiota del jugo de la caña varían dependiendo de las condiciones en que la caña es recibida, es decir su tiempo entre el corte y la entrega, condiciones de enfermedad de la caña, acción de insectos y roedores sobre ésta (1,2).

La dextrana es un polisacárido que se forma como producto metabólico durante la degradación bacteriana. Esta actividad resulta en la destrucción de sacarosa y la incorporación de productos metabólicos, los cuales causan molestias en etapas tardías del proceso, dentro de éstos se encuentra la dextrana que tiene un peso molecular entre 15,000-2,000,000 (1).

Existen ciertas bacterias como Leuconostoc sp. y Lactobacillus sp., que tienen las enzimas necesarias para invertir la sacarosa, luego de la inversión por medio de otras enzimas van formando una cadena con la glucosa. La dextrana así producida sigue en

forma soluble por todas las etapas del proceso, dando al jugo una mayor viscosidad, obstaculizando la formación de cristales y su crecimiento. Esto a la larga produce más pérdidas en el proceso, ya que la sacarosa en lugar de depositarse en los cristales de sacarosa ya formados, se queda en la fracción líquida (melaza), el cual es un producto que no puede ser agotado nuevamente y su sacarosa no es recobrada como azúcar comercial (22,23).

La dextrana también es un impedimento para la exportación de azúcar al mercado ya que las refinerías de azúcar en Estados Unidos, tienen regulaciones al respecto de dextrana en el azúcar. Después de cuantiosas inversiones para evitar la formación de dextrana sin mayores resultados, ahora se persigue cuantificarla en el proceso y su eliminación por métodos de ultrafiltración. La incorporación de este sistema al proceso de la industria azucarera podría revolucionar totalmente los métodos tradicionales de los ingenios, que utilizan floculantes para la clarificación de los jugos y tensoactivos para disminuir la viscosidad de los productos y aumentar los rendimientos de cristalización de sacarosa. Esto cambia totalmente el concepto de utilización de productos químicos en el proceso por un sistema que en realidad es una operación unitaria de filtración que tiene un gran potencial para disminuir costos de producción y aumentar la calidad del azúcar como producto final.

El objetivo de este estudio fue eliminar la dextrana por ultrafiltración con membranas poliméricas para disminuir la viscosidad y aumentar la cinética de cristalización de la sacarosa.

ANTECEDENTES

3.1 Generalidades del proceso

El proceso de la caña de azúcar se inicia cuando ésta es cortada en el campo. Es transportada a la fábrica donde recibe varios lavados antes de pasar a la estación de molienda (1,2). La caña es descargada en los conductores que la llevan directamente a los molinos, por lo general son 7 molinos en los cuales se extrae el jugo que contiene la caña en un 85 a 90% dependiendo de la eficiencia de esta etapa. El jugo es bombeado de los molinos a una torre de sulfitación donde el jugo se hace pasar a contracorriente con anhídrido sulfuroso. Con esto se pretende reducir compuestos que le dan color al azúcar además de desnaturalizar proteínas presentes en el jugo. El jugo en forma continua pasa a un gran tanque donde se agrega cal para ascender el pH a valores entre 7.0-7.5. El jugo ya alcalinizado (jugo tratado con cal) es pasado por unos calentadores que lo llevan a temperaturas de 110°C. Inmediatamente el jugo ya calentado pasa a unos clarificadores donde se separa el sedimento o precipitado que se ha formado en las etapas anteriores. Este jugo se denomina jugo clarificado, éste es bombeado a los evaporadores donde se procede a eliminar agua por evaporación hasta concentrar el jugo a un °Brix de 60, con esto se pretende concentrar la sacarosa presente, pero sin llegar al punto de sobresaturación y consecuente cristalización de la sacarosa. En los tachos (evaporadores al vacío) se llega al punto de cristalización, esta mezcla es centrifugada para separar los sólidos de la miel (1,3)(anexo 1).

3.2 Molienda

La caña ya pesada y lavada es conducida a los molinos donde pasa por una serie de cuchillas (picadoras), que cortan la caña en pedazos, con ésto se consigue una mejor preparación de la caña para la molienda, aumentando el área de contacto entre los molinos y la caña. La combinación de tres masas dispuestas en forma triangular es la unidad de molienda. La caña se hace pasar por cada molino dándole una presión de 2000 PSI. Al mismo tiempo se agrega agua para aumentar la extracción del jugo. El jugo que sale del primer molino se llama jugo primario, el cual no contiene agua de dilución, el jugo ya mezclado con agua se llama jugo diluido. El jugo diluido es bombeado al departamento de evaporación.

Los molinos están impulsados por turbinas de vapor. El vapor se obtiene por la quema del bagazo que sale del último molino (3).

3.2.1 Inhibición

Proceso en el cual se aplica agua o jugo al bagazo para diluir y mezclarse con el bagazo que tiene este último.

El agua que se agrega a los molinos proviene de los condensados de evaporadores y tachos, éstos al llegar a los molinos poseen una temperatura entre 50 y 60 °C (4).

3.2.2 Eficiencia de la molienda

La eficiencia de la molienda se suele expresar en función del porcentaje total de sacarosa que contiene la caña extraída del guarapo, es decir sacarosa en jugo, en función de sacarosa en caña. Existen otros factores que son independientes del funcionamiento mecánico de los molinos que influyen en porcentaje de extracción. Esto es la pérdida de

sacarosa por la actividad microbiana la cual no se cuantifica, pero se estima que depende de las condiciones higiénicas de los molinos. Estas pérdidas se incluyen dentro de las pérdidas denominadas indeterminadas, ésto se logra haciendo un balance de masa en el proceso. Estudios han demostrado que un poco de bagazo acidulado puede infectar la totalidad de guarapo que sobre él fluye. Los diseños más modernos de molinos evitan todos los pernos salientes y también las esquinas muertas en los canales del guarapo. En la actualidad los diseños modernos de transportadores de bagazo y todas las partes móviles del sistema de molinos se hacen más accesibles a la limpieza. Debe reconocerse que el guarapo ofrece un medio ideal para la propagación de microorganismos, y que para evitar tales propagaciones el jugo debe ser bombeado rápidamente a la fábrica. El lavado de molinos con agua a alta temperatura y presión es una buena medida para reducir las pérdidas, ya que desplaza los acumulados que se forman en el colador de jugo y elevadores. La medición del aumento de la acidez del jugo de caña a intervalos a lo largo de los molinos ha indicado acidulación excesiva en algunas pruebas (3).

3.3 Caña de azúcar

La caña de azúcar es una hierba gigante que pertenece al género **Saccharum**. Las amplias variaciones en el tamaño, el color y el aspecto son resultado de las diversas condiciones de terreno, del clima, métodos de cultivo y de la selección local. En la actualidad la mayor parte de autoridades en la materia reconocen cinco especies: **S. sinense**, **S. barberi**, **S. spontaneum**, **S. robustum** y **S. officinarum**. La planta cultivada de la caña de azúcar es víctima de numerosas enfermedades y plagas, muchas de las cuales han cambiado la historia de la industria en diversas partes del mundo

debido a susceptibilidad a enfermedades, como el virus del mozaico o la acción de ciertas bacterias como xantomonas. De las plagas de insectos, la polilla barrenadora ha sido especialmente destructiva en el hemisferio occidental (5).

3.4 Microbiología de la caña de azúcar

La caña de azúcar posee una microbiota muy variada la cual tiene significado en el papel que toman los microorganismos en la fabricación de azúcares. Algunos estudios han demostrado que la cantidad de bacteria viables varía desde la pequeña cantidad que se encuentra en cañas cultivadas en montañas hasta la elevada cantidad que se encuentra en lugares cercanos a las costas. El tipo predominante que se encontró pertenece al género **Bacillus sp.**; estudios de Honig demuestran que la microbiota varía según el tipo de suelo, clima, plagas (5).

Cuantitativamente, las hojas enfermas de los tallos contienen una mayor concentración de bacterias que las hojas normales. Se reconocen aproximadamente cincuenta microorganismos, entre éstas las más importantes **Leuconostoc mesenteroides** , **Saccharomyces sp.**, **Aerobacter aerogenes**, **Bacillus mesentericus** , **Pseudomonas sp.**, **Bacillus cereus**, **Penicillium sp.**, **Actinomyces sp.**, **Streptomyces sp.** (5,6)(anexo 2).

La bacteria **Leuconostoc mesenteroides** es un microorganismo que se ha comprobado su propiedad para producir dextranos, el cual lo obtiene durante la degradación de la sacarosa. La dextrana se encuentra presente en la caña que se ha dejado en el campo durante más de veinticuatro horas, desde el momento de su corte. La **dextrana** aparece en el jugo de caña, lo cual indica destrucción de sacarosa, puede ser

un índice de la calidad microbiológica del jugo. Se puede determinar si la formación de dextrana es en el campo o se debe a condiciones de no asepsia en los molinos (7) (anexo4).

Recientemente se identificó a Leuconostoc dextranicum en los jugos de caña como bacteria productora de dextrana a partir de la sacarosa, aunque se encuentra en menor cantidad que Leuconostoc mesenteroides (8).

El efecto de los microorganismos en la fabricación de azúcar es muy importante, la caña de azúcar lleva a los molinos una gran cantidad de microorganismos viables, la mayoría quedan en el jugo extraído, donde si la temperatura es apropiada para el crecimiento, el desarrollo microbiano se presenta inmediatamente. La aplicación de bactericidas para evitar pérdidas en la fábrica parece justificable. La producción de dextrana aumenta las dificultades para clarificar los jugos, además de interferir en la cristalización de la sacarosa. El principal problema de las refinerías en relación con los microorganismos no es la acción de estos organismos, sino el hecho de que cierto número de ellos permanece en el producto final y puede resultar insatisfactorio para el consumidor industrial del azúcar (9) (anexo 2).

3.5 Composición química del jugo de caña

Existen diferencias entre la composición del jugo, dependiendo de las condiciones de cultivo, clima, especies de caña, tipo de suelo, variedades de caña susceptibles a ciertas infecciones. Estas diferencias son más cuantitativas que cualitativas. La caña contiene un alto porcentaje de agua, el resto es fibra y sólidos suspendidos, entre éstos predomina la sacarosa, fructosa y glucosa (11).

3.5.1 Azúcares

El valor comercial de la caña de azúcar deriva de la preponderancia de la sacarosa como constituyente del jugo de la planta madura, los otros azúcares importantes que se encuentran presentes en concentraciones substanciales son la glucosa y fructosa. La sacarosa se hidroliza con facilidad en soluciones ácidas a velocidades que aumentan notablemente según el aumento de temperatura y de la disminución del pH, con la liberación de los monosacáridos constituyentes. A esta reacción hidrolítica se aplica generalmente el nombre de inversión, ya que produce un cambio de la actividad óptica dextrógira propia de la sacarosa a una actividad neta levógira equivalente a -39.5° .

Los constituyentes minerales se determinan por incineración de la muestra, pero no es una medida directa de la concentración de sales que existe en el guarapo. Sólo se puede determinar el contenido verdadero de sales por medio de determinaciones de los ácidos y las bases individuales, ya que los ácidos orgánicos rinden carbonatos al ser incinerados, pero no en cantidades plenamente originales a los ácidos originales. Otros constituyentes como ácidos orgánicos, proteínas, almidón, gomas naturales, son compuestos que se encuentran dentro del jugo (10-11) (anexo 3).

3.6 Dextrana

Uno de los deterioros de la caña cortada es el causado por los microorganismos, principalmente por una bacteria del género Leuconostoc, aunque existen muchos otros tipos de bacterias que pueden invadir a la caña cortada. Los microorganismos del género Leuconostoc, consumen sacarosa produciendo largas cadenas de glucosa (polímeros con enlaces en su mayor parte alfa 1-6) y fermentando la fructosa a ácidos orgánicos como

productos secundarios. Cantidades relativamente pequeñas de dextrana presentes en el jugo de la caña del orden de 10^3 ppm aumentan la viscosidad, retardan la cristalización y la filtración y disminuyen el rendimiento de sacarosa. Las bacterias del género Leuconostoc que se encuentran en casi todos los suelos invaden los tejidos internos expuestos del tallo sea cual fuera la causa. El daño causado por el fuego, el corte, el viento o las heladas, las enfermedades y los insectos, además de los daños mecánicos, son causa de heridas en los tallos que permiten la entrada de esta bacteria y propician la formación de dextrana. El intervalo entre el corte y la molienda es el período en el que los niveles de dextrana alcanzan sus valores más altos. Se ha encontrado que los niveles de dextrana en la caña picada durante la recolección aumentan hasta 7,000 ppm en dos días.

La reducción al mínimo del tiempo que transcurre entre el corte y la molienda constituye la medida más efectiva y práctica de controlar la formación de dextrana. La aplicación de bactericidas en el molino ha dado algunos buenos resultados para controlar la formación de dextrana.

La dextrana es un polisacárido que es soluble en el guarapo frío. La dextrana es el producto de la infección microbiana de las células dañadas. Este polisacárido se forma rápidamente en condiciones de pH ácido, bajo Brix y temperatura ligeramente elevada, como las que se encuentran en el guarapo y los materiales de baja pureza en la fábrica y refinería (7-11).

3.7.1 Dextrana y su importancia en la estación de molinos:

Alrededor y dentro de los molinos tienen lugar pérdidas considerables de azúcar, especialmente si no se tiene una adecuada limpieza y saneamiento. Una cantidad de bagazo deteriorado puede infectar todo el jugo tibio que fluye sobre él. El jugo de caña tibio ofrece un medio ideal para el crecimiento de microorganismos, para evitar esto, con las consiguientes pérdidas de azúcar, el jugo debe llevarse rápidamente a los clarificadores, donde tiene lugar la esterilización por medio del calor.

La aplicación de agua caliente a alta presión cada tres horas, reduce las pérdidas al eliminar las acumulaciones que se forman alrededor de los coladores de jugos y otros puntos conflictivos. Además de la limpieza deben aplicarse bactericidas. Se ha encontrado que la aplicación de vapor o agua caliente a alta presión alrededor de los molinos especialmente en los eslabones y las juntas de las cadenas, sólo resulta un 60% efectiva, el resto debe recibir la aplicación de un bactericida empleado en forma continua. Los tratamientos químicos se aplican cuando los molinos están moliendo caña, y la aplicación de vapor es efectiva cuando los molinos trabajan sin caña, por lo que tiene importancia la limpieza física junto con el tratamiento químico (7-11).

Investigaciones señalan que la pérdida de azúcar alrededor de los molinos a causa del crecimiento microbiológico es del 62% y que el tratamiento con bactericidas reduce significativamente la pérdida de azúcar entre 17 y 35 % (8-11).

3.8 Ultrafiltración

La ultrafiltración puede permitir la eliminación de turbidez y macromoléculas tales como ceras, dextranas y gomas contenidos en los jugos azucarados de caña. Para tal objetivo se diseñó una membrana polimérica de un tamaño de poro de 0.2 micrones que permite el paso de las moléculas de menor tamaño quedando retenidas las de mayor

tamaño. Las membranas poliméricas remueven compuestos de alto peso molecular, ácidos grasos, dextrana y compuestos ramificados, también remueve bacterias, levaduras y mohos. A nivel de laboratorio por medio de ultrafiltración se elimina la turbidez a valores de 0.1 a 0.5 NTU, también se aprecia un incremento en la pureza del jugo, en cuanto a la viscosidad de los jarabes y de las mieles permite reducirlo considerablemente, disminuyendo los tiempos de cristalización y un mejor agotamiento de las masas cocidas y como consecuencia directa una sensible mejora en los rendimientos de extracción. Las membranas se limpian diariamente con agua caliente ó con agua caliente y blanqueadores. Un juego de reserva de membranas es usado durante la limpieza, subsecuentemente no hay pérdida de capacidad. La membrana es resistente a un amplio rango de químicos y a un amplio rango de pH. Estas membranas son aprobadas por el FDA (12-14).

3.9 Determinación de dextrana por cromatografía líquida de alta presión:

La cromatografía comprende un diverso grupo de métodos de separación de gran importancia, ya que permite separar, aislar e identificar los componentes de mezclas que de otro modo serían resueltas con dificultad o no podrían resolverse. En su sentido más amplio la cromatografía designa procesos basados en diferencias en velocidades a que los componentes individuales de una mezcla emigran por un medio estacionario bajo la influencia de una fase móvil (16).

Existen varios grupos de métodos cromatográficos, entre ellos la cromatografía líquida de alta presión que consiste en hacer pasar por una columna una muestra, donde por tamaño molecular hay cambios en la velocidad de desplazamiento por la columna,

este desplazamiento se logra por medio de un líquido a presión que sólo sirve de vehículo. El cromatógrafo está conectado a un detector el cual grafica de acuerdo a las características de la sustancia, que fue estandarizada previamente(16).

3.11 Estudios realizados:

Los procesos de ultrafiltración en la industria de la caña de azúcar son relativamente nuevos, de las aplicaciones a nivel de planta piloto, se conocen los estudios e investigaciones de una planta piloto que se encuentra en Audubon Sugar Institute, Louisiana State University Agricultural Center, donde por medio de membranas cerámicas ensayaron con el propósito de eliminar coloides, bacterias, compuestos fenólicos y macromoléculas de dextrana y almidón, en estos estudios concluyeron que de un promedio de 620 ppm de dextrana entrando en el jugo, pudieron obtener un jugo permeado con 140 ppm, un 77 % de disminución. También obtuvieron disminución importante de almidón y un 99.6 % de disminución en la turbidez (26) (anexo 5).

En septiembre de 1904, fue instalada una planta piloto en el Ingenio Puunene de la compañía Hawaiian Commercial & Sugar Company, el sistema llamado NAP incorporó el sistema de ultrafiltración y ablandamiento de jugo clarificado. Este sistema fue patentado por la Compañía Applexion, compañía francesa de procesos. El sistema consiste de membranas cerámicas de un tamaño de membrana de 0.02 μm , el cual permitió obtener azúcar con bajos contenidos de ceniza, almidón dextrana y con bajo color (25) (anexo 6).

En América, especialmente Centro América o Guatemala no existe el proceso de ultrafiltración ; el único ingenio en Guatemala que está probando este sistema es el ingenio "El Baúl ", el cual cuenta con la asesoría de una empresa de fabricación de equipos industriales llamada CAMECO.

4. Justificación

La inversión de la sacarosa por acción microbiana representa un problema que ha llevado a la aplicación de bactericidas, técnicas de asepsia, etc. en los ingenios azucareros de Guatemala. La inversión de sacarosa causa pérdidas en el proceso y además produce la dextrana, ésta por ser un polisacárido de alto peso molecular, aumenta la viscosidad de las mieles, impidiendo la cinética de formación de los cristales de sacarosa. Se ha calculado que se pierden alrededor de cinco libras de azúcar por tonelada de caña por esta causa. Debido a estos problemas se plantea la necesidad de eliminarla por ultrafiltración. La incorporación de este sistema al proceso de la industria azucarera podría revolucionar totalmente los métodos tradicionales de los ingenios, que utilizan floculantes para la clarificación de los jugos y tensoactivos para disminuir la viscosidad de los productos y aumentar los rendimientos de cristalización de sacarosa. Esto cambia totalmente el concepto de utilización de productos químicos en el proceso por un sistema que en realidad es una operación unitaria de filtración que tiene un gran potencial para disminuir costos de producción y aumentar la calidad del azúcar como producto final.

5. Objetivos

1. Eliminar los polisacáridos de Dextrana por Ultrafiltración con membranas poliméricas.

6. Hipótesis

El método de ultrafiltración elimina los polisacáridos de dextrana presentes en los jugos de caña en un 90% de eficiencia.

7. Materiales y Métodos

7.1 Universo de Trabajo

20 muestras de jugo clarificado que se analizaron antes y después de la unidad de ultrafiltración.

7.2 Medios

7.2.1 Recursos Humanos

7.2.1.1 Rossana María Llerena Quan de Blanco (investigador).

7.2.1.2 Lic. Otto Gabriel Blanco Bonifasi (asesor).

7.2.2 Recursos institucionales

7.2.2.1 Ingenio El Baúl, S.A.

7.2.2.2 Ingenio Concepción, S.A.

7.2.3 Recursos materiales

7.2.3.1 Materiales y equipo

- Filtros rotativos de 150 y 75 mesh
- Agitador
- Bombas
- Unidades de filtración de 0.2micrones
- Columnas cromatográficas
- Tubos de ensayo pirex de 16 x 25mm

- Pinzas para tubo de ensayo
- Gradillas
- Pipetas volumétricas de 1 y 10 ml
- Cromatógrafo HPLC

7.2.3.2 Reactivos

- Standard de dextrana
- Agua purificada grado HPLC

7.3 Procedimiento

7.3.1 Obtención de muestra:

El estudio se llevó a cabo tomando 20 muestras de jugo de caña antes y 20 muestras después del proceso de ultrafiltración. Por ser un proceso continuo se determinó que el tiempo de retención en el sistema de ultrafiltración es de 3.5 minutos, por esta razón las muestras fueron tomadas en intervalos de 3.5 minutos repetitivamente hasta completar un número de 20 muestras antes del sistema con sus correspondientes veinte muestras después de la forma arriba explicada.

7.3.2 Procesamiento y análisis de muestras

- **Medición de dextrana por HPLC**
- Equipo:
 - Un inyector (éste coloca la muestra en la columna)
 - Una bomba dosificadora (introduce el solvente a través de la columna a

un volumen y presión constante.

- Un detector de índice de refracción (monitorea los componentes que van saliendo de la columna).
- Un integrador-impresor (éste cuantifica los resultados y los imprime, previa programación del mismo).

- Reactivos

- Agua purificada grado HPLC

- Preparación

- Tomar muestras jugo caña
 - Tamizar filtro Watman
 - Inyectar en columna cromatográfica
 - Leer concentración

Procedimiento

- Se tomaron muestras de jugo de caña antes y después del proceso de ultrafiltración.
- Preparación de la muestra:
En esta etapa se usó agua purificada grado HPLC, para el desarrollo de las diluciones, así también se incluyó los procedimientos de filtración previa, centrifugación, filtración al vacío y microfiltración con filtros especiales de 0.50 μm .
- Leer las muestras por HPLC para determinar la concentración de dextrana antes y después del proceso.

Interpretación

- De acuerdo al área de la gráfica se calculó por computador el área que es proporcional a la concentración, leyendo el resultado en Unidades Internacionales de Dextrana.

7.4 Diseño de Investigación:

Este proyecto se desarrolló comparando los resultados de los valores de dextrana en jugos de caña antes y después de la unidad de ultrafiltración, por HPLC comparando las concentraciones. Para este fin se utilizó la prueba de hipótesis de “comparaciones pareadas t” (t de Student). Se tabularon los dos grupos de datos; cada grupo fue tratado estadísticamente para encontrar las medias aritméticas y su distribución t. Para poder comparar los dos grupos de datos se planteó la prueba t de student de comparaciones pareadas, formulándose las hipótesis nula y la hipótesis alternativa. La hipótesis nula determina que hay diferencia significativa entre las medias de los grupos o poblaciones muestreadas y la hipótesis alternativa niega la hipótesis nula. Al tratar los datos por medio de la distribución t se determinó cuál de las dos hipótesis era verdadera, indicando la relación de medias de las dos poblaciones subyacentes.

Se tomaron 20 muestras antes y después del proceso de ultrafiltración, se determinó su concentración de dextrana en cada muestra y se tabularon los dos grupos de datos para hacer la prueba estadística anteriormente expuesta.

Hipótesis nula (H_0): Hay diferencia de concentración de dextrana entre las poblaciones muestreadas.

Hipótesis alternativa (H_A): No existe diferencia de concentración entre las poblaciones muestreadas.

- **Concentración A de dextrana es mayor que concentración B.**

8. RESULTADOS

Las muestras de jugo de caña fueron introducidas al sistema de ultrafiltración, cuyo objetivo era eliminar la dextrana presente. Las muestras fueron analizadas por HPLC para determinar la concentración de dextrana que contenía el jugo de caña; como se explicó en la metodología las muestras fueron previamente filtradas para eliminar cualquier cuerpo extraño que dañara las columnas o interfiriera con el análisis, para tal efecto se utilizó membranas de 0.5 micrones especialmente en las muestras antes de la ultrafiltración, mientras que en las muestras ya filtradas resultó innecesario este procedimiento por la calidad de filtrado.

Se obtuvo resultados de las concentraciones de dextrana de cada muestra; las cuales fueron tratados estadísticamente utilizando la prueba de hipótesis de "comparaciones pareadas t". Los resultados de las muestras analizadas por HPLC, aparecen en la tabla (1).

Los resultados de acuerdo al tratamiento estadístico aplicado demostraron que hay diferencia significativa entre las concentraciones antes y después del proceso de ultrafiltración, ver tabla (2).

Se obtuvo una eliminación de 75,63 % de dextrana por el sistema de ultrafiltración de acuerdo a los valores tabulados, ver gráfica 1. Mientras que los resultados obtenidos por CAMECO, muestran una eliminación de dextrana del 100% utilizando el mismo sistema (12).

Comparando ambos valores podemos afirmar que la disminución de dextrana es baja y no cumplió con las expectativas de los estudios anteriores realizados por CAMECO (12,35).

TABLA 1

Análisis de dextrana en jugo clarificado antes y después de ULTRAFILTRACIÓN

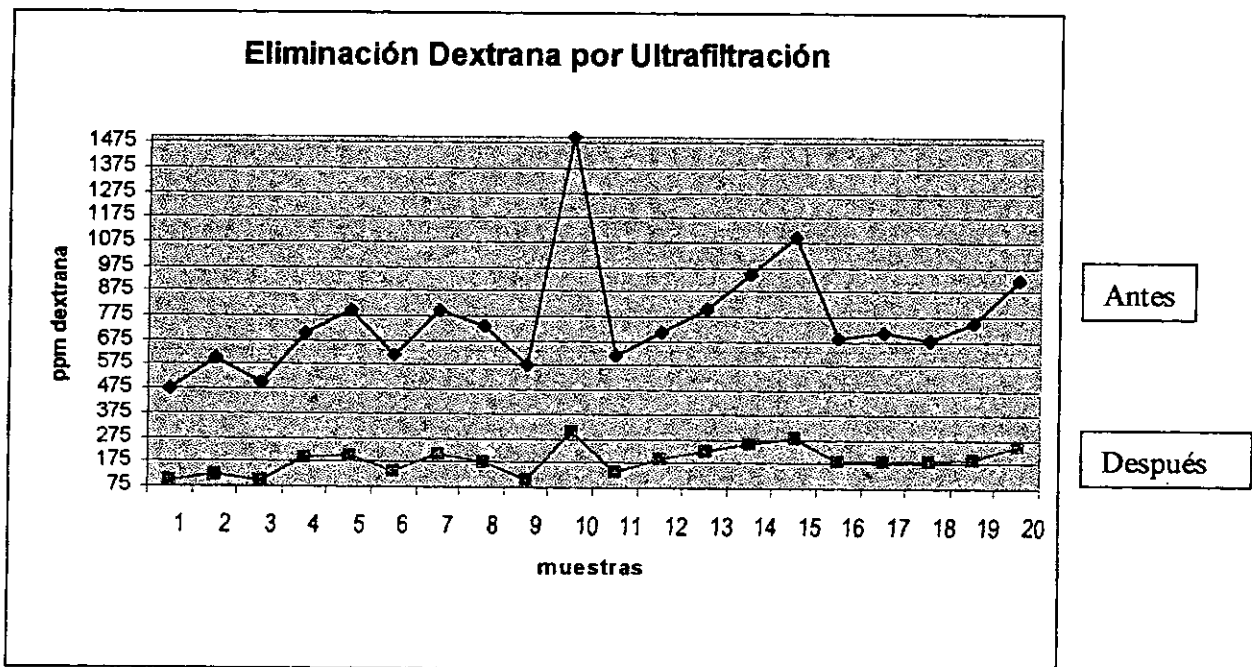
Nº	Antes (ppm)	Después (ppm) ^o	%Eliminación
1	480	100	79.17
2	600	123	79.50
3	500	95	81.00
4	708	190	73.16
5	800	200	75.00
6	618	140	77.35
7	800	210	73.75
8	740	180	75.68
9	580	110	81.03
10	1500	305	79.67
11	620	140	77.42
12	710	190	73.24
13	810	222	72.59
14	945	256	72.91
15	1100	280	74.55
16	690	189	72.61
17	712	187	73.74
18	680	182	73.24
19	750	194	74.13
20	924	250	72.94

X = 75.63

^o Valores de polisacáridos de Dextrana expresados en ppm, realizados por HPLC

La tabla 1 muestra los valores de dextrana de las muestras antes y después de pasar por el sistema de ultrafiltración, siendo el promedio de eliminación de 75.63%.

Durante las pruebas del sistema de ultrafiltración las membranas poliméricas resultaron ser muy sensibles a temperatura mayor de 85 °C, además las membranas tuvieron poca resistencia mecánica, por lo que algunas membranas fueron dañadas por objetos extraños.



Gráfica 1: Eliminación de Dextrana por Ultrafiltración.

En esta gráfica podemos ver la diferencia de concentración de dextrana antes y después del proceso de ultrafiltración.

TABLA 2

Cálculo para la prueba de hipótesis de comparaciones pareadas t

<i>mx</i>	<i>antes</i>	<i>Después</i>	<i>Di</i>	<i>di²</i>
1	480	100	-380	144400
2	600	123	-477	227529
3	500	95	-405	164025
4	708	190	-518	268324
5	800	200	-600	360000
6	618	140	-478	228484
7	800	210	-590	348100
8	740	180	-560	313600
9	580	110	-470	220900
10	1500	305	-1195	1428025
11	620	140	-480	230400
12	710	190	-520	270400
13	810	222	-588	345744
14	945	256	-689	474721
15	1100	280	-820	672400
16	690	189	-501	251001
17	712	187	-525	275625
18	680	182	-498	248004
19	750	194	-556	309136
20	924	250	-674	454276
	15267	3743	-11524	7235094
X	763,35	187,15		

Con los datos de esta tabla se pudo obtener una desviación estándar de 176.96 y un valor de $t = -14.56$ que demuestra una diferencia significativa de concentración de dextrana entre las poblaciones muestreadas.

$$\sum di/n = d = -11524/20 = -576.20$$

$$S_d^2 = \frac{n\sum di^2 - (\sum di)^2}{n(n-1)} = \frac{20(7235094) - (11524)^2}{20(19)} = 31313.97$$

$$S_d = 176.96$$

Estadístico de Prueba

$$t = \frac{d - \mu_d}{S_d} = \frac{-576.20 - 0}{39.57} = -14.56$$

$$S_d = S_d / \sqrt{n} = 176.95 / 4.47 = 39.57$$

$$H_0 : \mu_d > 0$$

$$H_A : \mu_d < 0$$

Siendo $t = -14.56 < 0 \Rightarrow$ se rechaza hipótesis nula (H_0)

\therefore Hay diferencia significativa de concentración
de dextrana entre las poblaciones muestreadas .

9. DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados indican que hay diferencia de concentración de dextrana entre las dos poblaciones muestreadas. Se demostró estadísticamente que la hipótesis nula fue rechazada y por lo tanto verdadera, obteniéndose un valor de $t = -14.56$. Esto indica que al ser tratadas las muestras por ultrafiltración hay una variación estadísticamente significativa en las concentraciones de dextrana. La cantidad de dextrana disminuye, aunque no es eliminada por completo. Se pudo observar que la media aritmética del porcentaje de concentración de dextrana eliminado fue de un 75.63% y no de un 90% como se esperaba en la hipótesis. En los estudios realizados por CAMECO se reportó una eliminación de dextrana del 100%, de acuerdo a este valor puede inferirse que el porcentaje es menor al esperado y reportado en estudios previos (12,35).

Se calculó que hay un porcentaje de eficiencia del proceso con base a los promedios de las concentraciones antes y después de la ultrafiltración de 75.63%, este valor refleja la necesidad de disminuir el tamaño de poro de la membrana que actualmente tiene 0.2 micrones, ésto podría ayudar indudablemente a aumentar el porcentaje de eficiencia de eliminación de dextrana. Para este estudio era imprescindible demostrar por el método científico y herramientas estadísticas si el método funcionaba o no. Sin embargo desde el punto de vista global del proceso para la fabricación de azúcar este porcentaje de eliminación de dextrana está estrechamente relacionado con la cantidad de azúcar que es recuperada del proceso al disminuir la viscosidad de los materiales y aumentar la cinética de formación de los cristales de sacarosa. Debe tenerse muy en cuenta que la poca

resistencia mecánica y sensibilidad a temperaturas altas (mayor de 85°C) causó inconvenientes en las pruebas como lo fueron objetos metálicos, piedras, u otros objetos que dañaron las membranas. Es posible que estos daños mecánicos reflejen una eficiencia de filtración más baja de lo esperada, aunque se tomaron todas las medidas recomendadas hubo daños en las membranas que fueron imperceptibles. Las membranas poliméricas son demasiado sensibles por lo que es necesario tener muchas precauciones durante su uso. Uno de los aspectos que fue crítico en este proceso fue el tamaño de poro de la membrana, siendo utilizado para este estudio un poro de 0.2 μm . Se podría aumentar la eficiencia de filtración si se disminuye el tamaño de poro, debido a que mientras más pequeño sea el poro, se tendrá una mejor calidad de filtrado, pudiéndose eliminar una mayor cantidad de dextrana. Sin embargo, para el diseño de estas membranas poliméricas se necesitaría una presión más alta para obligar pasar el fluido a través de las mismas. Al aumentar la presión, las membranas poliméricas son más susceptibles a daños mecánicos; debe resolverse la resistencia de éstas, siendo el uso de membranas cerámicas una alternativa para futuras investigaciones debido a que soportan tres veces la presión de una membrana polimérica (15). Se observó una variación de las concentraciones de dextrana en las muestras de jugo analizadas antes de entrar al proceso de ultrafiltración, teniendo un mínimo de 480 ppm y un máximo de 1,500 ppm, y una desviación estándar de 228.60, esto podría significar que la calidad del jugo de caña varía mucho de un momento a otro, ya que la materia prima proviene de diferentes proveedores y varía mucho el tiempo de entrega a la fábrica, debido a la distancia entre las fincas y el ingenio. Otra alternativa que actualmente se estudia en CAMECO, es la instrumentación del proceso para poder medir las presiones de las membranas durante su

tiempo de filtración, de acuerdo a esta curva de presión, automáticamente se puede cambiar a otra membrana. En el estudio se tuvo lecturas de presiones que sólo permitían saber el momento en que la membrana estaba saturada, que sucedió cuando el manómetro marcó 30 psi. Estas lecturas de presión permitieron sacar las membranas a limpieza, pero hubiera sido más útil el monitoreo constante, pues al haber un cambio brusco de presión, o variación del comportamiento de presión de un filtro, se hubiera podido saber si existían daños mecánicos en las membranas.

10. Conclusiones

1. Hay diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de dextrana antes y después de ultrafiltración.
2. Hay una eliminación de dextrana por ultrafiltración de 75.63 % que demuestra una eficiencia aceptable del método.
3. Los poros de la membrana deben ser más pequeños para eliminar totalmente la dextrana presente en los jugos de caña. (Tamaño de poro recomendado y utilizado 0,2 μm)
4. Las membranas poliméricas resultaron ser muy sensibles a cambios de presión y poca resistencia mecánica.

11. Recomendaciones

1. Realizar un estudio disminuyendo el diámetro de poro de las membranas abajo de 0.2 micrones.
2. Experimentar con membranas más resistentes mecánicamente como membranas cerámicas o de acero inoxidable.
3. Evaluar la cantidad de azúcar que se recupera al eliminar dextrana por ultrafiltración.
4. Medir cantidad de dextrana en azúcar de exportación utilizando el proceso de ultrafiltración.
5. Como un estudio posterior correlacionar el resultado de dextrana, con el aislamiento, identificación y cuantificación de Leuconostoc sp

12. Referencias

1. Spencer N. Manual del azúcar de caña. 9ed. Barcelona. Montaner y Simon, 1987. 940p.
2. Payne J. et al. Sugar Cane Factory Analytical Control. 2ed. London. Elsevier, 1989. 190p.
3. Honig P. Principios de Tecnología Azucarera. 2ed. México. Continental, 1975. 582p.
4. Sebestyen M. et al. Microbiological Investigation in the Polish Sugar Industry. J Sugar 1992;4:20-28.
5. Gurha S. et al. Chemical Control of Bacterial Contamination in Sugars. Sugar C 1992;208:25-32.
6. Nodarse M. Control Operation in the Milling Station. Int. Sugar JNL 1992;84:1008:266-293.
7. Meade GP, Chen A. Cane Sugar Handbook. 11ed. New York. Wiley. 1986. 800p.
8. Atkins PC, Mc Cowage RJ. Dextran An Overview of the Australian Experience. Proc Sugar Proc. 1994;8:108-140.
9. Imrie FKE, Tibury RH. The Polysaccharides of Sugar Cane. Sugar Technol. 1992;4:291-295.
10. Anon J. Changes in Methods for Bacterial Count Official First Action. Assoc Off Anal Chem. 1987;60:493-494.

11. Clarke MA, Bergeron J, Cole F. Dextrana en Azúcares. *J Sugar*. 1993;8:31- 33.

12. Production of Refined Sugar and Higher Sugar Recovery with the A.B.C. Process.

Honiron. A Division of CAMECO Industries. June, 1996.

13. Herve D, Lancrenon X, Roussel F. Production of Refined Sugar at the Cane Sugar Mill. *Sugar y Azúcar Magazine*; May 1995.

14. Rosseau G. Crystallization and Quality of Sugars. New York 1990. 51p.

15. Audubon A. Sugar Institute Applexion Process. Fer Desajarijatidu ej Cane Molasses by Saska M. Lancrenon X. (Applexion). S.I.T. Meeting Toronto, June 1993.

16. Skoog DA, West DM. Análisis Instrumental. México. Interamericana, 1982. 717 p.

17. Sarkar D. et al. Dextran Analysis a Comparison of Methods. *J American Society of Sugar Cane Technol*. 1990;10:122-123.

18. Clarke S. In the Factory: Dextran Again. *Sugar J*. 1992;54:8-22.

19. Englewood NJ. Bacterial Enzyme Changes Beet Sugar into a Versatile Dextran. Technical Insights, Inc. 1991;13:291-294.

20. Sharma KP. et al. Studies on Minimizing Dextran Problems in Sugar Cane Under Subtropical Conditions. The University of the West Indies Press. 1994;71:119-122.
21. Wilson TE. Dextran in Raw Sugar. Sugar Processing Research Inc. 1991. 221p. (89-98).
22. Ravelo BS. et al. Sugar Cane Deterioration and Its Implications in the Factory. International Sugar Journal. 1991;93:82-86.
23. Bubnik Z. et al. Effect of Dextran, Glucose and Fructose on Sucrose Crystal Elongation and Morphology. Proceedings of the 19th General Assembly. Commission Internationale Technique de Sucrierie, Cambridge. 1991. 210p. (117-131).
24. Brown CF, Inkerman PA. Specific Method for Quantitative Measurement of the Total Dextan Content of Raw Sugar. Journal Agric. Food Chem. Washington, D.C. American Chemical Society. 1992;40:227-233.
25. Saska M, Deckherr AS, Le Renard CE. Direct Production of White Cane Sugar with Clarification and Decolorization Membranes. Sugar J. 1995;1:19-22.
26. Kwok RJ. Production of Super VLC Raw Sugar in Hawaii. Sugar journal. 1996;98:490-496.
27. Hubbard GM. The Investigation into the Decolourisation of Johnson Filter

- Sweetwater using Ultrafiltration. Proc South African Sug Technol. 1994;22:109-114.
28. Lionnet GR, Reid MJ. Pilot Plant Processing of Cane Stalks into Sugar. Proc South African Sug Technol. 1993;67:188-192.
29. Patel MN. Filtration Test on Refinery Sweetwater using Ceramic Membranes. Sugar Milling Research Institute. Technical Report N° 1630. 1992. 9p.
30. Lenser GH. Experience with Polypropylene Membranes in Juice Filtration. Sugar J 1995;22:910-913.
31. Patel MN. The Potential Application of Membrane Processes in the Cane Sugar Industry. Proc South African Sug Technol Ass. 1991;4:161-168.
32. Decloux M, Punidadas P. Experimental Results of purification of Sugar Solutions by Crossflow Microfiltration on Mineral Membrane. Proc Fifth Wld Filtration Congr. 1990. 350p. (p.284-291).
33. Berg VD, Smolders CA. Flux Decline in Membrane Processes Filtration and Separation. 1988. 230p. (p115-123).
34. Mak FK. Removal of Colour Impurities in Raw Sugar by Ultrafiltration. Sugar J.

1991;93:263-265.

35.ABC Process. For Direct Production of Refined Sugar with Color Less than 35 IC.

Cameco Industries Honiron Engineering Dow Chemical. Colombia, 1995. 13p.

36.Hsieh WD. Ultrafiltration Process in Sugar Industry. Associate Chemical Engineer.

Department of Applied Engineering, TSRI. Taiwan Sugar. 1996.20p.

37.Bemberis I, needly K. Ultrafiltration as a Competitive Unit Process. Chemical

Engineering Progress. 1986. (p.29-35).

38.Vane GW. The Applicability of Membrane Processes in the Sugar Industry. La

Scerie Belge. 1977;96:227-282.

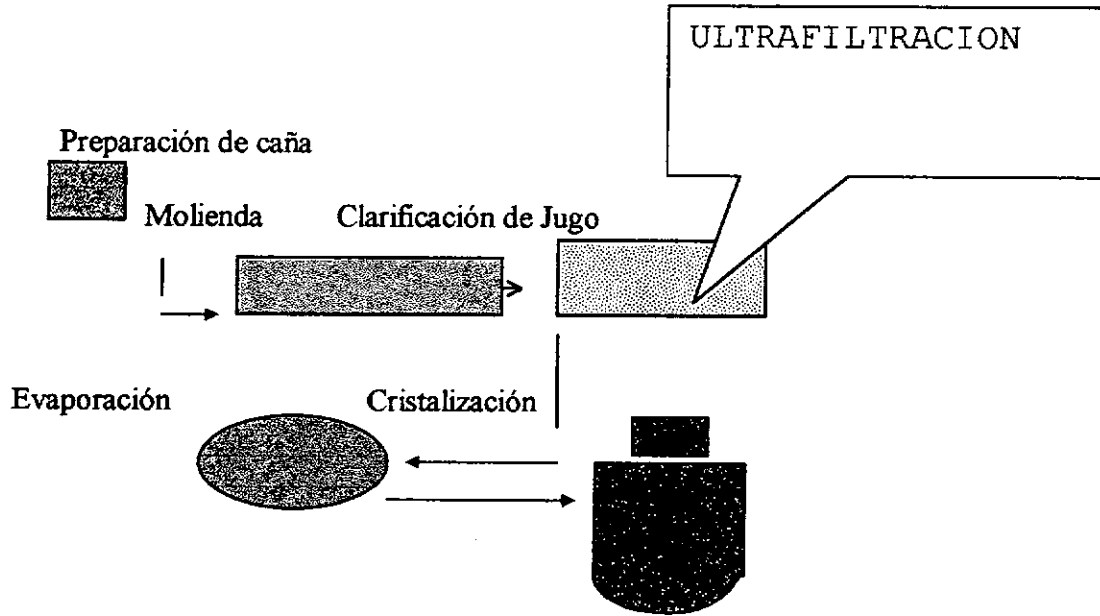
39.Nielsen WK, Kristensen S, Madsen RF. Prospect and Possibilities in Application

of Membrane Filtration Systems within the Beet and Cane Sugar Industry. Sugar

Technol. 1982;9:59-117.

Anexo 1

Diagrama de flujo de la Fabricación de Azúcar



Anexo 2**Microorganismos en caña de azúcar UFC/ml¹**

Tallo	Total	Bacteria	Hongos	Levadura
1	440,000	430,000	1100	200
2	194,000	193,000	590	110
3	98,000	73,000	7,700	13,000
4	180,000	170,000	8,500	50,000

¹

Fuente: Payne J. Sugar Cane Factory Analytical Control. 2ed .London .EPC, 1989. 190p.

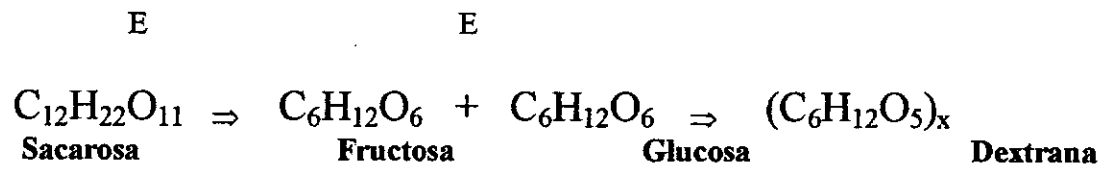
Anexo 3

Composición de la Caña de Azúcar y del Guarapo

Componentes	Porcentaje	% sol. solubles
Agua	73-76	
Sólidos	24-27	
Fibra seca	11-16	
Sólidos solubles	10-16	
Componentes guarapo	75-92	
Azúcares		
Sacarosa		78-88
Glucosa		2-4
Fructosa		2-4
Sales	3-7.5	
Ácidos inorgánicos		1.5-4.5
Ácidos orgánicos		1-3
Ácidos orgánicos libre	0.5-2.5	
Ácidos carboxílicos		0.1-0.5
Aminoácidos		0.5-0.2
Proteínas		0.5-0.6
Almidón		0.001-0.050
Gomas		0.30-0.60
Ceras		0.05-0.15

Anexo 4

Degradación de la Sacarosa y formación de Dextrana por la Dextranosacarasa (3)



E = Dextranosacarasa

Anexo 5

Ultrafiltración de Jugo Clarificado ^Y

	ALIMENTACION	PERMEADO	% CAMBIO
Brix	14.2	14.2	0.0
Turbidez NTU	240.0	1.0	-99.6
Color, UI	11600.0	11400.0	-2.0
Almidón, ppm/Bx	560.0	300.0	-46.0
Dextrana, ppm/Bx	620.0	140.0	-77.0

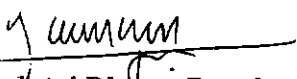
^Y Fuente: Saska M, Deckherr AS, Le Renard CE. Direct Production of White Cane Sugar with Clarification and Decolorization Membranes. Sugar J. 1995;1:19-22.

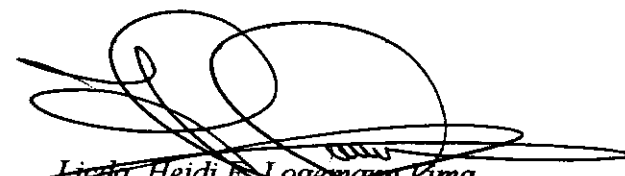
Anexo 6
Comparación de Color *

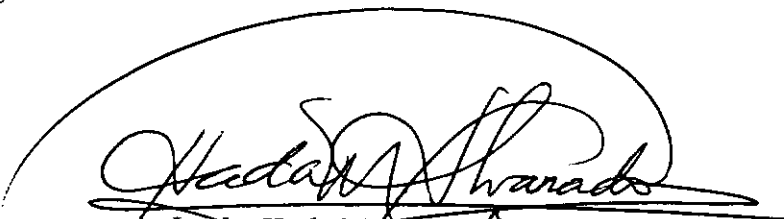
	SIN ULTRAFILTRACION		CON ULTRAFILTRACION	
	PUREZA	COLOR	PUREZA	COLOR
Jugo clarificado	88.3	9,000	88.5	7,000
Jarabe	88.5	13,640	88.5	8,000
Magma B	92.0	15,180	95.0	5,310
Fundicion	82.0	39,280	82.0	21,980
Masa A	88.8	18,550	89.1	10,060
Azucar A	99.5	890	99.5	500
Melaza A	74.4	42,200	73.1	24,860
Masa B	74.4	48,530	73.1	28,590
Azucar B	92.0	15,180	95.0	5,310
Melaza B	54.3	86,730	54.3	48,550
Masa C	54.3	99,740	54.3	55,830
Miel final	34.3	143,370	34.3	80,240

* Kwok RJ. Production of Super VLC Raw Sugar in Hawaii. Sugar journal. 1996;98:


Rossana Maria Llerena Quan
Tesisista


Lic. Otto Gabriel Blanco Bonifasi
Asesor


Licda. Heidi E. Logemann Lima
Directora


Licda. Hoda M. Alvarado Beteta
Decana