



Vol. 53, No. 2 - mayo-agosto - 2019

Diferentes métodos para determinar el período óptimo de maduración de cultivares de la caña de azúcar

Different methods to determine the optimal ripening period of sugarcane cultivars

Irenaldo Delgado-Mora, Héctor Jorge-Suárez, Isaias Machado-Contrera
y María Teresa Cornide-Hernández

Caracterización química y energética del marabú cubano

Chemical and energy characterization of Cuban marabou

Omaida Quesada-González, Rafael Rodríguez-Macfarlane, Darnel de la Cruz-Guillén-Pérez
y Rosalía Esquivel-Figueroa

Influencia analítica del patrón utilizado en la determinación de almidón en azúcar crudo

Analytical influence of the starch pattern used in the determination of starch in crude sugar

Mabel Viñals-Verde, Yeider Rodríguez-Molina, Livan Alba-Gutiérrez y Jorge García-González

Estado del arte sobre determinación de β -damascenona en bebidas fermentadas y destiladas

State of the art on determination of β -damascenone in fermented and distilled beverages

Dacelis Borroto-Mato, Manuel Díaz-de los Ríos, Magdalena Lorenzo-Izquierdo, Arlyn Reyes-Linares
y Yanay Martínez-Pérez

Ahorro de agua: factor fundamental para la industria y la protección del medio ambiente

Water savings: fundamental factor for the industry and protection of the environment

Yaima Izquierdo-González, José Alberto Pérez-Hernández y Yohana de la Hoz-Izquierdo

Merma en la producción de ron durante su añejamiento y su relación con las condiciones ambientales de la solera

Reduction in the production of rum during aging process and its relationship with the environmental conditions of solera

Idania Blanco Carvajal, Eric Estrada Medina, Oscar Vanella y Rodrigo Gabriel Bruni

Estudio de las condiciones óptimas para la adsorción de azul de metileno sobre el meollo del bagazo de la caña de azúcar

Study of the optimal conditions for the adsorption of methylene blue on sugar cane bagasse pith

Daisy Dopico-Ramírez, Cristina Díaz-López, Vivian León-Fernández, Amalia Cámara-Pérez, Alain Trujillo-del Bosque y Ana Nelis San Juan-Rodríguez

Estudio de la posibilidad de producción de ácido cítrico en el central azucarero Uruguay

Study of the possibility of production of citric acid in the Uruguay sugar factory

Eliany Abstengo Montero, Erenio González-Suarez y Luis Eduardo Guerra-Rodríguez

La región óptima para la hidrólisis enzimática en la producción de glucosa

The optimal region for enzymatic hydrolysis in glucose production

Mariano Felipe Cortés-Falcón, Inés de la Caridad Alomá-Vicente, Omar Pérez-Navarro y Jorge Leyva-Mas

Alternativas para el tratamiento de residuales de una fábrica de azúcar y de levadura Torula. Estudio de caso: empresa azucarera Ciro Redondo

Alternatives for the treatment of wastewater from a sugar and yeast factory. Case study: Ciro Redondo sugar company

Yohana de la Hoz-Izquierdo, Yaima Izquierdo-González, Georgina Michelena-Álvarez y Orly M. López-Delgado

Alternativas para la regeneración de resinas de intercambio aniónico en la refinación de azúcar, sin incrementar la salinidad de los suelos

Alternatives for anionic exchange resins regeneration in sugar refining no increasing soil salinity

Jorge T. Lodos Fernández

Diferentes métodos para determinar el período óptimo de maduración de cultivares de la caña de azúcar

Irenaldo Delgado-Mora^{1*}, Héctor Jorge-Suárez², Isaias Machado-Contrera²
y María Teresa Cornide-Hernández²

1. Estación Territorial de Investigaciones de la Caña de Azúcar (ETICA). Grupo Empresarial AZCUBA. Autopista Nacional, km 246. Ranchuelo, Villa Clara. Cuba.
ireinaldo.delgado@inicavc.azcuba.cu
2. Instituto de Investigaciones de la Caña de Azúcar (INICA). Grupo Empresarial AZCUBA. Carretera al CAI Manuel Martínez Prieto, km 2 ½. Boyeros, Ciudad de La Habana. Cuba.

RESUMEN

Determinar la maduración de la caña de azúcar no solo es importante en la producción, para poder hacer una buena programación de los cortes, sino también en la investigación, para comparar variedades que poseen diferentes ciclos de maduración. No existen reportes anteriores sobre el estudio de la meseta de madurez en la caña de azúcar; por ello, el objetivo del trabajo es determinar el período óptimo de maduración de cultivares de la caña de azúcar (*Saccharum spp.*). El estudio se desarrolló en áreas experimentales de Matanzas, Villa Clara, Camagüey y Santiago de Cuba, en bloques al azar, con tres repeticiones. Se obtuvo como resultado que el primer método define las variables que identifican la meseta de maduración y establece la duración en días, por localidades: Matanzas (101 días), Cienfuegos (111 días), Camagüey (103 días) y Santiago de Cuba (96 días), se formaron dos grupos con valores de 90 y 120 días. El segundo método define los momentos óptimos de la meseta de maduración y la madurez máxima más precisa, con valores entre 39-40 días, iniciando la meseta de maduración la localidad de Cienfuegos, seguido de Camagüey y Santiago de Cuba que, presentan los mismos momentos y, por último, la localidad de Matanzas. No existe una receta fija en el manejo de los cultivares: C1051-73 logra el punto máximo de madurez en Matanzas el día primero de febrero, pero en Cienfuegos ocurre el 18 de enero; en Camagüey, corresponde el ocho de febrero y, en Santiago, el 27 de enero.

Palabras clave: meseta de madurez, período de maduración.

ABSTRACT

Determining the maturation of sugarcane is not only important in production, in order to make a good programming of the cuts, but also in research, when it is intended to compare varieties that have different ripening cycles. There are no previous reports on the study of the maturity plateau in sugarcane, therefore, the objective of the work is to determine the optimal period of maturation of sugarcane cultivars (*Saccharum spp.*). The study was conducted in experimental areas of Matanzas, Villa Clara, Camagüey and Santiago de Cuba, in randomized blocks with three repetitions. It was obtained as a result that the first method defines the variables that identify the maturation plateau and establishes the duration in days by locations: Matanzas (101 days), Cienfuegos (111 days), Camaguey (103 days) and Santiago de Cuba (96 days), forming two groups with values of 90 and 120 days. The second method defines the optimal moments of the maturation plateau and the most precise maximum maturity, with values between 39-40 days, starting the maturing plateau the town of Cienfuegos, followed by Camagüey and Santiago de Cuba that present the same moments and finally, in Matanzas. There is no fixed recipe in the management of cultivars: C1051-73 reaches the maximum maturity point in Matanzas on the first of February, but in Cienfuegos it occurs on January 18, in Camagüey it corresponds on February 8 and in Santiago on 27 from January.

Key words: maturity plateau, maturation period.

INTRODUCCIÓN

La acumulación de sacarosa en la caña, normalmente presenta un comportamiento semejante a la curva de Gauss (1), que aumenta al principio para, finalmente, declinar con el tiempo (figura 1).

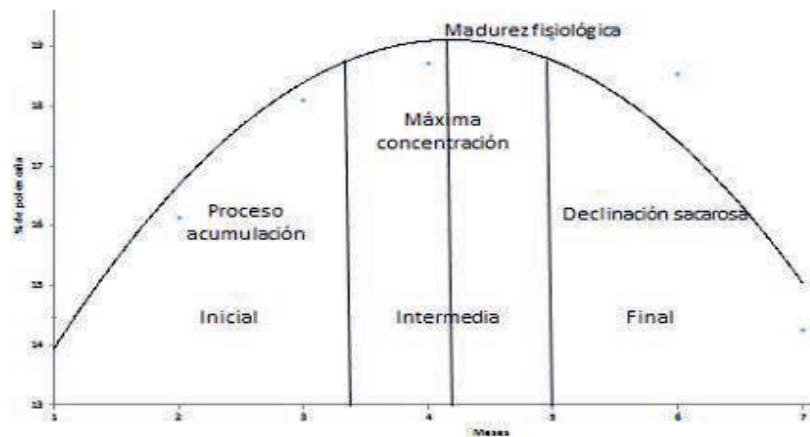


Figura 1. Comportamiento de la acumulación de sacarosa durante la zafra.

Existen diferencias marcadas entre las variedades, respecto a su curva de acumulación, que también influye, significativamente, por factores modificables del rendimiento, sobre todo los no controlables (1).

Debe hacerse coincidir el periodo de máxima concentración de sacarosa (madurez fisiológica) con la época de cosecha (madurez teórica), para lograr el mejor rendimiento y recordarse que la edad (meses) no es sinónimo de madurez (1).

Determinar la maduración de la caña de azúcar es importante en la producción, para una buena programación de los cortes, y en la investigación, cuando se pretenden comparar variedades que poseen diferentes ciclos de maduración o se estudian variantes que influyen en el proceso de maduración de las distintas formas, adelantándolo o retardándolo. Esto justifica la necesidad de buscar métodos cada vez más precisos, pero fáciles, que permitan realizar esta tarea (2).

Sin embargo, no existen reportes anteriores sobre el estudio de la meseta de madurez, de las curvas de maduración de cultivares de caña de azúcar; por ello, adquiere gran importancia definir la duración en días de esta meseta y determinar la variabilidad existente en diferentes períodos de evaluación. Por ello, el objetivo del trabajo es determinar, por diferentes métodos, el período óptimo de maduración de cultivares de la caña de azúcar (*Saccharum spp.*).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se cuenta con experimentos de genotipos de caña de azúcar, en varios ciclos de plantación y cosecha, en las cepas de caña planta y primer retoño, ubicados en suelo Ferralítico (Ferralsols) en la provincia de Matanzas; Pardo Sialítico (Cambisols), en Cienfuegos, Camagüey y Santiago de Cuba, según Hernández *et al.* (3, 4).

El diseño empleado fue de bloques, al azar, con tres repeticiones, en áreas de secano, la variable del rendimiento evaluada fue: porcentaje de pol en caña (% pol en caña), según la metodología establecida por el Instituto de Investigaciones de la Caña de Azúcar (INICA) (5).

El área de las parcelas es de 48 m², con un largo de 7.5 m, por un ancho de 1.60 m, con cuatro surcos de ancho (6).

Los experimentos fueron cosechados entre noviembre de 2010 a mayo de 2011, en la cepa de caña planta, con edades entre 14 - 20 meses; y entre noviembre de 2011 a mayo de 2012, en retoño, con 12 meses de edad.

Fueron analizados 19 cultivares, que coincidieron en las cuatro localidades (comerciales y en desarrollo), todos resultado del Programa de mejora cubano, (tabla 1).

Para definir la meseta de maduración de la caña de azúcar y sus características, se realizaron dos métodos diferentes, para determinar la meseta de maduración por localidad: el primero basado en los datos originales y su posible análisis e interpretación de una forma empírica o tradicional; y, el segundo, partió de los datos de las curvas de madurez.

Tabla 1. Cultivares estudiados

Nº	Genotipos	Nº	Genotipos	Nº	Genotipos	Nº	Genotipos
1	C1051-73	6	C86-251	11	C89-250	16	C90-530
2	C323-68	7	C86-56	12	C89-372	17	C91-115
3	C86-12	8	C88-380	13	C90-317	18	C91-356
4	C86-156	9	C89-148	14	C90-469	19	C91-367
5	C86-165	10	C89-176	15	C90-501		

Método empírico. Se tuvo en cuenta el comportamiento del porcentaje de pol en caña (PPC), durante las edades de 14 a 20 meses después de la plantación en la meseta de madurez, con los siguientes criterios:

1. La ubicación de la meseta con su punto central en el valor de PPC máximo (PPC_{max}), y como puntos extremos, las evaluaciones anterior (PPC_1) y posterior (PPC_2).
2. Para aquellos casos en los que la evaluación inmediata anterior al PPC_{max} fue superior al PPC_2 , se tomó como inicio de la meseta (PPC_1) la evaluación antecedente a la inmediata anterior al PPC_{max} .
3. Duración en días del período de la meseta (Dr), que se establecen patrones para definirla (tabla 2).
4. El porcentaje de pol en caña del mes de noviembre (PPCNov), en diciembre (PPCDic), en enero (PPCEne), en febrero (PPCFeb), en marzo (PPCMarz), en abril (PPCAbr) y en mayo (PPCMay).
5. Los valores de PPC, se ajustaron a un modelo binomial se realizaron las curvas de madurez a todos los genotipos estudiados, de ellas se extrajeron las variables: Coeficiente de determinación de la curva (R^2), intercepto y los estimados de las pendientes r_1 y r_2 .

Tabla 2. Criterio para determinar los patrones de maduración

Patrones	Variantes	PPC_1	PPC_{max}	PPC_2		Dr
	1	Ene	Feb	Mar		90
	2	Feb	Mar	Abr		90
	3	Ene	Mar	Abr	$\geq 1 P1$ y P_{Max}	120
	4	Ene	Mar	Abr	$\leq 1 P1$ y P_{max}	120
	5	Dic	Ene	Mar		120
	6	Dic	Ene	Feb		90
	7	Ene	Feb	Abr		120

Para definir las variables que caracterizan la meseta de madurez en cada localidad, se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP) sobre la base de la matriz de correlaciones, con 11 variables (tabla 3) y con todas las variedades por localidad.

Método basado en la pendiente del modelo cuadrático (b) de las curvas. Para determinar el período y momento óptimo de maduración, en los cuatro sitios de prueba en estudio, en las dos cepas juntas (caña planta y retoño), se realizaron las curvas de madurez de 19 cultivares de caña de azúcar. Estas últimas se ajustaron a un modelo binomial de segundo orden, con sus coeficientes de determinación (R^2) y ecuaciones cuadráticas (7).

Tabla 3. Variables utilizadas en el Análisis de Componente Principal (ACP)

No.	Variables
1	Porcentaje de pol en caña en el mes de noviembre (PPCNov)
2	Porcentaje de pol en caña en el mes de diciembre (PPCDic)
3	Porcentaje de pol en caña en el mes de enero (PPCEne)
4	Porcentaje de pol en caña en el mes de febrero (PPCFeb)
5	Porcentaje de pol en caña en el mes de marzo (PPCMarz)
6	Porcentaje de pol en caña en el mes de abril (PPCAbr)
7	Porcentaje de pol en caña en el mes de mayo (PPCMay)
8	Porcentaje de pol en caña mes antes del máximo (PPC 1)
9	Porcentaje de pol en caña máximo (PPC máx)
10	Porcentaje de pol en caña mes después del máximo (PPC 2)
11	Duración de la meseta (Dr)

Para determinar el mes y el día, correspondiente al período óptimo de la curva de madurez (top), por cultivar, en cada localidad, se tuvieron en cuenta las ecuaciones siguientes:

$$PPC = a + bt \pm ct^2 \quad \text{Ec. 1}$$

$$dPPC/dt = b + 2ct \quad \text{Ec. 2, derivada de la ecuación 1}$$

$$\text{Si, } top = dPPC/dt = 0$$

Sustituyendo en ecuación 2, $b + 2ct = 0$ entonces,

$$top = -b/2c \quad \text{Ec. 3}$$

donde:

a : intercepto de la curva; b : coeficiente del término lineal de la ecuación de la curva; t : tiempo; c : coeficiente del término cuadrático de la ecuación de la curva; top : tiempo del PPC óptimo de la curva de madurez; $dPPC$: razón de variación del PPC; dt : razón de variación del tiempo.

Cada MEval (mes) se codificó consecutivamente con 10 momentos, al cual le correspondió la fracción resultante de dividir el día del mes / total de días del mes. Se evaluó la ecuación cada tres días, durante los meses de diciembre (segundo mes) al mes de abril (sexto mes); es decir, sin tener en cuenta los meses extremos (de noviembre a mayo), período de inicio y fin de la contienda azucarera (anexo 1).

Para el cálculo de los intervalos propuestos (Factores de Tiempo (FT)), se seleccionaron los valores cercanos al momento óptimo (top) del cálculo diario de las pendientes de las curvas ($dPPC/dt$), y correspondieron con el 10 % en valores absolutos, como punto 1; el resto de los valores se agruparon en cinco, para pendientes positivas y negativas, respectivamente, alrededor del punto 1, para un total de 70 mediciones.

A los (FT) formados se les realizó el análisis de varianza de clasificación simple y comparación de medias, mediante la prueba de múltiple rango con dócima de Tukey ($P < 0,05$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método empírico o tradicional

En el método empírico desarrollado (tabla 4), mostró que Santiago de Cuba ofrece la menor duración promedio de la meseta, debido a que el 78.9 % de los cultivares en estudio no sobrepasan los 90 días de duración de la meseta de maduración; así mismo, se alcanzan los valores más bajos de PPCmáx (17.85).

Las localidades de Cienfuegos y Camagüey muestran los mejores valores en cuanto a rendimiento y duración de la meseta, respectivamente. Es importante tener en cuenta estos aspectos para la programación de la estrategia de corte en la zafra azucarera, dado que los cultivares no responden igual en todas las localidades.

Tabla 4. Datos de la meseta de madurez en las localidades de estudio

Localidades	Cantidad de cultivares en estudio	Duración de la meseta por cultivar		Duración promedio de la meseta	Valor promedio PPCmáx por la duración		Valor promedio PPCmáx
		90 días	>90 días		90 días	>90 días	
Matanzas	19	12	7	101	18.89	16.62	18.73
Cienfuegos	19	8	11	111	19.77	19.71	19.73
Camaguey	19	11	8	103	19.45	19.11	19.31
Santiago	19	15	4	96	17.84	17.89	17.85

En el análisis de componentes principales (ACP) se desarrolló la matriz de correlación y se pudo comprobar la relación que existe entre un grupo de variables, por lo que se procedió a la eliminación progresiva de estas y seleccionaron seis variables de baja a media relación.

En el análisis de componentes principales (ACP) con seis variables, al evaluar los valores y vectores propios, se observó que en las cuatro localidades coinciden las seis variables que identifican la meseta de maduración (porcentaje de pol en caña en el mes de enero (PPCEne), (porcentaje de pol en caña en el mes de febrero (PPCFeb), porcentaje de pol en caña máxima (PPC máx), porcentaje de pol en caña mes antes del máximo (PPC 1), porcentaje de pol en caña, mes después del máximo (PPC 2) y duración de la meseta (Dr).

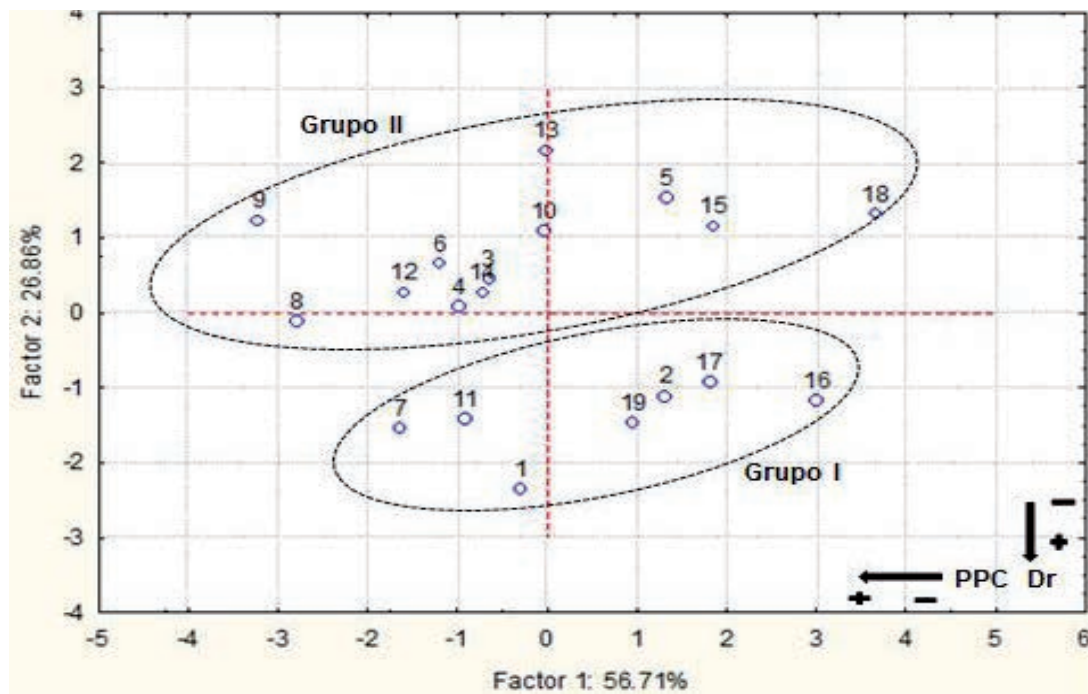
Los valores de extracción en los dos primeros componentes oscilan de 79.81 % a 95.28 %, que indica buen porcentaje de variación total y que puede explicar la población estudiada (tabla 5). Resultados similares con respecto a la variación total fueron informados por Milanés *et al.* (8) y Jorge, H. *et al.* (9).

La figura 2, muestra la representación de los dos primeros componentes en la localidad de Matanzas, donde se forman dos grupos diferentes, caracterizados por la duración de la meseta; el grupo 1 con los cultivares que mantienen la meseta de madurez superior a los 90 días, y el grupo 2, con la meseta en 90 días, que demuestra la variabilidad que existe entre los cultivares en este periodo.

Es de destacar que el cultivar número nueve (C89-148) alcanza los mejores resultados en la variable porcentaje de pol en caña, para esta localidad, (18.60), así como el número 18 (C91-356) con valores inferiores (16.49). Además, se observa que C86-56 (No. 7), C89-250 (No. 11), C1051-73 (No. 1), C91-367 (No. 19), C323-68 (No. 2), C91-115 (No. 17) y C90-530 (No. 16) forman el grupo I; es decir, los que necesitan hasta 120 días para alcanzar su meseta de maduración; el resto, está conformado por grupo II, con cultivares en que la meseta llega a alcanzar hasta 90 días de madurez.

Tabla 5. Análisis de componentes principales en las cuatro localidades con 19 cultivares

Valores propios	Matanzas		Cienfuegos		Camaguey		Santiago de Cuba	
	CP 1	CP 2	CP 1	CP 2	CP 1	CP 2	CP 1	CP 2
Valor	3.40	1.61	3.75	1.27	4.59	1.13	3.39	1.40
Valor acdo.	3.40	5.01	3.75	5.02	4.59	5.72	3.39	4.79
% Acdo.	56.71	83.57	62.57	83.74	76.48	95.28	56.46	79.81
Peso relativo de las variables en cada componente								
PPCEne	-0.62	-0.71	-0.85	-0.02	-0.91	-0.33	-0.72	0.08
PPCFeb	-0.86	-0.33	-0.81	-0.30	-0.95	-0.07	-0.81	-0.50
PPC 1	-0.91	-0.02	-0.94	0.01	-0.95	0.11	-0.74	0.43
PPC máx	-0.84	0.25	-0.85	-0.25	-0.98	0.09	-0.86	-0.42
PPC 2	-0.80	0.38	-0.85	0.40	-0.98	0.08	-0.87	0.09
Dr	0.26	-0.88	0.12	-0.97	0.09	-0.99	0.36	-0.87

**Figura 2.** Representación de las dos componentes en la localidad de Matanzas, con 19 cultivares.

La figura 3, muestra la representación de las dos primeras componentes en la localidad de Cienfuegos, donde se forman dos grupos bien diferenciados; el grupo I caracterizado por los cultivares C88-380 (No. 8), C86-12 (No. 3), C89-176 (No. 10), C89-372 (No. 12), C86-56 (No. 7), C86-156 (No. 4), C90-469 (No. 14), C90-501 (No. 15), C91-115 (No. 17), C323-68 (No. 2) y C91-356 (No. 18) con la duración de la meseta de madurez hasta 120 días y el resto de los cultivares forman el grupo II, con la duración hasta los 90 días.

C1051-73 (No. 1) alcanza los mayores valores promedios en este sitio (20.39), así como C91-356 (No. 18) vuelve a ratificar los resultados obtenidos en matanzas, con los más bajos valores de pol (18.25).

La figura 4, muestra la representación de las dos primeras componentes en la localidad de Camagüey, donde se forman también dos grupos, igual que en Matanzas y Cienfuegos, con la diferencia

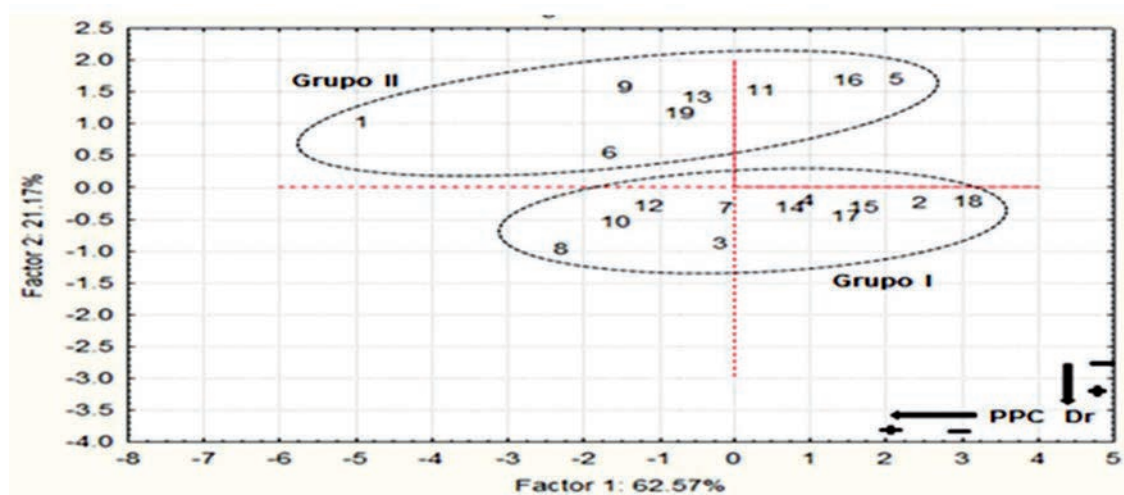


Figura 3. Representación de las dos componentes en la localidad de Cienfuegos, con 19 cultivares.

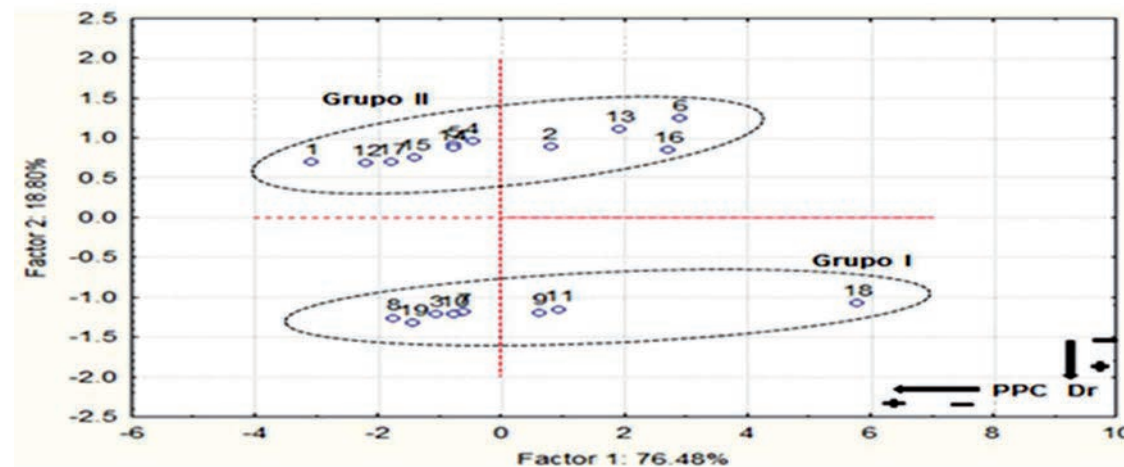


Figura 4. Representación de las dos componentes en la localidad de Camagüey, con 19 cultivares.

de que el grupo I lo forman C88-380 (No. 8), C91-367 (No. 19), C86-12 (No. 3), C89-176 (No. 10), C86-56 (No. 7), C89-148 (No. 9), C89-250 (No. 11) y C91-356 (No. 18), el resto, forman el grupo II.

Sin embargo, C1051-73 vuelve a obtener los mayores valores de rendimiento para estos tipos de suelos (20.77), lo que demuestra que es un cultivar de alto contenido azucarero y estable, excepto en Matanzas que puede estar dado por el tipo de suelo y las condiciones del estudio (ferralítico rojo, con alto drenaje interno, alta velocidad de infiltración y en seco), condiciones que afectan los resultados de este cultivar.

C91-356 (No. 18) alcanza los menores valores de rendimiento (16.08), aspecto a tener en cuenta dado que las tres localidades analizadas hasta el momento, ratifica su condición.

La figura 5, muestran la representación de las dos primeras componentes en la localidad de Santiago de Cuba, donde se forman dos grupos diferentes, caracterizados por la duración de la meseta de madurez.

El grupo I, formado por los cultivares C89-372 (No. 12), C88-380 (No. 8), C90-469 (No. 14) y C91-115 (No. 17), con 120 días de duración de la meseta; el resto, es el grupo II, se debe destacar a C1051-73 (No. 1), que presenta los mayores valores de pol (18.15) y C90-317 que ofrece los valores de rendimiento inferiores para esta localidad (15.95).

Es importante señalar la variabilidad de los cultivares en cada ambiente, ya que de los 19 en estudio, C86-56 solamente repite en tres localidades, por presentar la duración de la meseta de maduración por encima de los 90 días; sin embargo, existen otros 10, que están indistintamente en

dos localidades, aspectos estos a tener en cuenta para la estrategia de corte, por ello no se pueden manejar con un criterio universal.

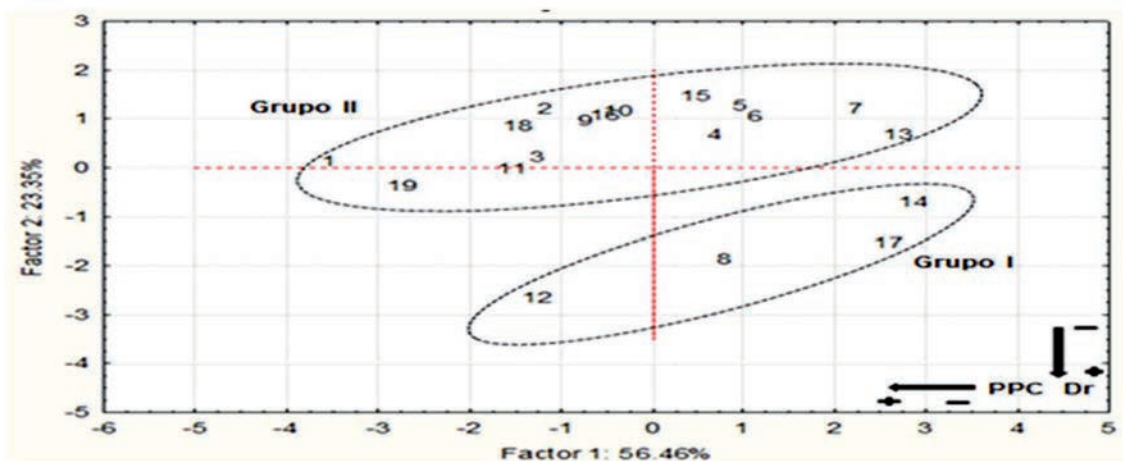


Figura 5. Representación de las dos componentes en la localidad de Santiago de Cuba, con 19 cultivares.

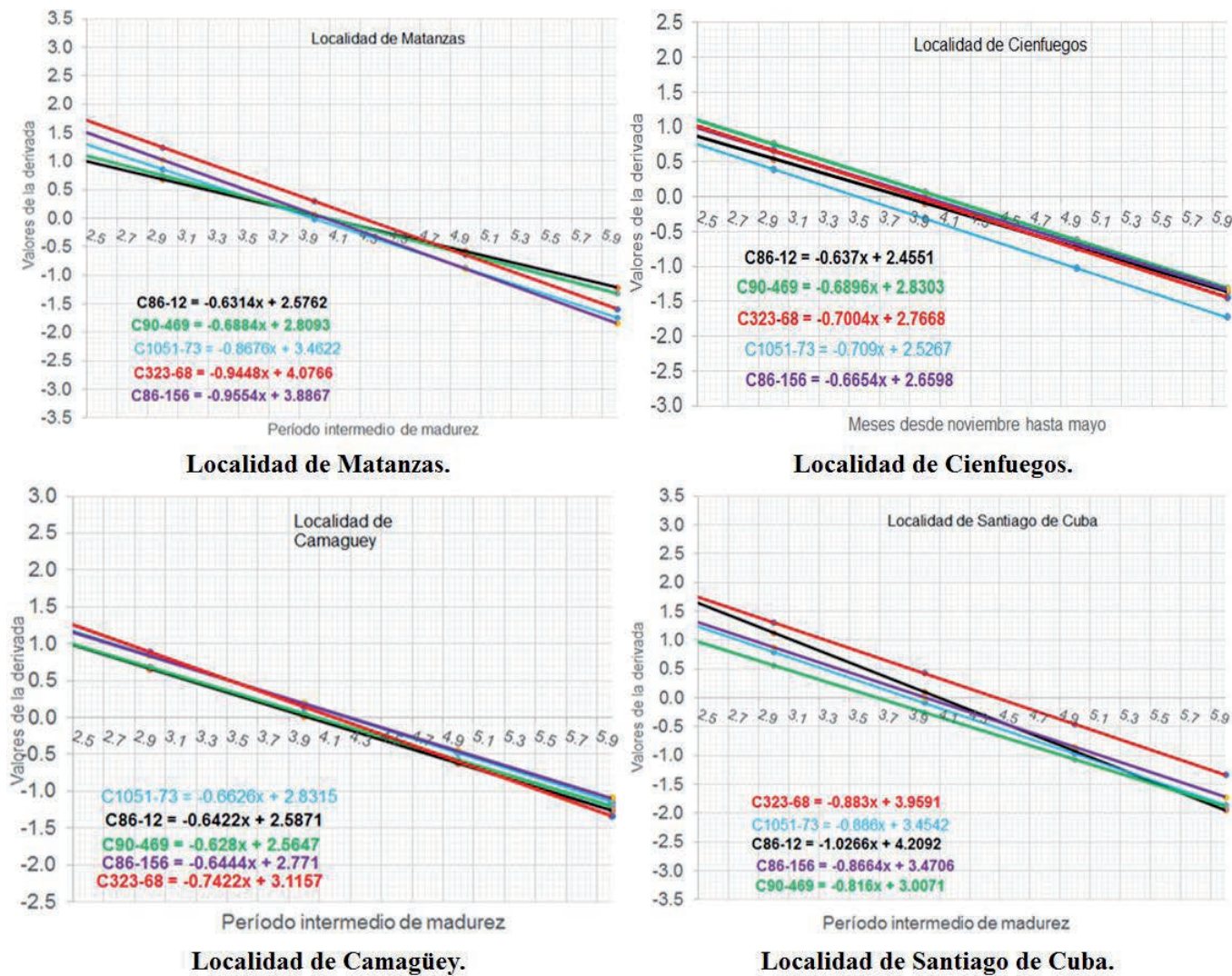


Figura 6. Representación gráfica del período intermedio de madurez, expresado por la derivada de la curva en las cuatro localidades.

Método basado en la pendiente del modelo cuadrático (b) de las curvas

Se pudo observar más claramente, en la línea recta proyectada, que los puntos medios y la variación del rendimiento en esta etapa de madurez son diferentes (figura 6), ya que los puntos medios varían según el genotipo y el ambiente dado: en Matanzas (4.1), Cienfuegos (3.9), Camagüey (4.2) y Santiago de Cuba (4.0).

Se observó que no existe una receta fija en manejo de los cultivares, dado su comportamiento regional, por ejemplo: C1051-73 logra el punto máximo de madurez en Matanzas, el día primero de febrero; pero, en Cienfuegos ocurre el 18 de enero; en Camagüey, corresponde el ocho de febrero y, en Santiago, el 27 de enero (tabla 6). Además, se calcularon los valores absolutos (Vabs) de las pendientes (anexo 2), a las cuales se les realizó el análisis de varianza (ANOVA) correspondiente; y los siete grupos tuvieron diferencias estadísticas significativas (tabla 7).

Tabla 6. Determinación del mes y día correspondiente al punto máximo de madurez por cultivar en cada localidad

V	Variedad	Localidad 1			Localidad 2			Localidad 3			Localidad 4		
		x	Mes	Día	x	Mes	Día	x	Mes	Día	x	Mes	Día
1	C1051-73	4.0	Feb	0	3.6	Ene	18	4.3	Feb	8	3.9	Ene	27
2	C323-68	4.3	Feb	8	4.0	Feb	0	4.2	Feb	6	4.5	Feb	14
3	C86-12	4.1	Feb	3	3.9	Ene	27	4.0	Feb	0	4.1	Feb	3
4	C86-156	4.1	Feb	3	4.0	Feb	0	4.3	Feb	8	4.0	Feb	0
5	C86-165	4.7	Feb	20	3.9	Ene	27	4.2	Feb	6	4.2	Feb	6
6	C86-251	4.5	Feb	14	3.8	Ene	24	4.3	Feb	8	4.3	Feb	8
7	C86-56	4.4	Feb	11	4.0	Feb	0	4.3	Feb	8	4.0	Feb	0
8	C88-380	4.3	Feb	8	3.8	Ene	24	4.1	Feb	3	4.1	Feb	3
9	C89-148	4.7	Feb	20	3.8	Ene	24	4.2	Feb	6	4.2	Feb	6
10	C89-176	4.6	Feb	17	3.9	Ene	27	4.1	Feb	3	4.2	Feb	6
11	C89-250	4.4	Feb	11	3.3	Ene	9	4.2	Feb	6	4.2	Feb	6
12	C89-372	4.5	Feb	14	4.0	Feb	0	4.2	Feb	6	4.5	Feb	14
13	C90-317	4.9	Feb	25	3.2	Ene	6	4.4	Feb	11	4.3	Feb	8
14	C90-469	4.1	Feb	3	4.1	Feb	3	4.1	Feb	3	3.7	Ene	21
15	C90-501	4.1	Feb	3	3.9	Ene	27	4.2	Feb	6	3.8	Ene	24
16	C90-530	4.1	Feb	3	3.8	Ene	24	4.1	Feb	3	4.4	Feb	11
17	C91-115	4.2	Feb	6	3.9	Ene	27	4.2	Feb	6	4.2	Feb	6
18	C91-356	4.3	Feb	8	4.0	Feb	0	4.0	Feb	0	3.6	Ene	18
19	C91-367	4.4	Feb	11	4.4	Feb	11	4.1	Feb	3	4.2	Feb	6
MEDIA		4.4	Feb	11	3.8	Ene	24	4.2	Feb	6	4.1	Feb	3

Tabla 7. ANOVA de los valores absolutos por localidad

Causas de variación	Matanzas			Cienfuegos			Camaguey			Santiago de Cuba		
	MS	F	p	MS	F	p	MS	F	p	MS	F	p
Tto.	1.0300	55.636	0.0000	0.6025	55.696	0.0000	0.7023	55.593	0.0000	0.9534	55.657	0.0000
Error	0.0185			0.0108			0.0126			0.0171		

Al analizar la comparación de medias, se pudo contactar que, en las cuatro localidades el grupo 1, que corresponde al período de máximo rendimiento, fue diferente totalmente a los demás, así como los grupos segundo y tercero, pertenecientes también al período de la meseta de la madura-

ción de la caña de azúcar, fueron similares entre ellos, pero diferentes a los grupos cuatro, cinco, seis y siete (tabla 8).

Tabla 8. Comparación de medias de los valores absolutos por localidad

Tto1	Vabs1	Sig	Tto2	Vabs2	Sig	Tto3	Vabs3	Sig	Tto4	Vabs4	Sig
7	1.33	a	6	1.00	a	7	1.10	a	6	1.28	a
6	1.29	a	7	1.00	a	6	1.06	a	7	1.25	a
5	0.88	b	4	0.66	b	5	0.73	b	4	0.84	b
4	0.84	b	5	0.66	b	4	0.69	b	5	0.81	b
3	0.43	c	2	0.31	c	3	0.36	c	2	0.41	c
2	0.39	c	3	0.31	c	2	0.32	c	3	0.38	c
1	0.09	d	1	0.07	d	1	0.07	d	1	0.09	d

Los grupos uno, dos y tres coinciden con la menor variación del rendimiento, lo que sugiere el momento más estable de esta variable; es decir, el punto en que se logra la meseta de la maduración de varios cultivares en cada una de las localidades.

Por este método se definen los momentos óptimos de la meseta de la maduración de la caña de azúcar, así como el período donde existe máxima madurez para cada localidad (tabla 9). Se destaca que la localidad que inicia la meseta de maduración es Cienfuegos, en la región centro sur del país, seguida por Camagüey y Santiago de Cuba, que presentan los mismos momentos y, por último, la localidad de Matanzas, en la zona norte occidental.

Tabla 9. Período de duración de la meseta y máxima maduración por localidad

Duración (días)	Localidades			
	Matanzas	Cienfuegos	Camagüey	Santiago
Meseta maduración	21 de enero al 1 de marzo (40 días)	6 de enero al 14 de febrero (40 días)	15 de enero al 22 de febrero (39 días)	15 de enero al 22 de febrero (39 días)
Máxima madurez	6 de febrero al 14 de febrero (9 días)	21 de enero al 1 de febrero (12 días)	1 de febrero al 8 de febrero (8 días)	1 de febrero al 8 de febrero (8 días)

CONCLUSIONES

1. El primer método define las variables que identifican la meseta de maduración (porcentaje de pol en caña en el mes de enero (PPCEne); (porcentaje de pol en caña, en el mes de febrero (PPCFeb), porcentaje de pol en caña máxima (PPC máx); porcentaje de pol en caña mes antes del máximo (PPC 1), porcentaje de pol en caña, mes después del máximo (PPC 2) y duración de la meseta (Dr) y establece la duración en días de la meseta de maduración de 19 cultivares de la caña de azúcar por localidades: Matanzas (101 días), Cienfuegos (111 días), Camagüey (103 días) y Santiago de Cuba (96 días), en dos grupos con valores de 90 y 120 días.
2. Por el segundo método se definen los momentos óptimos de la maduración de la caña de azúcar, así como el período en que existe máxima madurez para cada localidad, de una forma más precisa, con valores entre 39-40 días, iniciando la meseta de maduración la localidad de Cienfuegos, en la región centro sur del país, seguido de Camagüey y Santiago de Cuba, que presentan los mismos momentos y, por último, la localidad de Matanzas, en la zona norte occidental.

3. No existe una receta fija en el manejo de los cultivares, por su comportamiento regional, por ejemplo: C1051-73 logra el punto máximo de madurez en Matanzas el día primero de febrero, pero en Cienfuegos ocurre el 18 de enero, en Camagüey corresponde al ocho de febrero y, en Santiago, el 27 de enero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chavez Solera, M. A. 1982. La maduración, su control y la cosecha de la caña de azúcar. Seminario de Tecnología Moderna de la Caña de Azúcar”, 2, San José, Costa Rica, 1982. Memorias. San José, CAFESA / ATACORI / MAG/ LAICA, setiembre. p: 28-40.
2. Jorge, H.; García, H.; Bernal, N.; Jorge, I.; Vera, A. y Suárez, O. 2007. Variedades de caña de azúcar en Cuba. Una nueva concepción y manejo. XXX Convención Nacional ATAM. Veracruz.
3. Hernández, A.; Pérez, J.; Ortega, O.; Avila, L.; Cárdenas, A.; Marrero, A. y Companioni, N. 1975. II Clasificación genética de los suelos de Cuba. Revista Agricultura. VIII (1): 47-69.
4. Hernández, A.; Pérez, J.M.; Bosch, D. y Rivero, L. 1999. Nueva Versión de Clasificación Genética de los Suelos de Cuba. La Habana. AGRINFOR, 64 p.
5. Jorge, H.; González, R.; Casas, M. y Jorge, I. 2011. Normas y Procedimientos del Programa de Mejoramiento Genético de la Caña de Azúcar en Cuba. La Habana, Cuba, PUBLINICA. 308 p.
6. Pérez, J.L. y Milanés, N. 1979. Revista Ciencias de la Agricultura. No. 4.
7. Morales, A. 1993. Programación y economía de la Zafra. Editorial de Ciencias Sociales. La Habana. 135pp.
8. Milanés, N.; Mesa J.M. y Cabrera, A. 1987. Clasificación de ambientes y genotipos en la 3ra etapa del esquema de selección con el uso de variables de manejo y cosecha y edafoclimáticas. Boletín INICA, 2:6-9.
9. Jorge, H. 1996. Estudio genético de los componente agroazucareros en las etapas clonales del esquema de selección partiendo de posturas aviveradas de caña de azúcar (*Saccharum spp*). Tesis en opción al Grado científico de Doctor en Ciencias Agrícolas. INICA. MINAZ, 90 pp.

Anexo 1. Determinación del día y del mes de la maduración de la caña de azúcar

Mes	Días/Mes (Fracción*- Días totales del mes)	Fracción de los No. corridos	No. corridos
Diciembre	0	0.0	2.0
Diciembre	3	0.1	2.1
Diciembre	6	0.2	2.2
Diciembre	9	0.3	2.3
Diciembre	12	0.4	2.4
Diciembre	16	0.5	2.5
Diciembre	19	0.6	2.6
Diciembre	22	0.7	2.7
Diciembre	25	0.8	2.8
Diciembre	28	0.9	2.9
Enero	0	0.0	3.0
Enero	3	0.1	3.1

Mes	Días/Mes (Fracción*- Días totales del mes)	Fracción de los No. corridos	No. corridos
Enero	6	0.2	3.2
Enero	9	0.3	3.3
Enero	12	0.4	3.4
Enero	15	0.5	3.5
Enero	18	0.6	3.6
Enero	21	0.7	3.7
Enero	24	0.8	3.8
Enero	27	0.9	3.9
Febrero	0	0.0	4.0
Febrero	3	0.1	4.1
Febrero	6	0.2	4.2
Febrero	8	0.3	4.3
Febrero	11	0.4	4.4
Febrero	14	0.5	4.5
Febrero	17	0.6	4.6
Febrero	20	0.7	4.7
Febrero	22	0.8	4.8
Febrero	25	0.9	4.9
Marzo	0	0.0	5.0
Marzo	3	0.1	5.1
Marzo	6	0.2	5.2
Marzo	9	0.3	5.3
Marzo	12	0.4	5.4
Marzo	16	0.5	5.5
Marzo	19	0.6	5.6
Marzo	22	0.7	5.7
Marzo	25	0.8	5.8
Marzo	28	0.9	5.9
Abril	0	0.0	6.0

Anexo 2. Valores absolutos (Vabs) de las pendientes en cada localidad

Tto1	Vabs L1	Vabs L2	Vabs L3	Vabs L4
7	1.51	1.14	1.25	1.42
7	1.42	1.07	1.18	1.33
7	1.33	1.00	1.10	1.25
7	1.24	0.93	1.03	1.16
7	1.15	0.86	0.95	1.07
5	1.06	0.79	0.88	0.99
5	0.97	0.73	0.80	0.90
5	0.88	0.66	0.73	0.81
5	0.79	0.59	0.65	0.73
5	0.70	0.52	0.58	0.64
3	0.61	0.45	0.51	0.55
3	0.52	0.38	0.43	0.46

Tto1	Vabs L1	Vabs L2	Vabs L3	Vabs L4
3	0.43	0.31	0.36	0.38
3	0.34	0.24	0.28	0.29
3	0.24	0.17	0.21	0.20
1	0.15	0.10	0.13	0.12
1	0.06	0.03	0.06	0.03
1	0.03	0.04	0.02	0.06
1	0.12	0.11	0.09	0.15
2	0.21	0.17	0.17	0.23
2	0.30	0.24	0.24	0.32
2	0.39	0.31	0.32	0.41
2	0.48	0.38	0.39	0.49
2	0.57	0.45	0.46	0.58
4	0.66	0.52	0.54	0.67
4	0.75	0.59	0.61	0.75
4	0.84	0.66	0.69	0.84
4	0.93	0.73	0.76	0.93
4	1.02	0.80	0.84	1.02
6	1.11	0.87	0.91	1.10
6	1.20	0.94	0.99	1.19
6	1.29	1.00	1.06	1.28
6	1.38	1.07	1.14	1.36
6	1.47	1.14	1.21	1.45

Caracterización química y energética del marabú cubano

Omaida Quesada-González¹, Rafael Rodríguez-Macfarlane^{2*}, Darnel de la Cruz-Guillén-Pérez² y Rosalía Esquivel-Figueroa³

1. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba.

2. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, Sede de Holguín, Carretera Central y Circunvalación, km 769, Vía Habana, Holguín, Cuba.

*rafael.rodriguez@icidcahl.azcuba.cu

3. Universidad de Holguín, Avenida Libertadores No. 287 Holguín, Cuba.

RESUMEN

La utilización de residuos forestales o de arbustos considerados plagas, ejemplo, el marabú, como recurso renovable de energía, cobra importancia económica y medioambiental. Este trabajo tiene como objetivo caracterizar, química y energéticamente, la madera del marabú (cubana) y estudiar su cinética de desvolatilización pirolítica. Se realiza análisis elemental, inmediato y se emplean técnicas térmicas como ATG, TGD y CDB. Este estudio demostró que las características químicas de la biomasa investigada, explican el alto valor de poder calórico superior determinado y justifica su aprovechamiento termoenergético. El análisis de la descomposición pirolítica de esta biomasa precisó los modelos cinéticos y las energías de activación para cada etapa y: además, que la combinación de las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial) contribuyen a contrarrestar las limitaciones del método de ajuste de las funciones, en lo que respecta al modelo cinético y al cálculo de la energía de activación.

Palabras clave: residuos madereros, pirólisis, cinética, marabú.

ABSTRACT

The use of forest residues or shrubs considered as pests such as marabou as a renewable energy resource, is of economic and environmental importance. This work aims to chemically and energetically characterize marabou (Cuban) wood and study its pyrolytic devolatilization kinetics. Elementary, immediate analysis is performed and thermal techniques such as ATG, TGD and CBD are used. This study allowed to demonstrate that the chemical characteristics of the biomass investigated, explain the high value of determined higher caloric power and justify its thermoenergetic use. The analysis of the pyrolytic decomposition of this biomass required the kinetic models and the activation energies for each stage and that the combination of the Coats (Integral) and Achar (Differential) equations contributes to counteracting the limitations of the function adjustment method, as regards the kinetic model and the calculation of the activation energy.

Key words: wood residues, pyrolysis, kinetic, Marabou.

INTRODUCCIÓN

Las reservas de combustibles fósiles son finitas y su utilización para la generación de energía ha contribuido al aumento de emisiones gaseosas que contaminan el medio ambiente y han contribuido al calentamiento de la atmósfera terrestre; su regeneración es mucho más lenta que la velocidad con que se consumen y todo ello ha afectado el ciclo del carbono (1). Factores de tipo económico, de disposición de los residuos generados y de seguridad en el funcionamiento de los reactores, en algunos países, han impedido el crecimiento de la energía atómica. De ahí la motivación por la in-

investigación y el desarrollo de procesos de producción y transformación de nuevas fuentes energéticas, que permitan suplir la creciente y elevada demanda de energía en el mundo. La utilización de tecnologías de energías renovables como la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la obtenida a partir de la biomasa, se presentan como alternativas a mediano y largo plazos, para el remplazo de los combustibles fósiles (2).

La biomasa es toda la materia que se puede derivar, directa o indirectamente, de la fotosíntesis de las plantas, se encuentra en forma vegetal o animal; es decir, la biomasa es energía solar transformada. Desde el punto de vista químico, la biomasa es compleja y está constituida por tres componentes principales, celulosa, hemicelulosa y lignina. La descomposición térmica rompe los enlaces de estas moléculas, libera su energía y se obtienen productos finales de mayor valor añadido, que pueden ser utilizados con fines energéticos. No obstante, el empleo de la biomasa como materia prima para la producción de biocombustibles, exige reducir la complejidad de los biopolímeros que la componen y transformarlos en moléculas más simples (3). La biomasa, para fines energéticos, puede provenir de fuentes como las cosechas de plantaciones perennes, las herbáceas de cosecha anual, las gramíneas y las oleaginosas, entre otras. También se obtiene de los residuos de la agricultura, de la industria procesadora de alimentos, de la industria manufacturera de productos de madera y de los residuos sólidos de origen industrial y urbano. Actualmente se estima que, cerca del 10 % de los combustibles, a partir de la biomasa, contribuyen al suministro primario de energía en el mundo: el 5 %, en los países industrializados y cerca del 30 % en los países en vías de desarrollo (4) y, a escala mundial, gran parte de la energía procedente de la biomasa que se produce es a partir de maderas y sus residuos, seguido por los residuos sólidos urbanos, los agrícolas y los gases de vertedero (5).

Durante el proceso de aprovechamiento de las maderas para la actividad humana, se generan grandes cantidades de residuales, en el orden de las cincuenta toneladas. En Cuba, el marabú (*Dichrostachys cinérea*) constituye una especie indeseable, considerada una plaga, que afecta algunas producciones económicas de la agricultura (6,7). La biomasa es una gran oportunidad para la humanidad, si está bien gestionada, por lo que debe ser utilizada de la manera más racional y sostenible posible, existen varios tipos de biomasa, algunos alimentos son un ejemplo de ello (cada día hay que alimentar a unos diez mil millones de personas); sería imposible la vida en el planeta si toda la biomasa la convirtiéramos en energía, entonces ¿qué comeríamos? Frente al uso de granos como el maíz, la cebada y el trigo, que tienen tanta importancia en la nutrición diaria del ser humano y de los animales, para la producción de biocombustibles, existen alternativas; es necesario avanzar en el uso de tecnologías que utilicen otras partes de la planta, tan aprovechables o, en ocasiones, con mayor poder energético que los frutos utilizados en la alimentación (1).

Para la conversión de la biomasa en energía pueden utilizarse los procesos termoquímicos, los cuales generan combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, en dependencia de las condiciones experimentales (8). Entre ellos se encuentran la combustión, gasificación, licuefacción y la pirólisis, la cual constituye objeto de estudio en este trabajo y se define como un proceso de transformación de la biomasa, mediante la aplicación de energía y en ausencia de oxígeno (9).

El conocimiento de los parámetros cinéticos que determinan los procesos de termodescomposición y, particularmente los pirolíticos, aportan criterios que favorecen la viabilidad tecno-económica de estos y permiten una óptima recuperación energética (10). Este trabajo propone caracterizar química y energéticamente la madera marabú (cubana) y estudiar su cinética de devolatilización pirolítica, con la finalidad de valorar su empleo como fuente de energía.

Fundamentación teórica

Para estudiar la velocidad de una reacción heterogénea, cuando se emplean métodos no isotérmicos, la expresión básica que define este parámetro es la ecuación 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Z}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

T es la temperatura absoluta.

Z el factor preexponencial.

E la energía de activación aparente (J/mol).

R la constante molar de los gases.

β es la velocidad de calentamiento.

$f(\alpha)$ es el modelo cinético de reacción.

Este modelo describe la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de avance (α) de la reacción (tabla 1) (11). El grado de avance de la reacción es calculado a partir de la expresión matemática (2).

$$\alpha = \frac{m_i - mt}{m_i - mf} \quad \text{Ec. 2}$$

Tabla 1. Funciones diferenciales $f(\alpha)$ e integrales $g(\alpha)$ más comunes utilizadas en el método de ajuste de modelo

Modelo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Difusión unidimensional	D1	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Difusión bidimensional	D2	$\frac{-1}{\ln(1-\alpha)}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Difusión tridimensional (Jander)	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusión tridimensional (Ginstring-Brounshtein)	D4	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{1/3}-1]}$	$(1-2\frac{\alpha}{3}) - (1-\alpha)^{2/3}$
Crecimiento unimolecular	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Fase de frontera controlada	$Rn(1 \leq n \leq 3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$\alpha; n = 1;$ $[1-(1-\alpha)^{1/2}]; n = 2;$ $[1-(1-\alpha)^{1/3}]; n = 3$
Nucleación y crecimiento	$Am(0.5 \leq m \leq 4)$	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$

Donde:

m_i y m_f son las masas inicial y final.

m_t es la masa en el instante t .

En cinética de sistemas heterogéneos, la validez de la ecuación de Arrhenius está asociada a la interpretación física que se les atribuya a los valores experimentales de la energía de activación y el factor preexponencial. La primera, está directamente relacionada con la entalpía de activación y, el segundo, con la frecuencia de vibración de los átomos en la red cristalina (12). Para el estudio de la cinética de éstas reacciones, a partir de técnicas de análisis térmico, pueden utilizarse el método de ajuste de las funciones con sus diversas expresiones diferenciales o integrales, los métodos de isoconversión o de cinética libre.

Método de ajuste de las funciones

De forma general, el método se basa en el ajuste por correlación estadística de una serie de modelos matemáticos (diferenciales o integrales), que describen la cinética de una reacción heterogénea (11). Para el estudio cinético se tomaron las ecuaciones de Coats-Redfern (método integral) y Achar (método diferencial), las que se explican a continuación.

Método de Coats-Redfern

Integrando la ecuación (1) y, aproximando la integral de temperatura (la cual no tiene solución exacta), mediante la serie asintótica y se toma hasta el primer término de la serie, al aplicar logaritmos y reordenar, para un programa de calentamiento no isotérmico se tiene la ecuación (3):

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{ZR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec. 3}$$

Graficando el miembro izquierdo para cada función $g(\alpha)$ con respecto a $1000/T$ se obtiene E y Z de la pendiente y el intercepto, respectivamente. El modelo se obtiene por el mejor ajuste lineal, a través del coeficiente de correlación.

Desde el punto de vista matemático, que un modelo cinético muestre un $r \approx 1$, significa que los datos experimentales se ajustan mejor a la expresión matemática que representa dicho modelo en particular. Desde el punto de vista físico, significa que la velocidad de esa reacción en particular, está determinada por ese modelo, porque es la etapa más lenta de la misma (11).

Ecuaciones diferenciales

Estas son más empleadas cuando se puede medir directamente la velocidad del cambio de la propiedad física $d\alpha/dt$, que al tener solución exacta, brinda más confiabilidad en los resultados (10).

Método de Achar o Método diferencial directo

A partir de reordenar y aplicar logaritmo natural a la expresión (1) se obtiene la (4):

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) - \ln(f(\alpha)) = \ln \left(\frac{Z}{\beta} \right) - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec.4}$$

Al graficar el miembro izquierdo vs. $1000/T$ para cada función $f(\alpha)$, el modelo cinético que mejor describe la reacción es seleccionado a partir de los valores del coeficiente de correlación (r); la E_a (kJ/mol) y el factor preexponencial (Z) se calculan de la pendiente y del intercepto respectivamente. Entonces, el valor de la pendiente estará relacionado con el término E/R y el intercepto con $\ln Z/\beta$ (10).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se escogieron trozos de marabú de diferentes zonas del municipio San Luis, provincia de Santiago de Cuba, donde abunda esta especie. La muestra fue transportada y debidamente empacada hasta el laboratorio BIOLAG, de la Universidad Carlos III, de Madrid. En dicho laboratorio se trituró la biomasa por separado, pero se unieron las zonas 1-3 y 2-4. Para la trituración se utilizó un molino de cuchillas Tipo MS 2000 marca ReTsch hasta lograr un tamaño de partícula de 4mm (medido con el tamiz interior del molino). Posteriormente, se mezclaron ambas porciones y se trituró dos veces más en dicho molino, hasta disminuir tamaño de partícula a 2 y 1 mm, respectivamente. A continuación, se secó el material en estufa universal marca Memmert, según Norma UNE-EN_14774-1:2010 (13). Finalmente, se tamizó en una máquina cribadora AS 200 marca ReTesch durante 15 minutos,

con una frecuencia de 180 vibraciones /min y se seleccionó la porción cuyo tamaño de partícula se encuentra comprendido entre 53-106 micras para la biomasa. La cantidad de sólido triturado, de esta especie forestal, fue reducida aplicando varias veces la técnica de cuarteo, hasta obtener 4 kg de muestra homogénea que se almacenó en recipiente de polietileno, en lugar fresco, no expuesta al sol y protegida de contaminación.

El análisis inmediato de la muestra se realizó con dos equipos: la humedad (Norma UNE-EN_14774-1:2010) (13) y materia volátil (Norma UNE-EN_15148:2010) (14), a través de un TGA Q500 TA Instruments., el poder calórico superior se efectuó en un calorímetro Parr 6300 y se utilizaron muestras de 1+/-0.5 g por triplicado, para garantizar su repetividad. El análisis elemental se llevó a cabo en el laboratorio de biomasa del INER (Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables), de acuerdo a la Norma EN_15104:2011 (15).

El análisis térmico simultáneo se efectuó en un equipo NETZSCH STA 449F3m, con técnicas TGA, ATD y DSC combinadas. Se utilizó la velocidad de calentamiento 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 60 ml/min para garantizar la atmósfera inerte con muestras de 0.5 mg. El procesamiento de los datos se realizó en el software Origin 6.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis elemental y el análisis inmediato determinan el comportamiento de la biomasa durante los procesos de transformación química y termoquímica. El primero es utilizado para la cuantificación de los elementos químicos fundamentales presentes en la biomasa, mientras que el segundo, básicamente, sirve para identificar la fracción de la biomasa en la que se encuentra almacenada su energía química (compuestos volátiles y carbón fijo) y la fracción inerte (humedad y cenizas) (1). En las tablas 2 y 3, se presentan los resultados de ambos análisis.

El alto contenido de carbón (tabla 2) y de volátiles (tabla 3) del marabú explican su alto poder calórico superior (tabla 3), que la convierte en muy atractiva para aplicaciones termoenergéticas. Algunos autores consideran que los valores máximos de poder calórico superior de las biomásas lignocelulósicas, se encuentran entre 12-19 MJ/Kg (1); por ello, deben estudiarse otros residuos existentes en Cuba como el bagazo de la caña de azúcar, dado su disponibilidad y mayor poder calórico. El contenido de humedad, menor al 5 %, justifica la aplicación del proceso de pirólisis para su termoconversión, así como el interés de obtener en trabajos futuros, carbón vegetal, para ser utilizado como fuente de energía. Esta madera no contamina significativamente el medio ambiente, debido a su pequeño contenido de nitrógeno y azufre, que caracteriza este tipo de material.

Tabla 2. Resultados del análisis elemental para la biomasa estudiada y su comparación con los valores reportados por otros autores

Biomasa	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Marabú	46.34	3.33	0.56	0.49	49.28
Teca Nigeriana (16)	49.6	6.3	0.4	-	43.7
Cardoon (17)	41.6	6.1	0.8	0.05	43.8
Bagazo de caña azúcar (17)	49.6	5.71	0.21	0.03	41.1

En cuanto a su comportamiento térmico se asume, de forma general, que la biomasa lignocelulósica es estable hasta 200 °C, con variaciones de masas despreciables, que en el mayor de los casos, están asociadas con pérdidas de humedad y de los productos más volátiles (17). Por esa razón en este trabajo, no se tiene en cuenta la primera variación de masa del registro térmico presentado en la figura 1. El perfil térmico de la biomasa lignocelulósica es aproximadamente la suma

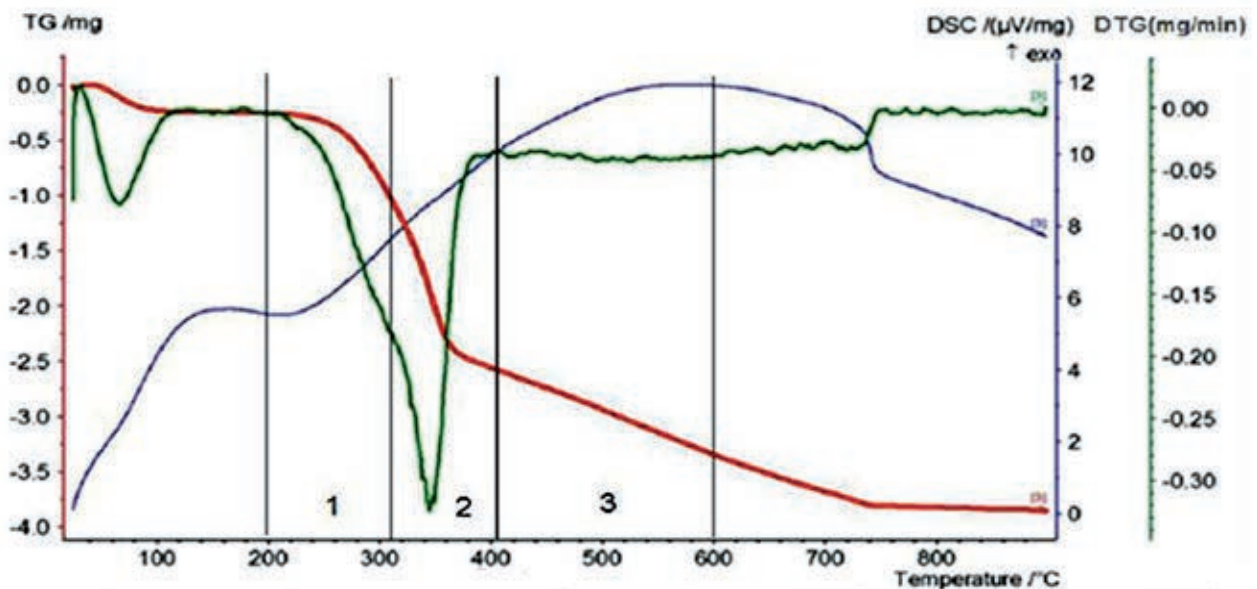
Tabla 3. Análisis inmediato de la madera estudiada

Biomasa	Humedad (%)	Volátiles (%)	HHV (MJ/kg)
Marabú	3.40	50.04	18.06
Teca Nigeriana (16)	-	-	19.8
Bagazo de caña azúcar (17)	-	-	18.9

HHV = Valor Calórico Superior

de las contribuciones de sus constituyentes fundamentales, hemicelulosa, celulosa y lignina y es característico de estos materiales (18). Algunos estudios por ATG han revelado, que la degradación de estos componentes tiene lugar en rangos de temperaturas muy concretos, e indican que etapas claves en el proceso de descomposición de la biomasa ocurren en intervalos de temperatura específicos (17).

Según lo anterior y el evidente cambio que experimenta la curva ATG y TGD, en el registro térmico simultáneo de la biomasa objeto de estudio, representado en la figura 1, se identifican 3 etapas involucradas en el craqueo pirolítico de este material, relacionadas con la desvolatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente. Otros autores (10, 1,17) han considerado la existencia de estas. Estos intervalos de temperatura que identifican dichas etapas, constituyen la base para la realización del estudio cinético.

**Figura 1.** Curvas de análisis térmico simultáneo de Marabú

Estos datos de variación de masa, en función de la temperatura (Curva ATG), junto con los intervalos de temperaturas precisados en este trabajo para el marabú, fueron aprovechados para cuantificar el porcentaje de hemicelulosa, celulosa y lignina (18). Es bueno resaltar que, si bien éste resulta un método semicuantitativo, porque al ser un material natural presenta varios componentes y resulta muy práctico y rápido para cuantificar los componentes mayoritarios.

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos, que están en correspondencia con los valores teóricos propuestos para estos componentes mayoritarios por otros autores (2, 18).

El estudio cinético del craqueo pirolítico de la biomasa es importante porque aporta información que tributará a la selección o diseño de equipos para los escalados tecnológicos, que mejoren el aprovechamiento energético de estos materiales. A continuación, se discuten los resultados obteni-

Tabla 4. Composición de componentes mayoritarios de la madera marabú

Componentes	Marabú
Hemicelulosa	15.97 %
Celulosa	33.39 %
Lignina	10.25 %

dos al abordar la cinética de las 3 etapas involucradas en este proceso, cuando se aplican el método de ajuste de las funciones y, en particular, las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial).

Las tablas 5, 6 y 7 muestran los resultados obtenidos al estudiar la cinética de la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina, contenida en la biomasa Marabú.

Tabla 5. Descomposición pirolítica de la hemicelulosa presente en marabú, parámetros cinéticos calculados al utilizar el método de ajuste de las funciones

Modelo cinético	Ecuación de Coats		Ecuación de Achar	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0.97	244.3	0.98	216.3
D2	0.98	258.2	0.99	236.3
D3	0.99	272.2	0.99	253.5
D4	0.98	260.4	0.26	47.7
F1	0.99	135.4	0.98	123.0
R1	0.97	117.8	0.97	89.7
R2	0.98	127.4	0.99	107.5
R3	0.99	131.7	0.99	112.6
A 0,5	0.97	245.5	0.99	270.2
A1	0.90	101.4	0.98	123.0
A2	0.49	29.4	0.89	54.2
A3	0.02	5.4	0.68	30.2
A4	0.01	6.6	0.41	18.1

De forma general, para la selección del modelo cinético se utiliza el criterio del coeficiente de correlación lineal cercano a uno, debido a que las ecuaciones cinéticas utilizadas responden a una línea recta. Cuando para una reacción o etapa del proceso en particular, varios modelos presentan valores de r, cercanos entre ellos y próximos a uno, se considera hasta un $\Delta r=0,06$ para distinguir los modelos más probables, dentro de una misma ecuación cinética, en este caso Coats o Achar. Luego de identificados los modelos más probables, se comparan los resultados obtenidos para ambas ecuaciones cinéticas y se escogen los modelos cinéticos que se repiten entre

los probables, como los que determinan la velocidad de la reacción para esa etapa del proceso de descomposición pirolítica.

A partir de estos criterios, se encontró que la etapa de descomposición pirolítica de la hemicelulosa contenida en la biomasa marabú (tabla 4), presenta una cinética compleja porque varios modelos muestran coeficientes de correlación muy cercanos a uno. Tanto para la ecuación de Coats, como para la de Achar, se distinguen varios modelos cinéticos entre los probables, de ellos se escogen D1, D2, D3, F1, R1, R2, R3 y A 0,5. Esta dificultad para escoger un modelo cinético único en esta etapa de descomposición de la hemicelulosa, fue reportada en otros trabajos donde se estudió la cinética de la descomposición pirolítica de la cáscara de naranja (10). En nuestra consideración, esta dificultad puede estar atribuida a que, aunque en este intervalo de temperatura (200-300 °C) prevalece, principalmente, la ecuación de descomposición de la hemicelulosa, por ser el constituyente más inestable, desde el punto de vista térmico, de la biomasa, debido a su estructura. A temperaturas cercanas a 300 °C puede iniciar también en menor proporción la descomposición de los fragmentos más volátiles de la lignina. Otros autores han simulado, teóricamente, estos procesos de descomposición pirolítica de los principales constituyentes de la biomasa, por separado y han propuesto intervalos para la lignina entre (200-500 °C) (18) y (200-600 °C) (18). Los valores de energía de activación se encuentran entre 117.8-258.2 kJ/mol para la ecuación de Coats, y entre 89.7-270.2 kJ/mol para la ecuación de Achar, y estos valores son comparables a los reportados por otros autores (10, 1,17).

Al iniciarse también el proceso de descomposición de la celulosa, así como de otras reacciones que ocurren al margen de la desvolatilización de los constituyentes principales, la diversidad de reacciones químicas que ocurren en mayor o menor medida, hacen de esta etapa la más compleja, y esa misma diversidad propicia que varios modelos cinéticos se ajusten a los datos experimentales. Aunque vale resaltar que en su mayoría corresponden a modelos difusivos y de avance de la interfase de la reacción, que son los

Tabla 6. Descomposición pirolítica de la celulosa presente en marabú, parámetros cinéticos calculados al utilizar el método de ajuste de las funciones

Modelo cinético	Ecuación de Coats		Ecuación de Achar	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0.75	159.3	0.06	4.1
D2	0.82	198.1	0.26	61.0
D3	0.88	232.4	0.77	146.5
D4	0.83	200.1	0.42	163.3
F1	0.92	139.4	0.81	77.9
R1	0.72	74.4	0.67	79.7
R2	0.83	99.2	0.06	0.4
R3	0.87	111.0	0.25	25.7
A 0,5	0.53	124.0	0.92	226.3
A1	0.06	25.9	0.81	77.9
A2	0.76	100.8	0.06	1.5
A3	0.86	125.8	0.23	23.5
A4	0.90	138.2	0.43	36.0

Tabla 7. Descomposición pirolítica de la lignina presente en marabú, parámetros cinéticos calculados al utilizar el método de ajuste de las funciones

Modelo cinético	Ecuación de Coats		Ecuación de Achar	
	r	Ea (kJ/mol)	r	Ea (kJ/mol)
D1	0.86	137.3	0.89	78.3
D2	0.90	155.1	0.96	108.3
D3	0.94	176.3	0.97	144.6
D4	0.91	160.3	0.57	58.5
F1	0.95	92.1	0.81	71.8
R1	0.84	62.2	0.36	3.1
R2	0.91	75.9	0.83	37.5
R3	0.92	81.7	0.82	49.0
A 0,5	0.80	126.1	0.96	179.2
A1	0.15	21.2	0.81	71.8
A2	0.36	31.3	0.22	21.8
A3	0.60	48.8	0.02	4.3
A4	0.68	57.6	0.02	4.4

propuestos por otros autores (10) para esta etapa.

En la tabla 6 aparecen los resultados del análisis cinético del craqueo pirolítico de la celulosa presente en las biomasa marabú. En el caso de Coats, se seleccionan los modelos D3, F1, R3, A3 y A4 y para Achar, un único modelo A0,5. En esta etapa se demuestra lo imprescindible de usar más de una ecuación cinética, sobre todo en lo que respecta a la selección de los modelos cinéticos. Para esta prevalecen los modelos relacionados con la etapa nucleación de la fase nueva, como los que determinan la velocidad de reacción. Las energías de activación para la ecuación de Coats se encuentran entre 111.0-232.4 kJ/mol y 226.3 kJ/mol, para la ecuación de Achar. Vuelve a suceder que estos valores son comparables a los reportados por otros autores (10, 1, 17).

En la tabla 7 se muestran los resultados relacionados con la desvolatilización de la lignina, constituyente más estable de la biomasa lignocelulósica marabú. Los modelos cinéticos seleccionados por ambas ecuaciones cinéticas fueron D2 y D3. Otra vez la aplicación de las dos ecuaciones cinéticas ayuda a disminuir el número de modelos cinéticos precisados. Los valores de energía de activación se encuentran entre 155.1-176.3 kJ/mol para la ecuación de Coats y 108.3-144.6 kJ/mol para la ecuación de Achar y estos resultados son similares a los reportados en las literaturas (10, 1, 17).

A modo de resumen, el estudio cinético del craqueo pirolítico de la biomasa marabú permitió precisar que:

- La descomposición de los constituyentes principales de la biomasa están determinadas por los siguientes modelos cinéticos: la hemicelulosa por modelos cinéticos difusivos y de avance de la interfase de reacción; la etapa de la celulosa por modelos de nucleación y, la lignina, por modelos difusivos. Estos resultados contradicen la suposición que, *a priori*, algunos autores hacen al considerar que los modelos cinéticos que determinan la degradación pirolítica de la biomasa son los F1 (16). Los valores de energía de activación precisados para cada etapa de esta biomasa, son comparables a los reportados por otros autores.
- A través de la ecuación de Achar, se identifica un menor número de modelos cinéticos como probables, con relación a Coats. Esta mayor precisión puede explicarse porque las ecuaciones diferenciales no necesitan aproximaciones matemáticas, debido a la no solución exacta de la integral de la temperatura. No obstante, en trabajos de cinética de procesos pirolíticos de biomasa lignocelulósicas, la ecuación de Coats, está entre las más utilizadas.

CONCLUSIONES

Las características químicas de la biomasa marabú, con altos contenidos de carbono y menores de nitrógeno, azufre y humedad, explican el alto valor de poder calórico y justifican su aprovechamiento termoenergético sostenible. La combinación de las ecuaciones de Coats (Integral) y Achar (Diferencial) en el estudio cinético realizado, contribuye a contrarrestar las limitaciones del método de ajuste de las funciones, en lo que respecta al modelo cinético y al cálculo de la energía de activación.

RECOMENDACIONES

- Estudiar otros residuos agroindustriales para su posible aprovechamiento termoenergético, por ejemplo, el bagazo de la caña de azúcar.
- Realizar estudio cinético para esta biomasa y aplicar el método de isoconversión.
- Obtener carbón vegetal a partir de los residuos lignocelulósicos, con un diseño de experimentos que permita optimizar los parámetros experimentales.
- Caracterizar los carbones obtenidos por métodos físicos, químicos y energéticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sebastián Nogués, F; García Galindo, D. y Rezeau, A. Energía Renovable. Energía de la Biomasa (I). Prensa Universitaria de Zaragoza, Zaragoza, 2010, ISBN 978-84-92774-91-3.
2. Urien Pinedo, A. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Tesis (Maestría en Energética). Oviedo, España: Universidad de Oviedo, Instituto de Investigaciones Energéticas. 2013.
3. Álvarez Rodríguez, A. Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico. Tesis (Master Universitario en Ingeniería Energética). Oviedo, España: Universidad de Oviedo, Instituto de Investigaciones Energéticas, 2013.
4. Van Der Werf, G. R. *et al.* "CO₂ emissions from forest loss". Nature Geoscience. 2009, 2, 737–738.
5. Bahng, M. K.; Mukarakate, C.; Robichaud, D. J.; Nimlos, M. R. "Current technologies for analysis of biomass thermo chemical processing: A review". Analytica Chimica Acta. 2009, 651 (29), 117-138.

6. Demirbas, A. "Combustion Systems for Biomass Fuel. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects". *Energy Sources*. 2007, 29 (4), 303 - 312.
7. Acuña, J. B. *Plantas indeseables en los cultivos cubanos*. 1ra edición. Instituto de Investigaciones Tropicales. La Habana, Academia de Ciencias de Cuba, 1974.
8. Zhang, Q.; Chang, J. "Review of biomass pyrolysis oil properties". *Energy Conversion and Management*. 2007, 48 (1), 87 - 92.
9. Demirbas, A. "Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, 72 (2), 243 - 248.
10. Quesada, O.; Torres, E.; Alfonso, F. E. "Estudio de la degradación térmica del residuo de la naranja". *Revista Cubana de Química*. 2011, 23 (1), 25 - 33.
11. Janković, B. "Kinetic analysis of the non isothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods". *Chemical Engineering Journal*. 2007, 30, 12 - 22.
12. Galwey, A.; Brown, M. "Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?". *Thermochimica Acta*. 2002, 386, 91-98.
13. Norma UNE-EN_14774-1:2010. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 1: Humedad total. Método de referencia.
14. Norma UNE-EN_15148:2010. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido en materias volátiles.
15. Norma EN_15104:2011. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Métodos instrumentales.
16. Balogun, A.; Lasode, O.; McDonald, A. "Devolatilization kinetic and pyrolytic analyses of *Tectona grandis* (teak)". *Bioresource Technology*. 2014, 156, 57-62.
17. Damartzis, D.V.; Sfaotakis, S.; Zabaniotou, A. "Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)". *Bioresource Technology*. 2011, 102, 6230- 6238.
18. Nogales, S. Reducción de las emisiones asociadas a la combustión y pirólisis de la biomasa mediante diversos métodos. Tesis en opción al título de Doctor. Universidad de Extremadura, 2015.

Influencia analítica del patrón utilizado en la determinación de almidón en azúcar crudo

Mabel Viñals-Verde*, Yeider Rodríguez-Molina, Livan Alba-Gutiérrez y Jorge García-González
Instituto de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
Vía Blanca No. 804 y Carretera Central, San Miguel del Padrón. La Habana, Cuba.
mabel.vinals@icidca.azcuba.cu,

RESUMEN

El almidón es un polisacárido que se almacena en las hojas y en la punta (cogollo) de la caña de azúcar y tiende a gelatinizar, durante el procesamiento de la caña de azúcar, lo que provoca cambios en la viscosidad, problemas de coagulación y de filtrabilidad en el proceso de refinación. En la industria azucarera cubana la determinación del contenido de almidón de muestras de azúcar crudo, se realiza por un método validado que no especifica el patrón de referencia de almidón de papa a utilizar. El presente trabajo tiene como objetivo determinar las diferencias analíticas que se establecen en la determinación de almidón en azúcar crudo, cuando se emplean patrones de almidón diferentes y mostrar el comportamiento de los niveles de almidón en azúcar crudo, en el país, en las últimas zafas azucareras. Para ello se analizaron muestras periódicas de la zafa 2017-2018, según el método validado C28 de determinación de almidón, del manual de métodos analíticos para azúcar crudo. Los resultados obtenidos permitieron demostrar que el uso del patrón de almidón afecta la reproducibilidad de los resultados fuera y dentro del país. Además, se muestra el comportamiento de los niveles de almidón en azúcar crudo, en el país, en las últimas zafas azucareras.

Palabras clave: azúcar crudo, contenido de almidón, análisis azucarero.

ABSTRACT

Starch is a polysaccharide that is stored in the leaves and tip of the sugarcane and tends to gelatinize during the processing of sugarcane, which causes changes in viscosity, coagulation problems and in the refining process, filterability problems. In the Cuban sugar industry the determination of the starch content of raw sugar samples is carried out by a validated method that does not specify the standard of potato starch to be used. The objective of this work is to determine the differences that are established in the determination of starch in raw sugar when different starch patterns are used and to show the behavior of starch levels in raw sugar in the country in the last sugar harvests. For this, periodic samples of the 2017-2018 harvest were analyzed according to the validated method C28 of starch determination of the manual of analytical methods for raw sugar. The results obtained allowed to demonstrate that the use of the starch pattern affects the reproducibility of the results in the country and beyond. It also shows the behavior of starch levels in raw sugar in the country in the last sugar harvests.

Key words: raw sugar, starch content, sugar analysis.

INTRODUCCIÓN

El almidón, polisacárido de alto peso molecular, formado por unidades de glucosa, está presente de manera natural en la caña de azúcar, ya que es el compuesto químico de reserva energética de la planta, para satisfacer necesidades metabólicas (1). Como producto principal de la fotosíntesis, se almacena en las hojas y en la punta (cogollo) de la caña de azúcar y tiende a gelatinizar durante el procesamiento, lo que provoca cambios en la viscosidad, problemas de coagulación y aumento en la presión, durante la filtración con carbón activado (2).

Su contenido depende de factores como las condiciones de crecimiento, la variedad de la caña, la época y situación de corte, así como de las condiciones ambientales durante la temporada de zafra (3).

Las causas que motivan un alto contenido de almidón en crudo son el procesamiento de cañas inmaduras, y/o con alto contenido de hojas verdes y cogollos. Por lo tanto, es necesario un elevado control de estos dos componentes de la materia extraña, sobre todo, si se tiene en cuenta su contribución al incumplimiento de otros parámetros de calidad del azúcar (4).

Los gránulos de almidón están constituidos por un componente lineal, llamado amilosa, y un componente ramificado, la amilopectina. El almidón encontrado en la superficie del cristal de azúcar es básicamente amilosa, mientras que la amilopectina se encuentra ocluida en la red cristalina del grano (4 - 6).

La determinación de almidón en azúcar crudo tiene importancia para el proceso de refinación, ya que esta sustancia incrementa la viscosidad de las soluciones de azúcar y puede llegar a dificultar la filtrabilidad de los licores (1,6).

Las refinerías que carbonatan pueden verse muy afectadas por la presencia del almidón. La amilosa bloquea la superficie de crecimiento del cristal de carbonato de calcio y provoca graves problemas durante la filtración. Esta situación se hace crítica por encima de los 150 ppm de almidón. Por esta causa, muchas refinerías recompensan a los productores de crudos con contenidos de almidón por debajo de 100 ppm y cobran multas por encima de 150 ppm (4).

En las refinerías que fosfatan se ha comprobado que altos contenidos de almidón provocan, durante la clarificación, grandes coágulos, muy densos, con bajas velocidades de flotación; es decir, dificultan la fosflotación y afectan la calidad de la clarificación de los licores (6).

De esta forma, la presencia de almidón puede elevar los costos de producción por reducción en los rendimientos de cristalización y centrifugación, cuando se concentra el azúcar; se reduce también la capacidad de filtración, se retarda el crecimiento de los cristales de sacarosa y se ve comprometida la forma (distorsión) de estos (1). Para reducir el efecto de este polisacárido se debe implementar el empleo de la alfa amilasa, para lograr la hidrólisis del almidón (6, 7).

En la industria azucarera cubana, la determinación del contenido de almidón de las muestra de ensayo de azúcar crudo, se realiza por el método C28 “Método CSR modificado para la determinación espectrofotométrica de almidón en azúcar crudo” (8), es un método validado por el Instituto Cubano de Investigaciones del Azúcar (ICINAZ) (9).

El método no está normalizado pero adopta, en parte, el procedimiento ICUMSA GS1-16 (2013) “Determinación de almidón en azúcar crudo, mediante el método BSES – Oficial” (10).

Las diferencias entre el C28 y el GS1-16 (2013) son las siguientes:

- En el método C28 se utiliza la mitad del peso de la muestra de ensayo de la que utiliza el método ICUMSA.
- El secado del yodato de potasio se realiza en el doble del tiempo que el método ICUMSA, y a la misma temperatura.
- Se adiciona primero el yodato de potasio y, después, el yoduro de potasio y en el método ICUMSA, se adiciona una mezcla de yoduro - yodato de potasio, para formar el complejo azul.
- Después de adicionar el yoduro de potasio se lee entre los 20 y 60 minutos, y el método ICUMSA se lee entre los 2 a 5 minutos de adicionar la mezcla yoduro – yodato de potasio
- Recomienda utilizar almidón de papa sin ninguna especificación y el método ICUMSA especifica emplear almidón de papa de calidad, reactivo para laboratorio B.D.H, con certificación por lote (contenido de cenizas: 5: 0.3 g/100 g).

Según Sanfiel y Fernández (8), un defecto común a todos los métodos empleados para determinar este analito consiste en que los resultados dependen, en gran medida, del tipo de almidón utilizado como referencia, lo que altera sensiblemente la reproducibilidad del análisis (8).

El objetivo de este trabajo es comparar los resultados analíticos en la determinación de almidón, utilizando dos patrones de almidón soluble diferentes, y mostrar el comportamiento de los niveles de almidón en azúcar crudo, en el país, en las últimas zafas azucareras.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se realizó con 300 muestras de azúcar crudo de diferentes UEB Central azucarero cubanos, tomadas en la zafra 2017-2018.

Estas fueron procesadas de acuerdo al método C28 “Método CSR modificado para la determinación espectrofotométrica de almidón en azúcar crudo” (8).

Para la elaboración de la solución de referencia de almidón con vistas a confeccionar la curva de referencia se utilizaron dos patrones de almidón: almidón de papa de calidad, reactivo para laboratorio B.D.H con certificación por lote (contenido de cenizas: 5:0.3 g/100 g) y almidón soluble de papa, calidad reactivo de Titolchimica.

Los resultados obtenidos fueron analizados con el programa STATGRAPHICS Centurión XV, con el objetivo de identificar las diferencias estadísticas entre los métodos.

Para el análisis del comportamiento de los niveles de almidón en el azúcar producido en el país, se tomaron los resultados de muestras procesadas en el Laboratorio de Ensayos y Calibraciones de los alimentos (LEYCAL), del ICIDCA, de las últimas siete zafas azucareras. LEYCAL es el laboratorio de referencia de AZCUBA en el país, y es un laboratorio acreditado de forma continua, desde enero del 2012 por la NC ISO/IEC 17025:06.

Se analizaron los resultados del contenido de almidón por el método validado C28 (8) de muestras periódicas (mensuales), enviadas por las UEB Central azucarero y se utilizó como solución patrón almidón de papa de la BDH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de almidón con patrones de referencia de almidón soluble de papa diferentes

La figura 1 muestra los resultados del contenido de almidón en azúcar crudo que utiliza el método C28, del manual Métodos Analíticos para azúcar crudo, tiene como patrón de referencia almidón

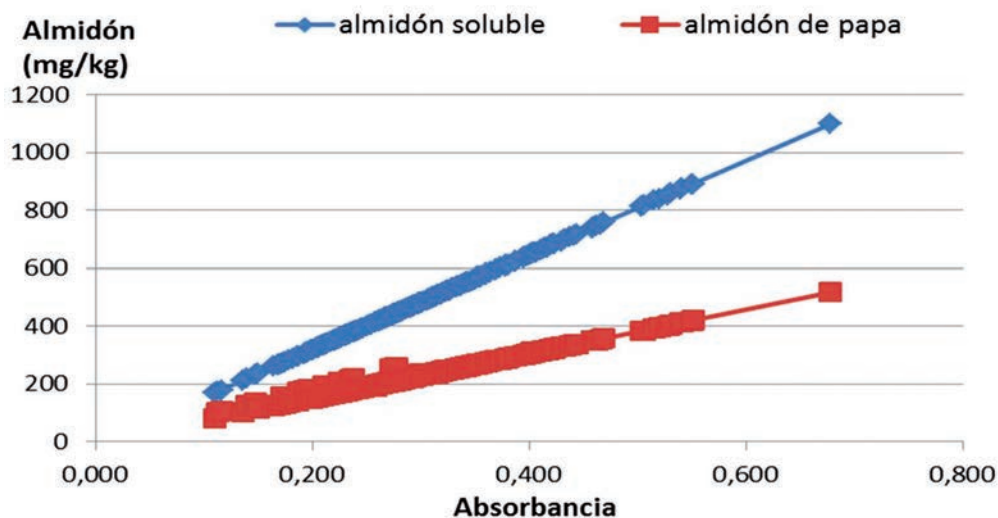


Figura 1. Gráfico del contenido de almidón en muestras de azúcar crudo que utiliza un método de determinación con patrones de almidón diferentes.

soluble de papa, para laboratorios BDH y almidón soluble de Titolchimica. Se puede observar que las diferencias aumentan a medida que aumenta el contenido de almidón en la muestra.

Con el objetivo de identificar las posibles diferencias, en cuanto al contenido de almidón que utiliza dos patrones de almidón diferentes, se realizó un análisis de varianza (ANOVA).

El análisis de varianza de los resultados del contenido de almidón en azúcar crudo detectó que existen diferencias significativas ($P \leq 0.05$), en cuanto al método de determinación de almidón si se utilizan patrones de referencia de almidón diferentes (tabla 1).

Tabla 1. Análisis de varianza del contenido de almidón en azúcar crudo utilizando un método validado usando dos patrones de referencia de almidón diferentes

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1,27021E6	178	7136,02	101,81	0,0000
Dentro grupos	8761,83	125	70,0947		
Total (Corr.)	1,27897E6	303			

Estos resultados demuestran la importancia de especificar el patrón de almidón a utilizar, en el método analítico en cuestión, como lo hace el método del Manual ICUMSA GS1-16 (2013), para que los resultados sean confiables y reproducibles.

Comportamiento de los niveles de almidón en azúcar crudo en el país

Los resultados que a continuación se presentan están basados en la determinación de almidón por el método C28 (8), utilizando almidón de papa, como patrón de referencia.

En la figura 2 se puede observar que los niveles de almidón en azúcar crudo, en la zafra 2017-2018, presentan valores promedios inferiores al valor normado (NC 85:2017) que es de 200 ppm en la zona oriental, en las provincias de Guantánamo (168), Santiago de Cuba (174), Granma (178) y Holguín (197), y valores promedios máximos se obtienen en provincias de la zona central (Sancti Spiritus (306), Cienfuegos (276), Camagüey (256) y en la zona occidental Matanzas(252).

En la figura 3 se observa que el promedio anual ha estado, en 6 de los 7 años analizados, por encima de 200 ppm, (norma vigente (2017) de niveles de almidón en azúcar crudo); solo en la zafra 20132014, estuvo por debajo de este valor con promedio anual de 181 ppm.

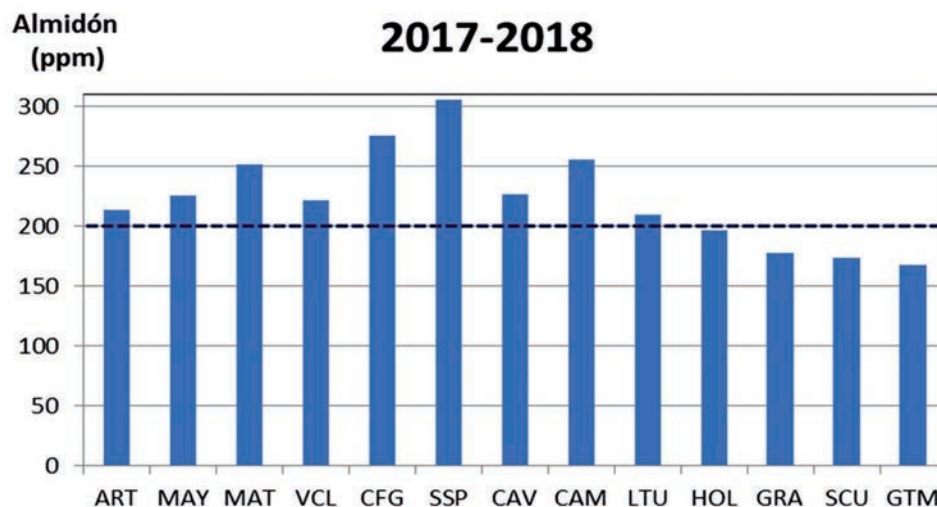


Figura 2. Comportamiento del contenido de almidón en azúcar crudo por empresa azucarera en la zafra 2017-2018.

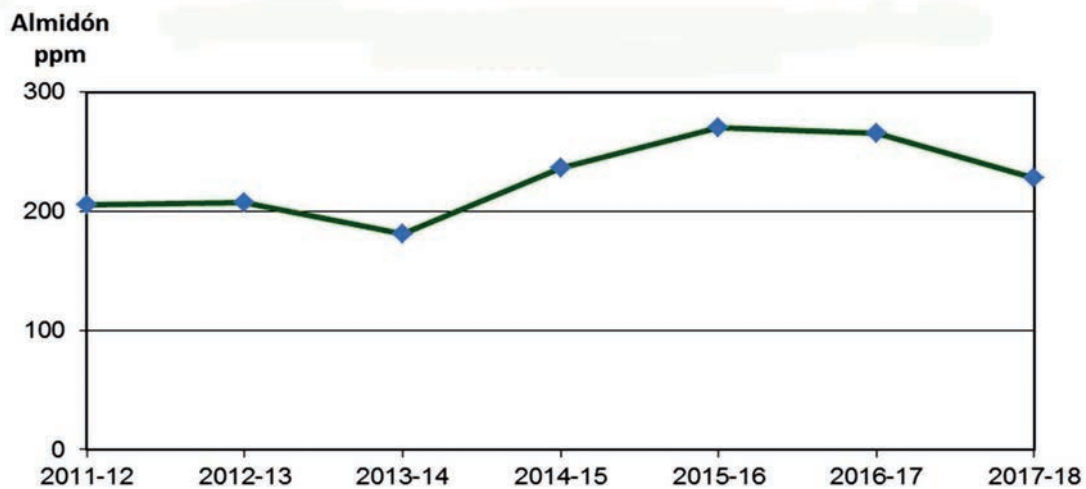


Figura 3. Promedio anual del contenido de almidón en azúcar crudo, en las últimas siete zafas azucareras (2011-2018).

Según Rodríguez *et al.* (11), la concentración de almidón en azúcar, exhibe una cierta oscilación cíclica con períodos de cuatro años. Este comportamiento se mantiene porque posterior a la zafra del 2013-2014, los niveles de almidón en azúcar comenzaron a ascender y llegaron a un valor promedio nacional de 270 ppm, en el 2015-2016, y con tendencia a la disminución paulatina, desde el 2016 hasta la actualidad.

Esto demuestra que no se le ha prestado una atención sistemática al tema del corte del cogollo de la caña de azúcar, en el proceso de cosecha, lo cual provoca la entrada de altos niveles de almidón que afecta el proceso de fabricación del azúcar crudo y disminuye la calidad de esta, lo que atenta contra la exportación del azúcar cubano, debido a problemas de filtrabilidad de los licores de este azúcar crudo, en el proceso de refinación, o la consiguiente penalización, por contenido de este polisacárido en el producto final.

CONCLUSIONES

- Los resultados estadísticos muestran que existen diferencias reales entre los métodos de determinación de almidón en azúcar crudo cuando se utilizan diferentes patrones en la obtención de la curva de referencia.
- Es fundamental especificar el patrón de almidón a utilizar en el método analítico para que los resultados sean confiables y reproducibles. Siendo el almidón soluble de papa para laboratorios BDH el que se debe utilizar debido a que la norma internacional ICUMSA lo especifica.
- Los niveles de almidón en azúcar crudo en los últimos 7 años se han mantenido por encima de 200 ppm afectando la calidad del producto final.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cole, M.; Rose, I.; Chung, Y.; Eggleston, G.; Gilbert, A. Development of an analytical method to measure insoluble and soluble starch in sugarcane and sweet sorghum products. *FoodChem.* 190, 50-59. Enero 2016.
2. Pescador, J.C. Sugazym –dextranasa y amilasa en la industria azucarera <<https://www.atamexico.com.mx/wp-content/uploads/2017/11/12-Fábrica.pdf>> [consulta 18 de dic. 2018].
3. Martínez, C. y De León, J.B. Influencia de la calidad de la materia prima en el proceso tecnológico, calidad del producto final, y el rendimiento industrial en una fábrica de azúcar. *Centro Azúcar.* 39 (3), 28-34, julio-sept., 2012

4. Casanova, E. Calidad del azúcar crudo. Parte II Su relación con el proceso de refinación. Informe de investigación. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, 2016
5. Viginotti, F.; Polesi, L.; Aguiar, C.; Silveira, S. Structural and physicochemical characteristics of starch from sugar cane and sweet sorghum stalks. *Carbohydrate Polymers*. 111, 592-597. Octubre 2014.
6. Rein, P. Cane Sugar Engineering. Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin, 2012. p. 562-564.
7. Cole, M.; Rose, I.; Chung, Y.; Eggleston, G. A structured approach to target starch solubilisation and hydrolysis for the sugarcane industry. *FoodChem*. 166, 165-172. Enero 2015.
8. Sanfiel, F.; Fernández, F. Métodos analíticos para azúcar crudo. Instituto Cubano de Investigaciones azucareras. 1a ed. Ciudad de La Habana. Editorial Publicaciones azucareras. 2006. p. 145-150.
9. Fernández Álvarez, F. *et al.* Validación del método: Determinación de Almidón en Azúcar Crudo, Informe interno, junio 2001.
10. ICUMSA. Libro de Métodos (2013) ISBN 978-3-87040-576-2 ICUMSA: Suplemento 2013 del Libro de Métodos ISBN 978-3-87040-583-0.
11. Rodríguez, R.J.; Rodríguez, J. y Mesa, J. Tendencia de los principales parámetros del azúcar crudo durante los años 2001 a 2014. *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*. 49 (3), 11-16, sept.-dic, 2015.

Estado del arte sobre determinación de β -damascenona en bebidas fermentadas y destiladas

Dacelis Borroto-Mato*, Manuel Díaz-de los Ríos, Magdalena Lorenzo-Izquierdo, Arlyn Reyes-Linares y Yanay Martínez-Pérez
Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
Vía Blanca 804 y Carretera Central, San Miguel de Padrón, La Habana, Cuba
* dacelis.borroto@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

Las damascenonas son una serie de compuestos químicos que se encuentran en una gran variedad de aceites esenciales. La β -damascenona contribuye, de manera importante, al aroma de las rosas a concentraciones muy bajas, también se han identificado en uvas, duraznos y tomates. Es una sustancia química fragante, muy demandada en perfumería, que da frescura y naturalidad a cualquier perfume. En este trabajo se presenta el estado del arte sobre la identificación de β -damascenona en bebidas fermentadas y destiladas. Se abordan aspectos generales sobre el origen de la β -damascenona, así como sus propiedades físico-químicas, su uso en perfumería y su mecanismo de formación. Se comentan, además, los trabajos reportados hasta la actualidad relacionados con los métodos que se emplean en su identificación y recuperación: las identificaciones se realizan por cromatografía de gases - espectrometría de masas - análisis de olfatometría (GC-MS-O) y su recuperación de la misma se puede hacer a través de operaciones tales como la pervaporación con el objetivo de deshidratarla para lograr una mejor separación y, luego, mediante destilación. Con este estudio se arriba a una conclusión importante y es que en el proceso de obtención de etanol, como una impureza de este proceso, se obtiene el aceite de fusel, en el cual hay presencia de la β -damascenona. Esta proviene de las mieles empleadas en el proceso de fermentación alcohólica, y el efecto de la temperatura durante el proceso de almacenamiento de la miel, juega un papel importante en su formación.

Palabras clave: β -damascenona, aroma, bebidas fermentadas y destiladas.

ABSTRACT

Damascenones are a series of chemical compounds found in a wide variety of essential oils. β -damascenone contributes significantly to the aroma of roses at very low concentrations, they have also been identified in grapes, peaches and tomatoes. It is a fragrant chemical substance so it is highly demanded in perfumery, giving freshness and naturalness to any perfume. This paper presents the state of the art on the identification of β -damascenone in fermented and distilled beverages. General aspects about the origin of β -damascenone, as well as its physical-chemical properties, its use in perfumery and its formation mechanism are addressed. The works reported to date related to the methods used in their identification and recovery are also commented. Where it is found: that the identifications are made by gas chromatography - mass spectrometry - olfactometry analysis (GC-MS-O) and that the recovery of the same can be done through operations such as pervaporation with the aim of dehydrate to achieve a better separation and then by distillation. With this study an important conclusion is reached and that in the process of obtaining ethanol, as an impurity of this process, fusel oil is obtained, in which there is presence of β -damascenone. This comes from the honeys used in the alcoholic fermentation process and the effect of temperature during the honey storage process plays an important role in its formation.

Key words: β -damascenone, aroma, fermented and distilled beverages.

INTRODUCCIÓN

Los carotenoides son pigmentos orgánicos del grupo de los isoprenoides, que se encuentran de forma natural en plantas y otros organismos fotosintéticos como algas, algunas clases de hongos y bacterias. Se conoce la existencia de más de 700 compuestos pertenecientes a este grupo.

Su color, que varía desde amarillo pálido, pasando por anaranjado, hasta rojo oscuro, se encuentra directamente relacionado con su estructura. Existen carotenoides de color verde (ζ -Caroteno), amarillo (β -caroteno), y anaranjado (neurosporaxantina) (1).

Entre los compuestos aromáticos derivados de las plantas, la β -damascenona es una de las más extendidas, a veces se encuentra presente de forma natural en el aceite de rosas. Los compuestos clave que contribuyen al sabor y olor distintivo del aceite de rosas son, sin embargo, la beta-damascenona, la beta-damascona, la beta-ionona, y el óxido de rosas. La presencia y cantidad de beta-damascenona es considerada como un indicador de calidad del aceite de rosas. Aunque estos compuestos existan en menos de un 1 %, contribuyen en la generación de más del 90 % del contenido aromático de los aceites de rosas. Debido a que la β -damascenona tiene uno de los umbrales de detección y retronasal más bajos. Sin embargo su contribución a las características sensoriales de muchos productos sigue siendo poco conocida (2).

La β -damascenona es más frecuente que aparezca en los alimentos y bebidas alcohólicas, sobre todo en los vinos. En los vinos la β -damascenona puede sufrir un proceso de degradación, en particular por reacción con el anhídrido sulfuroso(3).

Aspectos generales de la β -damascenona

Las damascenonas son una serie de compuestos químicos que se encuentran en una gran variedad de aceites esenciales. La β -damascenona (figura 1) contribuye de manera importante al aroma de las rosas a concentraciones muy bajas, también se han identificado en uvas (*Vitis*), duraznos (*Prunus*) y tomates (*Solanum lycopersicum*), entre otros (4). Algunas propiedades de las mismas se muestran en la tabla 1.

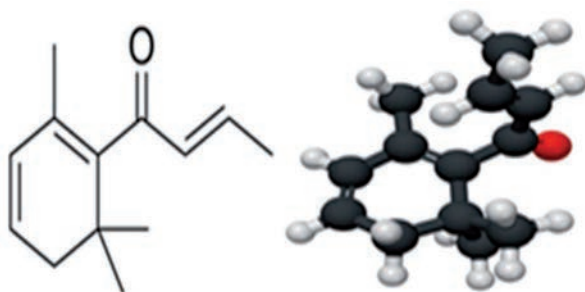


Figura 1. Estructura de la β -damascenona.

Uso de la β -damascenona

En la naturaleza encontramos una gran variedad de plantas, algunas de ellas tienen un valor comercial importante, ya que se pueden emplear como materia prima para la elaboración de colorantes, saborizantes y fragancias. En el caso de estas últimas, hacia fines del siglo XIX todas se obtenían directamente de las plantas, de tal manera que su uso era limitado. Una fuente de fragancia son las rosas. Tradicionalmente las rosas empleadas en la industria del perfume se cosechan manualmente durante la madrugada, cuando el aroma es más intenso. Hasta la década 1990 el principal país proveedor de aceite de rosa era Bulgaria, donde se cultiva la especie *Rosa damascena* (llamada así por ser originaria de la región de Damasco, en Siria). En el siglo XX su producción llegó a ser el 50 % del total a nivel mundial. Sin embargo, su cultivo se alteró notablemente a partir de la década 1990, ya que se eliminaron los subsidios en el gobierno post-comunista, se iniciaron

una serie de reformas y se introdujeron nuevos cultivos más lucrativos. Su producción ha decaído a un 35 % aproximadamente y son, en la actualidad, Rusia, Siria, Turquía, Marruecos y la India otros productores importantes. El precio aproximado actual de un kilogramo del aceite esencial de rosas, provenientes de Bulgaria, es de 3 500 dólares y los principales consumidores son la Unión Europea y los Estados Unidos. Los principales componentes de su aroma son el citronelol, el geraniol, el alcohol fenético y la β -damascenona (componente presente en trazas). La β -damascenona transmite frescura, naturalidad, luminosidad, intensidad, amplitud, uniformidad y carácter a cualquier perfume (5).

Mecanismos de formación de la β -damascenona

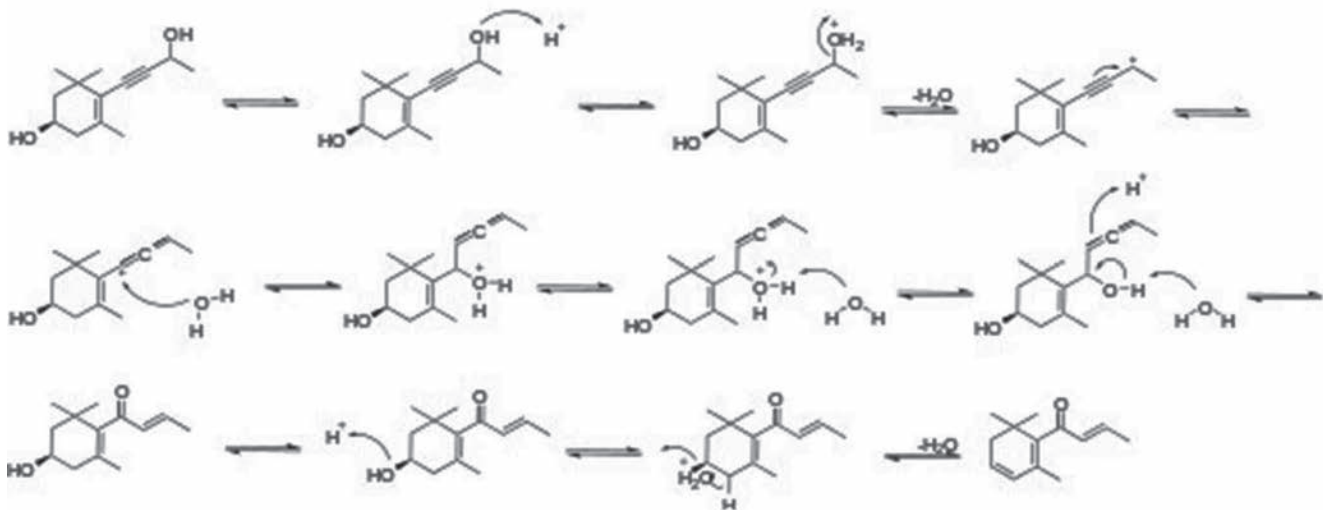


Figura 2. Mecanismos de formación de la β -damascenona.

La β -damascenona se puede formar por hidrólisis ácida de los carotenoides derivados de las plantas, tanto de forma aglicónica como glicoconjugada. Estas reacciones pueden dar lugar a la formación de damascenona en algunos productos, aunque no en todos (2) (figura 3 y 4).

Presencia en vinos y bebidas alcohólicas

En los últimos 20 años, las investigaciones sobre los olores penetrantes en los vinos tintos ha resaltado la posible importancia de la β -damascenona, un compuesto C13-norisoprenoide. Identificado como un olor clave en varias bebidas (café, cerveza y vino), generalmente se asocia con descriptores como “manzana” y “manzana al horno”. En los estudios de los aromas del vino tinto, la β -damascenona se ha establecido claramente como un odorante clave en los extractos de vino tinto. Siempre se encontró en cromatografía de gases - espectrometría de masas - análisis de olfatometría (GC-MS-O) y también se percibió consistentemente, con el factor de dilución más alto (FD) en el análisis de dilución de extracto de aroma (AEDA). Todas las fuentes coinciden en umbrales de olor de la β -damascenona extremadamente bajos en agua y en solución hidroalcohólica, mientras que los valores en el vino varían considerablemente, variando de 4 a 7 $\mu\text{g} / \text{L}$ aproximadamente. Hasta ahora, no existe consenso sobre un valor promedio en el vino tinto que pueda verse como una referencia. Sin embargo, los autores a menudo explican la contribución de la β -damascenona al aroma del vino, por su valor de actividad del olor (OAV). Caracterizada en muchos vinos tintos y rosados por un OAV muy alto, se considera que la β -damascenona tiene una contribución importante al aroma del vino (6).

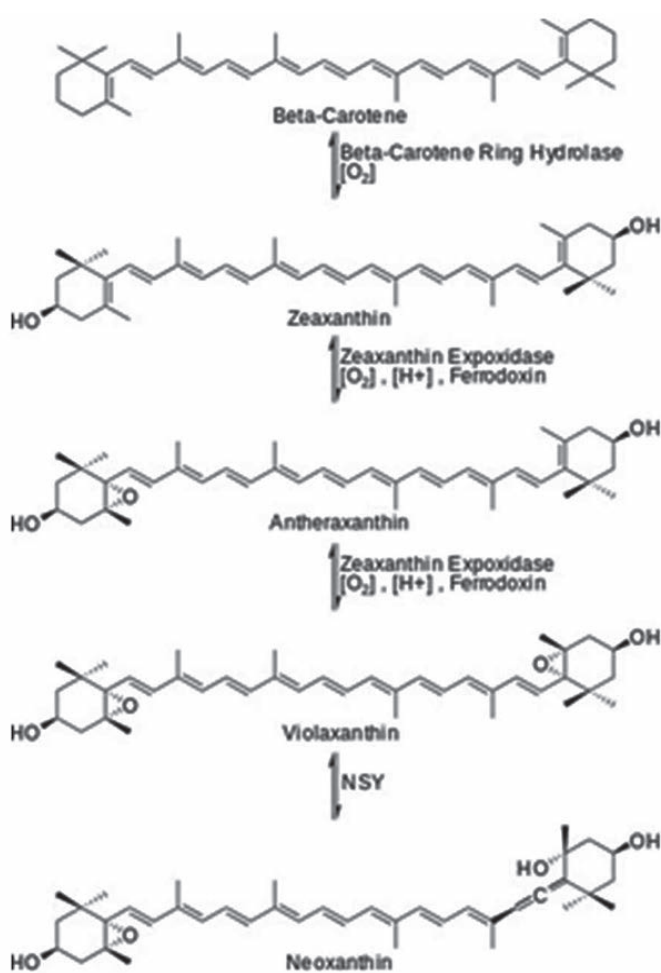


Figura 3. Síntesis del neoxantin, a partir del β -caroteno.

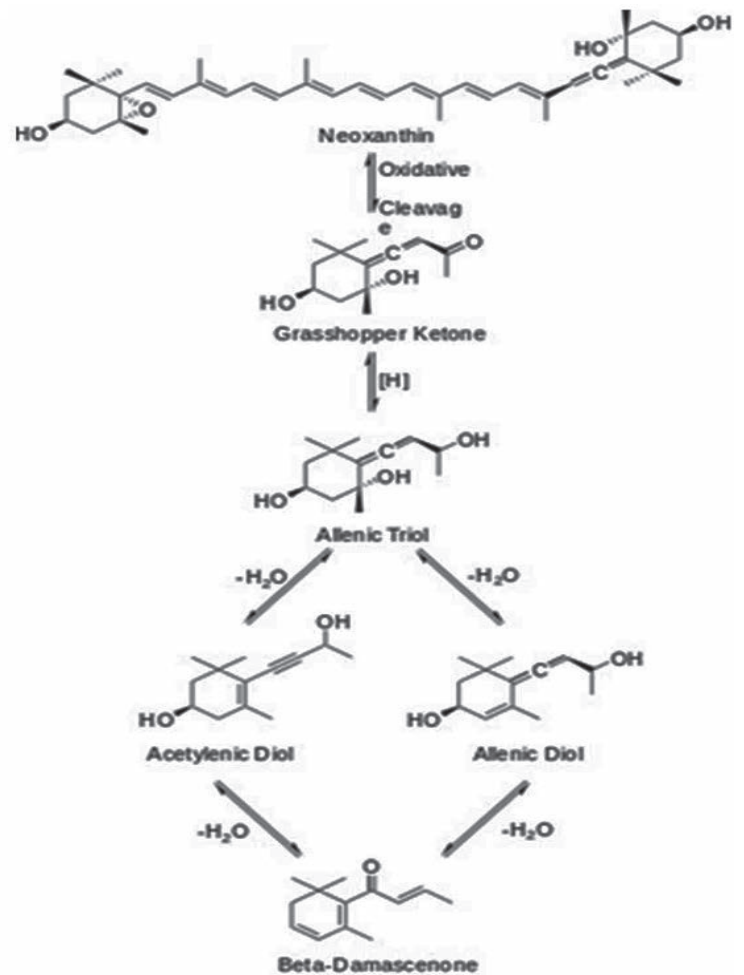


Figura 4. Síntesis de la β -damascenona, a partir del neoxantin.

Conde *et al.* (7), realizaron un estudio de los compuestos volátiles susceptibles de ser liberados por los precursores de aroma existentes en los mostos y hollejos de las variedades de uva blanca, autóctonas de Canarias Gual, Malvasía y Verdello, con el fin de conocer el posible potencial aromático de cada variedad y sus diferencias. Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian CP-3 800, equipado con un muestreador automático Varian CP-8 200 estándar, y un detector de espectrometría de masas Varian Saturn 2 000. Las muestras tomadas se prensaron y se les añadió CaCl_2 , para inhibir la fermentación y guardarlas hasta el momento del tratamiento y análisis. Los precursores se extrajeron de los hollejos. Los precursores de aroma fueron aislados mediante la absorción de estos en columnas rellenas de resina XAD-2 y liberados por hidrólisis ácida, en una disolución a pH 3.2 (13 % v/v en etanol y 6 g/L en ácido tartárico). Los volátiles liberados tras la hidrólisis fueron extraídos con diclorometano (1 mL) y analizados por cromatografía de gases. En el estudio de los volátiles liberados por los precursores de aroma existentes en el mosto y hollejos de las variedades Gual, Malvasía y Verdello se han analizado un total de 111 compuestos, pertenecientes a distintas familias químicas. Dentro del grupo de C13 norisoprenoides, la β -damascenona era el único compuesto que se encontraba en cantidades cuantificables, pero sólo en la variedad Malvasía (0.36 $\mu\text{g}/\text{Kg}$). En el aroma de la Malvasía participarían quince compuestos, siendo los más importantes: β -damascenona, hexanal, fenilacetaldehído, hexanoato de etilo y 2-metilbutirato de etilo. Se llega a la conclusión de que en los mostos, la máxima concentración en terpenos, β -damascenona, fenoles y lactonas corresponde a la variedad Malvasía, para el resto de familias químicas, a la variedad Verdello (7).

Geffroy *et al.* (8), estudiaron el impacto de cinco técnicas de maceración sobre las características analíticas, aromáticas y sensoriales de los vinos tintos. Obtuvieron como resultado de la fermentación del mosto en fase líquida, a una temperatura relativamente baja después del descube y niveles inferiores de alcoholes de fusel. Además se observó un aumento significativo en 3-mercaptohexanol (3MH) en β -damascenona y o-cresol, que tiene un papel sensorial menor. El nivel superior en 3MH podría estar relacionado con el aumento en aminoácidos. El calentamiento de la uva cambia significativamente la composición en compuestos aromáticos de los vinos. Sobre las rutas de Maceración Prefermentativa Caliente, seguida con fermentación en fase líquida (MPC) y Maceración Prefermentativa Caliente, seguida con fermentación en fase sólida (MPCSO), se puede observar en los vinos una disminución del contenido en varios compuestos tales como β -damascenona, citroneolol, o-cresol, vainillinato de etilo y cinamato de etilo. La disminución en β -damascenona merece un comentario: los estudios realizados en vinos de Merlot y en Sochu, un alcohol de papa japonesa, mostraron que, con un calentamiento moderado o mediante destilación, se favorecía la producción de β -damascenona. En el caso de las rutas MPC y MPCSO, el calentamiento se realizó antes del comienzo de la fermentación, sin la presencia de etanol en el medio. Otros trabajos muestran que la formación de β -damascenona, por degradación térmica de los carotenoides, requiere la presencia de un disolvente como etanol o benceno. El calentamiento de la cosecha no tiene efecto sobre la concentración de los vinos en 3-mercaptohexanol vinos (3MH) y en su acetato, en 4-mercapto-4-metil-2-pentanona (4MMP), aunque podríamos haber esperado una ganancia dada la modificación en aminoácidos inducida por el calentamiento, esto sugiere una posible degradación de los precursores de tioles varietales bajo el efecto del calor (8).

El atractivo del vino rosado es atribuible a sus perfiles sensoriales y composición química subyacente, determinados por los insumos vitícolas y enológicos. Wang J. *et al.* (9), realizaron este estudio y brindaron la primera información sobre los atributos sensoriales y los perfiles volátiles de los vinos rosados australianos. Se utilizaron los métodos HS-SPME-GC-MS y HPLC-MS / MS, recientemente desarrollados para cuantificar 51 compuestos volátiles, incluidos 4 potentes compuestos de azufre, en 26 vinos rosados comerciales. Se realizó un análisis descriptivo de todos los vinos y los resultados sensoriales se correlacionaron con datos químicos cuantitativos, para explorar las relaciones entre la composición del vino y los perfiles sensoriales. Según los valores de la actividad del olor, los ésteres fueron compuestos volátiles aromáticos prominentes, y la β -damascenona, el acetato de 3-metilbutilo, el hexanoato de etilo y 3-MHA se consideraron importantes, de acuerdo con otros estudios. Los vinos se describieron con términos que van desde el desarrollado, picante y salado hasta el verde fresco, cítricos, frutas tropicales, flores y productos de confitería (9).

La damascenona ha sido identificada como uno de los compuestos aromáticos más importantes en el vino, contribuyendo positivamente al aroma afrutado de variedades como Merlot y Cabernet Sauvignon. Se sabe que se forma en cantidades de microgramos por litro, principalmente durante la fermentación, y la concentración disminuye aproximadamente un 75 % en solo cuatro meses. Con un umbral de aroma de 50 ng/L (vino modelo), las pérdidas pueden conducir a cambios significativos en el aroma del vino y, por tanto, en la calidad de este. La interacción de damascenona con la matriz del vino, incluidos los nucleófilos naturales y agregados, fue estudiada por Merran *et al.* (10), para tratar de demostrar la pérdida observada. Pérdida puramente debida a la matriz del vino: un medio acuoso de ácido etanólico al 10-15 % fue estudiado calentando damascenona en un vino modelo (10 % de etanol, tamponado a pH 3.2). Se observó una disminución de la damascenona y se identificaron los dos productos, por RMN, espectrometría de masas y por cristalografía de rayos X, de sus 2,4-derivados de dinitrofenilhidrazona. Los compuestos habían sido previamente identificados, cuando la damascenona se calentó con ácido p-toluenosulfónico (*p-TsOH*). Para determinar si estos compuestos también se forman en condiciones normales en la producción del vino, el experimento se repitió a temperatura ambiente. Se identificaron los mismos dos productos por GC-MS. También

se evidenció que la damascenona reaccionaba con agua y etanol. La tasa combinada de consumo de damascenona, a través de los dos procesos anteriores a temperatura ambiente, resultó ser demasiado lenta para explicar la pérdida observada en los vinos jóvenes. La pérdida de damascenona observada en los vinos jóvenes se puede atribuir a una variedad de causas, incluida la reacción con la matriz del vino o diversas especies nucleofílicas. Sin embargo, estos juegan un papel menor en comparación con el efecto del dióxido de azufre (SO₂).

El SO₂ se usaba para disminuir la concentración de damascenona en el vino modelo rápidamente, y lo convertía en un derivado de ácido sulfónico. Esta es una reacción inusual, ya que el SO₂ comúnmente reacciona con el grupo carbonilo de dichos compuestos. Se deben realizar más estudios para determinar el consumo de damascenona cuando otros compuestos, que también reaccionan con SO₂, están presentes (10).

Merran *et al.* (11), hicieron un estudio del destino de la damascenona en el vino y el papel del SO₂. Se ha demostrado que la damascenona experimenta reacción con componentes del vino comunes y se forman dos compuestos bicíclicos el 4.9.9-trimetil-8-metilenbicyclo [3.3.1] non-6-en-2-ona y 4.4.9-trimetil-8-metilenbicyclo [3.3.1] non-6-en-2-ona. Sin embargo, esta conversión tiene lugar muy lentamente, si es que se realiza, en condiciones más suaves (45 °C). Cuando se trataron con una variedad de nucleófilos a pH 3.0 y 5.5, la concentración de damascenona, en etanol acuoso, disminuyó en cantidades menores (10-20 %), excepto por la adición de cisteína y 2-mercaptoetanol a pH 5.5 (~ 40 y ~ 30 %, respectivamente) y SO₂ (> 90 % a pH 3.0, 100 % a pH 5.5). Se preparó un aducto de esta última combinación y se demostró que es el derivado de ácido sulfónico C9 de la damascenona. Una investigación detallada sobre el efecto del SO₂ demostró que la pérdida de damascenona en el vino modelo, estaba directamente relacionada con la concentración de SO₂ agregado, pero no se vio afectada por pequeños cambios en el pH (11).

Carolyn *et al.* (12), han preparado una serie de cuatro isómeros del 3.9-dihidroxi- γ -gama-4.6.7-trienos. El isómero (3S, 6R, 9S) demostró ser idéntico a un isómero de este compuesto, identificado, tentativamente, como un intermedio en la formación de damascenona, a partir de un alenotriol. Cada uno de los cuatro isómeros, cuando se hidrolizaron, independientemente el uno del otro, a pH 3.0 y 25 °C, produjo mezclas en las que el principal producto era la damascenona. Al contrario de lo esperado, no se observó 3-hidroxidamascona en ninguna de las hidrólisis.

En consecuencia, el mecanismo de formación de damascenona propuesto anteriormente requiere modificación. En cada hidrólisis, las mezclas mostraron la presencia de un segundo isómero, producido por epimerización durante la hidrólisis. El análisis quiral en una columna de Cyclosil B reveló que esta epimerización estaba ocurriendo en C3 en cada uno de los hidrolizados (12).

Se ha demostrado la importancia del oxígeno post-embotellado para el desarrollo del aroma del vino. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, los grados de exposición al oxígeno, necesarios para inducir una modificación significativa del aroma, aún no se han establecido. Además, ciertos tipos de vino son más sensibles al oxígeno que otros, posiblemente reflejando el papel clave de los compuestos aromáticos específicos, con una sensibilidad al oxígeno más baja / alta en su perfil sensorial. Ugliano *et al.* (13), realizan el estudio de 36 vinos de diferentes variedades de uva, estos fueron sometidos a análisis sensoriales descriptivos. Los vinos estaban en un grupo de edad entre 9-19 meses (blancos), 5-11 meses (rosado), 12- 48 meses (rojos). Cada vino había recibido, al menos, dos niveles diferentes de exposición al oxígeno por medio de diferentes cierres, con algunos vinos probados en diferentes momentos. En total, se probaron 96 vinos. Al considerar solo la contribución del oxígeno derivado del cierre, la intensidad del aroma, los atributos afrutados y la reducción en los vinos blancos, los descriptores sensoriales se vieron afectados, principalmente por el oxígeno. En el caso de los vinos rosados, el oxígeno parece influir, principalmente en la intensidad del aroma y los atributos de la fruta roja; mientras que para los vinos tintos, las frutas rojas, cocidas y especias se vieron afectadas principalmente. Los análisis realizados en vinos seleccionados indicaron que

los ésteres, en gran medida asociados con los aromas frutales del vino no se vieron afectados por el oxígeno. Por el contrario, la β -damascenona potenciadora de la fruta, aumentó con una mayor exposición al oxígeno, mientras que disminuyeron los tioles afrutados tales como el 3-sulfanilhexanol (3SH). El H_2S y el metil mercaptano estuvieron mayormente implicados con el atributo de reducción y podrían afectar, negativamente, la expresión de los atributos afrutados. Se discuten los posibles mecanismos implicados en la respuesta de estos compuestos al oxígeno (13).

Las fermentaciones, en una bodega comercial, de seis mostos de uva diferentes, que abarcan las variedades Riesling, Chardonnay, Sauvignon blanc, Shiraz, Garnacha y Pinot noir, se controlaron para determinar la concentración de damascenona por Lloyd *et al.* (14). En todos los casos, la concentración de damascenona aumentó durante la fermentación, desde niveles bajos o indetectables hasta concentraciones de varias partes por billón. Se observaron aumentos adicionales en la concentración de damascenona durante el envejecimiento en barrica de tres de estos vinos. Dos cetonas, megastigma-4.6.7-trieno-3,9-diona y 3-hidroximetgastigma-4.6.7-trien-9-ona, se sintetizaron y se sometieron a condiciones de fermentación usando dos levaduras, AWRI 796 y AWRI 1537. En el caso del primer compuesto, la síntesis confirmó la asignación original y tentativa de la estructura y como un producto natural, aislado de la miel. Ambos compuestos, bajo la acción de ambas levaduras, produjeron cantidades apreciables de damascenona, con la cetona y la levadura AWRI 796 y provocaron la mayor concentración del primer compuesto (14).

Thorndike y Pino (15), analizaron la contribución de compuestos volátiles en 11 cervezas comerciales, a partir de los valores de actividad de olor para cada compuesto identificado. La mayor contribución al aroma se atribuyó a la (E)- β -damascenona. El aroma de la cerveza es una combinación de olores que constituye el factor crucial en el consumo y aceptación de esta. Para el estudio se evaluaron cuatro cervezas nacionales y siete extranjeras, todas del tipo lager (dos muestras en envase de aluminio por cada marca): Bucanero, Cacique, Cristal y Mayabe (cubanas), Club Colombia, Águila, Póker y Pilsen (colombianas), Sol y Superior (mexicanas) y Panamá (panameña). El aislamiento de los compuestos volátiles se realizó por microextracción, en fase sólida del espacio de cabeza. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama de hidrógeno. Se identificaron cuatro compuestos carbonílicos, entre los que se destaca la (E)- β -damascenona, considerado uno de los compuestos más importantes en el aroma típico de la cerveza. Solo 26 de ellos se encontraron en concentraciones superiores a sus umbrales olfativos en alguna de las cervezas (VAO>1). Los mayores VAO fueron encontrados para la (E)- β -damascenona (223 a 423), que la hace el principal contribuyente al aroma de todas las cervezas evaluadas (15).

Fabienne *et al.* (16), investigaron el aumento del contenido de β -damascenona, durante el envejecimiento, en una variedad de cervezas comerciales belgas. Las cantidades detectadas en cervezas frescas fueron, generalmente bajas (de 6 ng/g a 25 ng/g). Después de 5 días a 40 °C, el nivel aumentó (hasta 210 ng/g), en la mayoría de las cervezas estudiadas, según el tipo de cerveza. Experimentos adicionales mostraron que el mosto contiene inicialmente, grandes cantidades de β -damascenona (450 ng/g), pero que la degradación del compuesto, durante la fermentación, representa las bajas concentraciones observadas en las cervezas frescas. La producción, durante el envejecimiento de la cerveza, se puede explicar parcialmente por hidrólisis ácida de glucósidos (16).

Pino *et al.* (17), caracterizaron compuestos volátiles en néctares de acerola, guayaba y acerola-guayaba. Los compuestos volátiles de néctares fueron aislados por microextracción en fase sólida y analizados por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Las frutas provinieron de la Unidad Científico Técnica de Base en Alquízar, perteneciente al Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical. Los constituyentes mayoritarios del néctar de acerola fueron el ácido acético (4.3 %), 3-metil-3-buten-1-ol (7.3 %), hexanal (4.5 %), hexan-1-ol (5.0 %), nonanal (4.7 %), hexanoato de hexilo (4.8 %), (E)- β -damascenona (4.8 %) y ácido hexadecanoico (4.2 %). El perfil de aroma

de los néctares se caracterizó por una alta complejidad que es representativa de los compuestos volátiles que contribuyen al aroma de la guayaba y la acerola (17).

Castro-Vázquez *et al.* (18), estudiaron el efecto de la temperatura de almacenamiento en la fracción volátil y características sensoriales de las mieles de brezo almacenadas durante un año. Actualmente, la miel de brezo está considerada como una de las mieles más apreciadas por los consumidores, debido a la intensidad de su aroma y sabor. Por su propia naturaleza, la miel es un producto que se presta a ser almacenada durante períodos de tiempo próximos a un año. Por ese motivo, el objetivo principal de este trabajo ha sido determinar el efecto de la temperatura sobre el aroma de la miel de brezo, almacenada durante 12 meses, a temperaturas de 10, 20 y 40 °C. Se dispuso de miel fresca de brezo directamente recolectada del apicultor. Una porción fue analizada en fresco. Los compuestos volátiles fueron extraídos, en fase sólida (SPE) y fueron acondicionados con 10 mL de diclorometano, 5 mL de metanol y 10 mL de una mezcla etanol/agua (10 % v/v), a un flujo constante de 2 mL/min. 10 gramos de miel disueltos en 50 mL de agua y con 25 mL de 2-pentanol (1g/L) como patrón interno, fueron eluidos a través de los cartuchos. Por último, los compuestos volátiles fueron eluidos con 10 mL de diclorometano. Los extractos orgánicos se concentraron en columna vigreux, hasta un volumen de 200 µl, 2 µl del extracto fue analizado por GC/MS. Los niveles de β -damascenona, un compuesto con un gran impacto en aroma y bajo umbral de percepción olfativa (0,009 ppb), disminuyeron progresiva y fuertemente en las mieles almacenadas 12 meses a 10 °C y 20 °C, en comparación con la miel fresca. Las condiciones de sobrecalentamiento a 40 °C causaron una pérdida total de este compuesto. Los resultados mostraron que el almacenamiento en semirefrigeración (10 °C) permitió la retención de compuestos deseables como el aldehído de lila; así como la menor pérdida de derivados terpénicos, β -damascenona, benzaldehído y fenilacetaldéhído (18).

CONCLUSIONES

En los estudios de los aromas del vino tinto, de los hollejos de algunas variedades de uvas, del néctar de acerola y de distintas cervezas comerciales, la β -damascenona se ha establecido claramente, como un odorante clave. Esta puede ser identificada por cromatografía de gases - espectrometría de masas - análisis de olfatometría (GC-MS-O).

En el proceso de obtención de etanol, como una impureza, se obtiene el aceite de fusel, en el cual hay presencia de la β -damascenona. Esta proviene de las mieles empleadas en el proceso de fermentación alcohólica y, el efecto de la temperatura durante el proceso de almacenamiento de la miel, juega un papel importante en su formación o pérdida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Colaboradores de Wikipedia. Carotenoide [en línea]. Wikipedia, La enciclopedia libre, 2018 [12.sep.2018]. (<https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Carotenoide&oldid=108182816>).
2. Leffingwell, J. «Rose (Rosa damascena)» (<http://www.leffingwell.com/rose.htm>). Aroma from Carotenoids. Leffingwell & Associates. (1999). [22.may.2018].
3. ¿Qué es la damascenona en el vino? Página principal. (www.urbinavinos.com). Tienda de vino online. [21.sep.2018].
4. Colaboradores de Wikipedia. Damascenona [en línea]. Wikipedia, La enciclopedia libre, 2016. <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Damascenona&oldid=92634047>. [22.may.2018].
5. Vivar, J.M. Los compuestos químicos, esencia y aroma de las plantas. *UAM-I, Dpto. de Química. (2014). [21.sep.2018].

6. Bénédicte P. *et al.* β -damascenone and red wines aroma. (<https://www.researchgate.net/publication/267245098>). [12.jul.2018].
7. Conde, J. E. *et al.* Determinación de precursores de aroma en uvas de las variedades blancas Gual, Malvasía y Verdello. www.tenerife.es/Casa-vino/jornadas/pdf/PDF%20JORNADAS%20V/12.pdf. [25.sep.2018].
8. Geffroy, O. *et al.* Impacto de cinco técnicas de maceración sobre las características analíticas, aromáticas y sensoriales de los vinos tintos. www.infowine.com – revista internet de viticultura y enología, 2013, N. 4/2. [25.sep.2018].
9. Wang, J. *et al.* Chemical and sensory profiles of rosé wines from Australia. *Food Chem.* 2016. doi: 10.1016/j.
10. Merran, A.D. *et al.* Consumption of Damascenone in Wine by SO₂. The Australian Wine Research Institute. [13.sep.2018].
11. Merran, A.D. *et al.* Fate of Damascenone in Wine: The Role of SO₂. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52 (26), pp 8127–8131. doi: 10.1021/jf048582h. [27.sep.2018].
12. Carolyn, J.P. *et al.* Precursors to Damascenone: Synthesis and Hydrolysis of Isomeric 3,9-Dihydroxymegastigma-4,6,7-trienes. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53 (12), pp 4895–4900. doi: 10.1021/jf050327p.
13. Ugliano, M. *et al.* Critical Oxygen Levels Affecting Wine Aroma: Relevant Sensory Attributes, Related Aroma Compounds, and Possible Mechanism. *Advances in Wine Research*. Chapter 13, pp 205–216. doi: 10.1021/bk-2015-1203.ch013.
14. Lloyd, N.D. *et al.* Formation of Damascenone under both commercial and model fermentation conditions. *J Agric Food Chem.* 2011. doi:10.1021/jf103741n.
15. Thorndike, I. y Pino, J.A. Estudio de la contribución de los compuestos volátiles al aroma de la cerveza. *Ciencia y Tecnología de Alimentos Vol. 20, No. 2, 2010*.
16. Fabienne, C. *et al.* Investigation of the β -damascenone Level in Fresh and Aged Commercial Beers. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50 (13), pp 3818–3821. doi: 10.1021/jf020085i.
17. Pino, J. A. *et al.* Caracterización de compuestos volátiles en néctares de acerola, guayaba y acerola-guayaba. *Ciencia y Tecnología de Alimentos Vol. 27, No. 2, 2017*.
18. Castro-Vázquez, L. *et al.* Efecto de la temperatura de almacenamiento en la fracción volátil y características sensoriales de las mieles de brezo almacenadas durante un año. <https://docplayer.es/17513321-Efecto-de-la-temperatura-de-almacenamiento-en-la-fraccion-volatil-y-caracteristicas-sensoriales-de-las-mieles-de-brezo-almacenadas-durante-un-año.html>. [13.sep.2018].

Ahorro de agua: factor fundamental para la industria y la protección del medio ambiente

Yaima Izquierdo-González*, José Alberto Pérez-Hernández y Yohana de la Hoz-Izquierdo
Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
Vía Blanca 804 y Carretera Central, San Miguel de Padrón, La Habana, Cuba
* yaima.izquierdo@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

Uno de los problemas que más ha afectado a la industria azucarera, durante las últimas zafras, ha sido el consumo de agua cruda y su descarga como residual líquido al medio ambiente. La búsqueda de alternativas y de mejora continua en el uso del agua en la industria azucarera es una necesidad de primer orden para el país, un ahorro en el consumo de agua hace que se reduzca el volumen de los residuales, tema que resulta de vital importancia. Con este trabajo se realizó un estudio en varios centrales del país, que refleja las cuestiones que inciden en los altos consumos de agua y las propuestas para hacer su uso racional. Un consumo excesivo de agua provoca un aumento en el consumo de energía, de aquí la importancia de optimizar su uso en la industria.

Palabras clave: consumo de agua, residuales líquidos, industria azucarera.

ABSTRACT

One of the problems that has most affected the sugar industry during the last harvests has been the consumption of raw water and its discharge as a liquid waste to the environment. The search for alternatives and continuous improvement in the use of water in the sugar industry is a first-order need for the country, a saving in water consumption reduces the volume of waste, an essential element. In this work, a study was carried out by several sugar factories in the country, reflecting the issues that affect high water consumption and proposals to make rational use. An excessive consumption of water causes an increase in energy consumption, hence the importance of optimizing its use in the industry.

Key words: water consumption, wastewater, sugar industry.

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas que más seriamente ha golpeado a la industria azucarera durante las últimas zafras, ha sido el excesivo consumo de agua, pues constituye una de las industrias de mayor extracción de agua cruda y la de mayor descarga como residual líquido, al medio ambiente. La mayoría de los centrales presenta altos consumos de agua, superiores a los establecidos y exigidos por la norma de Azcuba, que es de 0.20 m³/t caña molida (1).

Esto resulta altamente preocupante porque las reservas de agua cada año se reducen, debido a las escasas precipitaciones en todo el país. Los especialistas plantean que cada año disminuirán más los índices de precipitaciones anuales, por lo que es necesaria la optimización de este recurso hídrico (2).

Durante años, los centrales azucareros no han trabajado en condiciones óptimas, han presentado salideros de agua y de vapor en el proceso; por eso, es necesario suministrarle agua para lograr alcanzar los resultados deseados en la producción del azúcar. Cambiar el agua que contiene la

caña por fuentes externas provoca incrustaciones en las calderas que, posteriormente, trae consigo roturas en los equipos de generación, disminuye la eficiencia, induce desbalances térmicos y contaminación al medio ambiente (3).

MATERIALES Y MÉTODOS

La caña trae el agua necesaria y suficiente que requiere para ser usada en su procesamiento en la industria, aproximadamente el 75 % de su peso es agua, es decir por cada tonelada de caña que recibe la industria trae consigo 750 L, por lo que se debe aprovechar de manera eficiente y óptima.

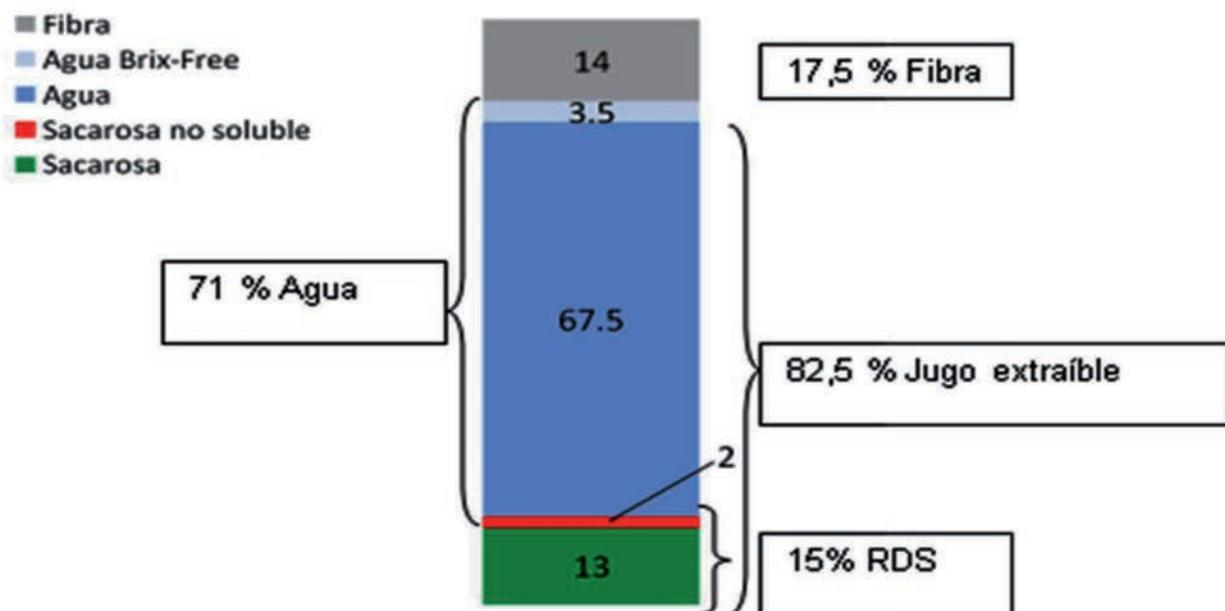


Figura 1. Esquema del contenido de agua en la caña de azúcar.

Tabla 1. Consumo de agua de seis centrales auditadas durante las inspecciones en la zafra (diciembre 2018 - mayo 2019)

Central	Consumo de agua real (m ³ /t cm)
1	0.75
2	0.65
3	0.42
4	0.38
5	1.02
6	0.87

Se realizó un estudio de seis auditorías en diferentes centrales, fundamentalmente de la zona occidental y central del país. La tabla 1 muestra el consumo de agua en los centrales auditados, estaban todos por encima de la norma de consumo establecida (4).

Como se observa en la tabla 1 y figura 2, los 6 centrales están por encima de la norma establecida por Azcuba, donde cada uno tuvo que hacer una correcta política de ahorro de agua, para disminuir el consumo de agua.

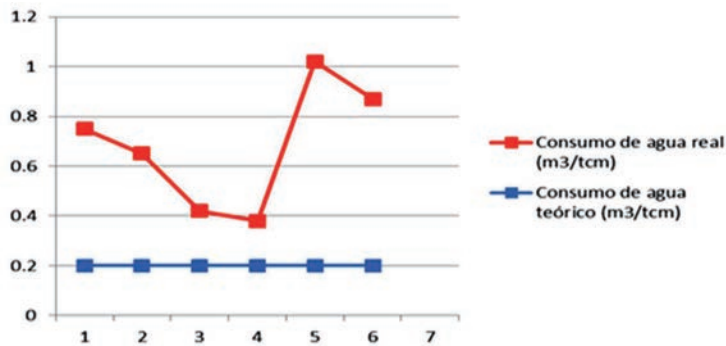


Figura 2. Comportamiento del consumo de agua, teórico y real, en m³/tonelada de caña molida, de seis ingenios de las zonas occidental y central del país, en la zafra diciembre 2018 - mayo de 2019.

Los altos consumos de agua se deben fundamentalmente a la baja recuperación de las aguas vegetales y a la presencia de circuitos abiertos. Otro de los factores que inciden es la escasa cultura de ahorro de agua en los sistemas auxiliares como baños, redes con salideros, entre otros usos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para lograr eficiencia en el ahorro de agua en la industria azucarera del país y disminuir la contaminación ambiental, se deben conocer los principales consumidores de agua en la industria, buscar soluciones al problema e implementar una correcta política de ahorro.

Según Castellanos *et al.* (5), los principales consumidores de agua en la industria azucarera son:

1. Sistema de aportación de agua para imbibición.
2. Sistema de enfriamiento o inyección a condensadores.
3. Sistema de generación de vapor.
4. Sistema de enfriamiento del tándem.
5. Sistema de enfriamiento de los cristalizadores.
6. Sistema de enfriamiento del agua de los turbogeneradores.
7. Sistema de enfriamiento de las bombas de vacío.
8. Sistema de limpieza en tándem, cristalizadores y para los enjuagues necesarios cuando se proceda a la limpieza química de evaporadores.
9. Sistema de preparación de lechada de cal en el bloque de purificación.
10. Sistema de dilución de mieles.
11. Sistema de lavada del azúcar en la centrifuga.
12. Otros usos como servicios sanitarios, cocción de alimentos, agua para el sistema de limpieza en general.

Existen múltiples medidas y esquemas de uso de agua, que permiten la economía del agua en la industria (6).

- Se debe enfatizar en la calidad del agua del pre-evaporador y del primer vaso para alimentar caldera y reducir el agua de reposición que tiene que ser tratada por la planta de tratamiento, esta área constituye una de las más consumidoras de agua.
- La utilización del camello para aprovechar la energía de flash, producido por la pulga continua.
- Mejorar el sistema de insolación o de aislamiento de las líneas de vapor, con ello se reduce la pérdida de condensado en las trampas que se producen en las líneas de vapor.

- TLT (Tecnología de limpieza de tacho), que las limpiezas de los tachos se realicen con agua caliente y no con vapor.
- Disolución de la semilla con jugo clarificado.
- Disminuir los salideros de agua y vapor de proceso.
- Aprovechar al máximo los condensados del proceso, pues existen algunas trampas donde los condensados se vierten a la zanja.

Qué hacer para implementar una correcta política de ahorro de agua en la industria azucarera (7)

- Tener un especialista con la preparación adecuada en política de uso y ahorro de agua.
- Se debe disponer de sistemas de medición y control (flujómetros), en las diferentes áreas, para determinar cuáles son los consumos.
- Se debe estimar, mediante cálculos en las áreas, los niveles de consumo y compararlos con las lecturas diarias para determinar qué áreas presentan sobreconsumo.
- Implementar inversiones en aquellas áreas donde sea factible el ahorro de agua.
- El especialista para implementar políticas de ahorro de agua, debe conocer los principales circuitos de consumo dentro del ingenio, y actuar sobre ellos.

CONCLUSIONES

1. Gran número de centrales azucareros del país presenta sobreconsumo de agua, esto incrementa los volúmenes de residuales líquidos vertidos al medio ambiente. Para controlar esto, es necesaria una política que reduzca del consumo de agua y que se aprovechen todas las aguas vegetales eficientemente, que en la actualidad no se hace.
2. Es importante incrementar inversiones en el área de la eficiencia y del aprovechamiento del agua.
3. Una correcta política de ahorro de agua favorece la disminución de los volúmenes de los vertimientos de residuales líquidos y mejorara el funcionamiento de las lagunas de tratamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grupo empresarial Azcuba. Norma ramal de consumo de agua en los ingenios 2018.
2. <http://www.latiendadelahorrodeagua.com/blog/es/por-que-ahorrar-agua/>.
3. Carol Elvir, SNV, Juan José Alvarenga, HONDUPALMA. Uso eficiente del agua. agosto de 2011.
4. ICIDCA. Informe de auditorías realizadas a las diferentes empresas azucareras, 2014-2015.
5. Castellanos, J.A.; González, F.; Puerta, F. El consumo de agua en la industria azucarera como un problema energético y medio ambiental. Julio-septiembre, 2005, Centro Azúcar 32 (3): 43-47.
6. Peña-Bermúdez, H.; Morales-Zamora, M.; Barajas, C. Propuesta para la minimización del consumo de agua fresca en una fábrica de azúcar. Empresa Azucarera Antonio Guiteras. Las Tunas. AZCUBA. Octubre-diciembre 2012, Centro Azúcar 39 (4): 43-50.
7. Velásquez, L.D.; González, M.; González, V.; González, E. Uso y manejo del agua en el proceso de producción de azúcar. Abril-junio, 2010, Centro Azúcar 37 (2): 56-64.

Merma en la producción de ron durante su añejamiento y su relación con las condiciones ambientales de la solera

Idania Blanco Carvajal^{1*}, Eric Estrada Medina¹, Oscar Vanella² y Rodrigo Gabriel Bruni²

1. Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE). Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), Vía Blanca, No.804 y Carretera de Central. San Miguel del Padrón, La Habana. Cuba.

* idania.blanco@icidca.azcuba.cu

2. Laboratorio de Investigación Aplicada y Desarrollo (LIADE). Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

RESUMEN

El presente trabajo fue desarrollado con el objeto de estudiar la posible relación entre las condiciones ambientales (temperatura y humedad) y la merma en el proceso de añejamiento del ron en una solera del Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE) que pertenece al Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA). Ambas variables físicas fueron medidas en forma ininterrumpida, durante catorce meses; así como las pérdidas de volumen de producto, en una muestra de barriles estibados en anaqueles que poseen una distribución vertical, de cinco niveles. Luego se procesaron estadísticamente los datos obtenidos. Como resultado del análisis, se distinguió la existencia de tres poblaciones diferenciadas de producto, cada una de ellas en correspondencia con la altura de almacenamiento de los toneles que la integran. A la vez, se observó una relación de las pérdidas con las variables ambientales consideradas.

Palabras clave: ron, merma, añejamiento, ambiente.

ABSTRACT

The present work was carried out to study the possible relation between environmental conditions (temperature and humidity) and the reduction in the rum aging process in solera of the Reference Centre for Alcohols and Beverages (CERALBE) belonging to the Cuban Institute of Research of the Derivatives of Sugar Cane (ICIDCA). Both physical variables were measured uninterrupted for fourteen months, as well as the losses of product volume, in a sample of barrels stowed in raquets that have a vertical distribution of five levels. The results were statistically processed as a result of the analysis of the existence of three distinct populations of product, each corresponding to the storage height of the barrels that make up the product. At the same time, a relation of the losses with the environmental variables considered.

Key words: rum, reduction, aging, environment.

INTRODUCCIÓN

El ron es una bebida alcohólica que procede de los destilados que se obtienen a partir de los mostos fermentados de los jugos y melazas, de la fabricación del azúcar de caña y sus mezclas, añejados convenientemente, en barriles de madera de roble blanco, por un tiempo determinado.

Antiguamente, para lograr el añejamiento de los rones, se utilizaban barriles de roble que descansaban en los calados subterráneos, donde el propio terreno era capaz de mantener una tem-

peratura estable durante todo el año, de 12 a 15 °C, humedad relativa entre 70 y 90 %, calidad del aire óptima, por tratarse de lugares naturales y donde la renovación del aire se realiza a través de chimeneas. Pero los calados naturales para el añejamiento en barriles están limitados en número y, crear nuevos, resultaría costoso para las bodegas.

En la actualidad, se hace necesaria la construcción de naves de barriles en la superficie. Nace aquí la necesidad de crear, artificialmente, las condiciones atmosféricas necesarias, con el fin de lograr calidad en los rones y, además, evitar las mermas que disminuyan los rendimientos en la producción de las bodegas (1).

Desde la antigüedad, se emplean los barriles como contenedores de las diferentes bases, que se utilizan para la fabricación de los rones, el roble fue la madera con mejores propiedades para su construcción. El roble no solo sirve para almacenar y conservar los destilados o bases, sino que modifica sus características, de forma que se habla de crianza o añejamiento; además, de conservación. Durante el añejamiento ocurren diferentes procesos físicos y químicos, con la ocurrencia de reacciones químicas de oxidación, hidrólisis y formación de ésteres, así como procesos físicos, como la extracción de los componentes de la madera y la evaporación.

Una propiedad característica de la madera es que, cuando se humedece, cambia de tamaño, en este caso se hincha; mientras que, al secarse, se contrae. Esta característica influye en el proceso de añejamiento de las bases alcohólicas en barriles, dado que, a medida que el barril pierde líquido y la tapa se queda sin contacto con la mezcla hidroalcohólica, se seca y se contrae, y tiende a agrietarse, creando fisuras por las que se pierden vapores hidroalcohólicos. Por lo tanto, para que el barril no se dañe, debe mantenerse lleno de líquido y evitar que se seque.

Durante el proceso de añejamiento del ron, se producen pérdidas o mermas de producto, popularmente conocidas como la porción del Ángel (2,3). De ahí el interés por estudiar la merma en el volumen de ron durante su añejamiento en relación con las condiciones ambientales existentes en la solera. Las condiciones pueden variar según la temperatura y la humedad que exista en los locales (4,5). En este proceso, las bebidas contenidas en toneles de roble experimentan pérdidas de agua, etanol y otros componentes volátiles, a través de las duelas que conforman el tonel y, en ocasiones, por pequeños derrames. Este efecto tiene mayor influencia en toneles más viejos y, por consiguiente, que se hayan regenerado un número mayor de veces (3 como máximo) (6, 7).

El objetivo fundamental de este trabajo es estudiar la merma en el volumen de ron durante su añejamiento en relación a las condiciones ambientales (temperatura y humedad) existentes en la solera.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para conocer el efecto que tienen las condiciones ambientales sobre el volumen de ron se midieron la temperatura y humedad relativa dentro de la bodega. Se escogieron tres puntos de la solera del CERALBE (centro y extremos), y se midieron los toneles del 1er, 3er y 5to nivel, para evaluar las pérdidas en relación con la posición y la altura de estos. Se muestrearon 45 toneles que almacenan diferentes bases alcohólicas.

Se instaló un dispositivo de medición de temperatura y humedad relativa ambiente marca HOB0, modelo H08-003-02, con registrador de datos en la solera del CERALBE, que brinda la posibilidad de medir la temperatura y la humedad relativa de toda la bodega. Con este, pueden realizar hasta 7 944 mediciones y permite la recuperación de los datos de campo de forma digital, la temperatura en grados Celsius, y la humedad relativa en porcentaje de agua, en el aire, con respecto a la máxima cantidad que admite. Este equipo se colocó fijo dentro de la bodega.

Ambas variables físicas fueron medidas en forma ininterrumpida, durante catorce meses. Los toneles se hallan almacenados en 5 anaqueles, que poseen una distribución vertical de 5 niveles cada uno, tal como se muestra en la figura 1. El dispositivo de medición fue instalado sobre las duelas de uno de los barriles del nivel más elevado del anaquel, en las cercanías del tapón que se utilizó para el llenado/vaciado de la barrica, y del techo de la solera (figura 2).



Figura 1. Distribución de toneles en anaqueles.



Figura 2. Ubicación del dispositivo de medición, sobre las duelas de uno de los barriles del nivel más elevado del anaquel y en las cercanías del tapón, que se utilizó para el llenado/vaciado de la barrica y del techo de la solera.

Los toneles contienen 5 productos con diferentes concentraciones de alcohol y se encuentran distribuidos aleatoriamente en la solera. Con la medición de las variables ambientales, de forma simultánea, registraron las pérdidas de producto en toneles seleccionados, de los niveles superior, medio e inferior de la solera.

Superior	68	72	74
Medio	58	61	44
Inferior	48	51	38
Inferior	75	78	81
Medio	89	92	95
Superior	103	106	109
Superior	29	32	35
Medio	15	19	21
Inferior	1	4	7
Inferior	110	112	114
Medio	120	122	124
Superior	130	132	134
Superior	155	157	159
Medio	145	147	149
Inferior	135	137	139

Figura 3. Muestras seleccionadas para el estudio dentro de la solera.

En la figura 3 se expone la muestra seleccionada. Los barriles 19, 21 y 159 fueron excluidos del estudio, ya que el registro de los datos relativos a su contenido fue interrumpido por razones de producción (8).

Los datos obtenidos fueron procesados estadísticamente mediante la utilización del software Microsoft Office Excell 2007 y MathLab R2018a (MATLAB & Simulink Student Version - Release 2018a) (9).

Luego del análisis estadístico se realizó el siguiente planteo de hipótesis:

H0: Las pérdidas totales producidas en cada tonel, son iguales a la media obtenida.

H1: Las pérdidas totales producidas en cada tonel, no son iguales a la media obtenida.

Para demostrar la validez de H0, se realizó un experimento con las siguientes características:

- Se decidió subdividir la muestra en 3 subgrupos, cada uno de ellos conformado por los barriles ubicados en los niveles superior, medio e inferior, respectivamente.
- Se estableció como aceptable una probabilidad de error, al rechazar H0, cuando esta es cierta de $\alpha = 0.01$.
- Se aplicó el método ANOVA (Análisis de la Varianza) para determinar si todos los toneles pueden considerarse de una misma población o de poblaciones diferentes; y así, sostener o rechazar H0. Luego, se aplicó el mismo método para determinar si cada uno de los 5 productos almacenados, podía ser considerado como un conjunto independiente, dentro de los subgrupos: superior, medio e inferior. Finalmente se realizó un análisis de correlación entre las pérdidas de volumen de producto y las variables físicas medidas.

Las mediciones se realizaron durante un período de casi dos años, todos los meses, partiendo del conteo del 100 % de los productos, que se realizó en el mes de diciembre, antes de empezar los años de estudio y se reflejaron las pérdidas por meses y los porciento que representan, de acuerdo con el volumen que tengan en cada caso. Se estudia el factor tiempo con la pérdida de volumen.

Para medir el volumen del líquido dentro de los toneles, se siguió el procedimiento PH-R/IT-04 "Procedimiento para la contabilidad y control de existencia en bodegas de roneas, que tiene establecido el CERALBE, que se basa en la ley de vasos comunicantes y en la elaboración de modelos empíricos que relacionan el volumen de líquido disponible en el tonel, con la altura de una de sus caras. El procedimiento es válido para toneles almacenados en posición horizontal, aceptablemente nivelados. La introducción del procedimiento requiere de la habilitación de los siguientes recursos:

1. Regla graduada en milímetros con no menos de 50 cm de longitud.
2. Manguera flexible y transparente de 2 m de longitud, conectada a tubo rígido de metal de 20 cm de longitud. El diámetro interior del sistema podrá ser de 5 mm aproximadamente.
3. Registro en forma de tabla con la relación de toneles, número de identificación, tipo de contenido y su volumen (180, 200 L).

Existe un rango de error asociado a la lectura del volumen y las principales fuentes de error, en este procedimiento, se reflejan a continuación:

Error a: Error inherente a la lectura de la altura del volumen del líquido, debido a:

- Error visual del operador, al leer. Error en la variabilidad del método.
- Ligeras inclinaciones de la sección recta de la varilla de lectura.

Error b: Error inherente a las diferencias entre toneles debido a:

- La clasificación de los toneles, por su volumen, responde a datos de adquisición sobre la base de volúmenes aproximados establecidos, por los fabricantes y no a un volumen exacto.

- Toneles categorizados de igual capacidad poseen volúmenes diferentes por diferencias en la curvatura de las duelas, diferencias ligeras en diámetro o altura, etc.
- Mala clasificación de toneles en lo concerniente a su volumen.

Para el cálculo del volumen del líquido que contienen los toneles, se aplicó el programa Solera 2.0: Gestión de bodegas de añejamiento. El programa se encuentra instalado en el área experimental de producción de rones Bodegas Vigía, perteneciente al CERALBE (10).

Se tomaron los datos de temperatura diaria, cada una hora, en los meses correspondientes a las etapas de invierno y verano, para medir la influencia de la temperatura en el proceso de añejamiento y su relación con las pérdidas.

Se realizaron mediciones del grado de alcohol del contenido de los 45 toneles seleccionados. En este caso, se estudió si existen variaciones en este parámetro, debido a las pérdidas. Para estas lecturas se necesitó la disponibilidad de alcoholómetros (en ocasiones, el uso de densímetro digital), termómetros certificados, así como las tablas adecuadas para la corrección, tanto del grado, como del volumen de alcohol con la temperatura.

Todos los datos recolectados para este estudio se realizaron por triplicado.

RESULTADOS

Con la data recopilada durante el tiempo de estudio, se confeccionaron las tablas con un diseño establecido para facilitar el análisis posterior de los datos. En la tabla 1 se muestra un ejemplo de cómo se recogieron los datos para todos los toneles en estudio.

A continuación se presentan las mermas totales en volumen por tonel, ocurridas durante el período de estudio (figura. 4).

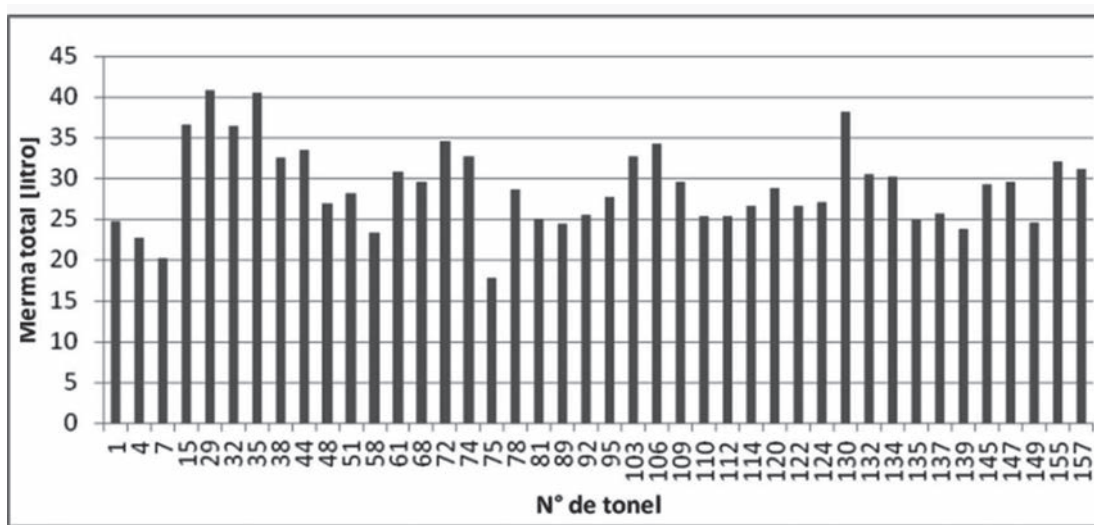


Figura 4. Mermas totales en volumen por tonel ocurridas durante el período de estudio.

De la aplicación del método ANOVA, se muestran los resultados en la tabla 2.

Los resultados de los análisis de correlación entre las pérdidas de volumen de producto en cada subgrupo y las variables físicas medidas se muestran en la tabla 3.

DISCUSIÓN

Al realizar el estudio estadístico de estos resultados, se determinó que la media de las pérdidas por tonel existente en la solera habían sido de 29.05 litros por barril.

Tabla 1. Datos recopilados para cada uno de los toneles estudiados (ejemplo para el tonel 1)

No. tonel	Producto	Raquet	Horizontal	Vertical	Fecha	Volumen (L)	Grado (°GL)	Temp. (°C)	Humedad (%)
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	03-feb	187.71	72.60	27.25	---
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	04-mar	187.45	72.70	26.55	---
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	02-abr	186.40	72.70	27.05	---
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	05-may	185.30	72.70	30.00	---
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	04-jun	184.23	72.90	28.77	---
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	15-jul	182.83	72.80	33.00	---
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	03-sep	180.79	73.67	31.33	---
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	09-oct	179.60	72.90	32.35	54.17
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	05-nov	177.15	73.40	26.36	52.88
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	10-dic	175.57	73.50	23.82	43.75
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	08-ene	175.57	73.10	24.66	54.83
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	18-feb	173.96	73.30	24.08	63.84
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	03-abr	173.30	72.90	30.06	45.15
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	05-may	171.64	72.75	29.39	53.65
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	02-jun	171.31	72.70	30.07	57.09
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	03-jul	169.96	72.50	37.00	47.00
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	08-sep	166.84	72.70	37.00	43.80
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	06-oct	165.42	72.90	37.00	46.00
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	04-nov	164.35	73.20	30.16	51.00
1	Agte	3	Piso	Izquierdo	08-dic	162.91	73.40	25.48	74.00

Tabla 2. Resultados de la aplicación del ANOVA a los datos de pérdidas de producto por barril

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	538.6266	2	269.3133	19.8537	1.13097E-06	5.1944
Dentro de los grupos	529.0303	39	13.5649			
Total	1067.6569	41				

Tabla 3. Análisis de correlación entre las pérdidas de volumen en cada subgrupo

	Superior		Medio		Inferior	
	Temp.	Humedad	Temp.	Humedad	Temp	Humedad
Coef. de correlación	0.404	-0.207	0.3560	-0.173	0.309	-0.109
Coef. de determinación	0.164	0.043	0.130	0.030	0.095	0.012

Los resultados del experimento realizado para determinar si se podían identificar diferentes poblaciones de toneles asociadas a la ubicación vertical de los barriles fueron positivos. Así, de la aplicación del método ANOVA, tabla 2, se infiere que existen 3 conjuntos de barriles, los ubicados en las cercanías del techo de la solera, los que se hallan en el nivel medio y los localizados sobre el piso. Los grupos de barricas reconocidos fueron denominados superior, medio e inferior respectivamente.

También, al aplicar el método ANOVA a cada uno de los subgrupos identificados, no se advierte que la composición (fórmula) establezca diferencias significativas entre las mermas de volumen, correspondientes a los 5 productos almacenados en la solera.

Dado que los coeficientes de correlación son positivos y distintos de cero, se puede afirmar que existe correlación lineal positiva entre las pérdidas de producto y la temperatura en la solera. También es posible afirmar que existe una correlación lineal negativa de las mermas con la humedad relativa del ambiente de la solera. Ambos resultados (tabla 3) confirman que el componente principal de las mermas se debe al efecto de evaporación en las barricas (1).

No obstante, en ambos casos, podría decirse que la correlación resulta débil dado que el valor absoluto de dicho coeficiente es menor que 0.5; hecho que se corrobora al analizar los coeficientes de determinación ya que, por ejemplo, el más elevado corresponde a la relación merma/temperatura de la muestra de barriles, ubicados en la parte superior de la solera y es de 0.164, lo que significa que sólo el 16.4 % de las pérdidas puede explicarse por la acción de la temperatura ambiente.

Al comparar los coeficientes de correlación de los conjuntos de barriles superior, medio e inferior, se observa que, tanto para la temperatura como para la humedad, estos decrecen en valor absoluto, a medida que disminuye la altura, lo que presupone la existencia de gradientes en la distribución de los valores alcanzados por ambas variables físicas, dentro de la solera. Debido a que los coeficientes de determinación se comportan de igual manera, es factible deducir que los espacios inferiores de la solera proveen un ambiente en el que las mermas pueden ser mejor controladas y son más independientes de las citadas variables.

Al analizar los perfiles de temperatura y humedad se puede observar que la humedad es inversamente proporcional a la temperatura (figura 5). Este comportamiento es el mismo para todos los casos en estudio.

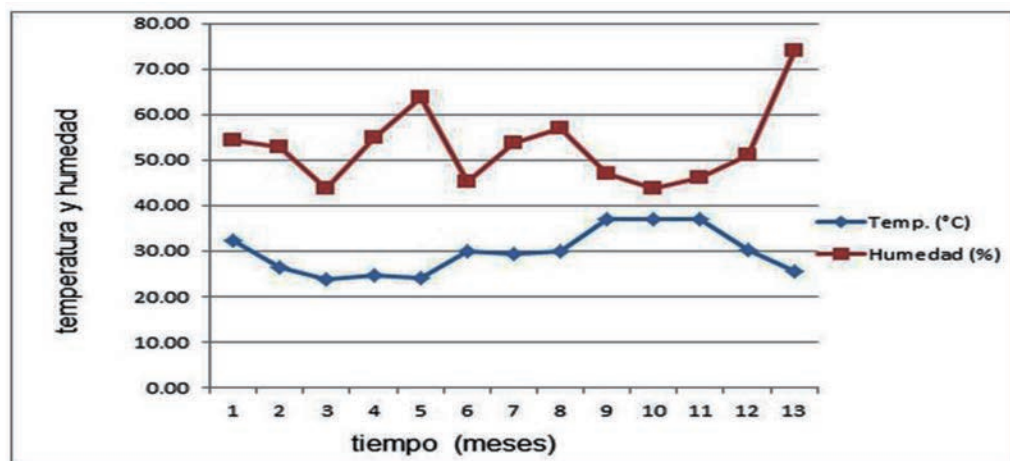


Figura 5. Perfil de temperatura y humedad por tonel.

Se pudo comprobar con el transcurso del tiempo, que el volumen de los toneles, cualquiera que fuera su posición, iba disminuyendo. En la figura 6 se observa la conducta del volumen del líquido del tonel que comienza con 180 litros y, al término del estudio, solo quedaban 160 litros, faltaban 20 litros en total, para más de un 11 % de pérdida. La correlación entre la merma de producto (volumen total de producto evaporado) con la variable temperatura y humedad, existe pero es débil para ambos casos.

La figura 7 ilustra la variación del grado alcohólico de las bases almacenadas, con la variación de la temperatura y la humedad de la bodega, el cual indica que no existen diferencias significativas en el comportamiento del grado alcohólico de los diferentes productos (formulaciones) analizadas.

La observación de las variaciones de grado y volumen de los toneles estudiados, con respecto a la posición de los mismos dentro del panel, evidenció (figura 8) que existen diferencias significativas

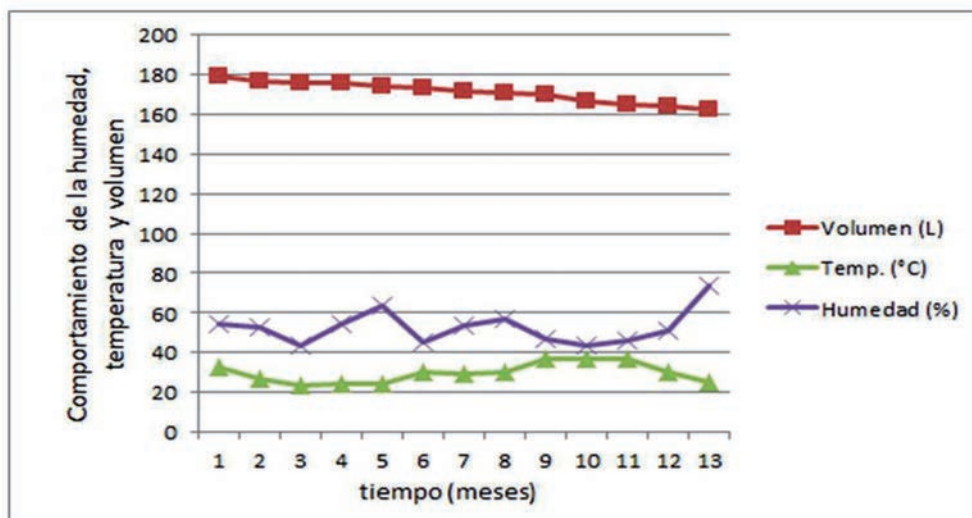


Figura 6. Perfil de temperatura, humedad y volumen en el tiempo de estudio.

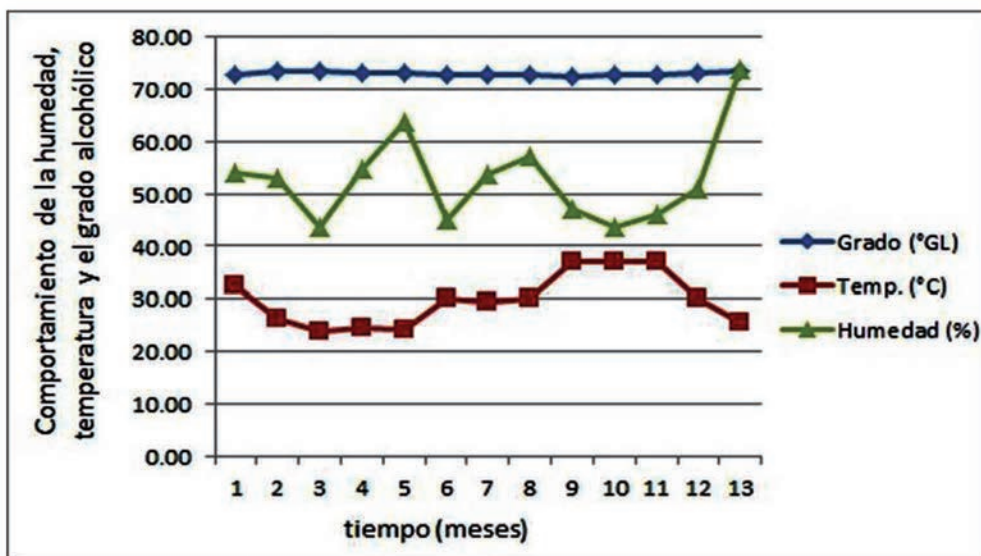


Figura 7. Perfil de temperatura, humedad y grado alcohólico en el tiempo de estudio.

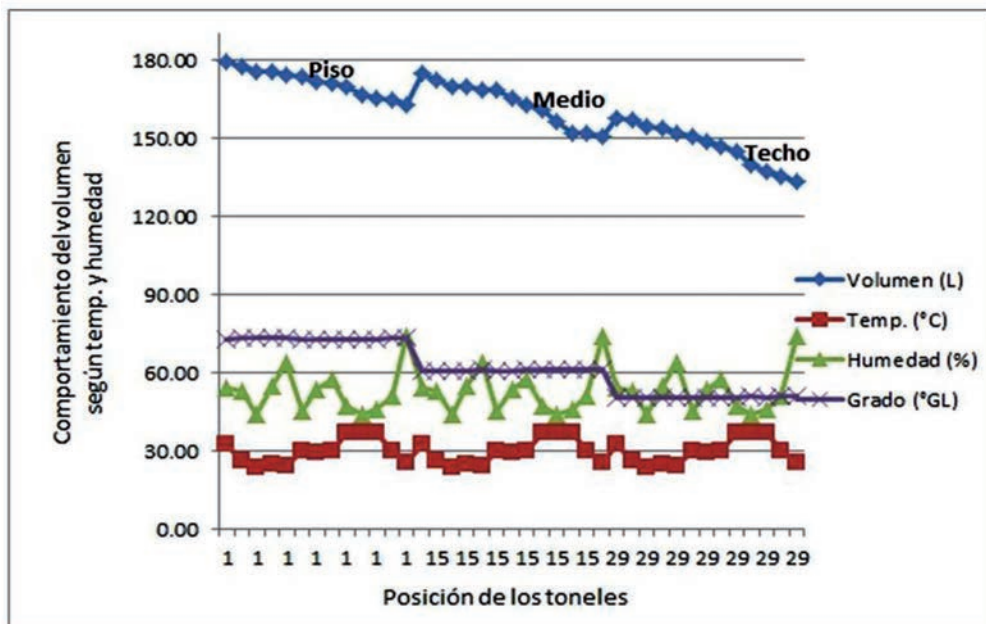


Figura 8. Pérdidas o mermas en volumen del líquido con respecto a la posición de los toneles o barricas dentro del panel.

que distinguen a los toneles o barricas que están cerca del piso, los que están al medio y los que están cerca del techo, como poblaciones diferentes. Se puede visualizar el aumento de la merma, a medida que se almacena en un nivel más cercano al techo. Por esta razón, se concluye que la temperatura es una de las principales causas de merma, por evaporación; debido a que, a mayor temperatura mayor energía disponible para evaporar. También se tiene un rango de error asociado a la lectura del volumen, donde las principales fuentes de error, en este procedimiento, se reflejaron en los materiales y métodos del trabajo.

Se pudo comprobar que en el proceso de evaporación el líquido dentro del barril, se rige por las condiciones en que se encuentre el aire (humedad) y la posición del tonel dentro de la bodega. En la figura 8, se observa que cuando predomina un aire seco se promueve mayor evaporación de agua mientras que en un aire saturado de agua (mayor humedad) se evaporará el alcohol, observándose los menores valores de grado alcohólico.

El cambio de grado alcohólico es un efecto de la humedad relativa sobre el proceso de evaporación. En principio, es lógico pensar que el grado debe disminuir debido a que la presión parcial del alcohol es mucho menor que la del agua lo que se traduce en una mayor facilidad para la evaporación del alcohol. Sin embargo, un aumento del grado alcohólico se puede confundir con una generación de alcohol, lo cual puede parecer un error en las mediciones. Lo que ocurre es una concentración que cambia la composición relativa de alcohol en la mezcla, y por tanto, el grado alcohólico. Es decir, se debe verificar bajo qué condiciones se encuentran los barriles para que pueda ocurrir el aumento del grado alcohólico.

CONCLUSIONES

- Se logró observar el efecto que tiene la temperatura y la humedad sobre las mermas. La temperatura es el principal factor que promueve la evaporación del líquido; y la humedad relativa en la bodega, es el factor que altera el grado alcohólico del líquido dentro del barril.
- De la aplicación del método ANOVA se infiere que existen 3 conjuntos de barriles con diferentes resultados relacionados con las mermas, los ubicados en las cercanías del techo de la solera, los que se hallan en el nivel medio y los localizados sobre el piso.
- Del análisis de la correlación entre las pérdidas de volumen, en cada subgrupo, se infiere que las mermas en los toneles no están relacionadas con la fórmula del producto que contienen y que existe una correlación lineal positiva entre las pérdidas de producto que contienen.
- Se debe realizar una caracterización de la distribución espacial de las variables ambientales dentro de la solera, para poder iniciar acciones de control sobre las mermas del volumen de producto almacenado.

RECOMENDACIONES

Realizar otros estudios de pérdidas enfocados a cada etapa del proceso de producción, a fin de poder evaluar correctamente los volúmenes producidos contra los comercializados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Blanco, I. Aplicación de la metodología y análisis preliminar de los resultados de las mermas. Fábrica 1. Informe de investigación parcial. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, 2017.

2. Marcano, J. E. El Ron: envejecimiento u añejamiento Consultado el 07 de marzo de 2016 [<http://www.jmarcano.com/mipais/economia/ron4.html>].
3. Hall, D.W.; Lamb, B. Holzapfel, J. Louis. Optical remote sensing applications in viticulture a review. Australian Journal of Grape and Wine Research, Vol. (8), 36-47. 2002.
4. Capiello, E. Informe Técnico realizado a la empresa C.A. Ron Santa Teresa, Capítulo IV. “Procesamiento y Añejamiento”. 2007.
5. Cárdenas, R. E. Informe de pasantía “Reducción del porcentaje de merma de etanol en el proceso de añejamiento para la elaboración de ron”. Universidad Simón Bolívar, Septiembre de 2008.
6. Rafael, J.P.; Fernández, C. “Evaluación del método de relleno de barriles en whisky. Boletín Técnico. Ins. De Investigaciones para la Industria Alimenticia de Cuba. Ciencia y Tecnología de las Bebidas Alcohólicas (II), v. 33, pp 29-36.1989.
7. Rico, P.E. Reducción del porcentaje de merma de etanol en el proceso de añejamiento para la elaboración de ron [Presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero Químico]: Universidad Simón Bolívar; 2008.
8. Bertozzi, J D; Vanella, O R; Bruni, R G; Blanco Carvajal, I.; Faillaci, S M, Giordano, J E. Estudio de la merma en la producción de ron durante su añejamiento en relación a condiciones ambientales de la solera. CICTA-13. XIII Conferencia Internacional sobre Ciencia y Tecnología de los Alimentos. La Habana, Cuba. 2016.
9. MATLAB & Simulink Student Version - Release 2018a. <http://www.mathworks.com/support/sys-req/sv-2018a/?requestedDomain=www.mathworks.com>. Consultado el 8 de marzo de 2018.
10. Díaz, A.; Blanco, I.; Capote, M. Solera 2.0: un software para la gestión y control de bodegas de añejamiento. ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar (La Habana). Vol. 46. No.2 (mayo-agosto). pp. 3-11. 2012.

Estudio de las condiciones óptimas para la adsorción de azul de metileno sobre el meollo del bagazo de la caña de azúcar

Daisy Dopico-Ramírez^{1*}, Cristina Díaz-López², Vivian León-Fernández¹, Amalia Cámara-Pérez¹, Alain Trujillo-del Bosque² y Ana Nelis San Juan-Rodríguez¹

1. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).

Vía Blanca 804 y Carretera Central, San Miguel del Padrón, La Habana, Cuba.

daisy.dopico@icidcamy.azcuba.cu

2. Facultad de Química, Universidad de La Habana.

San Lázaro y L. Plaza de la Revolución. La Habana, Cuba.

RESUMEN

En los últimos tiempos, se ha extendido la utilización de nuevas tecnologías sostenibles para la remoción de contaminantes, para reemplazar los métodos convencionales de tratamiento de efluentes industriales, por medio del uso de residuos agrícolas como biosorbentes de bajo costo. El objetivo del presente trabajo es evaluar la potencialidad del meollo, que proviene del desmedulado del bagazo de caña, para la adsorción de Azul de metileno en solución, como estrategia de disminución de la carga contaminante que se vierte a las fuentes hídricas. Las condiciones experimentales optimizadas fueron de 2 g/L de adsorbente, un tiempo de contacto de 30 minutos, velocidad de agitación de 100 rpm, temperatura de 30 °C y pH 8. La capacidad máxima de adsorción obtenida fue de 103.74 mg/g. El sistema meollo-azul de metileno se ajusta al modelo cinético de pseudo segundo orden y la difusión intraparticular no es la etapa limitante del proceso de adsorción. Los resultados obtenidos sugieren que el meollo es un adsorbente eficaz para la remoción de Azul de metileno en solución acuosa, por lo que podría ser útil en los procesos para el tratamiento de residuos industriales que contengan este tipo de contaminantes.

Palabras clave: meollo del bagazo de la caña de azúcar, adsorción, azul de metileno.

ABSTRACT

In recent times, the use of new sustainable technologies for the removal of pollutants has been extended, so as to replace conventional methods of industrial effluent treatment through the use of agricultural waste as low-cost biosorbents. The objective of the present work was to evaluate the potential of the bagasse pith, coming from the depithing of the cane bagasse, for the adsorption of Methylene blue in solution, as a strategy of diminishing the polluting load that is poured to the water sources. The optimized experimental conditions were 2 g/L of adsorbent, a contact time of 30 minutes, stirring speed of 100 rpm, temperature of 30 °C and pH 8. The maximum adsorption capacity obtained was 103.74 mg/g. The bagasse pith-blue methylene system conforms to the kinetic pseudo second order model and intraparticle diffusion is not the limiting stage of the adsorption process. The results obtained suggest that the pith is an effective adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous solution, so it could be useful in the processes for the treatment of industrial waste containing this type of contaminants.

Key words: sugar cane bagasse pith, adsorption, Methylene blue.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales, por la civilización contemporánea, se considerado un problema universal (1, 2). La presencia en el agua, de colorantes, generalmente orgánicos, disminuye la solubilidad del oxígeno disuelto, la transparencia y la penetración de la radiación solar, que afecta la vida acuática y la cadena trófica. Estas sustancias, en su gran mayoría, son tóxicas, carcinogénicas y mutagénicas, y provocan efectos indeseables en los organismos acuáticos y en el hombre (3).

En los últimos años, se han extendido nuevas tecnologías sostenibles para la remoción de contaminantes en general, para reemplazar los métodos convencionales de tratamiento de efluentes industriales, por medio de residuos agrícolas como biosorbentes de bajo costo, eficientes y reutilizables. En este sentido, la biosorción constituye una alternativa promisoría para el tratamiento de aguas contaminadas (4,5).

Los residuos agroindustriales, generalmente desechados, son una fuente renovable de biomasa lignocelulósica, que debieran utilizarse en mayor proporción, el meollo del bagazo de la caña de azúcar es uno de ellos. Este material proviene del desmedulado del bagazo, para la producción de pulpa química y otros derivados, se recomienda eliminarlo porque produce afectaciones tecnológicas durante los procesos productivos en los que se involucra al bagazo, como materia prima (6).

A pesar de que se han realizado estudios para su utilización (7-9), estos aún son insuficientes y el meollo sigue quedando como un residuo difícil de disponer. Además, su combustión para obtener energía es costosa, por el elevado contenido de humedad.

En este trabajo, se escogió al Azul de metileno (AM), como un compuesto modelo *target contaminant*, con el objetivo de evaluar las potencialidades del meollo para remover colorantes en solución acuosa, y se tomaron, como punto de partida, los antecedentes de la literatura que lo refieren como el compuesto más usado, para estudiar el tratamiento de aguas coloreadas y residuales del teñido de algodón y seda (10-12).

Además, en una revisión realizada por Mohammed (13), se considera que el AM puede ser removido por cáscaras, semillas, tallos, hojas, raíces y frutos de varios biosorbentes, tales como: guayaba, coco, bagazo de caña, melón de agua, plátano, residuos de té, ajo, dátil, maíz, arroz, soya, fruta bomba, sésamo y palma.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la potencialidad del meollo, proveniente del desmedulado del bagazo de caña, para la adsorción de AM en solución, como estrategia de disminución de la carga contaminante, que se vierte a las fuentes hídricas.

MATERIALES Y METODOS

El meollo que se utilizó en la investigación tiene similares características que el reportado en anterior publicación (14).

Para llevar a cabo el estudio de adsorción, se preparó una solución inicial de AM 1 g/L y a partir de esta se realizaron las diluciones correspondientes. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y se tomó, para el análisis de los resultados, la media de los valores obtenidos.

Los ensayos de adsorción fueron realizados en modo de lote, se utilizaron frascos Erlenmeyer de 250 mL, que se colocaron en una Zaranda Incubadora GFL 3033, con control de temperatura y velocidad de agitación. Transcurrido el tiempo prefijado para que se alcanzara el equilibrio, se determinó la concentración final de AM en solución, previa filtración, a través de un crisol de vidrio poroso Número 1.

Para determinar la concentración final en solución del AM, se utilizó un espectrofotómetro Kruss 6500 y se midió la absorbancia a 663 nm, que fue la longitud de onda de máxima absorción para el

AM. Fueron procesados, simultáneamente, controles negativos (sin biomasa), así como controles sin AM (agua destilada al pH de trabajo); los primeros, con el objetivo de descartar interferencias causadas por la adsorción en el recipiente utilizado y la posible presencia de impurezas en el AM; y los segundos, con la finalidad de evaluar y considerar las interferencias causadas por la absorción de la fracción soluble del meollo a la longitud de onda seleccionada. Se realizaron las curvas de calibración, a pH de la solución acuosa de AM y pH 8, en el intervalo de concentraciones de 1-6 mg/L.

La capacidad de adsorción del adsorbente se calculó mediante la expresión:

$$q_e = \frac{V * (C_i - C_f)}{m}$$

Donde:

q_e - Capacidad de adsorción (mg/g).

V - Volumen de la solución puesta en contacto con el adsorbente (L).

m - Masa de meollo empleada (g).

C_i - Concentración inicial de la solución de AM (mg/L).

C_f - Concentración final de la solución de AM (mg/L).

El porcentaje de remoción de AM sobre el meollo se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$\% R = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100$$

Donde:

$\% R$ - Porcentaje adsorbido por el meollo, se tomó como referencia la concentración inicial de AM, puesta en contacto con el adsorbente.

C_i - Concentración inicial de la solución de AM (mg/L)

C_e - Concentración en el equilibrio de la solución de AM (mg/L)

Efecto del pH. Durante este estudio se varió el pH en el intervalo de 3-11, con la ayuda de un potenciómetro (*Hanna instruments*) y con el auxilio de soluciones de HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N. La temperatura (30 °C), agitación (100 rpm), dosis de adsorbente (1 g/L), y concentración inicial de AM (50 mg/L) se mantuvieron constantes, durante el tiempo prefijado, para que se alcanzara el equilibrio (2 h).

Dependencia de la dosis de adsorbente. Se investigó el efecto de la dosis del biosorbente en la remoción del colorante, variando su concentración de 0.5 a 5 g/L, se mantuvieron constantes: concentración inicial de AM 50 mg/L, pH=8, temperatura 30 °C y velocidad de agitación 100 rpm, hasta alcanzar el equilibrio (2 h).

Cinética de adsorción. Para evaluar la cinética de la adsorción se midió la concentración de AM en solución a los 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 80, 90, 100, 110, 120 y 130 min, manteniéndose constantes el pH=8, temperatura 30 °C, dosis de adsorbente 2 g/L y velocidad de agitación 100 rpm.

Efecto de la concentración inicial de AM. Las isotermas de adsorción fueron obtenidas a partir de datos experimentales en el equilibrio. Una masa de 2 g/L de meollo, se añadió en los Erlenmeyer que contenían soluciones de AM con concentraciones: 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 mg/L. Los recipientes se mantuvieron en agitación a 100 rpm, a pH=8 y temperatura de 30 °C, durante 60 min.

Determinación del efecto de la fuerza iónica sobre la remoción de AM. Para determinar el efecto de la fuerza iónica sobre el proceso de adsorción se ensayaron diferentes concentraciones de NaCl: 0.001-0.005-0.01-0.05 y 0.1 N. Se mantuvieron constantes el resto de los parámetros: pH=8, dosis de adsorbente 2 g/L, concentración inicial de AM 50 g/L, temperatura 30 °C y velocidad de agitación 100 rpm, durante 60 min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia del pH en la adsorción de AM sobre el meollo

El pH del medio es uno de los factores más importantes que intervienen en la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, este parámetro influye en el grado de ionización de las especies del adsorbato, así como en la carga superficial del adsorbente. Por esta razón, los experimentos de adsorción a diferentes valores de pH pueden reflejar la naturaleza de la interacción físico-química meollo-AM.

Para realizar el estudio de pH, los valores de la concentración de AM en el equilibrio se determinaron mediante el método espectrofotométrico, y se emplea la curva de calibración en un intervalo de concentración de 1-6 mg/L, como método de cuantificación.

En la figura 1 se presenta la capacidad de adsorción (q_e) y el porcentaje de remoción (% R) del meollo en función del pH del medio (3-11), manteniendo constantes: dosis de adsorbente 1 g/L, temperatura 30 °C, tiempo de contacto 130 min, concentración inicial de AM 50 mg/L y velocidad de agitación 100 rpm. Como se puede observar, a pH 3 se obtiene la menor capacidad de adsorción y porcentaje de remoción, lo que puede ser atribuido a que, a estos valores de pH, existe una mayor competencia entre los iones hidronio y los cationes de AM, por los sitios de adsorción en la superficie del biosorbente. La cantidad de AM removida aumenta a medida que el pH se incrementa, se encuentran valores similares a pH mayores que 6 y llegando a valores máximos a pH > pH_{pcc}. Esto puede explicarse por la posible influencia de las interacciones entre el AM (básico) y la superficie negativamente cargada del meollo. Los colorantes básicos deben su carácter catiónico a cargas positivas deslocalizadas, a través del sistema cromofórico, y muestran afinidad hacia materiales con grupos funcionales cargados negativamente.

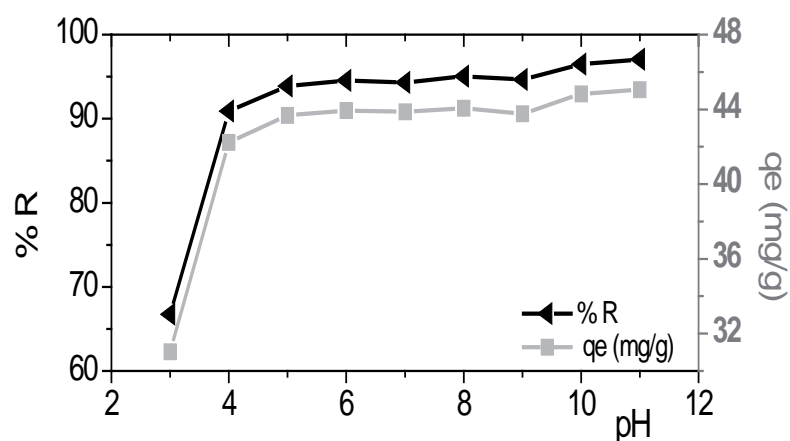


Figura 1. Adsorción de AM sobre el meollo, en función del pH.

Además, en este comportamiento también influye el hecho de que, a pH bajos, los grupos carboxílicos presentes en el meollo están en su forma ácida, sin embargo, a medida que el pH aumenta

estos grupos comienzan a ionizarse en forma carboxilato e interaccionan con las cargas positivas deslocalizadas del AM. Resultados similares se obtuvieron para: residuos de té (15), bagazo modificado (16,17). Según los resultados obtenidos, se escogió pH=8 para realizar los experimentos de adsorción.

Efecto de la dosis de adsorbente sobre el proceso de adsorción

Con el objetivo de determinar la mínima cantidad de biosorbente necesaria para alcanzar la máxima eliminación de colorante, se estudió la influencia de la dosis de adsorbente en el rango de 0.5 a 5 g/L, y se mantuvieron constantes: la concentración inicial de AM en 50 mg/L, 130 min de tiempo de contacto, velocidad de agitación 100 rpm y 30 °C. Los resultados se muestran en la figura 2.

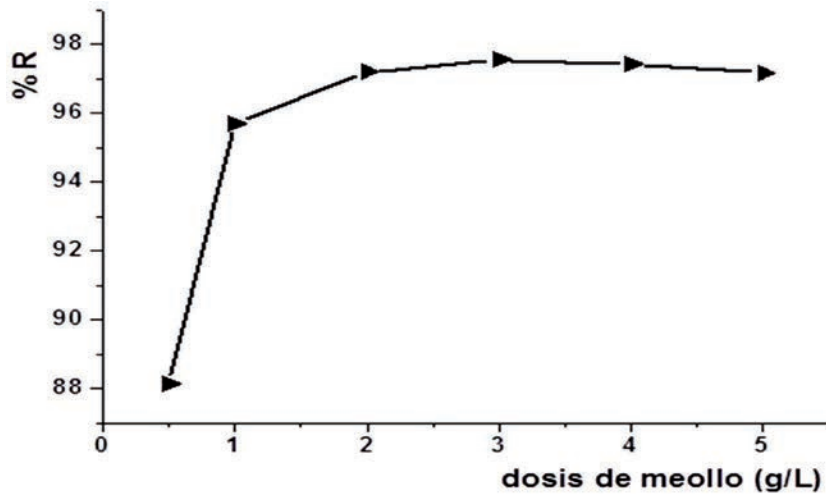


Figura 2. Efecto de la dosis de meollo sobre el proceso de adsorción de AM

Como se observa en la figura, a medida que aumenta la concentración de biosorbente, en el intervalo estudiado, se eleva el porcentaje de AM adsorbido de 88.1 % a 97.2 %; hasta alcanzar un valor, prácticamente, constante después de los 2 g/L. Este incremento en la adsorción de AM se puede explicar por el aumento de los sitios activos en la superficie del meollo para que ocurra la adsorción. El hecho de que la remoción de colorante permanezca prácticamente constante a dosis por encima de los 2 g/L puede atribuirse a que ocurre una reducción del gradiente de concentración de AM en solución, resultado semejante al obtenido por Salem (18). Dar *et al.* (19), exponen que en los experimentos de biosorción en modo lote, se forma una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente y que la etapa limitante del proceso es la velocidad de transporte de las moléculas del adsorbato, desde la superficie hacia el interior de las partículas del adsorbente, por lo que un aumento en la dosis de adsorbente no aumenta significativamente el porcentaje de remoción, después de formarse la monocapa. De acuerdo con los resultados obtenidos, y con el fin utilizar eficientemente el meollo, se seleccionó una concentración de biosorbente de 2 g/L para los experimentos posteriores.

Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de AM

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción, es fundamental, ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso de adsorción. Para estudiar el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de AM con meollo, se realizaron experimentos con una concentración inicial de AM de 50 mg/L, una dosis de biosorbente de 2 g/L, pH 8, temperatura 30 °C, velocidad de agitación 100 rpm, y un tiempo de contacto máximo de 130 min. Se tomaron y midieron muestras a partir de los 15 min hasta llegar a los 130 min. Los resultados se muestran en la figura 3.

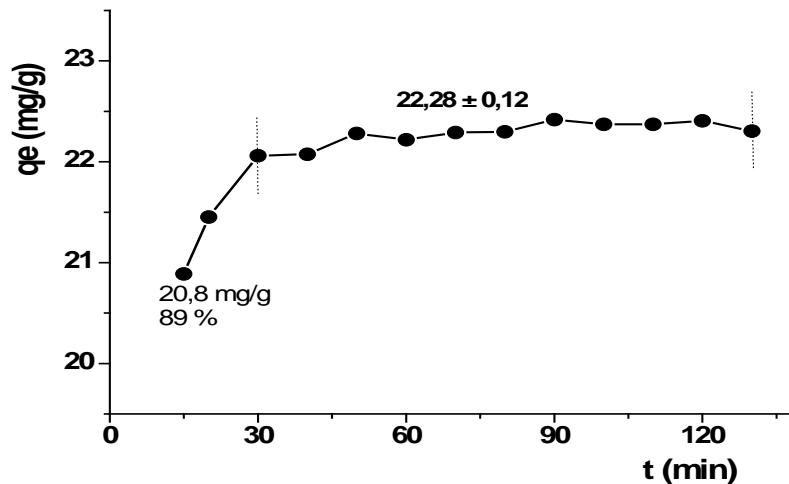


Figura 3. Efecto del tiempo de contacto sobre el proceso de biosorción.

El proceso de biosorción es rápido ya que, aproximadamente a los 15 min de tiempo de contacto se retuvo el 89 % del AM sobre el meollo. Aproximadamente a los 50 min, se alcanzó el 96 % de remoción y una capacidad de adsorción de 22.3 mg/g. A partir de los 30 min, la retención permanece prácticamente constante en 22.28 ± 0.12 mg/g. La adsorción de AM es rápida al principio porque hay una disponibilidad alta de sitios en la superficie del meollo para que ocurra la interacción con el colorante, seguidamente el proceso se hace lento, probablemente, porque comienza a ser controlado por la migración de las moléculas de colorante hacia el interior de las partículas del meollo, hecho este que no se ve favorecido por el tamaño de las moléculas de AM (18, 20).

Cinética de la adsorción

Para estudiar la cinética de biosorción de AM sobre el meollo, se han seleccionado tres modelos utilizados por otros investigadores para el ajuste de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de adsorción de sólido-líquido (21,22). En las figuras de la 4 a 6, se presentan los ajustes de los datos experimentales al modelo de: pseudo primer orden,

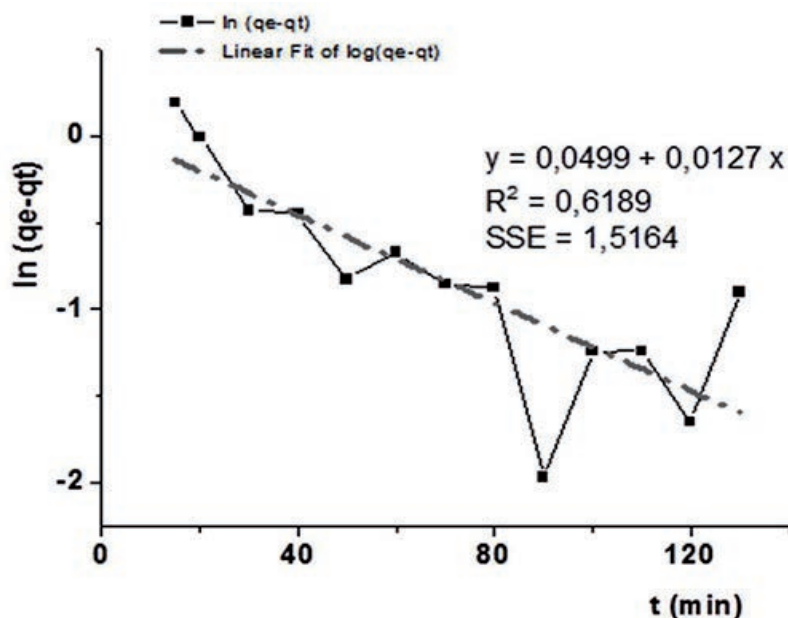


Figura 4. Ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden.

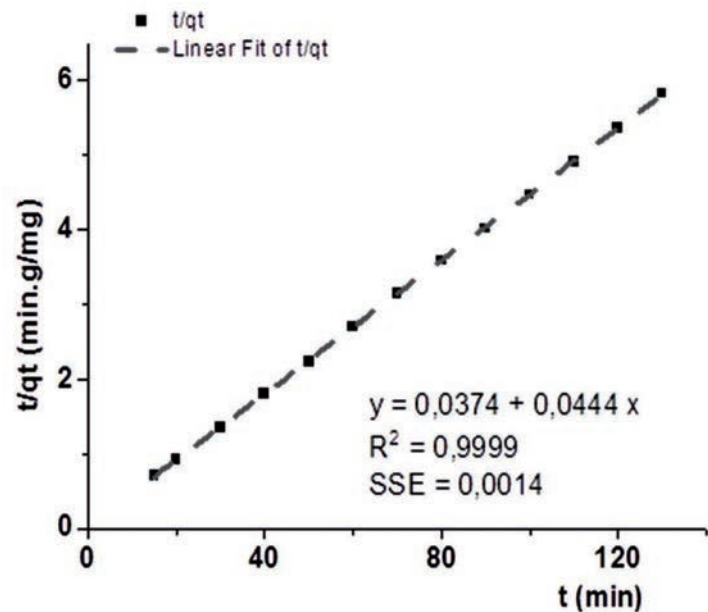


Figura 5. Ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 1. Constantes calculadas a partir de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden

Modelo pseudo primer orden			
K_1 (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	SSE
0.0127	1.05	0.6189	1.52
Modelo pseudo segundo orden			
K_2 (g/mg.min)	q _e (mg/g)	R ²	SSE
0.0527	22.53	0.9999	0.001

Tabla 2. Constantes calculadas a partir del modelo cinético de difusión intraparticular

Modelo de difusión intraparticular				
Etapas	K_{df} (mg/g.min ^{0,5})	B_{df}	R ²	SSE
Primera	0.72	18.15	0.9699	0.01
Segunda	0.05	21.82	0.6886	0.04

pseudo segundo orden y difusión intraparticular. En las tablas 1 y 2, se presentan los parámetros cinéticos calculados.

Los valores bajos de R² y SSE obtenidos con el modelo de pseudo primer orden implican que las suposiciones de este modelo no se ajustan a la cinética del proceso de adsorción que tiene lugar.

En la figura 5 y la tabla 1, se observa que los datos experimentales se ajustan bien al modelo de Ho o pseudo segundo orden según los valores calculados de R²=0.9999 y SSE=0.001. La capacidad de adsorción en el equilibrio de 22.53 mg/g, calculada por el modelo, es similar a la obtenida experimentalmente 22.28 ± 0.12 mg/g después que el sistema alcanza el equilibrio. Estos resultados apuntan a que, durante la adsorción de AM sobre el meollo, pudiera manifestarse algún proceso de quimisorción. Cuando la data experimental se ajusta a este modelo indica que la etapa limitante pudiera ser la interacción del colorante con la superficie del adsorbente y que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos presentes. Resultados similares se reportan para la adsorción de AM sobre carbón activado (23).

Los parámetros obtenidos, mediante el modelo de difusión intraparticular, revelan que el proceso de adsorción se produce en dos etapas; la primera, ocurre en los primeros minutos, que se traduce en una alta afinidad del meollo por el AM y, la segunda etapa, es más lenta, y se alcanza el equilibrio, en correspondencia con lo publicado por Abo Farha (21). Como el valor del intercepto es diferente de cero y las líneas del modelo de difusión no interceptan el origen, la difusión intraparticular no es la etapa limitante del proceso de adsorción que tiene lugar. Esto está en concordancia con los valores

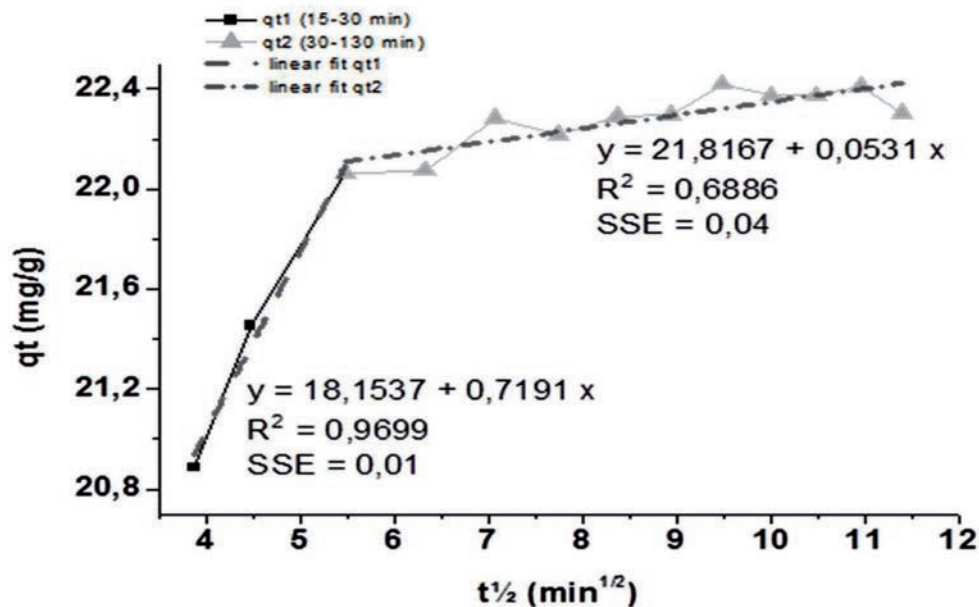


Figura 6. Ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intraparticular.

calculados de las constantes de velocidad en las dos etapas del proceso de adsorción de AM sobre el meollo.

Los resultados obtenidos son similares a los publicados en la adsorción de azul de metileno sobre: *Vitex negundo* (24) y cáscara de semillas de *Simarouba glauca* (25).

Influencia de la fuerza iónica del medio sobre el proceso de adsorción de AM sobre meollo

Las aguas residuales que pueden contener los colorantes, generalmente poseen una composición compleja, usualmente con elevados contenidos de sales disueltas, por ello es necesario conocer la influencia de la fuerza iónica sobre el proceso de adsorción.

El estudio del efecto de la fuerza iónica se realiza adicionando electrolitos a las soluciones acuosas. El cloruro de sodio es el compuesto más empleado para este tipo de ensayos, ya que al estar formado por los iones monovalentes Na^+ y Cl^- , con cargas $Z_{\text{Na}^+} = 1^+$ y $Z_{\text{Cl}^-} = 1^-$, la fuerza iónica es igual a la concentración molar total de la sal (26).

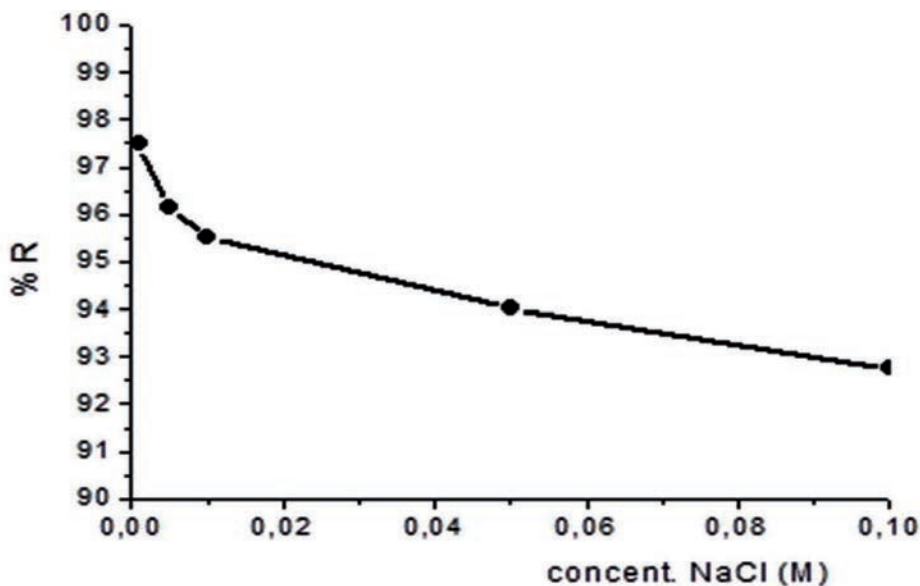


Figura 7. Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de AM.

En la figura 7 se muestran los resultados obtenidos al variar la fuerza iónica del medio de 0.001 N a 0.1 N; manteniendo constantes pH=8; dosis de meollo 2 g/L; concentración inicial de AM=50 mg/L, 30 °C y velocidad de agitación 100 rpm.

Se puede observar en el gráfico que el aumento de la fuerza iónica provoca una disminución de la retención de AM sobre el meollo y se obtiene una remoción de 97.5 % a 0.001 N, que decrece hasta 92.8 % cuando se ensayó a la mayor fuerza iónica. Este fenómeno pudiera explicarse porque al aumentar la fuerza iónica, aumenta la concentración de iones Na^+ en solución y estos compiten con el AM por los sitios de interacción presentes en la superficie del meollo. Otros autores explican que la existencia de iones sodio, que se encuentran en concentraciones superiores al colorante, interactúan con los grupos carboxilatos, impidiendo el contacto entre el AM y los sitios activos del material, lo cual reduce la adsorción del mismo (27). Resultados similares se obtuvieron por Lim (28) en la adsorción de AM sobre cáscara de nuez (breadnut).

Efecto de la concentración inicial de AM sobre la adsorción

La concentración inicial del adsorbato es un factor a considerar en los procesos de adsorción. En la figura 8, se muestra cómo varía la capacidad de adsorción del meollo al modificar la concentración inicial de AM entre 10-400 mg/L, manteniendo constantes: pH=8, velocidad de agitación 100 rpm, dosis de adsorbente 2 g/L y temperatura 30 °C.

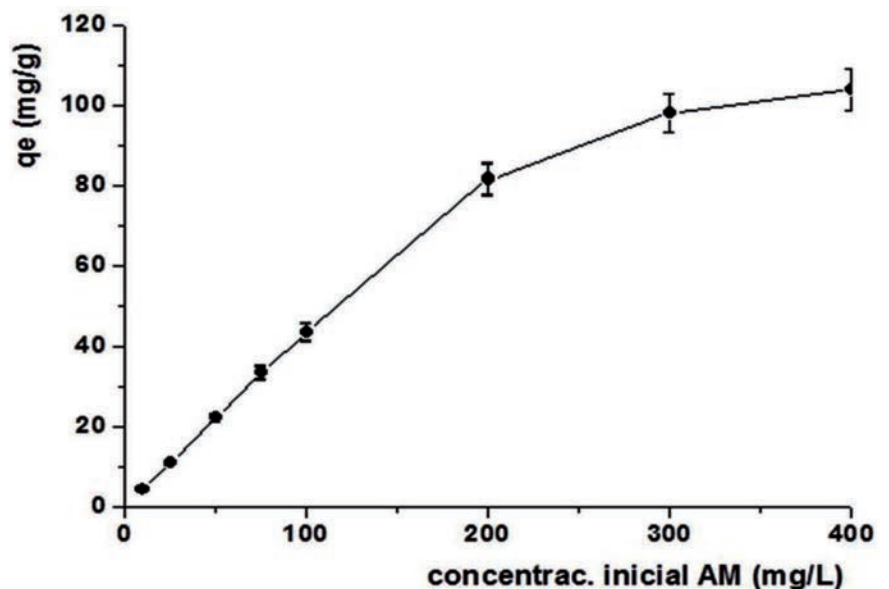


Figura 8. Influencia de la concentración inicial de AM sobre la adsorción.

Según lo que se observa en el gráfico, al incrementar la concentración inicial de AM de 10 a 400 mg/L la capacidad de adsorción se incrementa de 4.5 a 103.8 mg/g, debido a que aumenta el gradiente de concentración de AM en solución, lo que provoca que disminuya la resistencia a la difusión del AM desde la fase líquida hacia la superficie del sólido, y provoca que la capacidad de adsorción aumente hasta llegar a la saturación de la superficie del meollo. Resultados similares son reportados por Begum y Chisutia (29, 30) en la adsorción de colorantes sobre biomasa.

CONCLUSIONES

- El meollo resultante del desmedulado en suspensión del bagazo de la caña de azúcar se puede aplicar en la biosorción de especies en solución acuosa, como una estrategia de reducción de la carga contaminante que se vierte a los cuerpos de agua.

- La máxima capacidad de adsorción resultó 103.8 mg/g, la que se obtuvo con las siguientes condiciones: pH=8, temperatura 30 °C, tiempo de contacto 30 minutos, dosis de adsorbente 2 g/L y velocidad de agitación 100 rpm. El aumento de la fuerza iónica provoca una disminución de la retención de AM sobre el meollo, y se obtiene una remoción de 97.5 % a 0.001 N la cual decrece hasta 92.8 % a la mayor concentración del electrolito.
- Los ensayos cinéticos realizados indican que el proceso de biosorción se ajusta al modelo de pseudo segundo orden y que la difusión intraparticular no es el mecanismo limitante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Reyes, Y.; Vergara, I.; Torres, O.; Díaz, M.; González, E. Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo* 16 (2): p. 66-77, 2016.
2. Gómez, O. Contaminación del agua en países de bajos y medianos recursos, un problema de salud pública. *Rev. Fac. Med.* 66 (1): p. 7-8, 2018.
3. Yan, T.; Wang, L. Adsorptive removal of Methylene blue from aqueous solution by spent mushroom substrate: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *BioResources* 8(3): p. 4722-4734, 2013.
4. Feizi, M.; Jalali, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut Shell residues. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (54): p. 125-136, 2015.
5. Guo, Z., Fan, J.; Zhang, J.; Kang, Y. y otros. Sorption heavy metal ions by activated carbons with well-developed microporosity and amino groups derived from *Phragmites australis* by ammonium phosphates activation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (58): p. 290-296, 2016.
6. Lois-Correa, J.A. Depithers for Efficient Preparation of Sugar Cane Bagasse Fibers in Pulp and Paper Industry. *Ingeniería, Investigación y Tecnología XIII* (04): p. 417-424, 2012.
7. Rodríguez, R.; Cruz, T.; Fernández, J.M.; Roldán, T.; Mendoza, A.; Saucedo, G. Use of sugarcane bagasse pith as solid substrate for *P. chrysosporium* growth. *Folia Microbiol.* 44(2): p. 213-218, 1999.
8. Jain, R.K.; Thakur, V.; Pandey, D.; Adhikari, D.K.; Dixit, A.K.; Mathur, R.M. Bioethanol from bagasse pith: a lignocellulosic waste biomass from paper/sugar industry. *Quarterly J. of Indian Pulp and Paper Technical Ass.* 23(1): p. 169-173, 2011.
9. Gao, X.; Chen, K.; Zhang, H.; Peng, L.; Liu, Q. (2014). Isolation and characterization of cellulose obtained from bagasse pith by oxygen-containing agents. *BioResources* 9(3): p. 4094-4107, 2014.
10. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of Methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater* 177(1-3): p. 70-80, 2010.
11. Suteu, D.; Malutan, T. Industrial cellolignin wastes as adsorbent for removal of Methylene blue dye from aqueous solutions. *BioResources* 8(1): p. 427-446, 2013.
12. Kyzas, G.Z.; Kostoglou, M. Green adsorbents for wastewaters: A Critical Review. *Materials* 7(1): p. 333-364, 2014.
13. Mohammed, M.A.; Shitu, A.; Ibrahim, A. Removal of Methylene blue using low cost adsorbent: A Review. *Res. J. Chem. Sci.* 4(1): p. 91-102, 2014.
14. Dopico, D.; León, V.; Díaz, C.; Peña, E.; Céspedes, M. Meollo del bagazo: caracterización físico-química y potencialidades como biosorbente de especies catiónicas en solución. *Revista ICIDCA Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 50(2): p. 29-34, 2016.
15. Uddin, M.T.; Islam, M.A.; Mahmud, S.; Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive removal of Methylene blue by tea waste. *J. Hazard. Mater* 164(1): p. 53-60, 2009.
16. Guimarães, K.A.; Alves, L.; Sacramento, T.; Frédéric, L. Adsorption studies of Methylene blue and Gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. *Journal of Environmental Management* 118 (30 March 2013): p. 135-143, 2013.
17. Guimarães, K.A.; Alves, L.; Sacramento, T.; Frédéric, L. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove Methylene blue and Gentian violet from aqueous solutions: kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments* 92(3): p. 967-974, 2012.

18. Salem, N.; Awwad, A. Biosorption of Ni (II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. J. Saudi Chem. Society 18(5): p. 379-386, 2014.
19. Dar, B.A.; Wani, A.; Rather, S.A.; Singh, B. Isothermal studies of sorption of acetic acid from waste water using shed needles from pine trees. Arab. J. for Sci. Eng. 38(10): p. 2595-2599, 2012.
20. Priyantha, N.; Lim, L. B. L.; Dahri, M. K. Dragon fruit skin as a potential biosorbent for the removal of Methylene blue dye from aqueous solution. Inter. Food Res. J. 22(5): p. 2141-2148, 2015.
21. Abo Farha, E.S.; Mousa, A.E.; Badawy, A.N.; Yousef, I.R. Removal of some organic dyes from aqueous solution by peanut husk. Int. J. Adv. Research 4(6): p. 1995-2010, 2016.
22. Balarak, D.; Bazrafshan, E.; Mostafapour, F.K. Equilibrium, kinetic studies on the adsorption of Acid Green 3 (Ag3) dye onto *Azolla filiculoides* as adsorbent. Amer. Chem. Scien. J. 11(1): p. 1-10, 2016.
23. Makrigianni, V.; Giannakas, A.; Deligiannakis, Y.; Konstantinou, I. Adsorption of Phenol and Methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: Equilibrium and kinetic studies. J. Environ. Chem. Eng. 3 (1): p. 574-582, 2015.
24. Kavitha, K.; Senthamilselvi, M.M. Adsorptive removal of Methylene blue using the natural adsorbent: *Vitex negundo* stem. Int. J. Curr. Res. Aca. Rev. 2(9): p. 270-280, 2014.
25. Jeyagowri, B.; Yamuna, R.T. Biosorption of Methylene blue from aqueous solutions by modified mesoporous *Simarouba glauca* seed shell powder. Global NEST J. 17(4): p. 701-715, 2015.
26. Aranda, G.E. (2010). Biosorción de cromo y níquel por la cáscara de bellota de encino (*Quercus crassipes* Humb. and Bonpl.). Tesis para optar por el título de Maestro en Ciencias Quimicobiológicas. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. Online: <http://www.thesis.ipn.mx>. Consulta 1/7/2016.
27. Cartaya, O.; Reynaldo, I.; Peniche, C. Cinética de adsorción de iones cobre (II) por una mezcla de oligogalacturónidos. Rev. Iberoam. Polim. 9(5): p. 473-479, 2008.
28. Lim, L.B.L.; Priyantha, N.; Tennakoon, D.T.B.; Chieng, H.I.; Dahri, K.M.; Suklueng, M. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. Arab. J. Chem., 2014. Online: <http://www.sciencedirect.com>. Consulta 7-5-2016
29. Begum, H.A.; Mahbub, M.K.B. Effectiveness of carboxymethyl cellulose for the removal of *Methylene* blue from aqueous solution. Dhaka Univ. J. Sci. 61(2): p. 193-198, 2013.
30. Chisutia, W.; Mmari, J.; Mwanza, P. Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and equilibrium studies. Energy Proc. 50: p. 862-869, 2014.

Estudio de la posibilidad de producción de ácido cítrico en el central azucarero Uruguay

Eliany Abstengo Montero^{1*}, Luis Eduardo Guerra Rodríguez², Erenio González Suarez³

1. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
Vía Blanca No. 804 y Carretera Central, San Miguel del Padrón. La Habana, Cuba.
eliany.abstengo@icidca.azcuba.cu
2. Universidad de Camagüey “Ignacio Agramonte Loynaz” (UC)
3. Universidad Central Marta Abreu, de Las Villas (UCLV). Carretera a Camajuaní, km 51/2, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

RESUMEN

El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarbóxico que está presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón y la naranja. Es un buen conservante y antioxidante natural que se añade industrialmente, como aditivo en el envasado de muchos alimentos, como las conservas de vegetales enlatadas. En el presente trabajo se realiza un estudio de las posibilidades de instalación de una planta anexa a la UEB Central Azucarero Uruguay, ubicado en el municipio Jatibonico, de la provincia de Sancti Spíritus, para la producción de ácido cítrico debido a la gran demanda que tiene este producto en la sociedad. Para su elaboración se realiza un estudio detallado del proceso tecnológico de producción de ácido cítrico y se analizan las diferentes variables de operación. Además se valora su posible integración a la UEB Central Azucarero Uruguay, se realiza la gestión energética, el análisis técnico-económico en el que se obtuvo un valor de TIR de un 15.61 %, un valor de VAN de \$39236156 y PRD de 6 años y 5 meses.

Palabras clave: ácido cítrico, energía, seguridad, eficiencia, economía.

ABSTRACT

Citric acid is an organic tricarboxylic acid that is present in most fruits, especially citrus fruits such as lemon and orange. It is a good preservative and natural antioxidant that is added industrially as an additive in the packaging of many foods such as canned vegetables. In this work, a study is carried out of the installation possibilities of a plant attached to the UEB Central Azucarero Uruguay, located in the Jatibonico municipality of the Sancti Spiritus province, for the production of citric acid due to the high demand that this product has in society. For its elaboration a detailed study of the technological process of citric acid production is carried out, analyzing the different operating variables. In addition, its possible integration to the Sugar Factory Uruguay is analyzed, performing energy management, the technical-economic analysis where an IRR value of 15.61% was obtained, a NPV value of \$ 39236156 and PRD of 6 years and 5 months

Key words: citric acid, energy, safety, efficiency, economy.

INTRODUCCIÓN

El ácido cítrico (AC) es un ácido orgánico muy frecuente en la naturaleza, es un compuesto intermedio en el ciclo de Krebs, se encuentra en gran cantidad de frutas. Fue aislado por primera vez por Scheele, al mezclar zumo de limón con cal y disolver el precipitado con ácido sulfúrico. A principios del siglo XX, la obtención del ácido cítrico se hacía a partir de limones pero, a mediados de siglo, ese proceso se hizo cada vez menos rentable y se optó posteriormente, cada vez más, por la pro-

ducción mediante la fermentación de un microorganismo. El ácido cítrico es usado principalmente, en la industria de la alimentación para la elaboración de bebidas y otros productos, también como saborizante y conservante, aunque tiene otras muchas propiedades por las que es utilizado en esta industria. El ácido cítrico también es utilizado en la industria farmacéutica, textil, cosmética, agrícola y de detergentes. El presente trabajo tiene como objetivo el estudio del ácido cítrico, así como su obtención, aplicaciones e impacto social (1).

Es uno de los ácidos más importantes producido en la actualidad a nivel mundial. Desde la década de los años '70 se ha manifestado un gran interés por muchos investigadores en su obtención (2,3) en el mejoramiento de las tecnologías existentes y en la búsqueda de nuevas aplicaciones, que ha permitido lograr importantes avances en la introducción de nuevos microorganismos, el empleo de nuevos sustratos y la variación de disímiles parámetros de operación para elevar la eficiencia industrial (4, 5).

La producción de ácido cítrico ha crecido notablemente en el presente siglo. La Unión Europea, Estados Unidos y China reúnen el 88 % del total mundial. Recientemente, se observó un aumento importante en la capacidad productiva de Europa Oriental y del Lejano Oriente. Se estima, por ejemplo, que la demanda en Estados Unidos, en los últimos años, creció hasta al 7 % anual. Este crecimiento se relaciona con la expansión de la industria de alimentos y bebidas (1).

Ante la desfavorable inestabilidad del mercado internacional del azúcar, la industria azucarera en Cuba ha visto la necesidad de diversificar su producción. Los elevados precios de adquisición de este producto oscilan entre 1 200 y 3 000 USD/t. Además, se abren disímiles aplicaciones, con tendencias al incremento, en las industrias alimenticia, farmacéutica, agrícola y de cosméticos (6).

Varios estudios han demostrado que esta nueva planta debe instalarse cerca de un central cuyos índices de producción sean elevados.

En Cuba los centrales que más producen son:

- Central Guiteras, ubicado en la provincia de Las Tunas, con una capacidad de producción instalada de 9200 t; cuenta con una destilería, una planta de recuperación de CO₂, producción de biogás, planta de tablero, torula y alimento animal.
- Central Uruguay, ubicado en la provincia de Sancti Spíritus, cuenta con una capacidad de producción instalada 9 200 t, y produce, como derivado, miel-urea-bagacillo.

Como el Central Uruguay posee poca producción de derivados, a pesar de su gran capacidad de producción, y el ácido cítrico es un producto de alta demanda nacional, costo elevado en el mercado internacional y que no se produce en Cuba, el presente trabajo estudia la necesidad de instalar una planta de ácido cítrico anexa al central y como alternativa que se utilice como materia prima el bagazo obtenido en este.

MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción del proceso tecnológico.

El proceso de obtención de ácido cítrico, a partir de bagazo de caña, cuenta con las siguientes etapas:

1. Pretratamiento del bagazo.
2. Filtración.
3. Fermentación.
4. Filtración.
5. Separación.

6. Cristalización.

7. Secado.

En primer lugar, ocurrirán una serie de etapas previas cuyo fin es acondicionar las materias primas principales de la fermentación: el hidrolizado de bagazo (7,8).

El pretratamiento se realiza con el objetivo de remover la lignina y la hemicelulosa, reducir la cristalinidad de la celulosa, y aumentar la porosidad de los materiales. La tecnología ideal del pre-tratamiento debe cumplir los siguientes requerimientos (7,8):

- Aumentar la formación de azúcares o la habilidad de formar azúcares
- Minimizar la degradación o pérdidas de carbohidratos
- Impedir la formación de co-productos colaterales inhibitorios para los procesos de hidrólisis y fermentación subsecuentes y ser efectivo económicamente.

El primer pretratamiento consiste en una hidrólisis ácida con ácido cítrico al 6 %, a temperatura ambiente, durante una hora a 135 °C, con el objetivo de conseguir eliminar la hemicelulosa, sin afectar, apreciablemente, la celulosa, ni generar sustancias inhibitorias de la fermentación como el furfural, para mantener esta temperatura se utiliza como medio de enfriamiento agua a 5 °C (8,11).

Luego, el bagazo pretratado es filtrado en un filtro rotatorio, al vacío para lograr separar el líquido, que contiene hemicelulosa y ácido cítrico, del sólido que contiene la lignina y la celulosa. El licor será utilizado en la carga de los fermentadores.

Los fermentadores son biorreactores, en los cuales ocurren las siguientes etapas:

Etapas 1: carga de licor con hemicelulosas.

Etapas 2: fermentación de hemicelulosas.

Etapas 3: carga de celulosa+lignina (sólido).

Etapas 4: hidrólisis de celulosa.

Etapas 5: fermentación de la celulosa.

La carga de licor con hemicelulosa tardará aproximadamente 30 min, como máximo, junto con la recepción de los nutrientes necesarios, para que la fermentación ocurra adecuadamente y se ajusta el pH entre 6.8 y 7; en esta etapa ocurre el crecimiento y activación del hongo, mediante la inoculación con esporas y el suministro de aire estéril a un medio de concentración adecuada, en los fermentadores es donde se realiza la producción de ácido cítrico, por medio de un proceso aerobio, con alimentaciones incrementadas.

La fermentación va a ser la etapa más duradera de todo el proceso, que tiene lugar en la planta aproximadamente, 6 días. Durante el proceso fermentativo se controlarán distintas variables (temperatura, pH), para que transcurra de manera correcta y se produzca la mayor cantidad posible de ácido cítrico. Será un proceso de tipo discontinuo. Tras el tiempo estipulado, el fermentador se descarga. El producto obtenido, el licor posfermentativo, contiene ácido cítrico, agua e impurezas. Este licor se conduce hacia la siguiente etapa del proceso (12). Como resultados finales de la etapa fermentativa se obtiene una conversión del 82 % de celulosa y 75 % de las hemicelulosas, además de 95.7 t de ácido cítrico/lote.

El caldo de fermentación se clarifica usando un filtro rotativo de vacío. Luego, se usa una serie de unidades de extracción de mezclador-sedimentador para transferir el ácido cítrico de la fase acuosa a la orgánica, en esta etapa ocurre una separación líquido-líquido. La operación se lleva a cabo mediante la extracción, a contracorriente, del ácido cítrico en una fase acuosa caliente, en una segunda serie de unidades mezcladoras-sedimentadoras a 80 °C. La extracción posterior produce una solución acuosa purificada de ácido cítrico al 20 %. La fase orgánica se enfría y se recicla a los extractores mezcladores-sedimentadores. El disolvente orgánico es una mezcla de 60 % de isooctano.

tanol y 40 % de triamina. Este disolvente es, esencialmente, inmiscible en agua y tiene una alta eficacia de extracción con respecto al ácido cítrico. La fase orgánica, que contiene el solvente y el ácido cítrico, se envía al paso de extracción posterior. Se logra, con este procedimiento, llevar el AC desde 24.8 %, en corriente de entrada, a 72.3 %, en salida.

Posteriormente, se cristaliza el AC y los cristales salen con una concentración de 88.1 %, estos se secan con aire caliente (120 °C), para obtener ácido cítrico al 99 % y se envasan.

Análisis de la propuesta

Análisis de la tecnología seleccionada

La evaluación económico-financiera de un proyecto, hecha de acuerdo con criterios que comparan flujos de beneficios y costos, permite determinar si conviene realizar un proyecto; o sea, si es o no rentable, y de ser conveniente, si es oportuno o no ejecutarlo en ese momento o cabe postergar su inicio. En presencia de varias alternativas de inversión, la evaluación es un medio útil para fijar un orden de prioridad entre ellas, seleccionar los proyectos más rentables y descartar los que no lo sean (13).

Al evaluar una inversión, normalmente la proyección se hace para un período de tiempo inferior a la vida útil real del proyecto, por lo que al término del período de evaluación es necesario estimar el valor que podría tener el activo en ese momento, por algunos de los tres métodos reconocidos para este fin, para calcular los beneficios futuros que podría generar, desde el término del período de evaluación.

Mediante el método de Lang se puede estimar la inversión:

$$Inv = \lambda * Eq$$

Donde:

λ : coeficiente de Lang, este depende de las características de los fluidos que intervienen en el proceso, en este caso es sólido fluido y su valor es 4.9 (14).

Eq: costo de los equipos fundamentales del proceso

La tabla 1 muestra la primera propuesta de equipamiento y su costo estimado.

Tabla 1. Estimación de costo total del equipamiento

Cantidad	Equipo	Costo unitario(\$)	Costo(\$)
3	Fermentadores	965 000	2 895 000
2	Filtros	62 000	12 4000
1	Esterilizador	430 000	43 000
1	Mezclador	568 000	2 272 000
Costo total de equipamiento			5 334 000

Por tanto, el valor aproximado de la inversión es de \$26 136 600.

La planta que se propone instalar utilizaría la tecnología que propone Gálvez (15) con algunas modificaciones en la etapa de pre-tratamiento, debido a que la materia prima es bagazo, en la etapa de separación propuestas por Guerra (16) y se muestra en la tabla 2 el costo total de equipamiento real.

Para los equipos previstos, se estableció que sería posible mantener un aceptable nivel de fiabilidad de la planta, a partir del mantenimiento preventivo planificado y el nivel de inventarios de insumos y herramientas suficientes, para dar respuesta a las averías operativas, excepto para el compresor por su complejidad. El dimensionamiento de los equipos se realizó siguiendo la norma (17) y utiliza el simulador SuperPro Designer v9.0.

Tabla 2. Equipamiento de la planta

Cantidad / en espera	Descripción	Costo unitario (\$)	Costo (\$)
1/1	Compresor	5900	11800
	Eficiencia % = 70		
1/0	Cámara de esterilización	513000	513000
	Diámetro = 10 m		
	Longitud = 11.73m		
3/0	Fermentadores	965000	2895000
	Volumen = 276.78 m ³		
1/0	Filtro de aire	1300	1300
	Flujo = 0.83 m ³ /s		
2/0	Filtro de aire	62000	124000
	Flujo = 2.32 m ³ /s		
4/0	Tanque estabilizador	40000	160000
	Volumen = 170.04 m ³		
	Diámetro = 4.16 m		
1/0	Tanque	319000	319000
	Volumen = 62.08 m ³		
	Diámetro = 3.16 m		
1/0	Esterilizador	430000	430000
	Diámetro = 2.92 m		
	Longitud = 13.22 m		
2/0	Filtro rotatorio al vacío	169000	338000
	Área = 71.12 m ²		
2/0	Filtro rotatorio al vacío	178000	356000
	Área = 77.93 m ²		
1/0	Secador rotatorio	635000	635000
	Diámetro = 2.92 m		
	Longitud = 14.60 m		
1/0	Mezclador/sedimentador-1	129000	129000
	Flujo = 47.8 m ³ /h		
	Número de etapas = 3		
1/0	Mezclador/sedimentador-2	78000	378000
	Flujo = 90.8 m ³ /h		
	Número de etapas = 6		
4/0	Mezclador Enchaquetado	568000	2272000
	Volumen = 81.76 m ³		
	Diámetro = 3.26 m		
2/0	Cinta transportadora	187000	374000
	Ancho = 148.37 cm		
	Longitud = 50 m		
Costo de otros equipos no listados			2263000
Accesorios			10700
Costo total de compra del equipamiento			11298000

*Balances de materiales y energía de la planta.**Principales insumos*

La planta fue simulada en el software SuperPro Designer v9.0. Este software nos facilita los balances de materiales y energía. En la tabla 3 se muestra el consumo de los materiales que utiliza la planta.

Se realizaron los balances energéticos de las etapas de prehidrólisis, hidrólisis y evaporación ya que en estas etapas son en las que se consumen vapor y energía.

Las propiedades termodinámicas de los fluidos se tomaron de Perry *et al.*(18).

Evaluación económica del proceso

La evaluación económico-financiera de un proyecto valora criterios que comparan flujos de beneficios y costos y determina si un proyecto, es rentable o no y sí es oportuno ejecutarlo en ese momento o se posterga su inicio. En presencia de varias alternativas de inversión, la evaluación es un medio útil para fijar un orden de prioridad entre ellas, seleccionar los proyectos más rentables y descartar los que no lo sean (19).

Al evaluar una inversión, normalmente la proyección se hace para un período de tiempo inferior a la vida útil real del proyecto, por lo que, al término del período de evaluación, es necesario estimar el valor que podría tener el activo en ese momento, por algunos de los tres métodos reconocidos para este fin, para calcular los beneficios futuros que podría generar desde el término del período de evaluación.

Los índices de consumo de vapor y energía se tomaron de los reportados por González (20) y se muestran en la tabla 4. A partir de esta información, se determina que los índices de vapor y electricidad anuales de ácido cítrico serán de 11.88 t/t AC y 1 700 kw-h/tAC, respectivamente, que se utilizaron en el cálculo de los costos variables (21).

Tabla 4. Consumo de energía en la producción de ácido cítrico

Concepto	UM	Valor promedio	Valor máximo
Agua para el enfriamiento	Gal/min	250	350
Aire comprimido	Pie ³ /min	18000	24000
Electricidad	kW	5000	5500
Refrigeración	t	150	200
Vapor	Lb./hora	60000	66000
Agua para el proceso	Gal/min	120	150

La planta productora de ácido cítrico será ubicada anexa al central, como estrategia de integración y, por orientaciones de AZCUBA, el vapor que consumirá tendrá un precio de 4.96 \$/t vapor. A partir de la tecnología china, se determinaron los índices de consumo de materia prima y de los insumos necesarios para la producción de ácido cítrico. Estos valores se reportan en la tabla 5 (21).

Para un flujo de producción de 4 920 t/año, se trabajará en la planta un total de 7 920 h con un número de 53 lotes anuales.

El resumen ejecutivo se muestra a continuación:

- Inversión: \$ 50 169 952.
- Costo de operación: 6 243 001 \$/año.

Tabla 5. Índices de consumo y precios de materia prima y materiales

Materias primas y materiales	Índice/t	Precio
Bagazo (t)	2	5.26
Ácido cítrico (t)	1	2000
Óxido de calcio (t)	1	56.25
Ácido clorhídrico(t)	0.4	169
Hidróxido de sodio(kg)	10	0.66151
Amonio(kg)	10	0.18
Ag. antiespimante(kg)	2	232.575
Policuagulante (kg)	0.1	0.31147
Carbón activado	20	2.84
Servicios		
Electricidad (kWh)	1700	0.0753
Vapor (t)	11.88	4.96
Agua de proceso (m ³)	10	0.1
Agua de servicio (m3)	40	0.34

- Ganancias: 9 840 413 \$/año.
- PRD: 6.40 años.
- Precio de venta: 2000 \$/t.

El análisis demuestra que el proyecto de instalación de la planta es factible económicamente con una inversión total de 50 168 952 USD y un período de recuperación de 6.40 años.

Estos datos se obtienen en el simulador Super Pro Designer (22).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la integración de la planta de ácido cítrico al central

Análisis económico

La eficiencia económica del central es 27 038.7 MP/año, con un costo por peso de 0.76. La incorporación de una planta productora de 5000 t/a de ácido cítrico podrá aportar 7.5 MP como ingreso, al estabilizarse sus producciones al 70 % de la capacidad instalada en el 3er año de explotación, para reportar un retorno interno de la inversión después de los impuestos de 16.80 %, lo que permitiría recuperar la inversión en 5 años y tres meses y mejorar los indicadores anuales del ingenio en 10.7 MP/año.

Análisis energético

El central produce en zafra 367 996.8 t de bagazo y para la producción de 5 000 t de ácido cítrico se necesita 34 499 t de bagazo, restando estos valores quedan disponibles 333 497.8 t de bagazo que equivalen a 787 054.808 t de vapor, ya que el índice de generación de vapor es de 2.36 kg de vapor/kg de bagazo (23). En el central se consumen en el proceso aproximadamente 0.54 t de vapor por t de caña a moler, Uruguay muele 383.33 t de caña/h, lo que equivale a 919 992 t de caña molida en el periodo de zafra (100 días), por lo que consume 496 795.68 t de vapor. Si se le resta al vapor que se genera, el que consume el central se obtiene 290 259.128 t de vapor anual y si se analizan

los balances se determina que el consumo de vapor es de 2 385.40 t y restan 287 873.728 t de vapor. Los índices de consumo fueron tomados de Rodríguez (24). Este análisis demuestra que la instalación de la planta anexa es factible energéticamente y que puede ser abastecida, aún instalada la bioeléctrica y el vapor restante sería consumido por esta en los días sin zafra.

Análisis ambiental

La introducción de una nueva tecnología incluye el aumento de los riegos ambientales asociados, que deben gestionarse adecuadamente, para minimizar su impacto.

El manejo inadecuado de los residuos sólidos provoca contaminación en las zonas urbanas, por una incorrecta organización, recolección, clasificación y disposición final.

Como parte de la política de producciones más limpias y aprovechamiento económico de los residuales, en la fábrica de azúcar se puede emplear la cachaza, que es un producto residual del proceso, como mejorador del suelo (abono orgánico). Además, se pueden reciclar las cenizas que se obtienen por la combustión del bagazo, que son ricas en fósforo y potasio, como fertilizantes.

Los residuales líquidos de la industria azucarera y sus derivados son fuente de contaminación ambiental, por su contenido de materias orgánicas. Estos residuales contienen cantidades apreciables de nitrógeno, fósforo, potasio y otros nutrientes beneficiosos para el crecimiento y desarrollo de las plantas, constituyen valiosos recursos para regar y fertilizar la caña de azúcar y otros cultivos, a la vez que son peligrosos si llegan a depositarse en ríos y presas porque pueden ocasionar grandes trastornos a la flora y la fauna.

Los residuales de la planta de ácido cítrico pueden ser reutilizados:

- La lignina como combustible para la generación de energía eléctrica.
- El micelio del hongo, junto con las corrientes líquidas residuales, como alimento animal.

Para reducir estos riesgos se proponen las siguientes acciones:

- Establecer un proyecto de producciones más limpias.
- Contar con medidores de flujo, en la entrada de las líneas de abasto y el medidor de caudal, a la salida del central y la planta anexa.
- Incrementar la reutilización de los residuales líquidos y sólidos en la agricultura cañera y no cañera, como fertilizantes, enmiendas orgánicas y mejoradores del suelo; previa caracterización de estas y con las recomendaciones específicas para el uso en los diferentes cultivos.
- Potenciar dentro del Sistema de Innovación Tecnológica, las investigaciones sobre el empleo de energías renovables, emplear subproductos y residuales provenientes de la agroindustria azucarera
- Estimular la producción de energía renovable y la generación de electricidad a partir de biocombustibles.

CONCLUSIONES

1. La temperatura, tiempo y pH, en las etapas de pre-tratamiento y fermentación, son junto con la concentración de ácido, en el pre-tratamiento, las variables de operación más influyentes en el proceso de obtención de ácido cítrico de materiales lignocelulósicos.
2. La mejor tecnología a emplear en la planta, es la que propone el ICIDCA para producir ácido cítrico, a partir de mieles finales modificadas con una hidrólisis, en la etapa de pre-tratamiento, debido a que la materia prima es bagazo, y en la etapa de separación debe usarse una separación líquido-líquido y no un intercambio iónico.
3. Es posible cubrir los distintos requerimientos materiales y energéticos de la UEB Central Azuca-

tero Uruguay, siempre y cuando se utilice la producción sobrante anual de bagazo en su totalidad y utilicen los vapores de escape, en la etapa fermentativa.

4. Es factible el proceso inversionista previsto que asciende a un valor de inversión de 72 695 000 USD.
5. Es necesario tener mucho cuidado con el manejo del ácido sulfúrico, el almacenamiento del ácido cítrico y del hongo *Asperigullus niger*.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Muñoz Villa, A.; *et al.* Ácido Cítrico: Compuesto Interesante. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, 2014. Vol. 6.
2. Pandey, P. *Studiess on citric acid production by Aspergillus niger in batch fermentation. Recent research in science and technology.* 2013.
3. Torrado, A., *Citric acid production from orange peel wastes by solid stated fermentation.* . Brazilian Journal of Microbiology, 2011.
4. Laboni Majumder, I.K., *et al.* *Citric Acid Production by Aspergillusniger Using Molasses and Pumpkin as Substrates.* 2010.
5. Mahin, A. *Citric Acid Production by Aspergillus niger through SolidState Fermentation on Sugarcane Bagasse.* Bangladesh J Microbiol, 2008.
6. Blanco, G. y Herryman M. *Situación mundial y tendencias en la producción y uso del ácido cítrico.* Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA). , 2005.
7. Abdullah-Al-Mahin, *et al.* *Improved Citric Acid Production by Radiation Mutant Aspegillus Niger Using Sugarcane Bagasse Extract.* 2012.
8. Nápolez, A.I. y López R. *Hidrólisis y tratamientos químicos a los materiales celulósicos.* 1987, Ciudad de la Habana: Editorial Científico-Técnica.
9. Sun, Y. and C. NG, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.* Biore-sources Technology, 2002.
10. Mesa, L. y Gonzalez E. *Technical economic evaluationof alternatives for assimilation from sugar cane bagasse.* Congreso de Medio Ambiente y Biocombustibles., 2009.
11. Piñeros, Y. *Aprovechamiento de biomasa lignocelulosa. Algunas experiencias de investigación en Colombia.* 2014.
12. Ali, S. *et al.* Production of citric acid by *Aspergillus niger* using cane molasses in a stirred fermentor. 2002.
13. Vizzio, M. *Ordenamiento de la Formulación, y Evaluación Financiera.* 1996.
14. Peters, M. y Timmerhaus, K. *Plant Desing and Economics for Chemical Engeeniers.* 1991.
15. Galvez, L. *Manual de los derivados de la caña de azúcar.* 2000.
16. Guerra, L.E. *Propuesta tecnológica para la producción de ácido cítrico a partir de un residuo de la agroindustria azucarera cubana.* 2015, Universidad de Camagüey Ignacio Agramonte Loynaz.
17. ASME, *ASME2010.* 2010.
18. Perry, R.H. y Chilton, C.H. *Chemical Engineers´ Handbook.* 1973.
19. Vizzio, M. *Estudio de Caso: Ordenamiento de la Formulación, y Evaluación Financiera.* 1996.
20. González, E. *Los problemas de incertidumbre en el desarrollo diversificado integrado a la industria de la caña de azúcar.* Centro Azúcar, 2002. No 4.
21. López, L.; Soriano, L.; Gómez, M. Estudio de las diferentes capacidades para la producción de ácido cítrico en la región central de Cuba. Centro Azúcar, 2006. 33.
22. SPD, *SPD 9.0 Manual* 1991.
23. IPROYAZ *Estudio de Oportunidad Planta BIOELÉCTRICA UEB Central Azucarero Uruguay.* 2017.
24. Rodríguez, R. *Evaluacion prospectiva para transformar una fabrica de azucar en biorefineria.* 2016.

La región óptima para la hidrólisis enzimática en la producción de glucosa

Mariano Felipe Cortés-Falcón*, Inés de la Caridad Alomá-Vicente, Omar Pérez-Navarro y Jorge Leyva-Mas
Universidad Central Marta Abreu, de Las Villas, Carretera a Camajuaní, km 51/2, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

marianocf@uclv.edu.cu

RESUMEN

La glucosa es un edulcorante que se puede obtener a partir de la inversión ácida de la sacarosa, empleando ácido fosfórico al 85 %. Durante el proceso se originan productos coloreados con presencia de cenizas y subproductos no deseados. En el presente trabajo se realiza el estudio de la inversión de la sacarosa por vía enzimática, se usa una enzima invertasa termorresistente producida por el Instituto Cubano de Investigaciones de la Caña de Azúcar (ICIDCA), con el objetivo de determinar la región óptima para la hidrólisis enzimática, utilizando invertasa sumergida. Se realiza a escala de laboratorio la hidrólisis enzimática de la sacarosa, se emplea invertasa en un proceso sumergido, se planifican los experimentos a partir de la matriz de Plackett Burman, la variable respuesta seleccionada, la concentración de reductores totales, determinados a partir del método del ácido 3.5 dinitro salicílico (DNS) y se aplica el método del paso ascendente se optimizan las variables del proceso; siendo las más significativas la concentración de sacarosa, la concentración de enzima y la temperatura. Los mejores resultados obtenidos en el proceso de inversión de la sacarosa que emplea la enzima invertasa sumergida, son la concentración de sacarosa (70 %), concentración de enzima (14.64 mL/100g refino), pH (4.6) y temperatura (86 °C).

Palabras clave: azúcares reductores, enzima invertasa, hidrólisis enzimática, optimización, sacarosa.

ABSTRACT

Glucose is a sweetener that can be obtained from the acid inversion of sucrose using 85 % phosphoric acid; during the process, colored products with the presence of ashes and unwanted by-products are produced. In the present work, the study of sucrose inversion by enzymatic route is carried out using a thermoresistant invertase enzyme produced by ICIDCA, in order to determine the optimal region for enzymatic hydrolysis using submerged invertase. The enzymatic hydrolysis of sucrose is performed at laboratory scale using submerged invertase. The experiments are planned based on Plackett Burman's matrix, the selected response variable, the concentration of total reducers, determined from the 3.5 dinitro salicylic acid (DNS) method, and applying the upstream method, the process variables are optimized, the most significant being sucrose concentration, enzyme concentration and temperature. The best results obtained in the sucrose inversion process using the submerged invertase enzyme are the sucrose concentration (70 %), enzyme concentration (14.64 mL/100 g refined), pH (4.6) and temperature (86 °C).

Key words: reducing sugars, invertase enzyme, enzymatic hydrolysis, optimization, sucrose.

INTRODUCCIÓN

Los edulcorantes se encuentran entre los principales insumos de interés industrial y, dada su capacidad endulzante, son utilizados en la elaboración de una gran variedad de alimentos y bebidas; los tipos de edulcorantes más comunes y conocidos son los azúcares, que son producidos de una

gran variedad de plantas, también se encuentran en algunos productos como el aguamiel, la miel y la leche, según informa García *et al.* (1).

La sacarosa es un disacárido, formado por glucosa y fructosa, que por hidrólisis se transforma en estos monosacáridos, para obtener como producto el azúcar invertido (2, 3).

La glucosa, es el azúcar más importante en el metabolismo de las células vivas, su aporte calórico es de 4 kcal/g; es el azúcar más abundante encontrado en la sangre; está presente en muchas frutas, y es la unidad base de la celulosa, el almidón y el glucógeno; su poder edulcorante es menor al de la sacarosa y cuenta con un amplio mercado en el área de alimentos, bebidas y productos farmacéuticos (4, 5).

La glucosa se puede obtener por inversión enzimática o por hidrólisis ácida del almidón o la sacarosa, que son las principales fuentes de energía presentes en materias primas tales como el plátano, el almidón de yuca, el almidón de maíz, la remolacha y el azúcar refinado (6).

En la obtención de la glucosa, la etapa fundamental del proceso es la inversión de la sacarosa, que se puede desarrollar por acción de un ácido a temperatura elevada; por vía enzimática, utilizando la enzima invertasa, y por intercambio iónico (7).

Inversión ácida de la sacarosa

El proceso de inversión ácida de la sacarosa se lleva a cabo con una tecnología cubana que opera en régimen discontinuo. Desarrolla la producción de glucosa y sirope rico en fructosa, a partir del azúcar refinado, mediante la inversión ácida de la sacarosa. Este método de hidrólisis emplea ácidos tales como (clorhídrico, fosfórico, cítrico), a elevada temperatura (85-90 °C).

La sacarosa se invierte al incorporar una molécula de agua, lo que origina que el enlace glucosídico entre los dos monómeros que la forman, se hidrolice. Este proceso se realiza en un reactor del tipo tanque agitado.

Inversión de la sacarosa por enzima invertasa

En este método, la disolución de sacarosa, se pone en contacto con la enzima invertasa también denominada β - fructosidasa, (EC 3.2.1.26), definida como enzima que hidroliza la sacarosa en glucosa y fructosa, su pH óptimo oscila de 4.5 a 5. La hidrólisis de la sacarosa catalizada por invertasa, presenta un mecanismo comparable al de la hidrólisis ácida, que se produce por el átomo de oxígeno glucosídico.

Las enzimas son sustancias macromoleculares, de naturaleza proteica, constituidas por largas cadenas de α -L-aminoácidos, unidos covalentemente entre sí, por medio de enlaces tipo amida, denominados enlaces peptídicos (8). Estas cadenas polipeptídicas no son polímeros al azar, de longitud indefinida, cada cadena posee una composición química específica, una masa molar y una secuencia ordenada de aminoácidos estructurales; con una forma tridimensional característica, necesaria para su función biológica específica o para su actividad (9), que son capaces de incrementar la velocidad de las reacciones químicas, que por su naturaleza, nunca se verificarían en las condiciones existentes en el medio celular.

Inversión de la sacarosa por intercambio iónico

En este método se emplean resinas de intercambio iónico catiónicas, fuertemente ácidas, que contienen ácido sulfónico. El interior de este tipo de resina hinchada con agua, puede considerarse como una disolución de ácido concentrado. Estas resinas producirán reacciones catalizadas por ácidos, tales como la inversión de la sacarosa. Esta propiedad puede utilizarse industrialmente, como una alternativa de la catálisis, mediante ácidos para invertir la sacarosa, y evitar reacciones colaterales no deseables, mediante el empleo de un catalizador de intercambio iónico.

En la actualidad, en Cuba, el grupo empresarial AZCUBA, produce la glucosa por inversión ácida de la sacarosa, y emplea como materia prima el azúcar refino C. La calidad y rendimiento de la glucosa obtenida depende, en gran medida, de la calidad del refino insumido, que debe cumplir con la norma NC 377-2013. De igual forma, la calidad de ese refino producido estará en dependencia de la calidad del azúcar crudo que se procesa. Este método de hidrólisis tiene como inconveniente el empleo de ácidos, a elevada temperatura lo que puede originar productos coloreados, con presencia de cenizas, bajo porcentaje de inversión, alto consumo de sacarosa, corrosión y presencia de residuos ácidos en el producto, que representa un problema de salud, según los reportes de investigaciones realizadas por varios autores (8 - 11). Teniendo en cuenta estos resultados, Gómez (7) investigó el proceso de inversión de la sacarosa, por vía enzimática, empleó la enzima invertasa inmovilizada, y demostró que, con este proceso, se logran los siguientes beneficios:

- Se incrementa el rendimiento en glucosa.
- Se logra continuidad del proceso.
- Se logran varios ciclos de reuso para la enzima.
- Estabilidad operacional de la enzima.

Diseños factoriales parciales

Los problemas prácticos dependen, usualmente, de muchas variables, esto incrementa el número de ensayos a realizar, es posible reducirlos se utilizan los diseños factoriales parciales, siendo su forma indicada 2^{k-p} .

Diseños factoriales parciales saturados

Pueden investigarse $(n-1)$ variables, mediante experimentos. El propósito fundamental en la aplicación del diseño altamente fraccionado, es su capacidad para estudiar todas las variables posibles, que afectan el sistema.

En general, el desarrollo del plan experimental Plackett-Bürman, es considerado como un buen programa para iniciar el estudio del comportamiento de sistemas, con más de cinco variables de entrada.

Método de Plackett-Bürman

El primer paso de este método es relacionar las variables, que el estudio preliminar del proceso ha permitido determinar como independientes y dependientes. Las variables independientes se estudian a dos niveles, un nivel bajo y un nivel alto, la selección de los niveles debe permitir lograr cambios significativos en las variables independientes.

El segundo paso, es seleccionar el mejor plan experimental para estudiar el efecto de las variables independientes.

El tercer paso, es desarrollar la matriz del plan experimental, lo que puede lograrse conociendo la primera fila de cada plan, según el número de variables independientes (10).

El método para generar la matriz de diseño, conociendo la primera fila, consiste en correr, cíclicamente, un lugar a la izquierda $(N-2)$ veces y se añade una última fila de valores negativos; los experimentos se realizan con $(N-3)$ o $(N-4)$ variables, por lo que las $(N-1)$ que permiten considerar el diseño, dos o tres serán falsas variables; es decir, que no toman valores reales en los experimentos y se incluyen solo en el proceso de cálculo.

Con estos tipos de diseño se obtiene el efecto de las interacciones, que es importante, pero no se puede conocer si existe una relación no lineal entre los factores y la respuesta que se mide (12, 13).

En el presente trabajo se realiza el estudio de la inversión de la sacarosa por vía enzimática se emplea una enzima invertasa termorresistente, producida por el ICIDCA, con el objetivo de determinar la región óptima para la hidrólisis enzimática de la sacarosa, si se emplea invertasa sumergida.

MATERIALES Y MÉTODOS

Enzima invertasa

La enzima empleada es una invertasa, termorresistente, obtenida por el ICIDCA, en sus dependencias de CUBA 10, emplea un medio de cultivo de bajo costo, de producción nacional. La enzima se caracteriza por tener una actividad 100 U/mL y ser termoestable.

Sacarosa

Se utiliza azúcar refino C, producida en el central Chiquitico Fabregat, para la preparación de las diferentes disoluciones empleadas en los ensayos.

Equipo experimental

En la figura 1 se presenta el equipamiento que se utiliza para llevar a cabo la reacción de hidrólisis de la sacarosa, en un proceso discontinuo, empleando la enzima invertasa sumergida. La disolución se trasvasa al vaso de precipitado de 900 mL, con agitación magnética y un sensor, para mantener constante la temperatura al valor requerido.

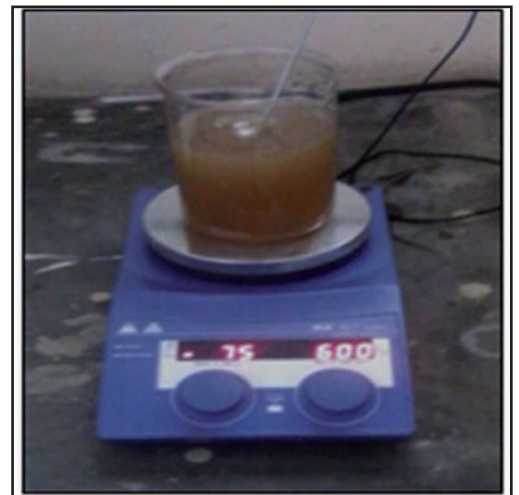


Figura 1. Equipo experimental para la hidrólisis de sacarosa.

Métodos de análisis

Preparación del reactivo del ácido 3.5 dinitrosalicílico

Se pesan 5 g de ácido 3.5 dinitrosalicílico, 150 g de tartrato de Na-K y 8 g de NaOH. Se disuelve el NaOH en 200 mL de agua y se añade en agitación el tartrato de Na-K, lentamente. Se completa con agua destilada hasta 400 mL y se comienza a añadir lentamente el ácido 3.5 dinitrosalicílico. Se deja en agitación toda la noche, se enrasa a 500 mL y se filtra (14).

Desarrollo de la reacción del DNS

En tubos de cristal de 10 mL se adicionan 0.5 mL de muestra y 0.5 mL del reactivo de DNS. Los tubos se colocan en baño de agua a 100 °C durante 5 min. Se enfrían hasta temperatura ambiente y se le añade 5 mL de agua destilada. Se agita y se realiza la lectura a 540 nm, con espectrofotómetro modelo Genesys-20.

Diseño factorial

En la investigación se parte de un diseño factorial completo Plackett Burman, que permite analizar el efecto de diferentes variables, en los parámetros finales establecidos, minimizando las réplicas y los gastos experimentales (15, 16).

Estudios de optimización

El proceso de optimización comienza con la identificación de las variables que tienen efecto positivo sobre la variable de respuesta (concentración de azúcares reductores totales), mediante un

diseño Plackett- Burman. Se incrementan los valores de las variables, con el fin de direccionar el modelo hacia una región óptima, (método de paso ascendente), y se identifican las combinaciones que optimizan la concentración de reductores totales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección de los niveles de las variables

Para llevar a cabo el proceso experimental se planifican los experimentos, se seleccionan los niveles para cada variable, según se reportan en la tabla 1.

Tabla 1. Valores de los niveles de las variables seleccionadas en el diseño experimental

Factores	Nivel bajo	Nivel alto
X_1 (Conc. sacarosa) (%)	25	30
X_2 (Conc. enzima) (mL/100 g refino)	5	10
X_3 (pH)	4.2	4.6
X_5 (Temperatura) (°C)	45	70
X_6 (Tiempo) (h)	2	4

A partir de la variable respuesta obtenida se conforma la matriz experimental de Plackett-Bürman, que permite obtener el modelo del diseño experimental, en función de las variables seleccionadas, según se reporta en la tabla 2.

Tabla 2. Matriz experimental y resultados del diseño Plackett-Bürman

N	X_1	X_2	X_3	$X_4(X_{f1})$	X_5	X_6	$X_7(X_{f2})$	Y
1	+	+	+	-	+	-	-	590.0
2	+	+	-	+	-	-	+	644.33
3	+	-	+	-	-	+	+	117.44
4	-	+	-	-	+	+	+	525.35
5	+	-	-	+	+	+	-	529.96
6	-	-	+	+	+	-	+	229.96
7	-	+	+	+	-	+	-	309.81
8	-	-	-	-	-	-	-	164.77

(X_4 y X_7 : falsas variables; Y: concentración de reductores totales, g/L)

Obtención del modelo del diseño experimental

Con los resultados experimentales obtenidos en el diseño se determinan los coeficientes del modelo, representado por la ecuación 1.

$$Y = E_0 + E_1 X_1 + E_2 X_2 + E_3 X_3 + E_4 X_4 + E_5 X_5 + E_6 X_6 + E_7 X_7 \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo,

$$E_0 = \frac{\sum Y_i}{8} \quad \text{Ec. 2}$$

$$E_i = \frac{\sum X_i Y_i}{8} \quad (i=1, \dots, 7) \quad \text{Ec. 3}$$

Se calculan los coeficientes del modelo y se obtiene como resultado:

$$Y = 370.260 + 162.860 X_1 + 256.990 X_2 - 154.540 X_3 - 79.025 X_4 + 159.839 X_5 - 36.520 X_6 - 19.215 X_7$$

Para evaluar la significación de las variables, se identifica el efecto (ecuación 4) y la variación (ecuación 5) de las falsas variables.

Luego, el efecto de las falsas variables (S_{bj}) será:

$$S_{bj} = \pm \sqrt{\frac{(\text{Coefic falsas variables})^2}{2}} \quad \text{Ec. 4}$$

$$S_{bj} = \pm 57.20$$

La variación de las falsas variables (b_j) será:

$$b_j = \pm S_{bj} * t(\rho; gl) \quad \text{Ec. 5}$$

Se trabaja para probabilidades de 90 y 95 % y dos grados de libertad (gl).

$$\begin{aligned} \text{Para } t(95; 2) &= 2.92 & b_j &= 167.08 \\ t(90; 2) &= 1.886 & b_j &= 107.379 \end{aligned}$$

Se obtiene que para un 95 % de probabilidad solo es significativa la variable concentración de enzima, mientras que para un 90% de probabilidad son significativas las siguientes variables: concentración de sacarosa (X_1), concentración de enzima (X_2), pH (X_3) y temperatura (X_5).

Por lo tanto, las falsas variables no son significativas y tampoco lo será para ese rango de variación, la variable tiempo (X_6). Por lo que se decide efectuar el proceso de optimización al trabajar con un nivel de probabilidad del 90 %.

Se puede apreciar que para este nivel de probabilidad, la concentración de reductores totales se incrementa, a medida que se eleva la concentración de sacarosa, la concentración de enzima y la temperatura.

Respecto al pH, se aprecia que a niveles bajos de este indicador, la concentración de reductores se incrementa, lo que indica que la hidrólisis por vía ácida interfiere en el proceso enzimático.

Transformación del diseño Plackett-Bürman al modelo de Box- Hunter

Una vez identificadas las variables significativas obtenidas a través del modelo, según el diseño Plackett-Bürman, se transforma al modelo de Box- Hunter, factorial 2^{4-1} , cuya relación de confusión es $X_5 = X_1 X_2 X_3$.

Se confecciona la matriz experimental, que se reporta en la tabla 3 en la que se resume la influencia de las variables significativas y sus interacciones en la concentración de reductores totales y sus réplicas (Y_1 ; Y_2); además, se determina el valor medio y la varianza a las corridas.

Tabla3. Matriz experimental del modelo de Box- Hunter

N	X_1	X_2	X_3	X_5	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_1 X_5$	Y_1	Y_2	\bar{Y}	Si^2
1	+	+	+	+	+	+	+	590.0	566.4	578.2	189.24
2	+	+	-	-	+	-	-	644.33	625.0	634.66	93.41
3	+	-	+	-	-	+	-	117.44	115.09	116.26	1.38
4	-	+	-	+	-	+	-	525.85	510.07	517.96	62.25
5	+	-	-	+	-	-	+	529.96	502.79	516.37	184.55
6	-	-	+	+	+	-	-	229.96	221.91	225.93	16.16
7	-	+	+	-	-	-	+	309.81	312.86	311.34	2.31
8	-	-	-	-	+	+	+	164.77	161.47	163.12	2.73

Para demostrar la homogeneidad de la varianza, se efectuó la prueba de Fisher,

$$F(1,1)_{calc} = \frac{Si_{max}^2}{Si_{obs}} = 133,73 < F(1,1,95)_{tab} = 161$$

Por lo tanto las varianzas son homogéneas y se puede realizar el cálculo del diseño, siendo:

$$S(y)^2 = \frac{\sum si}{N} = \frac{502.03}{8} = 62,75375$$

$$Sy^2 = 62.75375$$

$$Sy = \pm 7.92148$$

$$\Delta bj = \pm Sbj * t_{95} \quad t_{95} = 1.86$$

$$\Delta bj = \pm 7.92148 * 1.86 = 14.734$$

$$\Delta bj = \pm Sbj * t_{85} \quad t_{85} = 1.119$$

$$\Delta bj = \pm 7.92148 * 1.119 = 8.8641$$

Patrón de confusión:

$$X_5 = X_1 X_2 X_3$$

Relación generada:

$$1 = X_1 X_2 X_3 X_5$$

Siendo el modelo del Box – Hunter:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_5 X_5 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{15} X_1 X_5 \quad \text{Ec. 6}$$

Se determinan los coeficientes del modelo obteniéndose como resultado:

$$Y = 382.9618 + 73.3918X_1 + 127.56X_2 - 75.05X_3 - 79.025X_4 + 76.634X_5 + 17.24X_1X_2 - 39.0968X_1X_3 + 9.2881X_1X_5 \quad \text{Ec. 7}$$

Verificación de la adecuación del Modelo de Box- Hunter

Para verificar la adecuación del modelo, se valoran las variables significativas del proceso en la ecuación 7, posteriormente se determinan los valores de reductores totales predichos por el modelo (\hat{Y}) y la varianza, según se aprecia en la tabla 4.

Tabla 4. Valores predictivos de la concentración de reductores totales según el modelo de Box –Hunte.

No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₅	\bar{Y}	\hat{Y}	$(\bar{Y} - \hat{Y})^2$
1	+	+	+	+	578.2	577.94	0.0629
2	+	+	-	-	634.666	634.39	0.0718
3	+	-	+	-	116.26	115.50	0.05968
4	-	+	-	+	517.96	518.20	0.06215
5	+	-	-	+	516.37	516.64	0.0716632
6	-	-	+	+	225.93	225.66	0.07140625
7	-	+	+	-	311.37	311.81	0.019404
8	-	-	-	-	163.12	162.90	0.04541
$\sum (\bar{y} - \hat{y})^2$							0.4644

$$S(ad)^2 = \frac{\sum si^2}{N - (F + 1)} = \frac{0,4644}{8 - (4 + 1)} = 0,15$$

$$F(3,8) \text{ cal} = \frac{0,15}{62,75375} = 0,00239 < F(3,8,95) \text{ tab} = 4,07$$

Según la prueba efectuada, el modelo es adecuado (18) y se puede proceder a la aplicación del método de optimización de paso ascendente, variando los factores según se muestra a continuación:

X_1 = Paso Positivo; X_2 = Paso Positivo; X_3 = se mantiene constante para minimizar la acción de la acidez; X_5 = Paso Positivo

Los resultados experimentales obtenidos y expresados en la tabla 5 indican que a medida que se incrementa la concentración de sacarosa, la concentración de enzima y la temperatura, a pH constante, se favorece la concentración de azúcares reductores totales y se obtienen los mejores resultados en la corrida 6.

Tabla 5. Resultados experimentales del proceso de paso ascendente

No.	X_1	X_2	X_3	X_5	Y
1	38.1	12.7	4.6	70	770.62
2	39.93	13.31	4.6	74	860.25
3	41.92	13.93	4.6	78	912.76
4	43.92	14.64	4.6	78	1042.10
5	60	14.64	4.6	82	1062.27
6	70	14.64	4.6	86	1102.34

CONCLUSIONES

1. Las variables que influyen significativamente, en el intervalo estudiado, en el proceso de inversión de la sacarosa con el empleo de la enzima invertasa sumergida son: concentración de sacarosa, concentración de enzima, pH y temperatura.
2. Los mejores resultados obtenidos, una vez realizada la búsqueda de la región óptima, en el proceso de inversión de la sacarosa, empleando la enzima invertasa sumergida son: concentración de sacarosa (70 %), concentración de enzima (14.64 mL/ 100 g refino), pH (4.6) y temperatura (86 °C).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. García, G. M.; López, M. C.; Quintero, R. R. 2000. Biotecnología de alimentos, México.
2. Monserrath, M.; Molina, L. Gerardo, M. Evaluación del efecto de la temperatura, concentración y flujo volumétrico en la hidrólisis de sacarosa mediante una invertasa inmovilizada en un reactor esférico. Revista Ingeniería. Inii.ucr.ac.cr/revista. www.ucr.ac.cr. ISSN 1409-2441. Enero-Julio 2011 – Volumen 2(1). Editorial UCR.
3. Herrera, C.; Bolaños, N. & Lutz, G. (2003). Química de alimentos: manual de Laboratorio. San José, Costa Rica: Editorial Universidad de Costa Rica.
4. Scriban, R. 1985. Biotecnología; segunda edición. Editorial El Manual Moderno, S. A. de C. V. México. 167-378.
5. Vandamme, E. J.; Derycke, D. J. 1983. Microbial inulinases: fermentation process, properties and applications. Laskin A. I. Adv. In Appl. Microb. , 139-176.
6. Ruíz, I. (2018). Propuesta de modificaciones a la producción de glucosa por vía enzimática en la UEB "Chiquitico Fabregat". Tesis en opción del Título en Ingeniería Química. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Cuba. 5-6.
7. Gómez, L. (2015). Estabilización funcional y operacional de enzimas hidrolíticas de interés industrial. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Matanzas. 23.

8. Duarte, E. 1997. Siropes Invertidos. Pasado y presente. Revista ATAC., 47.
9. Albertini, A.; Cadena, P.; Silva, J.; Nascimento, G.; Reis, A.; Freire, V.; *et al.* 2012. Performance of invertase immobilized on glass–ceramic supports in batch bioreactor Chemical Engineering Journal 187, 341-350.
10. Eisenhaber, F.; Bork, P. (1999) Biotechnology. Second Edition. Volume 5a. Recombinant Proteins, Monoclonal Antibodies and Therapeutic Genes. Sequence and Structure of proteins.
11. Lehninger, A. L. 2005. Biochemistry. Second edition; eighth printing. Worth publisher, INC; USA. 1089.
12. Kurup, A. S.; Subramani, H. J.; Hidajat, K. & Ray, A.K. 2005. Optimal design and operation of SMB bioreactor for sucrose inversion. Chemical Engineering Journal. , 108, 19–33.
13. Nasef, M. M.; Saidi, H. & Senna M. 2005. Hydrolysis of sucrose by radiation grafted sulfonic acid membranes. Chemical Engineering Journal, 108, 13–17.
14. Plackett, R.; Búrman, J.P. (1946) The design of optimum multifactorial experiment. Biometrika, 33: 305-325.
15. Akahnazarova, S.; Kafarov, V. (1982). Experiment optimization in chemistry and Chemical Engineering. MIR, Moscow, 240-293.
16. Sumner, J. B. ; Sisler, E. B., Arch. Biochem 4, 333, 1944.
17. Sheaffer, R. y Mc Clare, J. Probabilidad y Estadística para Ingeniería. Grupo Editorial Panamericana. 2 Ed. 1990.
18. González, E. Aspectos técnicos-económicos de los estudios previos inversionistas para la producción de etanol de azúcar, Universidad de Jaén, España, 2012.

Alternativas para el tratamiento de residuales de una fábrica de azúcar y de levadura Torula. Estudio de caso: empresa azucarera Ciro Redondo

Yohana de la Hoz-Izquierdo*, Yaima Izquierdo-González, Georgina Michelena-Álvarez y Orly M. López-Delgado
Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)
Vía Banca 804 y Carretera Central, San Miguel del Padrón, La Habana, Cuba.
*yohana.delahoz@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

Este trabajo se realizó en la Planta de Levadura Torula Alfredo Pérez, en la provincia de Ciego de Ávila, se consideró la información brindada por la empresa acerca del sistema de tratamiento de los residuales de la planta y la caracterización de sus aguas residuales. Se logró una caracterización completa de las aguas residuales a la salida dicha planta, con el objetivo de elaborar una concepción general para la solución de los residuales de esta industria, que cumpla con las regulaciones ambientales establecidas en el país. **Palabras clave:** aguas, residuales, medio ambiente.

ABSTRACT

This work was carried out at the Torula “Alfredo Pérez” yeast plant, in the province of Ciego de Ávila and the information provided by the factory about the waste treatment system of the plant, and the characterization of its wastewater was considered. As a result, a complete characterization of the wastewater was obtained at the integral of the residuals of the “Torula Alfredo Pérez” plant, with the aim of developing a general conception for the integral solution of the residuals of this industry that complies with the environmental regulations established in the country.

Key words: water, residual, environment.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la industria azucarera y sus derivados, a partir de la caña de azúcar, es una de las fuentes de más impacto en la contaminación, debido a la generación de altos volúmenes de residuales líquidos de alto poder contaminante. Esto ha conllevado a que surjan restricciones, cada vez más severas, con relación al vertimiento de los efluentes industriales, por lo que deben ser tratados adecuadamente, a fin de reducir la contaminación ambiental (1).

En Cuba, la producción de derivados a partir de la caña de azúcar tiene un significado importante para el desarrollo del país; entre esos derivados se destaca la levadura Torula (proteína que se desarrolla a partir de mieles y aguas residuales de la producción de alcoholes) (2).

La producción de levadura Torula genera aguas residuales (RLT) que, por su contenido de materia orgánica, constituyen una fuente de contaminación cuando se vierten al medio. Es necesario obtener información, medios y mecanismos que permitan evitar tal situación, utilizarlos y lograr beneficios económicos y sociales (3).

Cerca del 80 % de los residuales que genera la industria eran vertidos hacia la cuenca norte, y se mezclaban con los albañales de la población. Debido a los años de explotación estos canales han sufrido deterioro que han provocado obstrucciones y, por tanto, el desbordamiento de los residuales dentro de la zona urbana.

Por estas razones, consideramos imprescindible realizar el análisis integral de los residuales de la empresa y lograr una solución definitiva a estos problemas ambientales.

MATERIALES Y MÉTODOS

El caso de estudio es Planta de Levadura Torula Alfredo Pérez, que se encuentra anexa al central Ciro Redondo, pertenecientes a la Empresa azucarera Ciro Redondo, ambas son grandes generadoras de aguas residuales.

Según datos históricos, el ingenio genera un volumen de residuales de 6 393 m³/d y la Planta de Levadura Torula, un volumen de 1 370 m³/d, para un total de 1 200 990 m³ al año. Actualmente, se reportan índices de consumo de agua de 0.75 m³ /t de caña molida y de 92 m³/t de levadura torula (4).

Con el objetivo de disminuir la contaminación de la comunidad y del manto freático, se trabajó en el desvío de aproximadamente el 70 % de los residuales del ingenio hacia la cuenca sur, y se unieron estos con los residuales de la torula y el resto de los residuales del ingenio.

Para el análisis integral de los residuales de la empresa, la caracterización de las aguas se realizó en el laboratorio LAGUAZUR, que pertenece al Centro Nacional de Gestión del Medio Ambiente (CENGMA) ambos creados por el Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), para el desarrollo de estudios de tratamientos y/o disposición de los residuales de la industria azucarera y sus derivados (5). El laboratorio desarrolla procedimientos analíticos para el control de los sistemas de tratamiento de residuales de la industria azucarera y los derivados así como de otras industrias que soliciten sus servicios (6, 7). Tiene implementado el Sistema de Gestión de la Calidad, según la norma NC ISO/IEC 17025: 2006 y se encuentra acreditado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Residuales líquidos

Central - Planta de Fitomás - Bioeléctrica: se generan corrientes residuales, debido a los procesos productivos que se descargan a zanjas que se unen los residuales del central, de la fábrica de Fitomás y de la bioeléctrica, y de ahí pasan al sistema de tratamiento que consta de dos embalses homogeneizadores.

Planta de Torula

- Agua de las limpiezas de los tanques de almacenamiento, en el área de recepción y preparación de materias primas (miel). El sistema de limpieza de estos tanques es con agua caliente y vapor, cada 21 días.

Solución: Estas aguas se enviarán al tanque de efluentes de 1 500m³.

- Agua de limpieza de equipos, en el área de fermentación y desemulsión la limpieza se realiza con vapor y se consumen de 20 a 25 m³ de agua cada 6 meses.

Solución: Estas aguas se enviarán al reservorio de agua residual de 1 500 m³.

- Efluente producido por el lavado de equipos (tanque de balance, centrífugas y filtros) en el área de separación y lavado.
Solución: Esta agua se enviará al reservorio de 1 500 m³, para su uso y posterior tratamiento.
- Efluente producido por el lavado de equipos (tanque de 200 m³ de colección de la crema de levadura), en el área de termólisis y concentración.
Solución: Esta agua se enviará al reservorio de 1500 m³.
- Agua pluvial. Es enviada al sistema de alcantarillado.
- Efluente que resulta de la mezcla del lavado de los equipos, que son enviados al tanque de los efluentes de 1 500 m³ de capacidad y, de este, es bombeado al sistema de tratamiento, mediante membranas de ultrafiltración y, de ahí, para la planta de producción de biogás. El lavado del tanque es efectuado con agua caliente. Se adiciona ácido sulfúrico para el control del pH.
Solución: Los efluentes son bombeados al tanque de 1 500 m³ de capacidad y, de este, al sistema de tratamiento, mediante membranas de ultrafiltración y, de ahí, para la planta de producción de biogás, por dos bombas centrífugas.

Las características físico-químicas de los residuales de la Planta de Levadura Torula Alfredo Pérez, desde el punto de vista de la contaminación ambiental se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de la salida integral de los residuales de la Planta de Levadura Torula Alfredo Pérez

Ensayos (Unidad)	1er Separador	2do Separador	Unión de todos los puntos	NC 27: 2012
DQO (mg.L ⁻¹)	15086	25011	14689	160
DBO5 (mg.L ⁻¹)	4081	10833	5000	60
pH	3.79	4.36	4.16	6-9
Temperatura (°C)	24.4	24.4	23.9	
CE (mS.cm ⁻¹)	3.12	3.86	2.14	2.0
Temperatura (°C)	24.4	24.4	23.9	
Pt (mg.L ⁻¹)	31.02	-	-	5

Donde: CE: conductividad eléctrica y Pt: fósforo.

Se puede observar que el residual resultante de la unión de todos los puntos posee una DQO elevada, del orden de los 14700 mg.L⁻¹, si se toma en cuenta que la DQO promedio de un ingenio, con una política adecuada de uso y reuso del agua es de, aproximadamente, 2 000-5 000 mg.L⁻¹, lo que evidencia que contiene altos contenidos de materia orgánica como azúcares no recuperados y componentes no fermentables de las mieles.

La relación de DBO/DQO, en el punto de unión de las muestras analizadas fue de 0.34; indica que, aproximadamente el 34 % de la materia orgánica es biodegradable, posiblemente por la presencia de azúcares que no fueron aprovechados durante la fermentación, u otros que no son fermentables. Las concentraciones de fósforo de las muestras analizadas son altas.

El pH de las muestras analizadas fue ácido, debido a la descomposición de la materia orgánica que produce ácidos grasos volátiles. La conductividad eléctrica de las muestras analizadas es ligeramente elevada debido, quizás, a la presencia de altos contenidos de iones inorgánicos, como potasio y sulfatos, provenientes de las vinazas de la destilería.

Concepción general de la solución integral de residuales

Conductora - embalses homogeneizadores - fertirriego: para los residuales del central, de la fábrica de Fitomás y de la bioeléctrica.

Se propone la ejecución de una conductora desde el foso mezclador, donde se unen las corrientes residuales de la planta de Fitomás, Central Azucarero y la planta de Torula, hasta un punto donde existe una tubería que condujo residuales y que pasa fuera de los límites del área definida para la Bioeléctrica. La conductora medirá 71.5 m x 315 mm Ø.

Con la construcción de la conductora a presión hasta los embalses, se lograra la conducción de los residuales, de manera cerrada y no a cielo abierto, que generara un impacto positivo sobre el medio ambiente, y reducirá los malos olores y la posible contaminación del medio ambiente.

Como disposición final del efluente, se propone su uso como fertilizante en plantaciones de caña de azúcar. El valor fertilizante de la corriente integral permitirá que pueda ser utilizada como enmienda orgánica, en las dosis y frecuencias adecuadas, según el tipo de suelo.

En este caso, se propone un primer embalse con tiempo de retención de 1 a 2 días, de manera que se produzca la homogeneización y enfriamiento del residual, antes de su aplicación, sin que exista degradación de la materia orgánica. Un segundo embalse, que evite el vertimiento de esta agua a un curso receptor, cuando no sea posible su riego regular.

La estación de bombeo de estas aguas para el riego deberá estar conectada de tal forma que permita evacuar los residuales desde el primer embalse, en forma regular, o desde el segundo, cuando las condiciones lo demanden.

Residuales de la producción de Torula: mediante la producción de biogás y un sistema de membranas.

Primera etapa de tratamiento. Planta de producción de biogás de 3 400 m³/d, para ser utilizado en el secador de Torula

La proyección actual de la industria de derivados muestra una tendencia a encontrar métodos de tratamientos que den mayor aprovechamiento a los residuales, con la obtención de subproductos de mayor utilidad, tanto para la industria como para la sociedad.

De acuerdo con los residuales generados y la estimación del DQO (1370 m³/día con DQO 14 kg/m³, si se considera 50 % de remoción del DQO y una conversión de 0.35 m³/kg DQO reducido, se estima una producción de biogás de 3400 m³/día equivalente a un consumo de 2.5 t/d de petróleo. Si se considera que el índice de consumo de petróleo es 0.38 t/t de levadura, sería necesario 5.7 t/d de petróleo, por lo que con esta solución se reduce el 43 % del consumo de petróleo en el secador spray, para concentrar la crema termolizada de levadura y llevarla a polvo seco de levadura, además de producir un efluente con menor carga orgánica contaminante.

Segunda etapa de tratamiento

Se propone una tecnología de filtración por membranas al efluente de la producción de biogás, para la remoción de la carga contaminante residual (1 370 m³/día con DQO estimada de 7 kg/m³). Esta tecnología no ha sido aplicada industrialmente para el tratamiento de las aguas residuales de Torula. A nivel de investigación, la microfiltración y ultrafiltración han sido estudiadas para la remoción de carga contaminante de aguas residuales de la industria de levaduras. Esta alternativa brinda la posibilidad de reutilizar el permeado líquido en el proceso industrial y el concentrado como fertilizante.

Estudios de estas tecnologías de membranas, como alternativas para el manejo de las vinazas de destilerías, han mostrado que se logra concentrar vinazas con el empleo de membranas de cerá-

mica de 1 y 15 kDa y con variaciones de la presión transmembrana entre 0.1-0.7 MPa. Los mejores resultados se obtuvieron con la membrana de 1 kDa, la cual permitió remover el 58 % de los sólidos totales, el 70 % de la materia orgánica (MO), el 92 % de la turbidez y el 82 % del color.

Se estima un área de filtración de 45 m², para un ciclo de trabajo de 20 horas y 4 horas de limpieza.

El permeado de la filtración por membranas puede evaluarse como agua de proceso para la fermentación de la levadura y/o reutilizarla como agua en la industria, lo cual cerraría un ciclo de tratamiento.

CONCLUSIONES

Los residuales líquidos de la Planta de Levadura Torula Alfredo Pérez no cumplen con las normas de vertimientos, al superar los límites permisibles de materias orgánicas, fósforo y la presencia de altos contenidos de iones inorgánicos, como potasio y sulfatos, que provienen de las vinazas de la destilería.

Estudios de las tecnologías de membranas, como alternativas para el manejo de las vinazas de destilerías, han mostrado que se logra concentrar vinazas con el empleo de membranas de cerámica de 1 y 15 kDa y con variaciones de la presión transmembrana entre 0.1-0.7 MPa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gálvez, L. O. (2000). "Manual de los Derivados de la Caña de Azúcar". Tercera Edición. ICIDCA, Ciudad de La Habana.
2. "Nueva planta de levadura Torula". (2003). *CubaAzúcar*, Vol XXXI, No. Especial, Marzo.
3. Gómez, R. (1980). "Levadura Forrajera". *La industria de los Derivados de la caña de azúcar*. Editorial Científico Técnica.
4. Almazán, O; Sáez, A. (1972). "Comparación de sistemas de doble y simple etapa en la producción de levadura Torula en mieles finales de caña". *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, Vol VI, No. 3, 3.
5. Obaya, M.C.; Valdés, E.; Eng, F. Metodologías para la caracterización de las aguas y aguas residuales para su calidad de agua para el riego. Editorial ICIDCA, 2003. Monografía. Compendio de los derivados.
6. APHA y APWA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters, Ed 2000, p 460-465, 14th Edition, New York.
7. Manual de Procedimiento Normalizado de los ensayos del laboratorio Laguazur, documento interno, 2019.

Alternativas para la regeneración de resinas de intercambio aniónico en la refinación de azúcar, sin incrementar la salinidad de los suelos

Jorge T. Lodos Fernández

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).

Vía Blanca, No.804 y Carretera de Central. San Miguel del Padrón, La Habana. Cuba.

jorgelodos@ceniai.inf.cu

RESUMEN

Se evalúan siete soluciones para evitar la salinización del suelo, que provoca el efluente de regeneración de resinas aniónicas: depositarlo en salinas, irrigar suelos no salinizados, depositarlo en cavernas, utilizar membranas para concentrarlo, alternar sodio con calcio, enviarlo al mar y sustituir sodio por potasio. Las más realistas fueron las dos últimas. Sustituir el cloruro de sodio de regeneración por cloruro de potasio, no varió el color del licor de salida de cualquier calidad del azúcar, y lo decoloró hasta 70 %. La conductividad, pH y color del efluente crecen al inicio y disminuyen con el lavado de las columnas. El potasio del efluente satisface la demanda de fertilizante de la caña. Se necesitará un tanque para 2–3 días de operación, balanceando la demanda de riego; y, tractores con pipas para llevar el efluente a los sistemas de irrigación existentes. El costo del cloruro de potasio lo asume la fertilización y se ahorra la sal no consumida. Esto compensa el gasto de salario, combustible y mantenimiento y deja una ganancia que recupera la inversión en 2 años, sin considerar el impacto positivo en el medio ambiente, por no salinizar los suelos.

Palabras clave: sal, cloruro de potasio, regeneración, resina de intercambio iónico.

ABSTRACT

Seven alternatives were assessed to avoid the salt incorporation to the soil that effluent from anionic exchange resin regeneration introduces. Among them was utilization of brine pools, irrigation of low salinity soils, deposit in caverns, concentration thru membranes, alternate sodium with calcium, send effluent to the sea and substitute sodium with potassium. The best alternatives were the last two. The substitution of salt by potassium chloride did not affect the color of the liquors for any raw sugar quality and color removal efficiency was up to 70 %. Conductivity, pH and color of the effluent grew at the beginning of the regeneration process and came down when the washing of the columns starts. The amount of potassium in the effluent satisfies sugarcane demand in potassium. It will be needed a tank to balance irrigation demand with effluent availability and trucks to carry effluent to irrigation systems. Potassium chloride cost at the refinery is transferred to fertilizer and the cost of the salt is saved. This way salary, fuel and maintenance is covered and profit allows to recover capital cost in 2 years not considering environment savings for avoiding soil salinity.

Key words: salt, potassium chloride, regeneration, ion exchange resin.

INTRODUCCIÓN

Las resinas de intercambio iónico, en la refinación de azúcar, han sustituido al carbón granular (1), por su menor consumo energético y costos de inversión y operación. El carbón granular sustituyó al carbón activado en polvo desechable, que ya solo se utiliza en refinerías de muy baja capacidad. También sustituyó al carbón animal o de hueso, que se utilizó en la refinería Camilo Cienfuegos, muy eficiente en eliminar color y ceniza, pero que necesita una planta grande y costosa, los

colorantes bloquean sus poros y ,hay que regenerarlo térmicamente, cuando su densidad supera un nivel crítico.

Las resinas de intercambio iónico eliminan sustancias coloreadas de soluciones (2), como ha sido el caso de Cuba, en la refinería Julio A. Mella, en la planta de Sorbitol (anexa a la fábrica de azúcar Agramonte), y en la planta de azúcar líquido (anexa a la fábrica de azúcar Arquímedes Colina). La resina atrapa los colorantes, liberando ion cloruro, que es necesario reponer (regenerar) con una solución concentrada de cloruro de sodio. Estas resinas son muy eficientes en atrapar la mayor parte de los colorantes del azúcar, que están cargados negativamente a altos valores de pH (3). La capacidad, de decolorar, de la resina, se va reduciendo gradualmente, porque sus iones cloruros se van intercambiando con los colorantes, hasta que su regeneración se vuelve necesaria para mantener la decoloración al nivel requerido. La regeneración se realiza con una solución saturada de cloruro de sodio de 20-25 % de concentración, que contiene, usualmente, ~2 g/litro de hidróxido de sodio. El consumo de sal, en una refinería, es del orden de 1.2 toneladas, por cada 100 toneladas de azúcar refinado producidos (4), que salen del sistema en el efluente de la regeneración de las columnas de resina, que incluye las aguas de lavado de estas. Ese efluente, que atrapó los colorantes, tiene un alto contenido de sodio y un gran poder para salinizar el suelo (afecta a los cultivos) y al manto freático (convierte en salobre el agua). Esta situación constituye una importante limitación para el uso de esta tecnología, en particular en la industria azucarera. De ahí que se deben buscar alternativas para su tratamiento.

El objetivo del trabajo es evaluar soluciones para evitar la salinización del suelo, por el efluente de la regeneración de las resinas de intercambio aniónico que utilizan cloruro de sodio y, en particular, evaluar una nueva tecnología que sustituye la sal por cloruro de potasio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para sustituir el sodio por potasio se utilizó, en la regeneración de las resinas, cloruro de potasio importado como fertilizante, para los campos de caña deficitarios en ese metal, en lugar de cloruro de sodio de producción nacional. Como el intercambio es iónico; al sustituir el ión sodio (Na), de peso atómico 23.0 por el ión potasio (K), de peso atómico 39.1, se necesitarían 127 kg de cloruro de potasio, para sustituir 100 kg de cloruro de sodio. La forma de adicionar el cloruro de potasio no introduce nada nuevo en el sistema, solo que, en lugar de verter la cantidad calculada de sal al volumen de agua del tanque que existe, se verterá la nueva cantidad calculada del cloruro de potasio sólido, con la misma agitación, plazos, etc. Como la solubilidad de ambas sales, en agua, es muy similar a las temperaturas de trabajo (ver tabla 1), no se requieren otros cuidados específicos.

Tabla 1. Solubilidad del NaCl y del KCl en g/100 ml de agua (5)

Sal/Temperatura	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Cloruro de sodio (NaCl)	35.8	36.0	36.3	36.6	37.9	37.3
Cloruro de potasio (KCl)	31.0	34.0	37.0	40.0	42.6	45.5

Se realizó una prueba industrial con una duración de una semana, durante la cual se suspendió la adición de sal al agua caliente en el tanque de disolución (piscina de salmuera), que se sustituyó por cloruro de potasio y mantuvo todo el tiempo su presencia en el fondo de este. Se dispuso de una solución saturada para alimentar las columnas de regeneración, como se garantizó con la sal. En el laboratorio de control de la fábrica se midió el pH, la conductividad, la presencia de sodio y potasio, la concentración de la solución regeneradora y el color de los licores (6). La solución de cloruro de

potasio se alimentó a las columnas de regeneración, que estaban equipadas con un sistema automático de separación de efluente por conductividad.

Se tomará como caso de estudio una refinería de 700 t/día, que asimila, totalmente, la producción de azúcar crudo, de una fábrica de azúcar de 7 000 toneladas de caña diarias de capacidad, a la que está anexa, por lo que trabaja solo en zafra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Entre las soluciones que se estudiaron, se encuentran las siguientes:

- Alternar la sal con cloruro de calcio, en presencia de sacarato de calcio, para elevar su solubilidad, que reduce a la mitad el consumo de sal y la contaminación potencial pero obliga a recuperar la sacarosa añadida, lo que complica y encarece el proceso (9).
- Depositar el efluente en estanques de evaporación (salinas). Al final, se obtendría sal impura húmeda y aguas madres, de volumen reducido, en 4-5 veces. Se necesitarían varias hectáreas (ha) de tierras cercanas, bombas, tuberías, equipos de extracción y vehículos de transporte como costo de capital, y salarios de operadores, choferes, combustible, lubricantes y mantenimiento de los equipos de extracción y de transporte, como costo de operación, fundamentalmente.
- si existieran, campos de baja salinidad cercanos a la fuente, irrigarlos con el efluente, con extremo control de los suelos donde se vierte, para no sobrepasar el nivel crítico establecido. Como no coincide la disponibilidad de efluente con la de regar cientos de ha de baja salinidad, es necesario disponer de grandes volúmenes de almacenamiento (represas) con los correspondientes sistemas de bombeo y riego (7).
- Llevar el efluente a cavernas subterráneas de gran volumen, situadas por debajo del manto freático, si las hubiese, y alimentadas a través de pozos profundos. Es una solución muy improbable, por lo difícil de encontrar el volumen necesario de cavernas cercanas, y por el riesgo de contaminación del manto freático.
- Utilizar membranas iónicas para separar y, eventualmente, reutilizar parte del cloruro de sodio del efluente, reduciendo la cantidad de este en unas 4 veces y asumir el incremento del costo de inversión y de operación (8).
- Enviar el efluente al mar, si la planta está cercana al mismo. Se necesitarían camiones cisternas, como costo de capital, y se tendrían gastos en salario y dietas de los choferes, combustible, lubricantes y mantenimiento de los vehículos, fundamentalmente.
- Sustituir el sodio por potasio en el regenerante. Esta solución no exige inversión alguna en la refinería, no eleva su costo de operación y permite utilizar el efluente como portador de fertilizante potásico, para ser utilizado en fertirriego de la caña.

Tabla 2. Comparación de métodos de disponer del efluente salino

Indicador	CaCl ₂	Salina	Irigar	Caverna	Membrana	Al mar	K por Na
Inversión	Baja	Alta	Alta	Media	Alta	Media	No
Costo	Bajo	Alto	Medio	Bajo	Medio	Alto	Bajo
Salinidad	Iriga 50%	Parcial	A riesgo	A riesgo	Parcial	No	No, fertirriego
Otros	Recuperar sacarosa	¿Sal y salmuera?	Cuidar salinidad	Poco realista	En desarrollo	Cuidar el mar	KCl salva fertilizante

El resumen de las alternativas aparece en la tabla 2, donde se aprecia que las más realistas son tirar el efluente al mar (si es posible), y sustituir el sodio por potasio.

Los resultados industriales

Durante la prueba industrial, la solución de cloruro de potasio alimentó el sistema de regeneración que estaba equipado con un control automático de separación de efluente, por conductividad.

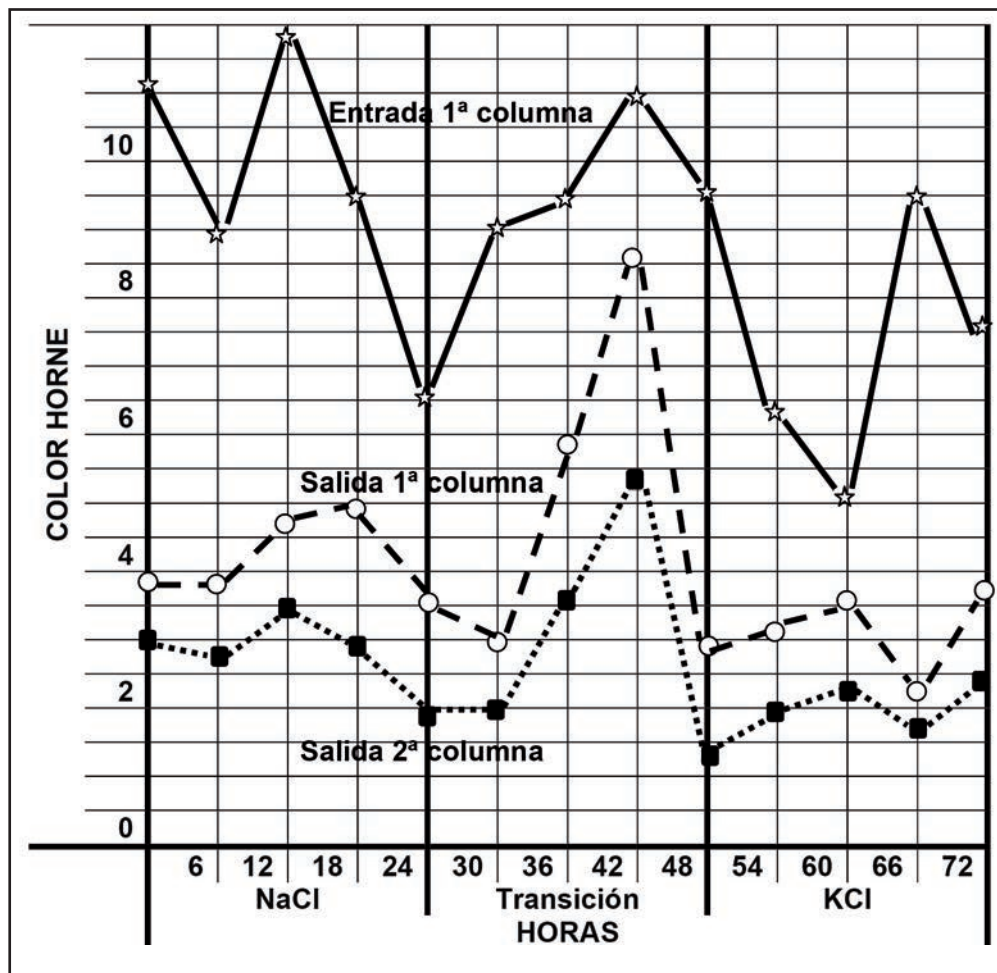


Figura 1. Variación del color del licor con el tiempo

En la figura 1 se ilustran los resultados obtenidos. Se aprecia cómo la sustitución progresiva de la sal, por el cloruro de potasio, no influyó, prácticamente, sobre el color de salida de los licores, que se mantuvieron por debajo de 3.5 unidades de color Horne (~350 UI). Esto se mantiene para cualquier valor de color de entrada, cuya variación está vinculada a la calidad del azúcar crudo que se procesa en cada momento; lo que, a su vez, está influido por la calidad de la caña y la eficiencia productiva.

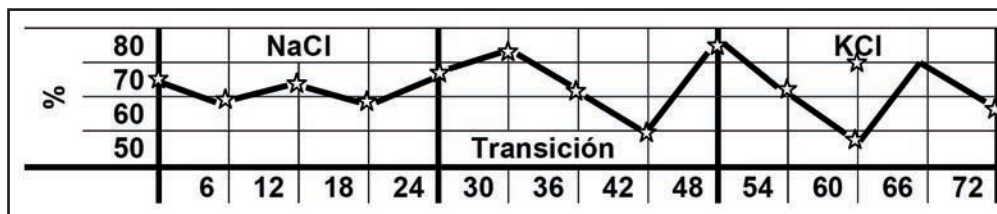


Figura 2. Decoloración en el tiempo en horas

Con este proceso, se obtienen eficiencias de decoloración de 60 - 70 %; para valores de color del licor de entrada, entre 6 y 12 unidades Horne (unos 600 – 1 200 UI), como se aprecia en la figura 2.

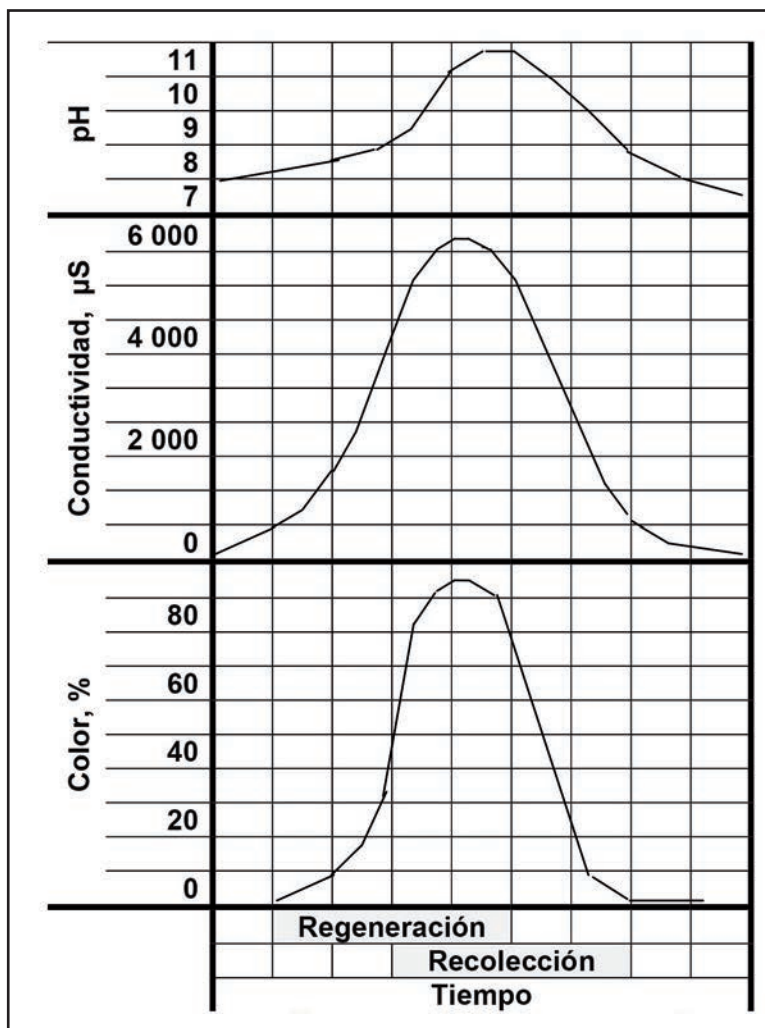


Figura 3. Cinética de la regeneración.

La cinética de la regeneración se ilustra en la figura 3. En las primeras fracciones del efluente todos los indicadores crecerán, en la medida en que se extraigan los colorantes, mientras que, posteriormente, disminuirán cuando termine la extracción y se laven las columnas.

Los resultados agrícolas

Los campos de caña que necesita una fábrica de azúcar de 7 000 toneladas diarias de capacidad, que opere 5 - 6 meses al año, de alrededor de 20 000 ha, de las cuales, unas 16 000, se cortan en la zafra. Esta área consume, al año, unas 1 200 toneladas de fertilizante potásico (se adicionan hasta 150 kg/ha de cloruro de potasio, según lo indique la medición de la composición del suelo). El fertilizante potásico se añade a los campos de caña en zafra, después de cortados. El consumo promedio diario es el mismo que el del efluente de la regeneración. De esa manera, los 200 m³ diarios de efluente, que contienen 8 - 9 toneladas de cloruro de potasio, pudieran incorporarse a la irrigación de 50 - 100 ha de caña. Esto puede ser ejecutado por tractores con pipas que tomen el efluente del tanque de la refinera, y alimenten las fuentes de agua de los sistemas de riego mecanizado, o lo descarguen en las zanjas correspondientes. Hay que señalar que el agua, en este caso, funciona como vehículo para suministrar el fertilizante, que como componente del riego, por su poca contribución al volumen de este, que es centenares de veces superior, aunque en todos los casos es bienvenida.

Los resultados económicos

Como inversión, probablemente será necesario disponer de un tanque adicional de unos 500 m³, para almacenar el efluente de 2 – 3 días de operación de la refinería y balancear una eventual demanda irregular de la irrigación. También se necesitarán 2 tractores con pipas, para el traslado del efluente a las fuentes de abasto de los sistemas de riego existentes. Como el costo del cloruro de potasio lo asume la fertilización, el costo de operación se reduce al valor de la sal dejada de consumir, alrededor de \$130 000 por zafra (9). Este ahorro compensa el costo de utilizar los tractores con pipas (salario, combustible, lubricantes y mantenimiento) y deja una ganancia que permite recuperar la inversión inicial en 2 años. El análisis no considera el ahorro ambiental, por impedir la salinización potencial de suelos, que fue el objetivo inicial y que queda como una reserva.

CONCLUSIONES

1. No se aprecian diferencias significativas en la decoloración de los licores cuando se sustituye la sal por cloruro de potasio, en la regeneración de resinas de intercambio aniónico.
2. La cantidad de cloruro de potasio en el efluente diario de la refinería es el mismo que su consumo como fertilizante, que pudiera sustituir añadiéndose al agua de sistemas de riego.
3. La inversión del nuevo sistema se recupera en dos años, sin considerar el impacto medioambiental por la reducción de la salinización potencial de los suelos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee, R. (2001). Experience in the operation of pulsed bed granular activated carbon decolorization. Proc. Sugar Ind. Technol. 60, 239--243.
2. Hindefelt, N. y Lilja, K. (1986). Acrylic resin and styrenic resin for decolorization. A full scale comparison. Proc. Sug; Ind. Technol. 45, 1-21.
3. Rein, P. (2012). Ingeniería de la Caña de Azúcar. Sección 23.2 “Comparación de sistemas de decoloración”, págs. 621-622, y sección 23.3 “Decoloración por intercambio iónico”, págs. 623-626. ISBN 978-3-87040-142-9. Verlag Dr. Barters, KG-Berlín, Alemania.
4. Ramos, J. y García, A. Residuales salinos del Complejo Agroindustrial Julio A. Mella. Informe conjunto ICIDCA-Unión Minería y Sal. Marzo de 1988.
5. Pérez Sanfiel, F. y Fernández, F. (2006). Manuales de métodos analíticos para azúcar crudo y blanco. Editorial MINAZ. La Habana, Cuba.
6. Bento, L. (1997). Ion exchange resins for sugar liquors decolorization. Proc. Sugar Ind. Technol. 56, 251-271.
7. Instructivo para el control del fertirriego de los residuales de los complejos agroindustriales azucareros. ACC-MINAZ, octubre de 1987.
8. Meadows, D. y Wodley, S. (1992). The recovery of brine from resin regeneration effluent by nanofiltration. Proc. S. Afr. Sugar Technol. Ass. 66, 159-165.
9. Precios indicativos de mercado en productos seleccionados. Dirección de Precios. MINCEX.
10. Handbook de Química (1964). 2ª Edición, tomo III. Editorial “Ximiya”, Moscú-Leningrado (en ruso). Solubilidad del de potasio (página 201) y del cloruro de sodio (página 213).