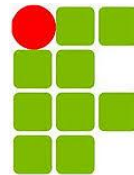


INTERFERENCIA DE DEXTRANO EN EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE CAÑA Y EFICIENCIA INDUSTRIAL

Eng° Celso Caldas, PhD



Instituto Federal de Educação,
Ciência e Tecnologia de AL - Brasil

II SEMINARIO INTERNACIONAL
Producción y Optimización de la Sacasrosa em
El Proceso Agroindustrial de la Caña de Azúcar

Puntarenas, CR, Junio de 2018

Historico

- i. 1^a Ed. Sugar Cane Handbook → 1889
 - i. Spencer: Fermentación viscoso → Lavar los tanques H_2SO_4 5%
- ii. 5^a Ed. Sugar Cane Handbook → 1916
 - i. Browne: Gomas, insoluble em alcohol
- iii. Australia → 1950
 - i. Primeros estudios y publicaciones

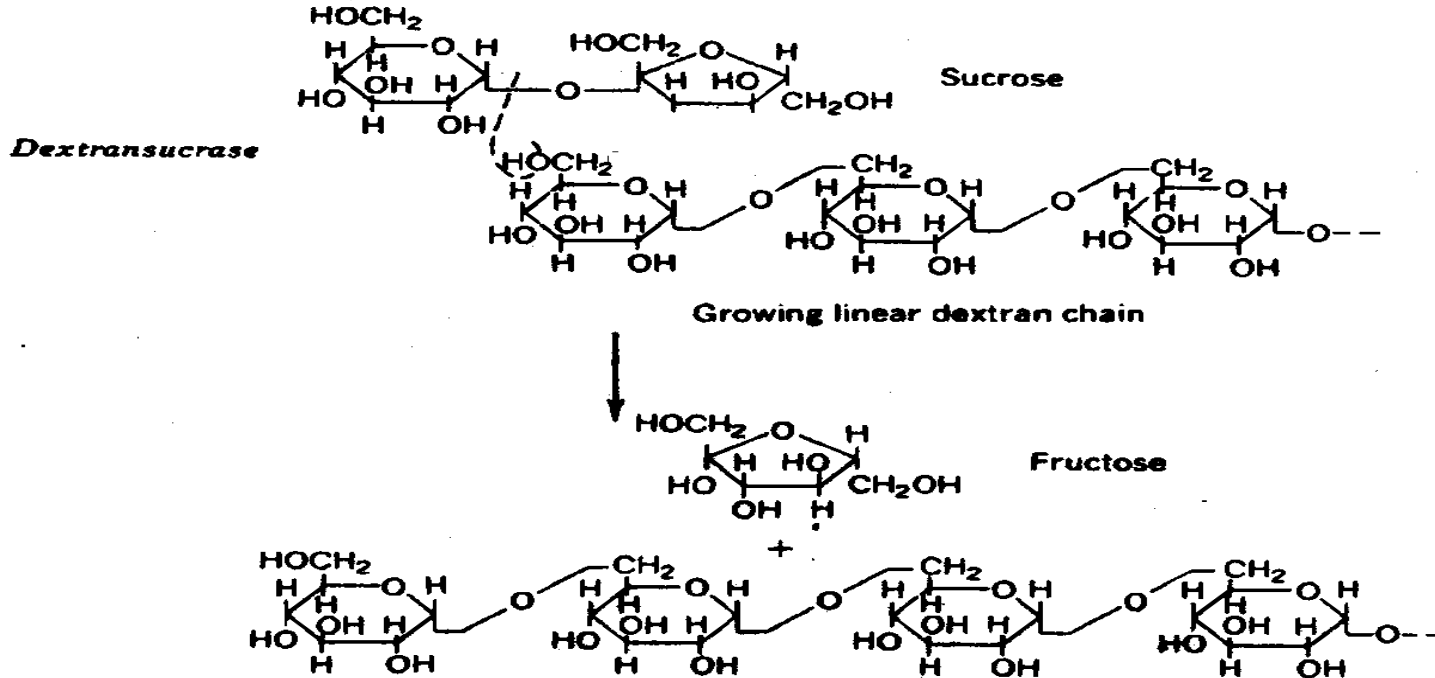
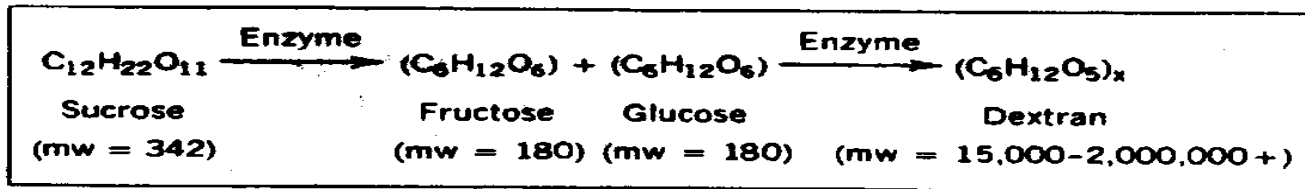
Definición

Es un polímero de alto peso molecular compuesto por unidades de D-glucosa, conectadas entre sí por conexiones del tipo α -1,6.

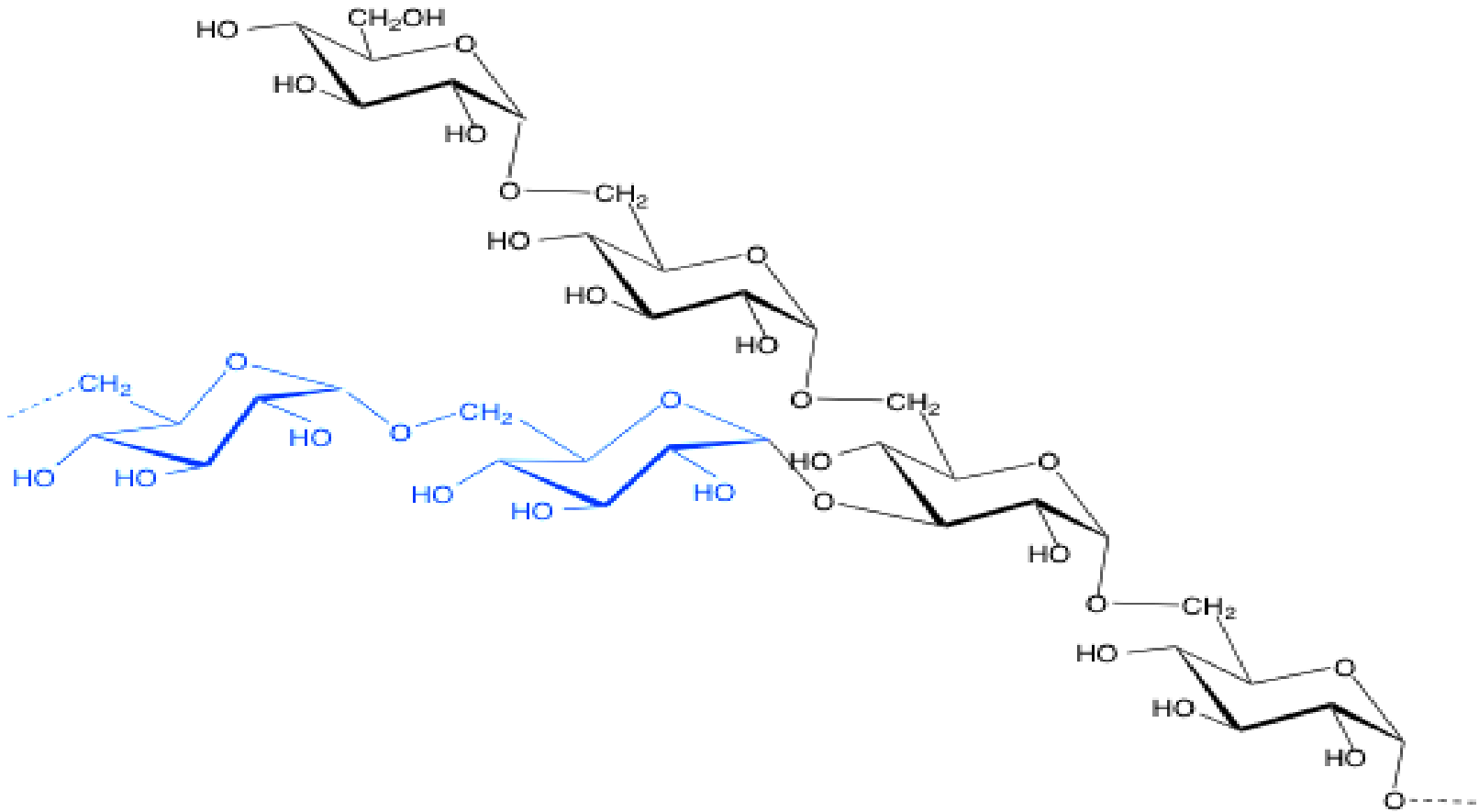
En su mayoría (95%) **son estructuras lineales**, con un 5% de ramificaciones probablemente con conexiones α -1,2, α -1,3 o α -1,4.

(Khalikova, 2005)

Definición



Definição



(SUGAR INDUSTRY RESEARCH INSTITUTE, 2010)

Definición

Son producidas por las enzimas dextranasucrase encontradas en las bacterias del género *Lactobacillus*, *Leuconostoc* y *Streptococcus*.

En la caña hay predominio de la bacteria *Leuconostoc mesenteroides*.

Definición

La bacteria utiliza la energía de la unión glucosa-fructosa para la formación de la dextrana (**pérdida de la sacarosa**).

No hubo formación de dextrana en muestras de caldo con sacarosa invertida.

(Stanier, et al, 1987)

Definición

- Su masa molecular **varía** algunos mil a varios millones de Daltons (Da), siendo la media 5×10^6 Da - T 5.000
(Inkerman, 1980).
- El efecto de diferentes MM **NO** es el mismo, siendo necesario conocer el rango MM de la dextrana que está afectando el proceso.
(Foster, 1977, Covacevich, 1975)

Formación

Varios factores afectan su formación, pudiendo ocurrir:

CAMPO

INDUSTRIA

CAMPO

Varios factores afectan su formación:

- Variedades de caña → **K e FIBRA**
- Tipos de suelos → **UMIDADE / K, Mg**
- Plagas (brocas) → **ABERTURA**
- Condiciones climáticas (lluvia, sequías y heladas)
- Prácticas de corte (manual y mecanizado) → **CUCHILLOS / ESMAGAMIENTO**
- Tamaño de los toletes → **AREA EXPOSTA / AMONTONAMIENTO**
- Maturadores
- Tiempo de quema

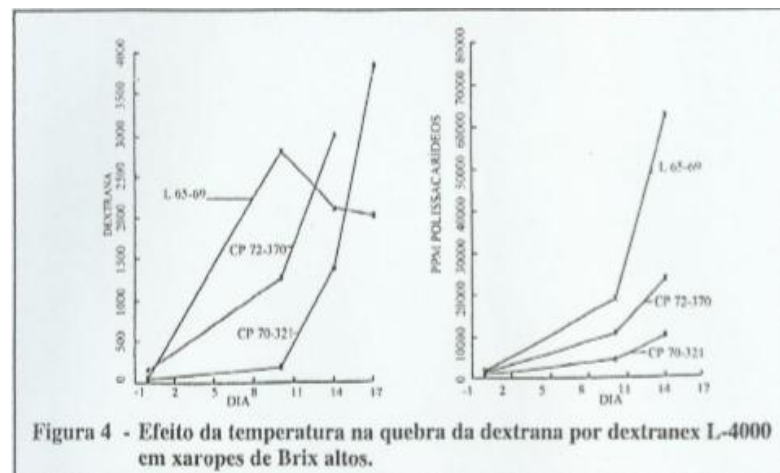


Tabela 1 - Dextrana (médias, ppm/Brix) em toletes de cana 48 horas após colheita (cana colhida mecanicamente picada) (13)

Cana	Toletes de médio a curtos	Toletes longos (>250 mm)
Crua	770	603
Queimada	2952	1442

EGGLESTON, et, al, 2008

CHEN, J. C. P. and CHOU, 1993

CLARKE, M. A., 1977

CAMPO

Varios factores afectan su formación:

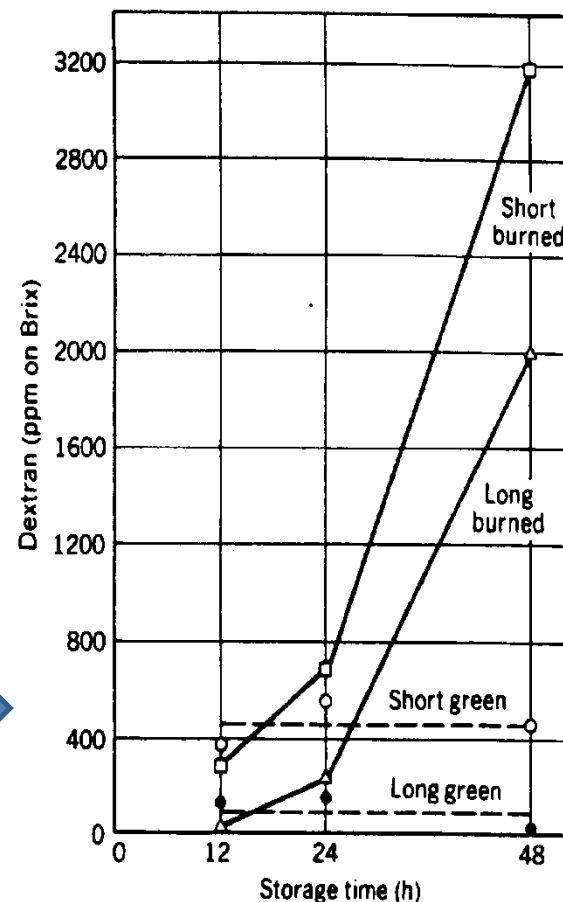
- Variedades de caña
- Tipos de suelos
- Plagas (brocas)
- Condiciones climáticas (sequías y heladas)
- Prácticas de corte (manual y mecanizado)
- Tamaño de los toletes
- Maturadores → **TIEMPO APLICACIÓN - COSECHA**
- Tiempo de quema



(Eggleston, et, al, 2008)

CHEN, J. C. P. and CHOU, 1993

CLARKE, M. A., 1977



INDUSTRIA

- Stock de caña → **AMONTANAMIENTO**
- Lavado de la caña → **TRATAMIENTO DEL AGUA**
- Extracción del caldo (molienda y difusor) → **AGUA DE EMBEBICIÓN / BOMBAS, TANQUES Y PENEIRAMIENTO DEL CALDO**
- Tratamiento del caldo (decantadores) → **pH**

El tamaño de la molécula de dextrana es importante para la correcta interpretación y elección de los métodos analíticos:

- **Algunos métodos cuantifican sólo alta MM**
- **Otros detectan la dextrana total**

Los patrones regulares pueden prepararse de:

Alta MM → T 900 Da

Promedio MM → T 38 Da

Baja MM → T 2,6 Da

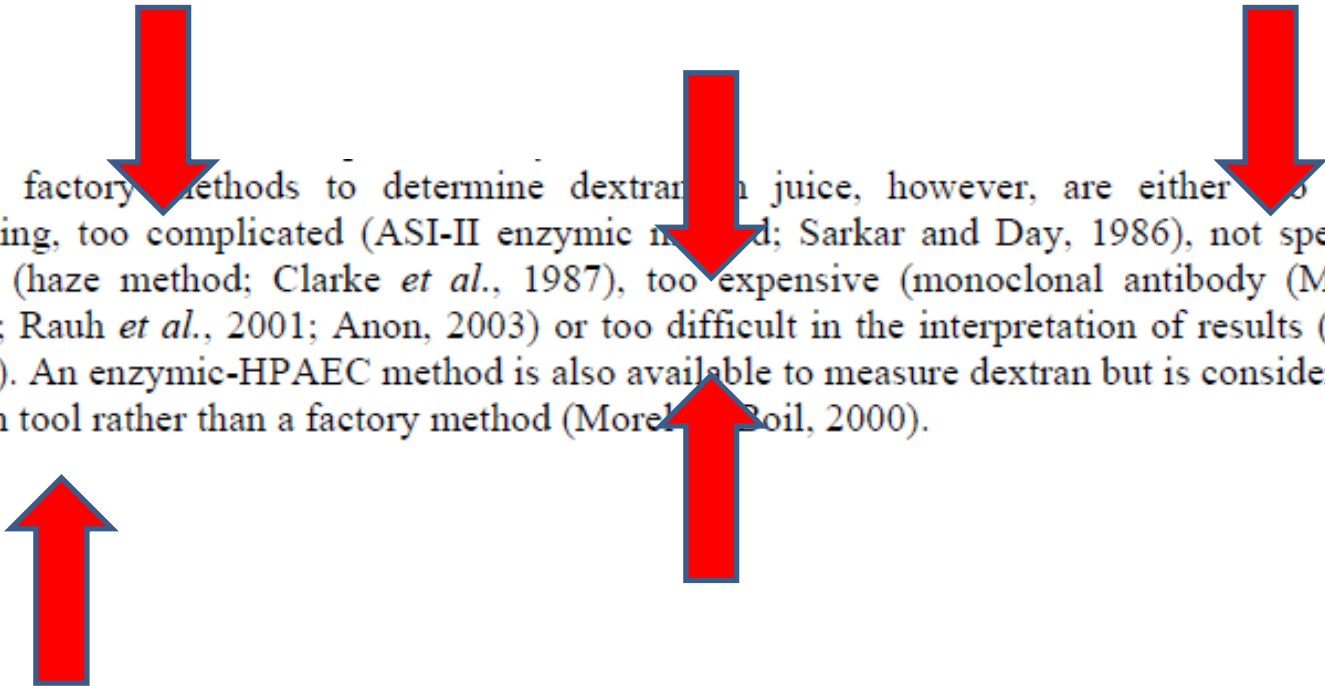
(Vercellotti, 1996)

A REVIEW OF SUGARCANE DETERIORATION IN THE UNITED STATES AND SOUTH AFRICA

EGGLESTON G¹, MOREL DU BOIL PG² and WALFORD SN²

¹SRRC-USDA-ARS, 1100 Robert E Lee Boulevard, New Orleans, Louisiana, USA

²Sugar Milling Research Institute, University of KwaZulu-Natal, Durban, 4041, South Africa
gillian.eggleston@ars.usda.gov pduboil@smri.org swalford@smri.org



Current factory methods to determine dextran in juice, however, are either too time consuming, too complicated (ASI-II enzymic method; Sarkar and Day, 1986), not specific enough (haze method; Clarke *et al.*, 1987), too expensive (monoclonal antibody (MCA) method; Rauh *et al.*, 2001; Anon, 2003) or too difficult in the interpretation of results (haze method). An enzymic-HPAEC method is also available to measure dextran but is considered a research tool rather than a factory method (Morel du Boil, 2000).

- Los mayores problemas
 - **Selectividad del método**
 - Naturaleza de las muestras → **cantidad de carbohidratos**

DEALING WITH DEXTRAN IN THE SOUTH AFRICAN SUGAR INDUSTRY

RAVNÖ A B¹ and PURCHASE B S²

¹*South African Sugar Association, 170 Flanders Drive, Mount Edgecombe, 4300, South Africa.
abravno@telkomsa.net*

²*School of Chemical Engineering, University of KwaZulu-Natal. purchase@ukzn.ac.za*

Monitoring of dextran

The fact that dextran consists of a family of molecules of different molecular masses and different branching structures makes it difficult to develop a specific analytical technique.

Métodos

- **Haze – Oficial da ICUMSA 1995 (açúcar)**
 - Nicholson e Horseley, 1959; Anon, 1994
- **MAU**
 - Contrato nº 14 NY
- **Roberts (AOAC)**
 - Roberts, 1993; Anon 1990
- **Imunológico**
 - Rauh et al, 1993 e 2003
- **Polarimétrico**
 - Singleton, 2001
- **Enzimático – HPEAC (IC)**
 - Zimmer et al, 1999; Morel du Boil, 2000; Egglesto et al, 2001

Métodos: Haze – Oficial da ICUMSA 1995 (açúcar)

- El almidón se destruye con la enzima alfa-amilasa
- Las proteínas son removidas por precipitación con solución de TCA
- La dextrana se lee a 720nm
- El método está restringido a las **MM T-110 y T-500**

Métodos: MAU

- Similar al método HAZE, pero con remoción de las cenizas (iones) con resina de intercambio iónico
- Los resultados se expresan en MAU (Unidades de Mili Absorbancia)
- HAZE x MAU
 - ppm Dextrana = $(MAU + 118) / 0,659$
- La correlación entre los métodos sólo se produce para MM T-40

Métodos: Roberts

- Toda la dextrana es precipitada con etanol 80%, filtrada y lavada con agua helada
- El precipitado se disuelve con agua caliente
- Se agrega una solución alcalina de Cu ++ específica y selectiva para precipitar el complejo dextrana-Cu
- El precipitado es redisolvido con ácido sulfúrico y fenol que hidroliza la dextrana y forma un color característica que se lee a 485nm
- El método se aplica a MM> T-10
- **NO TIENE CORRELACIÓN CON EL MÉTODO HAZE**

Métodos: Imunológico (SucroTest)

- La turbidez de una muestra se mide antes y después de la adición de una solución de **anticuerpos**
- La diferencia de turbidez se compara con la turbidez de una solución estándar
- El método no es sensible a la dextrana con MM <T-40
- El estándar utilizado tiene **MM igual a T-2000**

Métodos: Polarimétrico (DASA)

- Las rotaciones específicas de una muestra se miden antes y después de la adición de una solución de dextranase
- Las desviaciones ópticas se leen a 880nm
- Un software incorporado al polarímetro indica la concentración de dextrana en función de la diferencia de rotación
- El polarímetro es fabricado por Optical Activity Ltd.

Métodos: Enzimático HPEAC (IC)

- Los polisacáridos son precipitados
- Redirigidos y expuestos a la dextranase, produciendo iso-maltosas que son medidas por cromatografía líquida con detector amperométrico
- El método tiene razonable correlación con los métodos HAZE e inmunológico, pero no con el método Roberts
- La concentración de iso-maltosa se relaciona con la concentración de dextrana en la muestra.
- **Importante: la pureza de las enzimas**

Comparación de Métodos

From: Proceedings of the SPRI 2002 Conference on Sugar Processing Research.
New Orleans, March, 2002.

Dextran Analysis with Polarimetric, Immunological, Roberts' and Haze Methods

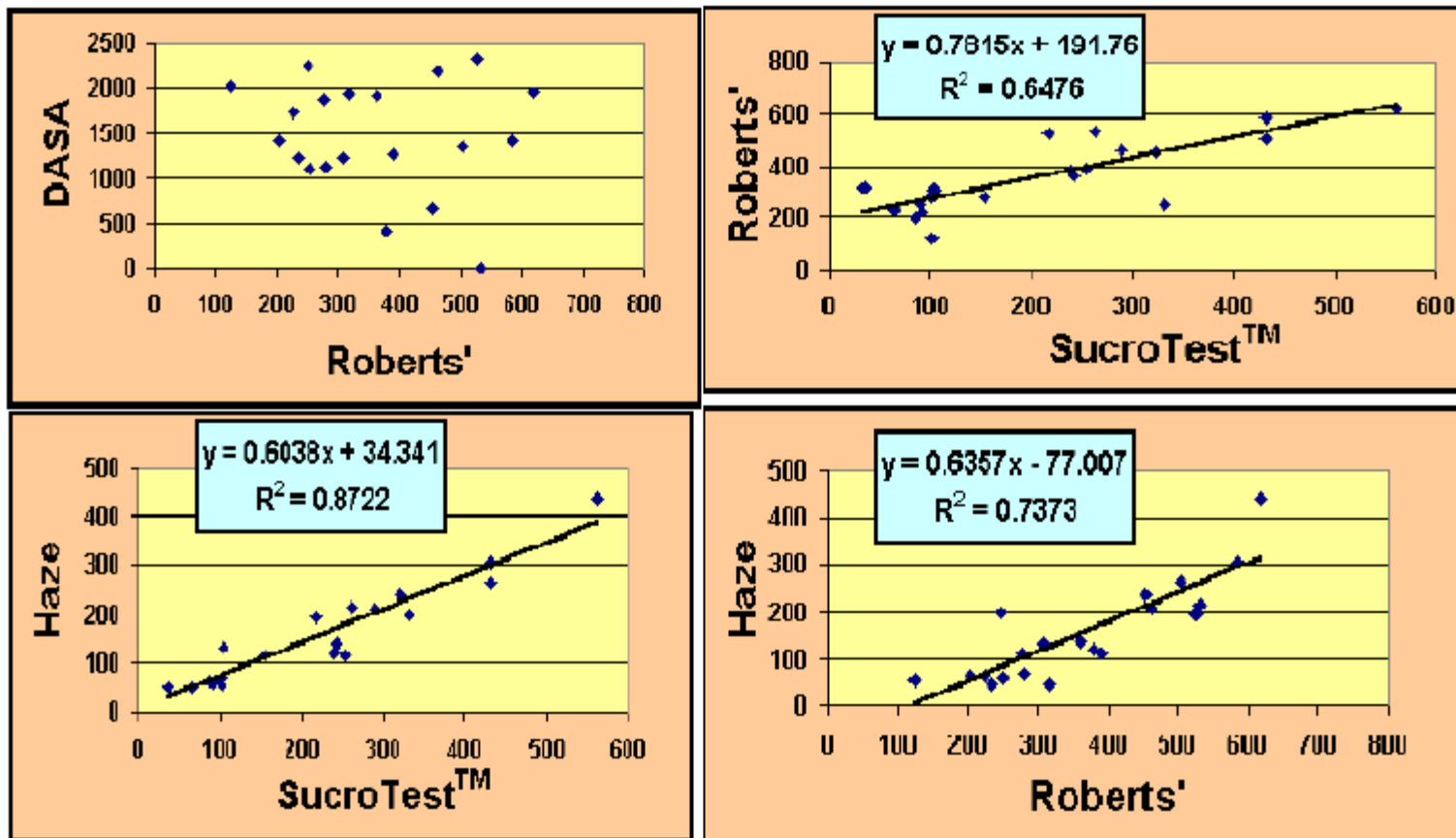
Michael Saska¹, Mary An Godshall² and Donal F. Day¹

**¹Audubon Sugar Institute, LSU AgCenter, Baton Rouge, LA
70803, ² Sugar Processing Research Institute, Inc.,
New Orleans, LA 70124**

Table I: Raw sugar analysis, ppm dextran

Raw Sugar	SucroTest™	DASA	Roberts'	Haze
1	243	1913	361	139
2	289	2192	462	209
3	101	1134	280	69
4	562	1968	618	439
5	93	1724	225	64
6	101	2021	125	54
7	322	668	453	239
8	154	1879	278	114
9	36	1945	318	49
10	263	0	532	214
11	217	2339	526	194
12	331	2255	249	199
13	86	1413	204	64
14	239	408	380	119
15	254	1266	390	114
16	104	1237	308	134
17	431	1424	585	304
18	90	1111	252	59
19	65	1221	234	49
20	431	1363	503	264

Figure 1: Raw sugar analysis. Dextran concentrations in ppm, raw sugar basis.



Interferencias de Dextrana

Estudio de Caso

i. Pago de caña

ii. Fabricación del azúcar y del alcohol

Local: Usina Localizada en el Estado de São Paulo – BR (Cosecha 2016/2017)

Caña molida total: 4.358.136,56 t

Caña de proveedor = 513.346,950 t

Mix para azúcar: 76,0 %

EGI (ART) = 87,35 %

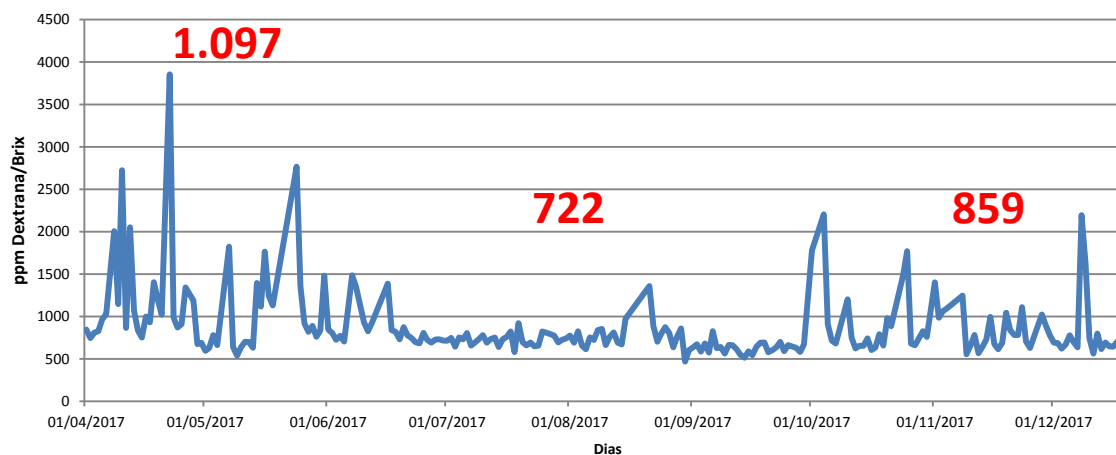
Pérdidas indeterminadas (ART) : 1,27 %

Interferencias de Dextrana

Determinación de dextrana → Método

Media aritmética = 866 mg/kg/Brix

Media ponderada = 965 mg/kg/Brix



DEALING WITH DEXTRAN IN THE SOUTH AFRICAN SUGAR INDUSTRY

RAVNÖ A B¹ and PURCHASE B S²

¹*South African Sugar Association, 170 Flanders Drive, Mount Edgecombe, 4300, South Africa.
abravno@telkomsa.net*

²*School of Chemical Engineering, University of KwaZulu-Natal. purchase@ukzn.ac.za*

Polarisation

Dextran are highly dextro-rotatory with specific rotation values at least three times that of sucrose. Hence they have the potential to falsely enhance polarisation. Theoretically the increase should be proportional to the amount of dextran present, with the enhancement being about 0.3°Z per 1000 mg/kg of dextran.



Interferencias de Dextrana

En el sistema de pago de caña

PODER ROTATÓRIO:

- Sacarosa → **+ 66,53°**
- Glucose → + 52,70°
- Fructosa → - 92,40°
- Sacarosa Invertida → **- 39,70°**

OBS

- Dextrana → **+ 195° a + 205°**

CHEN, J. C. P. and CHOU, 1993

Interferencias de Dextrana

En el sistema de pago de caña

DeStefano (20) añadió **0,1% de dextrana** (T-110) dentro de una muestra de caldo, causando con esto un error de **1%** en la pol, y cuando agregó 0,5% de dextrana fue observado en error del 7% .

CHEN, J. C. P. y CHOU, 1993

Una Simulación

0,1% (**1000 ppm**) dextrana/Brix → **1,0 % na Pol del caldo**

Dextrana = 965 mg/kg/Brix → 0,965 % na Pol del caldo

Pol caña promedio = 12,60 % → 12,48 %

Caña de proveedor = 513.346,950 t

ATR promedio = 128,70 kg / t → **127,55 kg / t**

R\$ 0,6839 / kg ATR - (**U\$ 0,1954 / Kg ATR**)

Valor pagado = R\$ 45.183.735,91 → **R\$ 44.779.996,23**

Diferencia: **R\$ 403.739,68 – (U\$ 115.354,19)**

A REVIEW OF SUGARCANE DETERIORATION IN THE UNITED STATES AND SOUTH AFRICA

EGGLESTON G¹, MOREL DU BOIL PG² and WALFORD SN²

¹*SRRC-USDA-ARS, 1100 Robert E Lee Boulevard, New Orleans, Louisiana, USA*

²*Sugar Milling Research Institute, University of KwaZulu-Natal, Durban, 4041, South Africa*
gillian.eggleston@ars.usda.gov pduboil@smri.org swalford@smri.org

Introduction

Deterioration of sugarcane occurs any time sugarcane is injured. This can occur in the field through the actions of pests or animals, freezes, burning and harvesting (cutting), and is exacerbated by storage and environmental conditions (Figure 1). The delivery of consignments of deteriorated sugarcane to factories can detrimentally affect multiple process units, and occasionally leads to a factory shut-down. Most countries, including the United States (US) and South Africa (SA) do not incorporate a deterioration quality parameter in their sugarcane payment formulae, although refineries do penalise factories for excessively high contents of dextran in raw sugar. Furthermore, with the worldwide emphasis on delivering high quality sugarcane to the factory, sugarcane payment formulae incorporating a deterioration quality parameter may serve as a deterrent against the delivery of overly deteriorated sugarcane, and may improve processing and encourage better sugarcane management. For the sake of clarity, this review paper will mainly discuss the deterioration of sugarcane in the US and SA separately, and will focus only on studies undertaken in the past 40 years.

Interferencias em la Industria

Inhibe la clarificación y filtración del caldo:

Actúa como un protector coloidal inhibiendo la coagulación, permitiendo que la materia en suspensión permanezca en el caldo aclarado.

(Sahadeo et al, 2002)

Interferencias em la Industria

Fabricación del azúcar

Dextrana y otros polisacáridos tienen una asociación relativamente alta, donde del 17-25% se transfieren del licor madre a los cristales de azúcar

(MOREL del BOIL y S WIENESE, 2002)

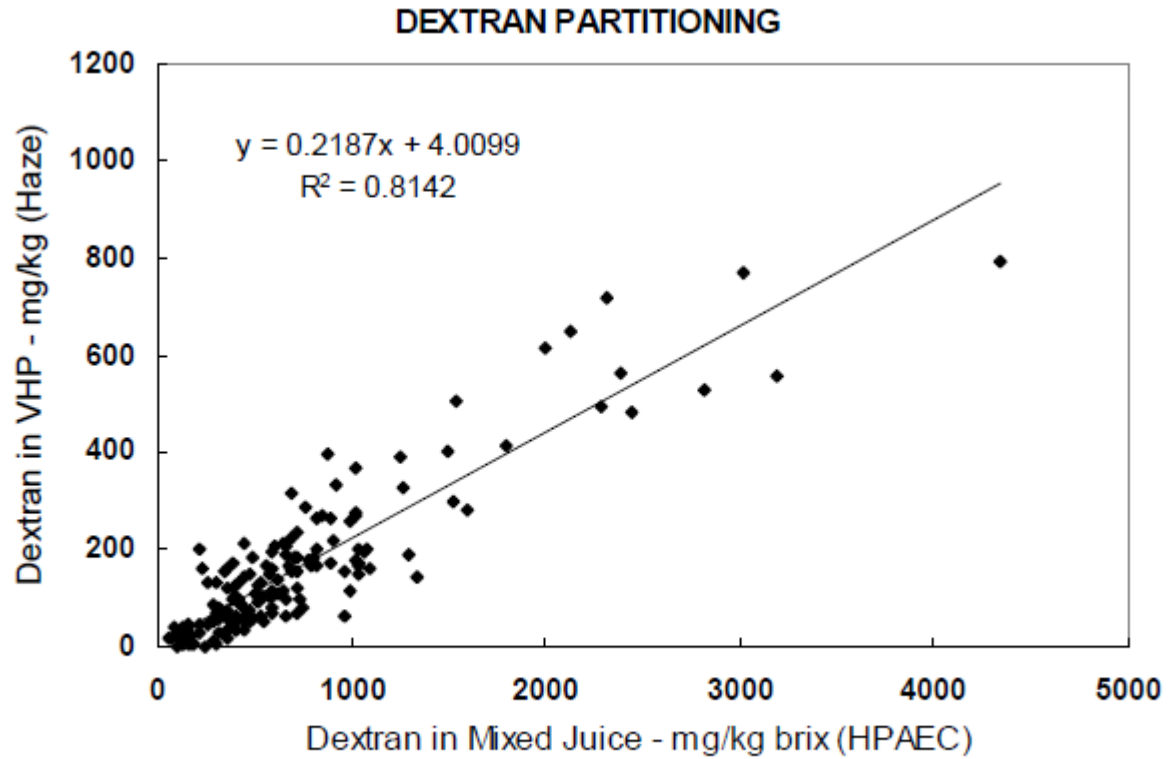


Figure 2. Effect of MJ dextran on VHP dextran for the 2002/2003 season.

Interferencias em la Industria

- **Recuperación de la sacarosa:** Cada 1000 mg / kg Brix de dextrana indica una pérdida del 0,4% de la sacarosa original en el caldo (Cerutti y Guglielmore, et al, 2000)
- **Aumento de la viscosidad:** Cristalización incompleta
- **Estiramiento de los cristales:** Causan deformación de los cristales, haciéndolos frágiles, provocando:
 - **Granulometría irregular** (AM-CV)
 - **Aumento de polvo en el secador** (pérdidas indeterminadas)
 - **Pérdidas de cristales en los mieles**

Interferencias em la Industria

Calidad del Azúcar

- Dextrano
- Polarización
- Filtrabilidad (Amorim et al, 2000)
- Los flocos alcohólicos y los flocos ácidos (Morel du Boil, 1996)
- Almidón
- Sílice
- Gomas
- Polisacáridos

Una Simulación Em la EGI

0,1% (**1000 ppm**) dextrana/Brix → **1,0 % na Pol del caldo**

Dextrana = 965 mg/kg/Brix → **0,965 %** na Pol del caldo

Pol caña promedio = 12,60 % → **12,48 % → 0,12 puntos**

Caña molida total = 4.358.136,56 t

Producción del azúcar = 330.842,750 t

Producción del alcohol = 127.559,785 m³

EGI (ART) dia = 87,33% → **88,10 % → 0,77 puntos**

Una Simulación Em la Producción del Azúcar

0,1% (**1000 ppm**) dextrana/Brix → **1,0 % na Pol del caldo**

Dextrana = 965 mg/kg/Brix → **0,965 %** na Pol del caldo

Pol caña promedio = 12,60 % → **12,48 %** → **0,12 puntos**

Caña molida total = 4.358.136,56 t

Considerando:

Eficiencia de extracción = 96,42%

SJM = 80,75%

Producción del azúcar (diferencia) = **3.106 t, ou sea, 61.120 sacos**

CONCLUSÃO

- A pesar de la gran variación de la concentración de dextrana a lo largo de la cosecha (**469 – 3.855 mg/kg/Brix**), las medias aritméticas y ponderadas fueron bastante próximas, respectivamente **866 mg/kg/Brix y 965 mg/kg/Brix**;
- La variación observada se debe a las fuertes lluvias al inicio y al final de la cosecha

CONCLUSÃO

- En un total de 513.346,950 t t de cañas de proveedores, la planta en estudio pagó más **U\$ 115,354.19**, o sea, casi un 1% **(+ 090%)** más del valor establecido para cada kg de ATR
- En la EGI la interferencia negativa de la dextrana fue de -0,87% por sobreestimar la POL de la caña

CONCLUSÃO

- Aunque la introducción de la dextrana en el sistema de pago de caña sea una decisión improbable, principalmente por la dificultad de su cuantificación, en los cálculos de las eficiencias industriales su interferencia podría ser considerada.

OBRIGADO

- Celso Caldas
 - celso@centralanalitica.com.br
 - celso.caldas@ifal.edu.br
 - +55 82 99335 8556