



CIENCIAS TÉCNICAS

Artículo original de investigación

Mejoras al proceso de refinado de cera de caña de azúcar

Eduardo Hernández Ramos ^{1*} <https://orcid.org/0000-0002-5927-9937>

Manuel Díaz de los Ríos ^{1†} <https://orcid.org/0000-0003-2168-0263>

Antonio Hidalgo Sicilia ¹ <https://orcid.org/0009-0001-5724-8635>

Víctor González Canavaciolo ² <https://orcid.org/0000-0001-5294-8758>

Roxana Vicente Murillo ² <https://orcid.org/0000-0002-5311-1877>

Katherine Pérez Carrión ¹ <https://orcid.org/0000-0003-4477-9098>

Lourdes Zumalacarreghi de Cárdenas ³ <https://orcid.org/0000-0001-6921-737X>

¹ Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la caña de azúcar. La Habana, Cuba

² Centro Nacional de Investigaciones Científicas. La Habana, Cuba

³ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de la Habana José Antonio Echeverría. La Habana, Cuba

*Autor para la correspondencia: eduardo.hernandez@icidca.azcuba.cu

Revisores

Erenio González Suárez
Universidad Central Marta Abreu de
Las Villas. Santa Clara, Cuba

Luis Beltrán Ramos Sánchez
Universidad de Camagüey Ignacio
Agramonte. Camagüey, Cuba

Editor

Lisset González Navarro
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

Traductor

Darwin A. Arduengo García
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

RESUMEN

Introducción: El uso de la cera de caña de azúcar refinada con fines biofarmacéuticos se materializó en Cuba a finales del pasado siglo XX. Después de un período de inactividad se comenzó un proceso de recuperación y actualización de la tecnología. En el nuevo contexto se hacía necesario aumentar la eficiencia de la planta, disminuir los índices de consumo y obtener un producto terminado acorde con las exigencias del cliente. Para esto se propuso como objetivos analizar la solubilidad de las fracciones aceite y cera presentes en la cera de caña de azúcar mediante la teoría de solubilidad de Hansen; estudiar los parámetros operacionales que inciden en las etapas de extracción de aceite y la separación cera/resina. **Métodos:** Se empleó cera de caña de azúcar refinada y sin refinar, aceite y resina procedentes de la fábrica de refinación de cera de Majibacoa, Las Tunas. Se utilizaron métodos estadísticos para la optimización de resultados. La teoría de solubilidad de Hansen fue utilizada para explicar la afinidad existente entre las fracciones de cera de caña de azúcar y solventes. Se emplearon los programas Statgraphics Centurión 2017 y Hansen solubility parameter in practice para el análisis de los datos experimentales. **Resultados:** Se logró proveer a la tecnología instalada de una cera en condiciones para ser procesada. Se disminuyeron los índices de consumo de solvente y electricidad en la etapa de extracción de aceite. Se determinaron los parámetros de Hansen de las fracciones aceite y cera de caña de azúcar, se estudió su afinidad con más de 100 solventes. Se obtuvo un producto acorde con las exigencias del cliente. En conclusiones se profundizó en los fundamentos básicos que gobiernan el fraccionamiento de cera de caña de azúcar con etanol y se elevó la calidad de la cera de caña de azúcar refinada.

Palabras clave: cera de caña de azúcar; parámetros de solubilidad de Hansen; optimización; biofarmacéuticos

Improvement on sugarcane wax refining process, deepening in its fundamentals

ABSTRACT

Introduction: The use of refined sugarcane wax for biopharmaceutical purposes started in Cuba at the end of the last century. After a period of inactivity, the process of recovery and updating of the technology began. In a new context, it was necessary to increase the efficiency of the plant, reduce consumption rates and obtain a finished product in accordance with customer requirements. The objectives of this work were: to analyze the solubility of the oil and wax fractions present in the cane wax using the Hansen theory of solubility; to study the operational parameters that act upon the stages of extraction of oil and the separation of the wax/resin. **Methods:** They were used refined and unrefined sugar cane wax, oil and resin from the wax refining factory located on Majibacoa, Las Tunas. They were used statistical methods to optimize results. It was used Hansen's solubility theory to explain the affinity between sugarcane wax fractions and solvents. They were used Statgraphics centurion 2017 and Hansen Solubility Parameter in Practice programs for the analysis of the experimental data. **Results:** It was possible to produce wax in conditions to be processed. They were reduced the rates of consumption of solvent and electricity in the oil extraction stage. It was determined the Hansen parameters of the oil and wax fractions of sugarcane and it was studied their affinity with more than 100 solvents. A product was obtained according to the customer requirements. **Conclusions:** It was deepened in the knowledge of the basic principles that govern the fractionation of sugarcane wax with ethanol and it was improved the quality of refined sugarcane wax.

Palabras clave: Sugar cane wax; Hansen solubility parameters; optimization; biopharmaceuticals

INTRODUCCIÓN

Durante la década del 70 del siglo XX se comenzó a trabajar en Cuba, en el desarrollo de una tecnología para la refinación de cera de caña de azúcar. Estas investigaciones se favorecieron por el despertar de un mercado en el sector farmacéutico. Para finales de siglo, el país contaba con su propia tecnología para el refinado de cera de caña de azúcar.

La tecnología cubana consta de 3 etapas principales en las que se utiliza etanol al 95 % v/v como solvente para separar la cera de caña de azúcar en 3 fracciones fundamentales: aceite de caña de azúcar, cera de caña de azúcar refinada y residuo o resinas, como también es llamada.

En la primera etapa se extrae el aceite; consiste en añadir la cera de caña de azúcar fundida en un tanque agitado con etanol a baja temperatura y, al cumplirse un tiempo de extracción, se separa el etanol con el aceite extraído de la cera desgrasada mediante el empleo de una centrifuga decantadora. Esta cera desgrasada pasa a una segunda etapa, donde se extrae la cera refinada con etanol caliente en una centrifuga extractora-decantadora, recirculando la fase pesada (resina) y, en la tercera y última etapa, se separa la cera del etanol utilizando una centrifuga de tambor deslizante. ⁽¹⁾

Los trabajos en la literatura enfocados a mejorar los procesos de extracción a partir de solventes orgánicos están orientados principalmente hacia el estudio del solvente, buscando aumentar su capacidad extractiva y selectividad.

El uso de etanol al 95 % v/v como solvente para la extracción de aceites vegetales ha sido investigado por distintos autores. Da Silva CAS *et al.* ⁽²⁾ estudiaron la solubilidad de aceites de canola, maíz, jatrofa y maracauba en etanol dentro del intervalo de temperaturas 25 °C hasta 60,15 °C, y determinaron las curvas de solubilidad para los mismos, mientras que Shariati A. *et al.* ⁽³⁾ determinaron las curvas de solubilidad del aceite de girasol en etanol.

Sin embargo, el etanol no ha sido muy estudiado como solvente para la extracción de ceras vegetales; Chakhathanbordee R. *et al.* ⁽⁴⁾ reporta rendimientos de extracción a partir de cachaza de 9,08 % con el uso de n-hexano. Azzan AM. ⁽⁵⁾ estudió la extracción con tolueno y etanol con rendimientos de 14,55 % y 13,9 % respectivamente, mientras Bhosale PR. *et al.* ⁽⁶⁾ reportan rendimientos de 5,6 % y 7,4 % con el uso de tolueno y benceno respectivamente. García A. *et al.* ⁽⁷⁾ estudiaron el efecto del tolueno, tricloroetileno y éter de petróleo para la extracción de cera de cutícula de caña, alcanzando rendimientos de 4,31 %; 5,18 % y 4,05 % respectivamente.

Una buena selección del solvente es una ventaja irrefutable dentro de cualquier diseño de proceso de extracción. En la literatura se reportan muchos estudios donde se evalúan diversos solventes para la extracción de cera de caña de azúcar, pero la mayoría adolece de una rigurosa fundamentación teórica sobre su selección. La teoría de solubilidad de Hansen permite estudiar diferentes solventes de manera práctica y crear un criterio de su afinidad con el soluto bajo estudio. ⁽⁸⁾

Estudios sobre la determinación de los parámetros de solubilidad de Hansen (HSP) de ceras vegetales son escasos, mucho más lo son los relacionados con cera de caña de azúcar. ⁽⁹⁾ La composición compleja y diversa de las ceras naturales quizás sea el motivo por lo que pocos investigadores se han visto involucrados en estos estudios. Sin duda, la determinación de los parámetros de solubilidad de Hansen constituye una base teórica necesaria para la formulación de tecnologías más eficientes para la extracción y purificación de cera de caña de azúcar mediante extracción con solventes.

Objetivos: analizar la solubilidad de las fracciones aceite y cera presentes en la cera de caña de azúcar mediante la teoría de solubilidad de Hansen y estudiar los parámetros operacionales que inciden en las etapas de extracción de aceite y la separación cera/resina.

MÉTODOS

Para los estudios fue utilizada cera de caña de azúcar y sus fracciones: aceite, cera refinada y resina, provenientes de la planta de cera refinada de Majibacoa, Las Tunas, Cuba. Los solventes utilizados provienen de diferentes proveedores, todos de grado reactivo. Se utilizó para los estudios en la teoría de Hansen fracciones de aceite y cera refinada purificados según los estándares de la planta, los que definen como aceite a la fracción soluble en acetona a 25 °C y como cera la fracción soluble en isopropanol a 80 °C.

Estudio de los parámetros operacionales de la etapa de extracción de aceite

Para el estudio de la etapa se realizó un diseño de experimentos factorial de cribado para conocer la influencia de las variables relación etanol-cera A1, temperatura A2 y tiempo A3 sobre el porcentaje de extracción de aceite, indicador de costo y pérdidas de cera. Se utilizó un diseño de cribado 2³ con 3 puntos centrales y una réplica del mismo. El intervalo para las variables independientes fue A1: 6 m/m-12 m/m, A2: 12¹ °C-28 °C A3: 1 h-8 h. Para el análisis de resultados se utilizó el *software* Statgraphics Centurion XV. En todas las experiencias se emplearon 450 mL de etanol 95 % v/v (355,5 g) y la cantidad de cera determinada por la relación etanol-cera para cada experimento del diseño. ⁽¹⁰⁾

En la segunda parte del estudio se empleó un experimento factorial 2² con 3 puntos centrales y puntos estrellas, con el objetivo de encontrar un óptimo. Se ejecutaron réplicas de cada punto para un total de 20 corridas experimentales. Para un tiempo de extracción máximo de 8 h, se estudió la influencia de la temperatura Aa1: 26 °C-32 °C y la relación etanol-cera Aa2: 4 m/m-6 m/m sobre el porcentaje de extracción de aceite, indicador de costo y pérdidas de cera.

Al concluir el estudio se realizaron varias pruebas en planta para corroborar el comportamiento a escala industrial. Para ello se emplearon las condiciones óptimas reportadas por el estudio en el laboratorio.

Estudio de los parámetros operacionales de la etapa de extracción de cera/resina

Para este estudio se planteó un primer diseño experimental 2³, donde las variables independientes fueron la temperatura de cristalización de la mezcla solvente/cera (X1) al final de la etapa de extracción, el grado del etanol (X2) y la relación cera/solvente (v/m) X3. Las variables dependientes, relacionadas con la caracterización de la fracción de cera extraída, fueron contenido de alcoholes superiores (Y1), contenido de octacosanol (C28) (Y2), relación octacosanol/otros alcoholes superiores; C28/(C30+C32+C34) (Y3), contenido de impurezas, determinado como aldehídos α , β -insaturados (Y4), rendimiento de sólidos en la fracción ligera (Y5) e indicador de costo (Y6). El intervalo de variables independientes estudiado fue X1: (10-30) °C, X2: (90-100) % v/v y X3: 15:1 a 25:1 v/m. ⁽¹¹⁾

De acuerdo a los resultados obtenidos en la primera investigación, se planeó y ejecutó un segundo diseño experimental de superficie, donde se mantienen las variables independientes X2 y X3, pero se reemplazó X1 por una variación del tiempo de dispersión. El intervalo para las variables independientes en el diseño experimental de superficie fue X1B: (30-90) min, X2: (85-95) % v/v y X3: (6:1 a 14:1) v/m. Para el análisis de resultados se utilizó el *software* Statgraphics Centurion XV. ⁽¹¹⁾

Determinación de los parámetros de solubilidad de Hansen

La determinación de HSP se ejecutó con 48 solventes. Las muestras de solvente-soluto en una proporción de 9:1 se colocaron en tubos de ensayo duplicados y se agitaron durante 24 h a 30 °C y luego se dejaron reposar 72 h para una inspección visual sobre la presencia de separación de fases. ^(1,12)

Las muestras en las que el solvente solubilizó el soluto recibieron una puntuación de 1 y las muestras en las que los solventes no solubilizaron el soluto la puntuación fue 0. Tanto el *software* Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP), que utiliza el algoritmo genético, como el libro de trabajo de

Microsoft Excel mejorado de los autores se usaron para el procesamiento de datos para definir los HSP para la cera de caña de azúcar. ^(13,14)

RESULTADOS

Estudio de los parámetros operacionales de la etapa de extracción de aceite

Como resultado del diseño de cribado el mayor porcentaje de extracción de aceite se obtuvo al utilizar los valores máximos de temperatura, tiempo y relación etanol-cera. Otros valores elevados de extracción se corresponden a corridas donde se estudió la máxima relación etanol-cera y la temperatura, en los que se logra un porcentaje de 80, 40 y 79,17 respectivamente. Las pérdidas de cera son menores o muy próximas a 2 %. ⁽¹⁰⁾

Los resultados del diseño de optimización se muestran en la tabla 1. Como se observa, se obtuvieron valores de extracción de aceite de hasta 91 % (corrida 6 bloque 1), y el menor valor reportado fue 46 % en la corrida 2 del bloque 2. En estos experimentos se obtienen cantidades de aceites por 100 g de etanol similares, y en algunos casos superiores a los reportados por la literatura.

Estudio de los parámetros operacionales de la etapa de extracción de cera/resina

Para este estudio se utilizó cera desgrasada en los experimentos con 13,27 % de alcoholes superiores, donde el octacosanol alcanza 57,45 % y contenido de aldehídos de 65,1 %. En los resultados del diseño experimental de cribado se puede observar que las impurezas aldehídos se concentran en la fase pesada, mientras que la fase ligera se enriquece en alcoholes superiores y octacosanol con un aumento en la relación YL3. ⁽¹¹⁾

Los resultados de las corridas experimentales correspondientes al diseño de optimización de esta etapa se muestran en la tabla 2.

Estudio de solubilidad de las fracciones de cera de caña de azúcar

Los parámetros de solubilidad de Hansen para la fracción aceite fueron $\delta D = 16,24 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta P = 3,21 \text{ MPa}^{1/2}$ y $\delta H = 10,34 \text{ MPa}^{1/2}$. Estos parámetros permiten comparar esta fracción con más de 1000 solventes presentes en la base de datos del programa HSPiP y conocer con cuáles presenta una afinidad marcada y así aumentar las posibilidades de encontrar un solvente con la mayor capacidad extractiva posible y selectividad.

Las pruebas de solubilidad para la determinación experimental de HSP de cera de caña de azúcar refinada se re-

sumen en figura 2. Los resultados obtenidos, al aplicar el software HSPiP fueron $\delta D = 17,66 \text{ MPa}^{1/2}$; $\delta P = 2,78 \text{ MPa}^{1/2}$; $\delta H = 2,02 \text{ MPa}^{1/2}$ y $R0$ de 3,8; utilizando el libro de trabajo de Microsoft Excel mejorado por los autores con el algoritmo evolutivo, los valores de los HSP fueron $17,70 \text{ MPa}^{1/2}$; $2,74 \text{ MPa}^{1/2}$ y $2,01 \text{ MPa}^{1/2}$ para δD , δP y δH respectivamente y $R0$ de 3,79.

DISCUSIÓN

Entre los resultados del estudio de extracción de aceite se observan valores de extracción de 37,98 %, correspondiente a la corrida experimental 1 del bloque 1, similar a los reportados, ⁽¹⁵⁾ donde se alcanza un valor de extracción de 33,5 %; con el empleo de tiempos de 15 min, grado alcohólico de 98 % v/v y una temperatura de 18 °C.

En el mismo trabajo se reportan valores de 58,07 % de extracción de aceite con el uso de etanol al 98 % v/v, una temperatura de 18 °C y un tiempo de agitación de 8 h. Estos valores son similares a los obtenidos en las corridas experimentales 9, 10 y 11 del bloque 2 en condiciones análogas. ⁽¹⁰⁾ Domínguez M. *et al.* ⁽¹⁶⁾ reportan un porcentaje de extracción de aceite de 30,81 % a 20 °C de temperatura, relación etanol-cera de 10 y un tiempo de extracción de 2 h, similar a los obtenidos en el experimento ejecutado bajo estas condiciones en el presente trabajo.

Otros trabajos Royal TB, Rao RK *et al.*, ^(17,18) reportan valores de 4 g y 5,85 g de aceite por 100 g de etanol respectivamente. Los valores obtenidos son apreciablemente menores, excepto en los casos donde se utiliza la máxima temperatura. Las variables temperatura, relación etanol-cera y tiempo son variables significativas, e influyen positivamente en el porcentaje de extracción de aceite, de forma que para obtener un mayor nivel de extracción se debería aumentar las mismas. Estos resultados son consecuentes con los publicados por otros autores, ^(2,19,20) donde exponen la influencia de estas variables sobre las concentraciones de aceite en etanol.

Al analizar indicador de costo, las variables relación etanol-cera, temperatura y tiempo tienen un efecto significativo. La relación etanol-cera tiene una influencia positiva, indicando que cualquier aumento en la misma incrementaría los costos, no siendo así para las variables temperatura y tiempo, donde para disminuir los costos se debería incrementar las mismas.

En el estudio de optimización se reportan valores de extracción más elevados que los reportados en el estudio de cribado, principalmente influenciado por el aumento de la temperatura de estudio. En los valores de gramos de aceite por gramos de etanol también se nota un aumento, llegando a valores similares a los reportados en otros trabajos para diferentes aceites vegetales en etanol.

La única variable significativa en ambos casos resultó ser la relación etanol cera, lo que indica que un aumento de la

Tabla 1. Resultados del diseño de superficie respuesta

Bloque	Nº	Aa1	Aa2	Recuperación de aceite %	Índice de costo (CUP/g A)	Pérdidas de cera %	g de aceite/100 g etanol
1	1	-1,41	0	80,93	1,12	6,740	4,75
1	2	1	-1	80,96	4,38	5,334	6,04
1	3	0	1,41	82,72	0,21	8,281	3,84
1	4	0	-1,41	73,82	0,74	5,066	6,29
1	5	-1	-1	64,72	0,35	6,711	4,74
1	6	1	1	91,49	1,40	4,798	6,71
1	7	0	0	78,53	2,84	9,458	4,77
1	8	-1	1	70,61	2,50	7,210	3,36
1	9	1,41	0	74,24	1,23	6,693	4,47
1	10	0	0	78,87	0,73	6,671	4,75
2	1	-1,41	0	56,98	0,00	7,585	4,22
2	2	1	-1	46,14	0,00	7,540	4,27
2	3	0	1,41	60,04	0,00	9,231	3,45
2	4	0	-1,41	48,33	0,00	6,467	4,92
2	5	-1	-1	46,89	0,00	7,345	4,33
2	6	1	1	63,34	0,00	8,31	3,86
2	7	0	0	54,50	0,00	7,856	4,05
2	8	-1	1	57,47	0,00	8,678	3,66
2	9	1,41	0	61,50	0,00	7,239	4,46
2	10	0	0	51,53	0,00	8,436	3,77

misma aumentaría el nivel de extracción y los costos por lo que se debe buscar una solución de compromiso para este caso. La temperatura no resultó significativa en el intervalo estudiado. Ello es un indicador de que debe existir dentro del intervalo un punto máximo que sería el adecuado para realizar esta operación.

Durante el análisis de optimización de múltiples variables se ratifica este comportamiento reportándose como punto de compromiso para la variable relación etanol cera un valor de 6,4 y para la variable temperatura 32 °C; ello se replicó a nivel industrial.

El hecho de que las pérdidas de cera en la fase ligera se reduzcan con el incremento de la temperatura está directamente asociado a la velocidad de sedimentación de las partículas pequeñas según la ley de Stokes, ya que, aunque la

densidad del etanol al 95 % v/v varía poco entre 20 °C y 30 °C (0,804 g/mL y 0,796 g/mL respectivamente), la viscosidad del medio desciende desde 1,8 hasta 1,4 cps, aspecto que incide en el aumento de la velocidad de sedimentación aproximadamente en 1,28 veces, al ser la velocidad de sedimentación inversamente proporcional a la viscosidad del medio.

Las modificaciones propuestas en esta etapa permiten reducir los índices de consumo de etanol desde 150 hL/t a 77 hL/t de cera cruda o lograr un incremento de la capacidad de la planta, al procesar por cada lote 650 kg de cera cruda.

El estudio de cribado realizado en la etapa de extracción cera/resina, se enfocó en la separación entre alcoholes y aldehídos en la cera desgrasada, utilizando una tecnología de extracción mediante solventes orgánicos, lo cual ha sido reportado en la literatura. Para casi todas las variables de res-

Tabla 2. Resultados del diseño de experimento de optimización

	X_{1B} (min)	X_2 (% v/v)	X_3 (v/m)	Sólidos en fase ligera					
				Y_{L1} (%)	Y_{L2} (%)	Y_{L3}	Y_{L4} (%)	Y_{L5} (%)	Y_{L6} (USD/kg)
1	60	85	14:1	18,05	64,97	2,44	49,04	15,62	185,37
2	90	85	10:1	14,74	65,58	2,58	50,15	14,14	160,57
3	30	90	14:1	19,40	63,97	2,25	42,34	23,70	122,18
4	90	95	10:1	15,69	61,56	1,97	47,97	38,69	58,69
5	30	95	10:1	17,78	61,34	1,96	40,11	43,50	52,22
6	60	90	10:1	19,69	63,77	2,20	43,60	19,16	118,52
7	60	95	14:1	17,11	61,70	1,95	43,39	42,12	68,74
8	30	85	10:1	16,75	64,90	2,42	46,62	18,12	125,34
9	60	85	6:1	14,23	65,57	2,56	61,68	10,52	156,58
10	60	90	10:1	16,66	64,70	2,34	41,75	24,24	93,70
11	90	90	6:1	18,96	64,77	2,34	49,52	18,00	91,46
12	90	90	14:1	14,00	63,63	2,13	44,85	27,59	104,91
13	30	90	6:1	14,05	62,91	2,16	69,46	14,87	110,72
14	60	90	10:1	16,81	64,63	2,26	45,45	24,50	92,71
15	60	95	6:1	14,82	61,47	1,93	44,05	32,49	50,67

puesta, solo el grado alcohólico (X_2) fue significativo. Para Y_{L4} , X_2 y X_3 fueron significativos. Para Y_{L5} , X_2 y la interacción $X_1 \cdot X_3$ fueron significativas.

El hecho de que un mayor grado de etanol favorezca un aumento del rendimiento y una reducción de costes es positivo para el proceso de refinado de ceras con etanol, pero también produce un aumento de la concentración de aldehídos y una reducción de la concentración de alcoholes grasos superiores, lo que no es conveniente.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el diseño experimental de cribado, se planeó y ejecutó el diseño experimental de superficie de respuesta. Los resultados del diseño experimental E-2 para la fase ligera se reportan en la tabla 2. En este estudio resultó ser significativas las interacciones de las variables independientes principalmente la interacción cuadrática correspondiente al grado alcohólico. También el grado alcohólico resultó significativo para todas las respuestas excepto para Y_{L1} , mientras que, para el caso del rendimiento, al aumentar el grado alcohólico, este aumenta y para las otras variables es inversamente proporcional.

Las condiciones óptimas se lograron para una deseabilidad de 0,6645 a $X_1 = 30$ min, $X_2 = 90,03$ % y $X_3 = 14:1$ v/m. Este resultado indica que no es necesario aumentar el tiempo de dispersión de la cera en el solvente, el grado alcohólico no debe bajar del 90 % y una relación solvente/cera desgrasada cercana a 14:1 v/m cumple con los objetivos deseados.

Durante la prueba industrial se logró porcentajes de policosanol en el producto final mucho más atractivos para el cliente y con mayor estabilidad. Se logró aumentar la calidad de la cera de caña de azúcar refinada, evitando los rechazos.

En el estudio de afinidad de la fracción aceite de cera de caña de azúcar con diferentes solventes se obtuvo un primer resultado para los parámetros de solubilidad de Hansen los que presentaron una desviación del centro de la esfera core de 1,30; 1,60; 1,35. En el programa se define que sí, para el parámetro analizado, el núcleo es mayor que 1 es posible que el ajuste obtenido haya sido inexacto. Esto significa que la cantidad de solventes analizados no es suficiente para garantizar un resultado con alta confiabilidad.

La figura 1 muestra la clasificación de los solventes en buenos y malos. Al estudiar el comportamiento en más solventes, identificados en la figura 1 como Somix, y recalculando los HSP se obtuvieron: $\delta D = 16,24$ MPa^{1/2}, $\delta P = 3,21$ MPa^{1/2} y $\delta H = 10,34$ MPa^{1/2} con un core de 1,00; 0,50; 0,85 respectivamente, esto indica un resultado más confiable, aunque el parámetro δD aún podría ser mejorado. Los resultados obtenidos con el uso del método de optimización no lineal GRG de microsoft excel workbook fueron 16,38; 3,10 y 10,25 para δD , δP y δH respectivamente, no muy diferentes a los reportados con el uso del software HSPiP.

El etanol absoluto se ubicó en el límite de la esfera de solubilidad de Hansen con una diferencia de energía relativa

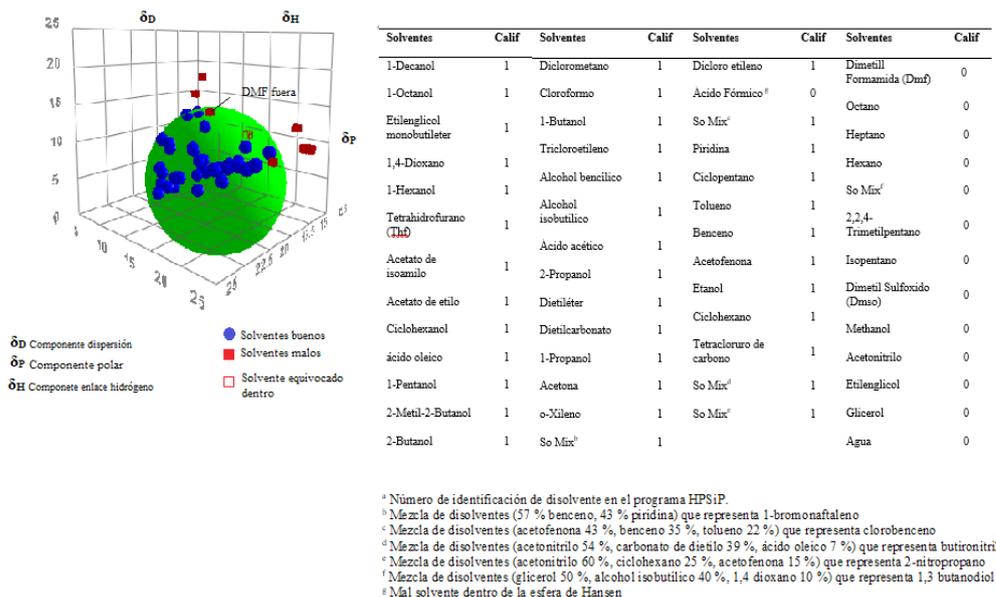


Fig. 1 Parámetros de solubilidad de Hansen del aceite de caña de azúcar. ⁽¹⁾

(RED) de 0,993; esto quiere decir que cualquier mezcla de etanol-agua que se utilice para la extracción de este aceite no sería buena.

Al comparar diferentes tipos de aceites vegetales según sus HSP se aprecia que el etanol absoluto solo se reporta como buen solvente para el aceite de caña de azúcar, con un RED menor a 1. Batista MM. *et al.* ⁽²¹⁾ reporta valores de HSP para aceite de freír usado, aceite de coco y aceite de palma; en los 3 casos el parámetro δD se encuentra dentro del intervalo de 14,5 a 17; el parámetro δP entre 2 y 5 y el δH entre 2 y 7. De la Peña G. *et al.* ⁽²²⁾ reporta valores HSP para el aceite de coco con un mayor valor en el componente δD y valores más pequeños para δP y δH .

La figura 1 muestra la esfera de Hansen trazada utilizando ejes tridimensionales para el aceite de caña de azúcar. Las esferas azules representan buenos solventes y los cubos rojos representan malos solventes. El cubo vacío con los bordes rojos (ácido fórmico) significa un mal solvente que cayó dentro de la esfera de Hansen. Ello puede deberse a que el programa necesita más información para un mejor ajuste; evaluación de más solventes.

De acuerdo con los valores RED, el aceite de caña de azúcar es soluble en 39 de los solventes probados. Para Batista *et al.* ⁽²¹⁾ los mejores solventes para los aceites vegetales analizados fueron acetato de n-butilo, acetato de etilo y o-xileno. En el caso del acetato de etilo y el o-xileno, los que fueron probados en el presente estudio, resultaron buenos solventes,

pero no estuvieron entre los mejores. Contrariamente a los resultados obtenidos por Batista *et al.*, ⁽²¹⁾ quienes expusieron al 1-decanol como un mal solvente, en el presente trabajo el 1-decanol fue el mejor solvente para el aceite de cera crudo, dado sus valores similares de δH y δP . Esto podría deberse a una composición diferente entre los aceites analizados por Batista *et al.* ⁽²¹⁾ y el presente trabajo, lo cual es reflejado en los HSP.

La figura 2 muestra la esfera de Hansen con los datos ajustados para la cera de caña de azúcar, donde ningún solvente bueno quedó fuera de la esfera de Hansen ni ningún mal solvente cayó adentro. La variabilidad de los parámetros de Hansen, expresada por el cálculo del parámetro denominado core por el programa fue menor de 1, con valores de 0,35; 0,50 y 0,30 para δD , δP and δH respectivamente. Los resultados obtenidos mediante el empleo de los 2 métodos de cómputo fueron similares.

Los solventes reportados como buenos fueron benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, ciclohexano, ciclopentano, tetracloro etileno, tolueno y o-xileno. Entre ellos, el tolueno con un RED de 0,405 resultó ser el mejor solvente, lo que resulta coincidente con la observación visual. No obstante, es conveniente analizar otros solventes no evaluados cuyo RED resulte similar o inferior al reportado por el tolueno y que además resulten ambiental y económicamente competitivos.

El programa HSPiP dispone de una variante denominada solvent optimize la cual opera a partir de una lista de los llamados "solventes amistosos" los cuales pueden ser evalua-

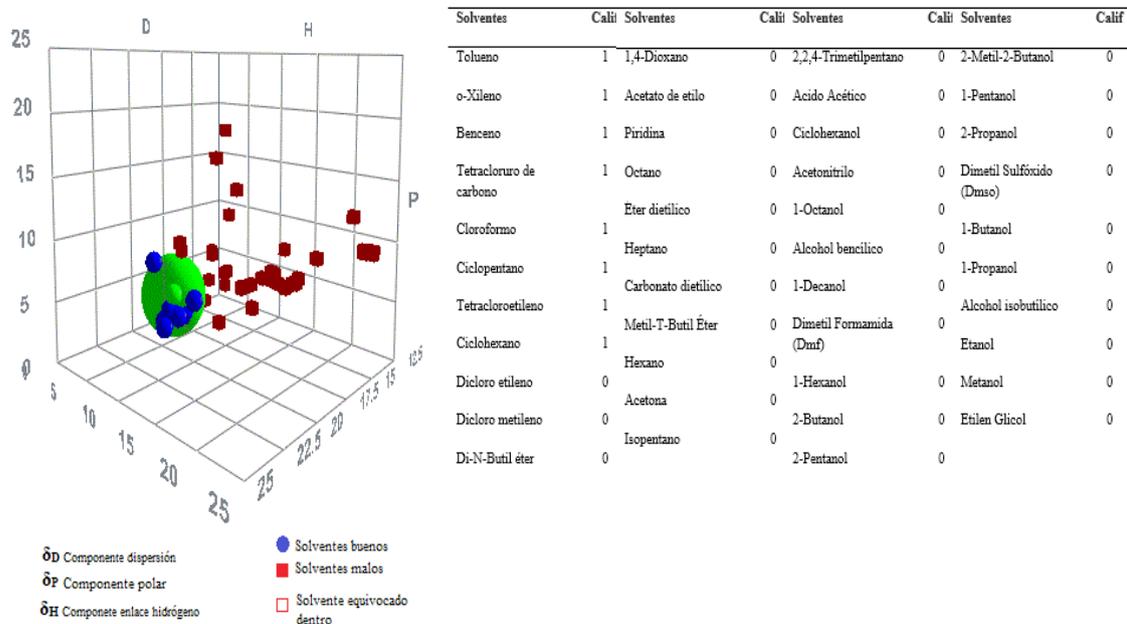


Fig. 2. Parámetros de solubilidad de Hansen para la cera refinada de caña de azúcar.

dos desde el punto de vista de afinidad, así como mezclas de estos para sugerir otras alternativas de solventes diferentes a las evaluadas experimentalmente. Los solventes seleccionados por el programa a partir del valor de RED son: p-cimeno [1-Methyl-4-(1-methylethyl)benzene], tolueno, solvesso 100 (tipo de nafta), Xileno (dimetilbenceno), Hidrocarburos aromáticos, solvesso 150 (tipo de nafta), etil benceno, d-limoneno (1-metil-4-(1-metiletenuil)-ciclohexeno), ciclopentil metil eter, FAME (esteres de ácidos grasos metílicos), ciclohexano.

Los solventes identificados como tolueno, xileno y ciclohexano fueron evaluados en nuestro estudio. A menor RED mayor afinidad cera: solvente. Los solventes solvesso 100 y 150 son un tipo de nafta producido por Exxon.

Como el interés fundamental de la producción y refinación de cera de caña está relacionado con la obtención de policosanol, y más específicamente octacosanol, según la ficha técnica de la compañía Ivy Fine Chemical, el octacosanol es soluble en etanol caliente, benceno, tolueno, cloroformo, éter de petróleo y diclorometano; los 4 primeros evaluados como buenos solventes por nuestro trabajo. Cuevas MS. *et al.* (23) estudiaron la solubilidad de octacosanol en 1-pentanol, 1-hexanol y tolueno y presentan varias relaciones de la solubilidad del producto en dichos solventes con la temperatura; entre estos el tolueno resultó el mejor, mientras los otros 2 no resultaron buenos solventes para la cera en nuestro estudio. También reportan como buenos solventes para el octacosanol el ciclohexano, benceno y el cloroformo otros suministradores del

producto, (24) aunque reportan otros que no resultaron buenos solvente de la cera en este trabajo, como el isobutil-alcohol, metanol, acetona y etanol. No obstante, la selección final debe considerar una evaluación práctica y criterios económicos.

Conclusiones

En el presente trabajo se determinaron los parámetros de solubilidad de Hansen de las fracciones que caracterizan la cera de caña de azúcar, forma novedosa de predecir la afinidad de estas fracciones con diferentes solventes orgánicos. Mediante el estudio de la etapa de extracción de aceite y cera, en el proceso de refinado de cera de caña de azúcar, se logró optimizar y con ello cumplir con calidad de la fracción de cera de caña de azúcar que se utiliza para la producción de policosanol. Estos resultados se vieron reflejados en la reducción de lotes de cera rechazados y también tuvieron un impacto positivo en los consumos de etanol y de energía.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Hernández E, Díaz M, Pérez K. Determination of Hansen Solubility Parameters for sugarcane oil. Use of ethanol in sugarcane raw wax refining, *Grasas y Aceites*. 2021;72(2);e408.
- Da Silva CAS, Sanaiotti G, Lanza M, Follegatti-Romero LA, Meirelles AJA, Batista, EAC. Mutual Solubility for Systems Composed of Vegetable Oil + Ethanol + Water at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*. 2010;55:440-7.
- Shariati A, Azaribeni A, Hajighahramanzadeh P and Loghmani Z, Liquid Liquid Equilibria of Systems Containing sunflower Oil, Ethanol and Water, *APCBEE Procedia*. 2013;5:486-90.

4. Chakathanbordee R, Khotavivattana S and Sriroth K. Development of sugarcane wax extraction methods from sugarcane filter cake for value creation. Research and Development. Journal Science and Technology. 2016;11:95-106.
5. Azzam AM. Separation and Analysis of Wax from Egyptian Sugar Cane Filter Press Cake. Eur. J. Lipid Sci. Tech. 1984;86(6):247-50.
6. Bhosale PR, Chonde SG, Raut PD. Studies on extraction of sugarcane wax from press mud of sugar factories from kolhapur district, Maharashtra, J. Environ. Res. Dev. 2012;6(3A):715-20.
7. García A, García MA, Ribas M, Brown A. Recuperación de cera de cutícula de caña de azúcar mediante separación mecánica y extracción con solventes. Grasas Aceites, 2003;54(2):169-74.
8. Sánchez-Camargo A del Pilar Bueno M, Ballesteros-Vivas D, Parada-Alfonso F, Cifuentes A and Ibáñez E, Hansen Solubility Parameters for Selection of Green Extraction Solvents. 2020:710-24.
9. Hansen CM. Hansen solubility parameters: a user's handbook. 2nd edn. CRC, Boca Raton. 2007.
10. Hernández E, De los Ríos M. Optimización de la extracción de aceite en cera de caña de azúcar con el empleo de etanol. Icidca sobre los derivados de la caña de azúcar. 2021:55.
11. Díaz de los Ríos M, Hernández E, González V, Vicente R, Pérez K, Zumalacarregui L. Obtaining a fraction of sugarcane wax rich in policosanol by using etanol as solvent: Result interpretation through Hansen's solubility theory. ACS Omega. 2022;22:16-39.
12. Hernández E, Díaz M, Perez K, Determination of Hansen Solubility Parameters of refined sugarcane wax, Chemical Papers. 2021;75(10):5313-22.
13. Díaz de los Ríos M, Hernández Ramos E. Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel, SN Applied Sciences. 2020;2:676.
14. Abbott S, Yamamoto H. HSPiP Software 5th edn. 5.2.05, United Kindon, 2015.
15. García A, Lastra J, González F. Separación selectiva de los componentes de la cera cruda de cachaza por fraccionamiento con mezclas de solventes, ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar. 1983;17(1).
16. Domínguez M, Cañete A, Villanueva R, Estudio preliminar de algunos parámetros del proceso de extracción de aceite a partir de cera cruda, Memorias Diversificación. 1996.
17. Royal TB. Derivados Cerosos y Grasos de la caña de azúcar, 1940.
18. Rao RK, Krishna MG, Zaheer SH and Arnold L K, Alcoholic Extraction of vegetable oils. Part 1. Solubilities of Cottonseed, Peanut, Sesame, and Soybean oils in Aqueous Ethanol, 1955.
19. Da Costa Rodriguez ChE, Oliveira R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol, International Journal of Food Science and Technology. 2010;45:813-20.
20. ICIDCA, Estudio de la influencia de las variables tecnológicas fundamentales en el proceso de separación de aceite de cera cruda, Informe I1-004-03-92. Abril 1992.
21. Batista MM, Guirardello R, Krähenbühl MA. Determination of the Hansen Solubility Parameters of Vegetable Oils, Biodiesel, Diesel, and Biodiesel-Diesel Blends. J. Am. Oil. Chem. Soc. 2015;92:95-109.
22. De La Peña-Gil A, Toro-Vázquez JF, Rogers MA. Simplifying Hansen Solubility Parameters for Complex Edible Fats and Oils. Food Biophys. 2016;3:283-91.
23. Cuevas MS, Crevelin EJ, Luiz AB de Moraes LAB, Oliveira AL, Rodrigues CEC, Meirelles AJA. Solubility of commercial octacosanol in organic solvents and their correlation by thermodynamic models at different temperatures, J. Chem. Thermodynamics. 2017;110:186-92.
24. Sin autor. RDHealthIngredients. The leading Natural Ingredients Supplier. China. [internet] 2023 [citado en 2 ago 2023]; Disponible en: <https://www.health-ingredients.com/products/herbal-extract/octacosanol-policosanol/>

Recibido: 04/08/2023

Aprobado: 04/09/2023

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento a los directivos y trabajadores de la planta de cera refinada de Majibacoa por su contribución en la validación a escala industrial de los resultados, a AZCUBA e ICIDCA por su apoyo. Al profesor Steven Abbott por su guía en nuestra introducción al mundo de la solubilidad y los parámetros de Hansen.

Conflictos de interés

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses entre ellos, ni con la investigación presentada.

Contribuciones de los autores

Conceptualización: Eduardo Hernández Ramos, Manuel Díaz de los Ríos, Víctor González Canavaciolo, Antonio Hidalgo Sicilia

Curación de datos: Eduardo Hernández Ramos

Adquisición de fondos: Manuel Díaz de los Ríos

Investigación: Eduardo Hernández Ramos, Manuel Díaz de los Ríos, Antonio Hidalgo Sicilia, Víctor González Canavaciolo, Roxana Vicente Murillo, Katherine Pérez Carrión

Metodología: Eduardo Hernández Ramos, Manuel Díaz de los Ríos, Antonio Hidalgo Sicilia, Víctor González Canavaciolo, Lourdes Zumalacarregui de Cárdenas

Administración del proyecto: Manuel Díaz de los Ríos

Recursos: Manuel Díaz de los Ríos

Software: Manuel Díaz de los Ríos, Eduardo Hernández Ramos

Supervisión: Manuel Díaz de los Ríos, Antonio Hidalgo Sicilia, Lourdes Zumalacarregui de Cárdenas

Validación: Eduardo Hernández Ramos, Manuel Díaz de los Ríos, Antonio Hidalgo Sicilia

Visualización: Eduardo Hernández Ramos, Manuel Díaz de los Ríos

Redacción-borrador original: Eduardo Hernández Ramos

Redacción-revisión y edición: Eduardo Hernández Ramos, Manuel Díaz de los Ríos

Financiamiento

El trabajo se pudo realizar con el apoyo del Fondo Financiero de Ciencia e Innovación (FONCI).

Cómo citar este artículo

Hernández Ramos E, Díaz de los Ríos M, Hidalgo Sicilia A, González Canavaciolo V, Vicente Murillo R, Pérez Carrión K. Mejoras al

proceso de refinado de cera de caña de azúcar, profundización en sus fundamentos básicos. *An Acad Cienc Cuba* [internet] 2023 [citado en día, mes y año];13(4):e1470. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1470>

El artículo se difunde en acceso abierto según los términos de una licencia Creative Commons de Atribución/Reconocimiento-

NoComercial 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0), que le atribuye la libertad de copiar, compartir, distribuir, exhibir o implementar sin permiso, salvo con las siguientes condiciones: reconocer a sus autores (atribución), indicar los cambios que haya realizado y no usar el material con fines comerciales (no comercial).

© Los autores, 2023.

