

Validación y aplicación del método colorimétrico de fosfatos en jugo de caña de azúcar y sorgo sacarino

Natalia Sorol*, Silvia Zossi*, Marcelo Ruiz* y Michael Saska*

RESUMEN

En caña de azúcar y sorgo azucarado el fosfato existe en formas inorgánica (soluble e insoluble) y orgánica. Los fosfatos inorgánicos solubles son un factor importante en la clarificación de los jugos de caña y sorgo sacarino, ya que participan de reacciones químicas con los iones calcio agregados formando fosfatos insolubles que son muy efectivos en remover del jugo de caña, coloides, colorantes y otras especies. En la literatura se recomiendan concentraciones de 300 mg P_2O_5/L en el jugo para obtener una buena clarificación. Los resultados de varios años de pruebas en la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC) indican una alta variabilidad de sus niveles, que van desde 100 a 700 mg P_2O_5/L . La alta variabilidad de la concentración de este compuesto hace que sea importante el análisis frecuente de fosfatos solubles para un control adecuado del proceso de clarificación. Se revisó el método colorimétrico empleado en la determinación, dado por ICUMSA y se realizó una simplificación en el procedimiento de filtración que hace más eficiente el uso de recursos y tiempo. Se redujo, además, el tiempo de análisis en un 60% y se validó la metodología con estas modificaciones, determinándose los límites de detección y cuantificación iguales a 4 mg P_2O_5/L y 10 mg P_2O_5/L , respectivamente. La recuperación promedio fue de 99% en un rango de trabajo comprendido entre 10 – 1000 mg P_2O_5/L . Se encontraron niveles de fosfatos insolubles inferiores al límite de detección en un conjunto de muestras de jugos mixtos y clarificados de buena calidad de caña de azúcar y sorgo azucarado. La incertidumbre expandida del método fue de 7,9%.

Palabras clave: jugo de caña, fosfatos, validación, clarificación.

ABSTRACT

Validation and application of the colorimetric method of phosphates in sugarcane and sweet sorghum juice

Phosphate in sugar cane and sweet sorghum comes in inorganic (soluble and insoluble) and organic forms. Soluble inorganic phosphates are an important factor in clarification of sugar cane and sweet sorghum juices as they enter chemical reactions with added calcium ions, forming insoluble phosphates that are very effective in removing from the juice cane colloids, colorants and other species. The frequently recommended levels for good clarification are about 300 mg P_2O_5/L in the incoming juice. The results from several years of testing at EEAOC indicate high variability, with levels ranging mostly from 100 to 700 mg P_2O_5/L . The high variability makes the frequent analysis for soluble phosphates important for monitoring and control of the clarification process in the sugar factories. The frequently used colorimetric method was reviewed and validated. A simplification of the filtration procedure that makes the analysis more time-efficient was introduced and validated. The analysis time was reduced by 60%. The limit of detection and quantification of the method were found to be 4 and 10 mg P_2O_5/L , respectively. The average P_2O_5 recovery was found to be about 99% within the working range 10 – 1000 mg P_2O_5/L . The levels of insoluble phosphates were found below the detection limit in a set of samples of mixed juice and good quality clarified juice from sugar cane and sweet sorghum. The method's expanded uncertainty was 7,9%.

Key words: Sugarcane juice, phosphates, validation, clarification.

Fecha de ingreso: 1/06/2017 - Fecha de egreso: 7/01/2019

*Sección Química de Productos Agroindustriales, Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC).
silviazossi@eeaoc.org.ar

INTRODUCCIÓN

El fosfato es uno de los aniones mayoritarios en el jugo de caña, tanto en forma de fosfatos inorgánicos como orgánicos. Los fosfatos inorgánicos solubles tienen gran importancia en el proceso de clarificación de jugo de caña. Según la literatura (Chen and Chou, 1993; Doherty and Rackermann, 2008; 2009; Rein, 2017), la concentración mínima de fosfatos solubles en el jugo de caña debe ser de 250 mg/L para que la clarificación sea satisfactoria.

El propósito de la clarificación es separar las impurezas presentes en el jugo, el cual contiene una considerable cantidad de materia fina y coloidal en suspensión que debe eliminarse para conseguir azúcares de alta pureza al final del proceso. En la clarificación también se extraen algunos constituyentes solubles. En este proceso, el calcio añadido reacciona con el fosfato formando fosfatos insolubles y produciendo -con ayuda de floculantes- flóculos de gran tamaño que absorben las partículas de impurezas y luego decantan por diferencia de densidad. Los beneficios de mantener un nivel óptimo de fosfatos en el jugo son:

- Mayor eliminación de coloides y colorantes
- Mayor velocidad de formación de flóculos y mayor velocidad de sedimentación
- Mejor clarificación en general, obteniéndose un jugo con menos turbidez y menor color

Para lograr un mayor control del proceso de clarificación, es importante disponer de una metodología confiable y rápida con la cual determinar la concentración de fosfatos antes y después de este proceso. Si el jugo es deficiente en este anión, se puede agregar ácido fosfórico o fosfatos solubles hasta por lo menos el nivel mínimo recomendable; si los fosfatos son altos en el jugo clarificado (mayor a 50 mg/L), es recomendable aumentar la cantidad de cal agregada, incrementando el pH final de encalado. En el caso contrario (fosfatos < 10 mg/L) es recomendable que se reduzca la cantidad de cal o encalar hasta un pH final menor.

En la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC) se emplea el método colorimétrico de ICUMSA (2015) para determinar fosfatos totales y solubles, en el cual se debe ajustar el pH a 4,0 mediante el agregado de solución de ácido sulfúrico para cuantificar los primeros, y se analizan los segundos al pH natural (aproximadamente pH 5,5 para jugos mixtos y pH 7 para jugos clarificados). Luego, una alícuota del jugo se filtra con una bomba de vacío usando como ayuda de filtración tierra de diatomeas (Supercel) lavada previamente con ácido clorhídrico. Se agregan a la porción de jugo filtrado soluciones de molibdato ácido y de amidol para el desarrollo de color. La cantidad de fosfato presente en la muestra se determina leyendo la absorbancia de la

solución a 660 nm, con una celda de 1 cm de paso óptico, utilizando una curva de calibración apropiada. Aparentemente, este procedimiento fue adoptado del manual de BSES (1991) de Australia por ICUMSA sin revisión.

Hasta el año 2015, en la EEAOC solamente se determinaron fosfatos con la acidificación de la muestra. Este procedimiento demanda tiempo en la preparación del ayuda filtrante, acidificación de cada muestra a pH 4,0 y filtración por vacío. Por esto, el objetivo de este trabajo fue estudiar si eran posibles algunas simplificaciones, específicamente la influencia del pH y de la filtración, sin afectar la validez de los resultados en el monitoreo del proceso de clarificación de jugo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con caña limpia y despuntada, preparada de acuerdo a lo establecido en Zossi *et al.* (2010). El jugo primario fue obtenido mediante una desfibradora a martillo que entrega un material de "open cell" del 95% y posterior prensado en prensa hidráulica. El bagazo se mezcló con 30% de agua referido al peso de caña; se prensó nuevamente y se mezclaron ambos jugos para obtener un jugo mixto, los cuales se clarificaron con 500 mg/L de SO₂ y lechada de cal hasta pH 7,2. También se emplearon jugos de sorgo procedentes de tallos enteros y troceados sin y con trash (8% de desechos, hojas y despuntes), procesados el mismo día de cosechados. Se puede encontrar más detalle del proceso de laboratorio de preparación y clarificación de jugo en publicaciones anteriores de este grupo (Zossi *et al.*, 2010; 2012).

Efecto del pH

Para estudiar el efecto del pH se determinó la concentración de fosfatos en 36 muestras de jugos de sorgo mixtos y clarificados y en 24 muestras de jugos de caña mixtos y clarificados. A todas las muestras se les adicionó ácido sulfúrico 9,6% (V/V) para lograr un pH 4,0 y se analizaron también estas mismas muestras al pH natural del jugo.

Efecto del filtrado con ayuda filtrante

Para determinar si la filtración con Supercel ácidamente lavada produce alguna modificación en la determinación de fosfatos y también comprobar si hay diferencias entre la filtración con bomba de vacío y la filtración por gravedad, se analizaron siete muestras de jugo de caña de azúcar filtrando con bomba utilizando tierra filtrante y también por gravedad sin el uso de tierra filtrante. En ambos casos la filtración se realizó a través de papel de filtro cualitativo de uso general de filtración rápida, equivalente a Whatman 93.

Validación del método analítico

Para validar la metodología modificada se siguieron las directrices del Organismo Argentino de Acreditación (OAA 2012, 2013 a, 2013 b). Los parámetros de validación que se analizaron fueron:

1) Linealidad: se realizó una curva de calibración siguiendo el procedimiento ICUMSA (2015) con soluciones estándares de fosfato de diácido potasio (KH_2PO_4).

2) Límite de detección (LD): se determinó empleando seis muestras de jugo de caña clarificado (blancos de matriz). Se determinó el valor del LD teniendo en cuenta su definición (OAA 2012, 2013) como:

$$\text{LD} = 2 \times t_{1-\alpha, \nu} \times S_0 \quad \text{Ec. 1}$$

siendo S_0 la desviación estándar de la concentración predicha de cada blanco de matriz y $t_{1-\alpha, \nu}$ es el factor de Student para una probabilidad α y ν grados de libertad.

3) Límite de cuantificación (LC): se determinó el límite de cuantificación tomando 10 veces el desvío estándar de los datos obtenidos en el cálculo del límite de detección.

$$\text{LC} = 10 \times S_0 \quad \text{Ec. 2}$$

4) Precisión intermedia (fortificación con distintos niveles de patrón): para la determinación de precisión se usó como blanco de matriz una muestra de jugo de caña clarificado, fortificado con tres niveles en un rango comprendido entre el límite de cuantificación y la mayor concentración validada bajo distintas condiciones. A partir de los datos de concentración en las muestras fortificadas, se calculó la recuperación R (%) de la siguiente forma:

$$R = 100 \times \frac{(C_F - C_M)}{C_P} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

- C_F es la concentración del analito en mg P_2O_5 /L en la muestra fortificada.
- C_M es la concentración del analito en mg P_2O_5 /L en la muestra de blanco matriz.
- C_P es la cantidad (en mg) de P_2O_5 añadida a un litro de jugo

5) Veracidad (repetición de fortificación con un nivel del patrón): se fortificaron seis muestras de un

blanco matriz, con una cantidad de patrón del analito que corresponde a una concentración cercana al LC. Con los datos obtenidos se calculó el sesgo, el sesgo promedio y S_{sesgo} , su desvío estándar, que luego se utilizaron en el cálculo de la incertidumbre debida al sesgo.

$$\text{sesgo} = |R - 100| \quad \text{Ec. 4}$$

6) Intervalo de trabajo: el intervalo de trabajo se estableció entre el límite de cuantificación y el valor más alto de concentración validado.

7) Estimación de la Incertidumbre de los resultados: para estimarla se utilizó la contribución del sesgo y la precisión. Para calcular la incertidumbre a partir de las recuperaciones R se tomó el nivel de fortificación cercano al LC.

Incertidumbre debida al sesgo (u_{sesgo}): para estimarla se tuvieron en cuenta dos componentes: a) El sesgo (como diferencia porcentual con el valor nominal), y b) la incertidumbre del valor nominal/certificado, (u_{Cref}) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$u_{\text{sesgo}} = \sqrt{\text{sesgo}^2 + \left(\frac{S_{\text{sesgo}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u_{\text{Cref}}^2} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde u_{Cref} es la incertidumbre del material de referencia. Este valor se tomó como cero, ya que se utilizó un reactivo fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) pro análisis que no disponía de certificado que indique valor de incertidumbre.

Incertidumbre de la precisión intermedia (u_{prec}): esta incertidumbre se estimó con el resultado del coeficiente de variación (CV) de la muestra obtenido del análisis de fortificaciones.

$$u_{\text{prec}} = \text{CV}_{\text{muestra}} \quad \text{Ec. 6}$$

Incertidumbre del método ($u_{\text{método}}$): para el cálculo de la incertidumbre del método se combinaron las incertidumbres aportadas por el sesgo y la precisión del método aplicando la siguiente ecuación:

$$u_{\text{metodo}} = \sqrt{u_{\text{sesgo}}^2 + u_{\text{prec}}^2} \quad \text{Ec. 7}$$

La incertidumbre expandida U_{exp} del método se calculó como:

$$U_{\text{exp}} = k \times u_{\text{metodo}} \quad \text{Ec. 8}$$

Se consideró un valor de factor de cobertura k de 2 para un nivel de confianza de 95%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH

Los resultados obtenidos para analizar la influencia del pH en la determinación de fosfatos se muestran en las Tablas 1 - 4.

Estos valores se analizaron estadísticamente con el Data Análisis Tool de EXCEL mediante la prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales, obteniéndose t calculado $<$ t crítico, indicando que no existen diferencias significativas en las concentraciones de fosfatos en jugo de sorgo determinadas a pH natural y a pH 4, con y sin trash. En la Tabla 4 se muestran los resultados de la prueba t. Como el t calculado $<$ t crítico, tampoco existen diferencias significativas en las concentraciones de fosfatos solubles y totales en jugo de caña mixto y clarificado.

Para determinar si los resultados anteriores se deben ya sea a ausencia de cantidades medibles de fosfatos de calcio insolubles, o bien a que el ácido sulfúrico a pH 4 no fue suficiente para solubilizar cualquier especie de fosfato insoluble que pueda estar presente, se hicieron ensayos de fosfatos totales y fosfatos solubles en una muestra de jugo clarificado mezclado con el lodo de clarificación (esto asegura que la muestra contiene un nivel alto de fosfatos insolubles precipitados por la adición de lechada de cal estándar)

Se comprobó que la concentración de fosfatos totales fue mucho más alta (~1000 mg/L) que la de fosfatos solubles (25 mg/L).

A partir de este ensayo se pudo verificar que la

adición de ácido sulfúrico hasta llegar a pH 4 fue suficiente para solubilizar los fosfatos de calcio insolubles, ya que se obtuvo una concentración mucho más alta de fosfatos totales.

También estos resultados indican que los jugos mixtos y clarificados que se analizaron anteriormente (Tablas 1 y 3) contienen niveles de fosfatos insolubles por debajo del límite de detección, ya que no existió diferencia significativa entre fosfatos solubles y totales de estas muestras.

Tabla 2. Resultados obtenidos en la prueba t para FT y FS en muestras de jugo de sorgo mixto y clarificado, con y sin trash. Variable 1 = FT, Variable 2 = FS.

	Variable 1	Variable 2
Promedio	273	274
Varianza	21317	21498
Observaciones	36	36
Varianza agrupada	21407	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	70	
Estadístico t	-0,03	
P(T<=t) dos colas	0,97	
Valor crítico de t (dos colas)	1,99	

Tabla 1. Concentraciones de fosfatos totales (FT) a pH 4 y fosfatos solubles (FS) a pH natural, en diferentes muestras de jugo de sorgo mixto (JM) y clarificado (JC) en mg P₂O₅/L.

	JM sin trash		JM con trash		JC sin trash		JC con trash	
	FT	FS	FT	FS	FT	FS	FT	FS
	242	290	334	415	137	96	189	134
	499	399	531	537	246	142	216	167
	309	436	543	547	108	150	251	110
	260	228	345	399	123	148	170	142
	502	403	653	446	232	164	161	155
	306	191	340	406	116	104	140	81
	279	332	362	496	149	172	154	180
	360	422	444	446	138	197	145	183
	177	408	432	435	149	149	84	159
Promedio	326	345	443	459	155	147	168	146
S	111	90	112	55	50	32	48	33
CV (%)	34	26	25	12	32	22	29	23

Tabla 3. Concentraciones de fosfatos totales (FT) a pH 4 y fosfatos solubles (FS) a pH natural, en muestras de jugo de caña mixto (JM) y clarificado (JC) en mg P₂O₅/L.

	JM		JC	
	FT	FS	FT	FS
	830	925	167	181
	602	450	98	89
	468	592	128	96
	351	649	126	129
	678	926	167	108
	610	862	76	91
	205	315	22	41
	194	419	66	34
	337	612	78	79
	628	789	118	131
	757	772	126	108
	471	532	116	106
Promedio	511	654	107	99
S	208	203	42	39
CV (%)	41	31	39	40

Tabla 4. Resultados obtenidos en la prueba t para FT y FS en diferentes muestras de jugo de caña mixto (JM) y clarificado (JC). Variable 1 = FT, Variable 2 = FS.

	Variable 1	Variable 2
Promedio	309	376
Varianza	64019	100655
Observaciones	24	24
Varianza agrupada	82337	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	46	
Estadístico t	-0,81	
P(T<=t) dos colas	0,42	
Valor crítico de t (dos colas)	2,01	

Efecto del filtrado con ayuda filtrante

Para analizar el efecto del filtrado con tierra filtrante utilizando bomba de vacío versus filtrado sin tierra filtrante y por gravedad, se determinó el contenido de fosfatos solubles en siete muestras distintas de jugos de caña mixtos y clarificados, por ambos métodos (Tabla 5).

Analizando estos resultados, se observó que no

Tabla 5: Efecto del filtrado con vacío y tierra filtrante versus por gravedad y sin tierra filtrante. Concentración de fosfatos solubles en mg P₂O₅/L.

Muestra	c/tierra c/bomba de vacío	s/tierra por gravedad
1	874	861
2	688	687
3	736	735
4	175	159
5	91	86
6	103	92
7	157	158
Promedio	403	397
S	345	346
CV (%)	85	87

existen diferencias estadísticas entre ambos métodos (Tabla 6). La filtración sin tierra por gravedad es suficientemente rápida, y tiene la ventaja adicional de que varias muestras pueden ser procesadas en el mismo tiempo.

Tabla 6. Prueba t para los resultados de fosfatos solubles (FS) obtenidos filtrando de dos maneras distintas. Variable 1 = FS con tierra y bomba de vacío. Variable 2 = FS sin tierra y por gravedad.

	Variable 1	Variable 2
Promedio	403	397
Varianza	118966	119525
Observaciones	7	7
Varianza agrupada	119246	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	12	
Estadístico t	0,04	
P(T<=t) dos colas	0,97	
Valor crítico de t (dos colas)	2,18	

Validación de la metodología modificada

1) Linealidad

Aunque las modificaciones no afectan la calibración, para llevar a cabo la validación completa se trazó la curva de calibración (Figura 1) de fosfatos solubles.

Se consideraron 13 niveles de concentración por duplicado en un rango de 0 a 17 mg P₂O₅/L y se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,9997. Para estar en el

rango de estas absorbancias, la dilución de los jugos debe ser usualmente entre 1 – 5 mL (o gramos) por 100 mL; por lo tanto el rango de la curva de calibración corresponde aproximadamente a 300 mg P₂O₅/L – 1500 mg P₂O₅/L de jugo.

2) Límites de detección (LD) y cuantificación (LC)

Para determinar los LD y LC, se realizaron seis repeticiones de fosfatos solubles en una muestra de jugo de caña clarificado (Tabla 7), tal como se explicó anteriormente.

LD calculado según la ecuación (1) para $\alpha=0,05$ y $v=5$ es 4,1 mg P₂O₅/L. LC se calculó mediante la ecuación (2) y resultó 10,1 mg P₂O₅/L.

3) Precisión intermedia (fortificación con distintos niveles de patrón)

Para estudiarla se procedió a la fortificación de una muestra de jugo clarificado de caña con tres niveles, por duplicado. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Se calculó la recuperación de acuerdo a la ecuación (3) y se obtuvo un promedio de 99% y un coeficiente de variación de 1%.

4) Veracidad

Para estudiar la veracidad se fortificaron seis muestras de un jugo clarificado con una cantidad de solución estándar que corresponda a una concentración cercana al LC. Los resultados se muestran en la Tabla 9

Se calculó el sesgo de acuerdo a la ecuación (4) y

Tabla 7. LD y LC en la determinación de fosfatos solubles

Repeticición	FS (mg P ₂ O ₅ /L)
1	79,1
2	81,2
3	80,0
4	78,9
5	78,7
6	80,6
Promedio	79,8
S	1,0
CV (%)	1,3

se obtuvo un promedio de 3,6% y un desvío estándar de 2,7%. Estos valores se utilizaron en el cálculo de incertidumbre debida al sesgo.

6) Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo se estableció entre el límite de cuantificación y el valor más alto de concentración validada en Tabla 8. Entonces, el intervalo de trabajo quedó establecido en 10 mg P₂O₅/L – 944 mg P₂O₅/L.

7) Estimación de la incertidumbre de los resultados

Empleando las diferentes ecuaciones detalladas en Materiales y Métodos se calcularon los aportes de cada

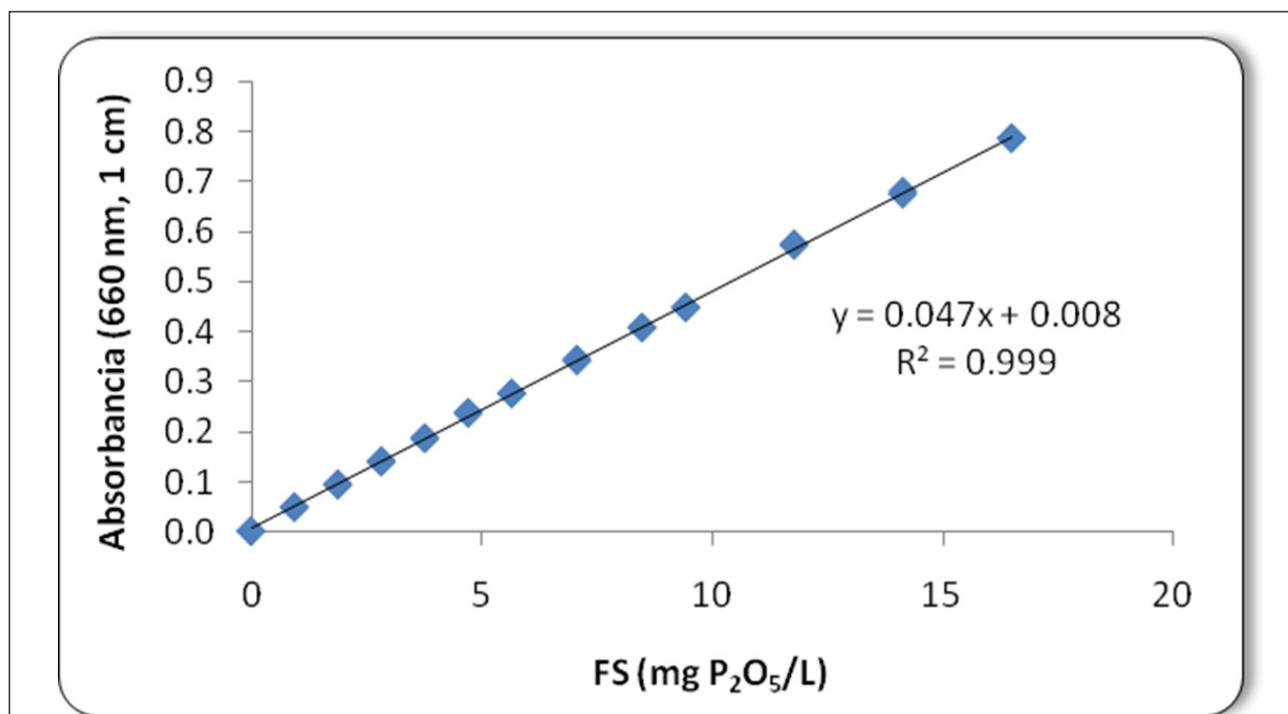


Figura 1. Linealidad: curva de calibración de FS.

Tabla 8: Recuperación (por duplicado) en jugo de caña clarificado de 33 mg P₂O₅/L con 3 niveles de fortificación.

FS (mg P ₂ O ₅ /L)			
Nivel de fortificación	Agregado	Detectado	R (%)
1	302,7	330,2	97,7
		337,8	100,2
2	605,3	637,4	99,6
		636,6	99,5
3	908,0	920,2	97,6
		931,6	98,8
Promedio			98,9
S			1,1
CV (%)			1,1

incertidumbre en la del método y la incertidumbre expandida. Estos resultados se muestran en la Tabla 10.

Como puede apreciarse en la tabla anterior, las modificaciones realizadas en la determinación de fosfatos en jugos de caña y sorgo presentaron un valor de incertidumbre expandida de 7,9%. Esto indica que pueden emplearse las modificaciones introducidas en la metodología oficial ICUMSA sin variaciones en sus resultados.

Aplicación industrial del método

En la Figura 2 se muestran los datos acumulados

Tabla 9: Recuperación y sesgo en 6 fortificaciones de jugo de caña clarificado de 53 mg P₂O₅/L. Nivel de fortificación: 14 mg P₂O₅/L.

	FS (mg P ₂ O ₅ /L)	R (%)	Sesgo
	68,1	98,1	1,9
	68,2	97,9	2,1
	67,2	93,0	7,0
	67,6	101,0	1,0
	67,1	92,9	7,1
	68,5	102,4	2,4
Promedio	67,8	97,6	3,6
S	0,6	4,0	2,7
CV (%)	0,8	4,1	-

Tabla 10: Incertidumbres debidas a sesgo, precisión intermedia, del método e incertidumbre expandida.

Incertidumbre (debida a)			De ecuación
Sesgo	u _{sesgo}	3,8%	(5)
Precisión intermedia	u _{prec}	1,1%	(6)
Método	u _{método}	3,9%	(7)
Expandida	U _{exp}	7,9%	(8)

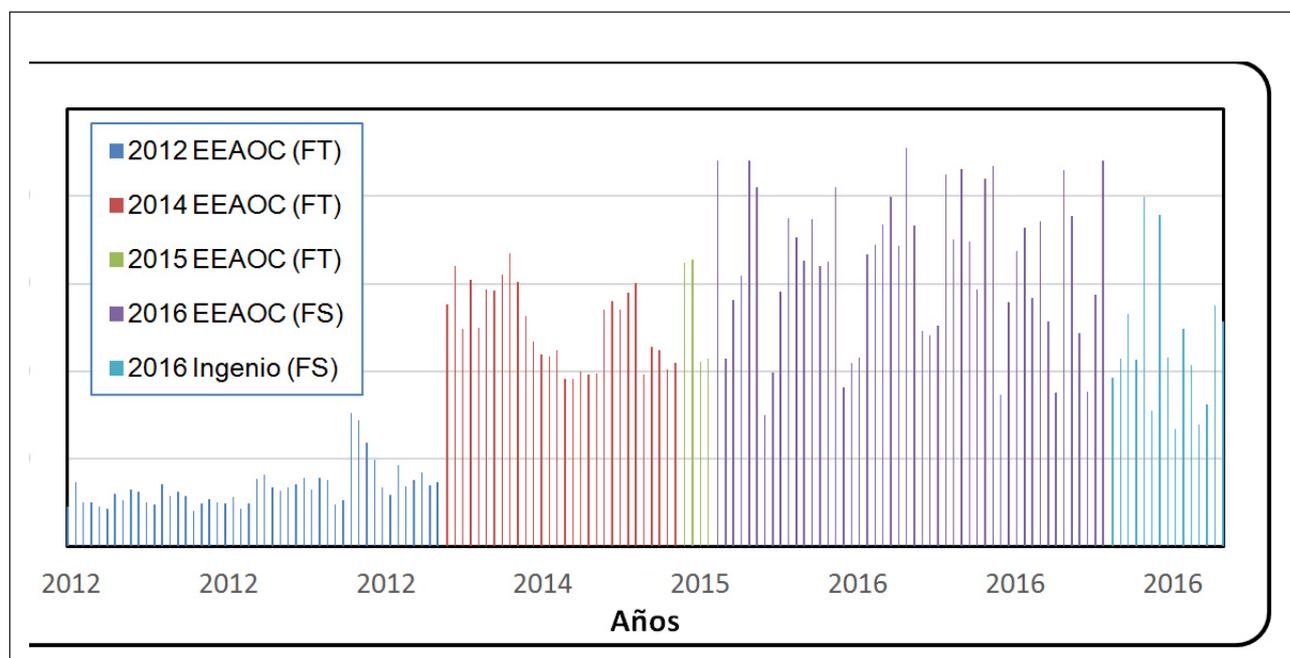


Figura 2. Fosfatos totales (FT) (2012 – 2015) y fosfatos solubles (FS) (2016) en jugos mixtos de la EEAOC y en un ingenio tucumano.

desde el año 2012 de fosfatos en jugo mixto en los ensayos de clarificación en la EEAOC.

La caña empleada en estos ensayos provino de los campos experimentales de la EEAOC. Los valores muestran una variabilidad bastante alta, particularmente los valores en 2012 fueron muy bajos por razones que podrían deberse a la condición de caña, su variedad, su estado de maduración, o también con las condiciones del campo del que fue cosechada, como el uso de fertilizantes o la humedad de suelo. Como se dijo antes, hasta 2015 en la EEAOC solo se analizaron jugos acidificando a pH 4. En 2016, siguiendo la metodología modificada se realizó el análisis sin ajuste de pH. También en 2016 se analizó durante unos días jugo mixto en un ingenio tucumano.

En la Tabla 11 se puede ver que los promedios en 2016 no son significativamente distintos de los obtenidos antes, considerando la gran variabilidad de los niveles de fosfatos encontrada.

La gran variabilidad de fosfatos en jugos de caña fue también observada por otros. Steindl (2016)¹ observó el rango de entre 60 hasta 600 mg P₂O₅/L en lotes de caña entregados en el mismo día en un ingenio azucarero en Queensland, Australia. Esto hace hincapié en la importancia del análisis frecuente de fosfatos en los ingenios azucareros para el control del proceso de clarificación de jugo.

CONCLUSIONES

Se encontró alta variabilidad de los niveles de fosfato soluble en los jugos de caña de azúcar y de sorgo dulce. Esta variabilidad hace que sea muy importante monitorear el contenido de fosfatos solubles en la biomasa entrante a las fábricas de azúcar y controlar el proceso de clarificación de jugo en forma frecuente.

La simplificación del procedimiento de filtración que se introdujo en el método colorimétrico hace más eficiente la metodología. El tiempo empleado en el análisis se redujo en un 60%. La validación del método se realizó en varios conjuntos de jugos mixtos y clarificados de caña de azúcar y sorgo dulce. Se encontró que los límites de detección y cuantificación del

método son 4 mg P₂O₅/L y 10 mg P₂O₅/L, respectivamente. El rango de trabajo validado del método estuvo comprendido entre 10 mg P₂O₅/L y 1000 mg P₂O₅/L, con una recuperación de P₂O₅ del 99% y una incertidumbre expandida de 7,9%. Los niveles de fosfatos insolubles se encontraron por debajo del límite de detección en el conjunto de muestras analizadas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Lic. Marcos Sastre de EEAOC por su ayuda con los temas de estadística; al Dr. William Doherty, de Queensland University of Technology (QUT), Brisbane, Australia; y al Sr. Roderick Steindl de Sugar Consulting International, Mackay, Australia, por sus comentarios valiosos sobre el rol de fosfatos en el proceso de clarificación de jugo de caña.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- BSES (Bureau of Sugar Experimental Stations).1991.** Method 8: Total and soluble phosphate: Determination in cane juice. Brisbane, Australia.
- Chen, J. C. P. and C. C. Chou. 1993.** Cane Sugar Handbook, 12 ed., Wiley & Sons, pp. 121.
- Doherty, W. O. S. and D. W. Rackemann. 2008.** Stability of sugarcane juice – a preliminary assessment of the colorimetric method used for phosphate analysis. Sugar Industry / Zuckerindustrie 133 (1): 24–30.
- Doherty, W. O. S. and D. W. Rackemann. 2009.** Some aspects of calcium phosphate chemistry in sugarcane clarification. The International Sugar Journal, 111(1327): 448-455.
- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA). 2015.** Method book. Method GS 7-15: The Determination of Total and Soluble Phosphate in Cane Juice by a Colorimetric Method (Accepted) (1994). Bartens, Berlin, Germany.
- Organismo Argentino de Acreditación (OAA). 2012.** Criterios específicos para evaluar la incertidumbre en medición en laboratorios químicos. Versión 3. 13 de
-
- ¹Steindl, R. 2016. Comunicación personal vía email. Abril 2016.

Tabla 11: Promedio de las concentraciones de fosfatos totales y solubles en jugo mixto, en los ensayos de clarificación en la EEAOC, y en los jugos mixtos en un ingenio azucarero.

Año	2012	2014	2015	2016	2016
Localidad	EEAOC	EEAOC	EEAOC	EEAOC	ingenio
FT (mg P ₂ O ₅ /L)	135	503	539	-	-
FS (mg P ₂ O ₅ /L)	-	-	-	643	462
Número de observaciones	47	29	4	49	14

agosto, 2012.

Organismo Argentino de Acreditación (OAA). 2013 a.

Guía para validación de métodos de ensayo. Versión 1, 26 de junio, 2013.

Organismo Argentino de Acreditación (OAA). 2013 b.

Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones/ensayos. Versión 1, 26 de junio, 2013.

Rein, P. 2017. Cane Sugar Engineering. 2nd edition. Verlag Dr. A. Bartens, Berlin.

Zossi, S.; G. J. Cárdenas; N. Sorol y M. Sastre. 2010.

Influencia de compuestos azúcares y no azúcares en la calidad industrial de caña de azúcar en Tucumán (Argentina). Parte 1: Caña limpia y despuntada. Rev. Ind. y Agríc. de Tucumán 87 (1): 15-27.

Zossi, S; G. J. Cárdenas; N. Sorol y M. Sastre. 2012.

Análisis del proceso de sulfitación en la remoción de compuestos no azúcares en jugos de variedades de caña de Tucumán (R. Argentina). Rev. Ind. Agric. de Tucumán 89 (2).