



Revista Industrial
y Agrícola de
Tucumán

ISSN 0370-5404

En línea
1851-3018

Tomo 99 (2):
7-11; 2022



ESTACION EXPERIMENTAL
AGROINDUSTRIAL
OBISPO COLOMBRES
Tucumán | Argentina

Av. William Cross 3150
T4101XAC - Las Talitas.
Tucumán, Argentina.

Fecha de
recepción:
21/05/2021

Fecha de
aceptación:
13/09/2021

Comparación de dos metodologías para determinar pol en azúcar

Romina Torres*, Marcos Sastre Siladji*, Edgardo Figueroa*, Jimena Camacho*,
Victoria Colalillo*, Silvia Zossi*

* Sección Química de productos agroindustriales, Laboratorio Físicoquímica, EEAOC. Email: fisicoquimica@eeaoc.org.ar

RESUMEN

Se compararon dos metodologías ICUMSA de pol aplicadas en azúcar con un color de 300 UI a 1700 UI. Se determinó que las metodologías presentan diferencias significativas por debajo de una pol de 98,00°Z pero son similares para valores superiores de acuerdo a los análisis estadísticos realizados, con diferencias de 0,10°Z y 0,02°Z en los extremos inferior (98,00°Z) y superior (99,87°Z) del intervalo. La metodología oficial GS1/2/3/9-1 (2011) tiene el inconveniente de utilizar subacetato básico de plomo, un reactivo tóxico, mientras que la metodología tentativa GS1/2/3-2 (2009), más inocua con el medio ambiente, reemplaza al plomo por tierra filtrante como agente clarificante.

Palabras clave: sacarosa, polarización, pol NIR.

ABSTRACT

Comparison of two methodologies to determine pol in sugar

A comparison between two ICUMSA pol methodologies applied to sugars with colour between 300 UI and 1700 UI was made. The methodologies present significant difference below pol values of 98,00°Z but are similar for higher values. Within the 98,00 – 99,87 °Z interval the tentative methodology GS1/2/3-2 (2009) shows a good repetibility and reproducibility according to the statistical analysis made, with differences between the two methods 0,10°Z and 0,02°Z at the lower (98,00°Z) and upper (99,87°Z) limits of this interval. The official methodology GS1/2/3/9-1 (2011) has the disadvantage of using basic lead subacetate, a toxic reagent, while the tentative methodology GS1/2/3-2 (2009), more harmless with the environment, replaces lead with diatomaceous earth as a clarifying agent.

Key words: sucrose, polarization, NIR pol.

INTRODUCCIÓN

Polarización o pol es el contenido aparente de sacarosa expresado como porcentaje de masa medido por la rotación óptica de un haz de luz polarizada que atraviesa una solución de azúcar. Esto es preciso solo en soluciones puras de azúcar (Rein, 2007), ya que en soluciones que contienen, además de sacarosa, otras sustancias ópticamente activas, la pol representa la suma algebraica de las rotaciones de los componentes presentes. Es un método simple, rápido y altamente reproducible.

Para facilitar esta determinación la International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA) estandarizó esta metodología al definir la "Escala Internacional de Azúcar" con °Z como unidad (Van der Poel *et al.*, 1998). Los 100°Z es la rotación óptica de la "solución normal" de sacarosa a una longitud de onda de 546nm (en el vacío). Se entiende por una solución normal de sacarosa aquella preparada por 26,00g, pesada en el aire y disuelta en 100 mL de agua a una temperatura de 20°C.

ICUMSA posee la metodología oficial GS1/2/3/9-1 (2011), la más utilizada hasta la fecha, para la determinación de este parámetro de calidad aplicable a todo tipo de azúcar que necesite clarificación (ICUMSA 2011): azúcares blancos especiales (de plantación u orgánicos) y azúcares crudos. Este método usa como agente clarificante una solución de subacetato básico de plomo (SABP). Los resultados con este método son referidos como pol SABP. También dispone de una metodología "tentativa", GS1/2/3-2 (2009), que emplea tierra filtrante como agente clarificante, en lugar de plomo, en la determinación de pol. Para reducir el efecto de la turbidez residual se usa una fuente de luz en el espectro del infrarrojo cercano. Los resultados de este método se expresan como pol NIR.

El principal problema con que se enfrenta la utilización de la metodología GS1/2/3/9-1 (2011) es el manejo del SABP. Como es conocido, el plomo es un elemento que no desempeña ninguna función en el organismo humano y posee propiedades tóxicas. De hecho, los productos agrícolas pueden acumular plomo en sus tejidos vegetales de forma progresiva. Luego, en seres humanos este elemento puede depositarse en la sangre, los huesos y en células endoteliales presentes en los vasos sanguíneos, afectando el hígado, los riñones y el sistema nervioso y, de esa forma, causar un sinnúmero de patologías. En la industria azucarera el uso de este reactivo supone un riesgo tanto ambiental como de salud para el analista.

El objetivo de este trabajo fue comparar ambas metodologías para eliminar el uso de subacetato básico de plomo en la determinación de pol en azúcares crudos y orgánicos.

El azúcar orgánico resulta de un proceso natural donde la caña de azúcar se cultiva con fertilizantes orgánicos, sometidos a un control biológico de plagas y cosechas. En el proceso de producción, el único agente químico clarificante permitido es la lechada de cal. En la determinación de pol SABP, esta matriz tiene un tiempo extenso de filtración, lo que llevaría a posibles errores en la determinación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Fueron analizadas 259 muestras de azúcares crudos y orgánicos pertenecientes a diferentes ingenios de la región durante las zafras 2019-2021, con un rango de color entre 300 UI y 1700 UI aproximadamente, en un intervalo de pol de entre 96,76°Z y 99,87°Z por cinco analistas diferentes, realizando un duplicado de muestra cada cinco determinaciones.

La preparación y análisis de las muestras consiste en tres pasos básicos para la determinación de ambos métodos. En primer lugar, se prepara una solución de 26,0000g \pm 0,0010 g de azúcar crudo en 100 mL de agua. Luego se eliminan turbidez y partículas extrañas de la solución mediante una filtración con el agregado de un agente clarificante. Por último, se realiza la medición de la rotación óptica con su correspondiente determinación de pol.

En la determinación se empleó una balanza analítica de precisión \pm 0,1 mg marca Mettler Toledo AB204-S, con la que se pesaron las muestras, y matraces de 100 mL certificados clase A con una incertidumbre de 0,05 mL, medida entre 20,7°C y 21,2°C.

Como agentes clarificantes se utilizó 3,5 g de tierra filtrante marca Sigma Aldrich para el método pol NIR; y para el método oficial pol SABP, 0,5ml de una solución de subacetato básico de plomo (marca Cicarelli) de densidad 1,24 g/ml. En ambos métodos, la filtración se realizó por gravedad y se utilizó papel de filtro Whatman No. 91 de 185 mm de diámetro como material filtrante.

Por último, la lectura de la rotación óptica se llevó a cabo en un polarímetro digital marca Schmidt+Haensch NIR W2, con compensación de temperatura, empleando un tubo polarimétrico de 200 mm. Las lecturas de pol se realizaron a 20°C.

Este equipo fue verificado con una placa de cuarzo patrón certificada de 99,40°Z para una longitud de 584nm para el método oficial. La verificación del polarímetro para el método "tentativo" se efectuó con esta misma placa, siguiendo el procedimiento dado por ICUMSA (2009).

Las experiencias fueron llevadas a cabo en un laboratorio con temperaturas promedio de 22°C.

Los análisis estadísticos consistieron en una correlación de metodologías, un contraste de hipótesis y el estudio de los residuos, para lo cual se utilizó el software R (R Core Team, 2020).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la comparación se analizaron, en una primera experiencia, 259 muestras por ambas metodologías. El test "t" para muestras pareadas aplicada a este conjunto de datos generó un valor de significancia de $9,7 \times 10^{-4}$, que indica una diferencia significativa entre los métodos, con un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0,05$).

Esto podría deberse a que en muestras con valores de pol más bajos, la presencia de dextranas y otros polisacáridos dextrógiros, igual que la sacarosa, es significativa y podrían provocar que la lectura de pol NIR sea mayor a la de pol SABP en una misma muestra. De acuerdo a Van der Poel *et al.* (1998), se debería a que los poli-

sacáridos que pueden ser eliminados con el agregado de SABP no lo son con tierra filtrante.

Estos resultados no fueron satisfactorios, además se observó que las asimetrías de las distribuciones se encontraban en el rango inferior del intervalo estudiado. En la Figura 1 se observa la correlación con las 259 muestras, donde se destaca que a valores bajos de pol, la correlación (línea verde) favorece a pol NIR al alejarse de la diagonal (línea de puntos roja).

En la Figura 2 puede observarse que el error relativo (ER%) de pol NIR respecto a la pol SABP, calculado como:

$$ER\% = 100 \cdot (Pol\ SABP - Pol\ NIR) / Pol\ SABP$$

se aleja de 0 (línea roja) para valores menores a 98,00°Z.

Se realizó un análisis complementario en el que se discriminaron 28 muestras con valores de pol menores a 98,00°Z y dos muestras que presentaban evidencias de errores analíticos. El análisis estadístico realizado con este conjunto de 229 muestras obtuvo un ρ de 0,9614, indicador de una estrecha correlación. En la Figura 3 se presenta esta correlación entre ambas metodologías, donde se observa que, en todo este rango, la correlación es más próxima a la línea de 45 grados.

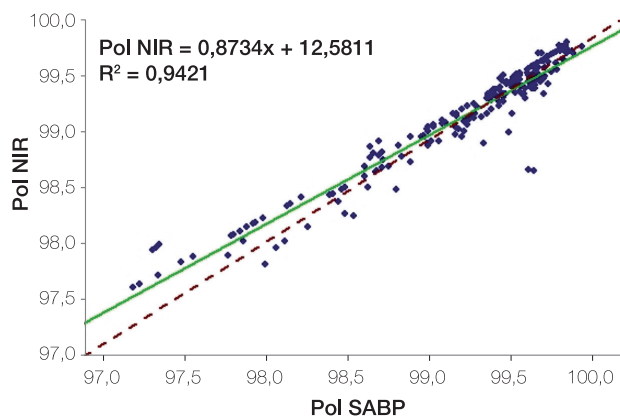


Figura 1. Comparación entre las metodologías pol NIR y pol SABP utilizando muestras con valores menores a 98,00°Z.

En la Figura 4 se indica el ER% para las 229 muestras con valores mayores a 98,00°Z, donde es claro en este rango que el error es uniforme y próximo a 0.

En las figuras 1 y 3 puede observarse que la mayor cantidad de muestras se encuentran generalmente en un rango de entre 98,50°Z y 99,60°Z¹; no obstante, es más probable encontrar valores menores al límite inferior que encontrar valores mayores al límite superior, ya que son muy inusuales en este tipo de azúcar y generalmente corresponden a un azúcar de mejor calidad.

Se analizaron también los datos residuales, es decir la diferencia entre el valor observado de la variable dependiente, en este caso los valores obtenidos de pol NIR, y el valor proyectado por la ecuación de regresión, los valores de pol NIR calculado con la ecuación de correlación. En la Figura 5 puede observarse que los residuos se acomodan uniformemente y de forma aleatoria alrededor de 0 (representado por la línea de color rojo), lo que indica que la relación entre las metodologías es lineal y da cuenta de la homocedasticidad de la correlación.

Para reforzar estas observaciones se realizó el test "t", y se encontró un valor de significancia de 0,6415 mayor al valor del nivel de significancia $\alpha = 0,05$, correspondiente a un nivel de confianza del 95%. Esto indica que las diferencias entre las medias de los valores obtenidos con las metodologías pol NIR y pol SABP no son significativas para el intervalo analizado.

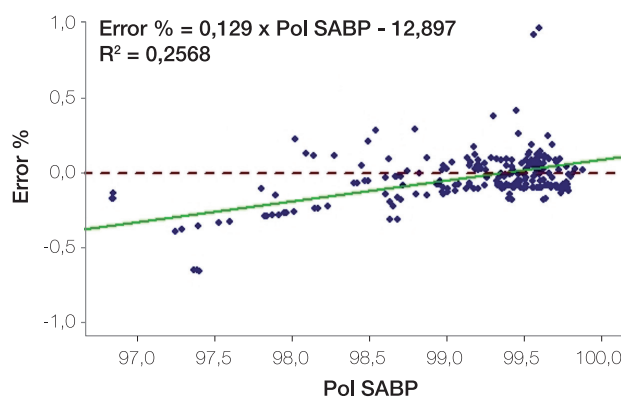


Figura 2. Error relativo de la determinación de pol NIR para las 259 muestras.

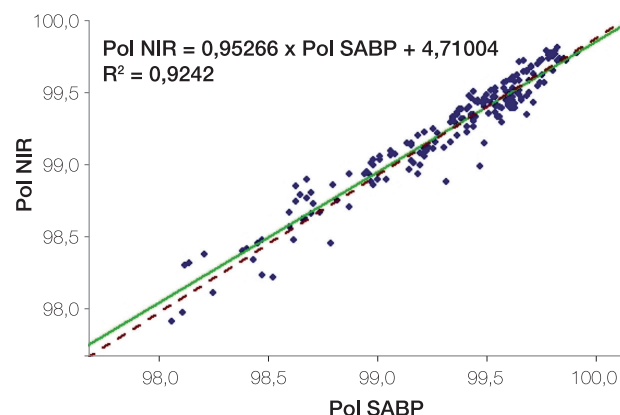


Figura 3. Comparación entre las metodologías pol NIR y pol SABP utilizando muestras mayores a 98,00°Z.

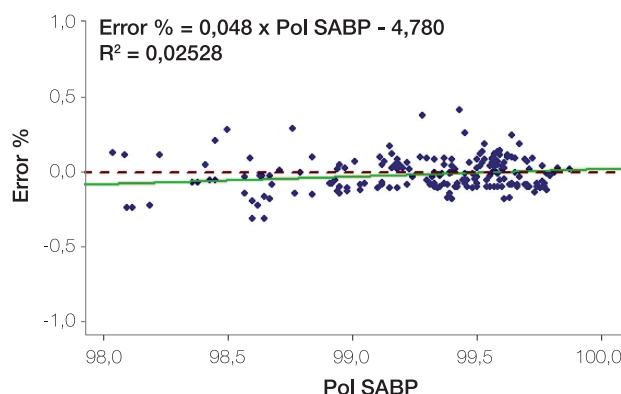


Figura 4. Error relativo de la determinación de pol NIR para las 229 muestras.

¹ Informe interno anual de calidad de azúcar, año 2020.

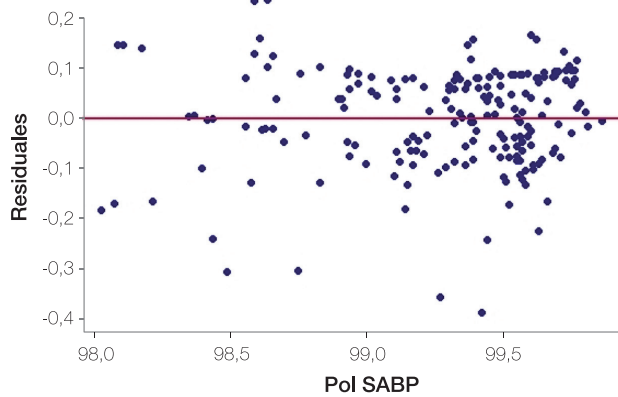


Figura 5. Comparación entre las metodologías pol NIR y pol SABP utilizando muestras mayores a 98,00°Z.

En el laboratorio, además, se determinaron los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad (OAA, 2019). La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de la dispersión característica (desviación estándar) de los resultados. Se define, de acuerdo con el Vocabulario Internacional de Metrología (Portuondo Paisan y Portuondo Moret, 2010), como la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición.

Para esto se realizaron cinco repeticiones de diez muestras distintas por ambos métodos, estas fueron trabajadas en condiciones de repetibilidad y los valores se presentan en la Tabla 1.

Los valores obtenidos en condiciones de repetibilidad por la metodología pol SABP no superaron los 0,10°Z establecidos por ICUMSA como criterio de aceptación. En cuanto a la metodología pol NIR, se excluyó del análisis a las muestras 3 y 4 por tener un valor menor al rango de trabajo, y sus valores tampoco superaron el límite establecido por ICUMSA de 0,16°Z.

En cuanto a la reproducibilidad, Portuondo Paisan y Portuondo Moret (2010) la definen como la proximidad

de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo condiciones de medición que cambian, ICUMSA establece que los valores no deben superar los 0,25°Z, con la metodología pol SABP; y los 0,27°Z, con pol NIR.

Para el análisis de reproducibilidad realizado en el laboratorio se tomaron todas las muestras en conjunto, se analizaron en distintos momentos y con distintos analistas. La reproducibilidad se expresó en términos de la dispersión característica de las distintas muestras según la ecuación:

$$Reproducibilidad = \sqrt{\frac{\sum (s)_i^2}{n}}$$

Donde *s* es la desviación estándar característica de cada muestra analizada en condiciones de repetibilidad y *n* el número de muestras

En la determinación de pol SABP se observó que en condiciones de reproducibilidad, las muestras tienen una dispersión de 0,07°Z; y en la de pol NIR, de 0,06°Z, con lo que se cumplen los criterios de aceptación dados por ICUMSA en condiciones de reproducibilidad.

CONCLUSIONES

Se puede concluir que, para realizar el análisis de polarización en muestras de azúcar crudo u orgánico que presenten valores mayores a 98,00°Z, se pueden utilizar ambos métodos debido a que no existen diferencias significativas entre ellos. Es decir, las metodologías son similares para el rango estudiado, con buena repetibilidad y reproducibilidad.

Las diferencias entre ambas metodologías, en los extremos inferior y superior del intervalo analizado, fueron 0,10°Z y 0,02°Z respectivamente, aunque Player *et. al.* (2000) no encontraron diferencias en las lecturas altas o bajas de pol.

Estos son resultados satisfactorios para los fines esperados en los laboratorios de la EEAOC, donde se

Tabla 1. Resultados de repetibilidad y reproducibilidad.

Método	Muestras									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pol SABP	98,91	98,79	96,77	97,34	98,41	99,3	99,28	98,97	98,60	98,62
	98,84	98,57	96,76	97,32	98,5	99,53	99,33	99,01	98,68	98,65
	98,92	98,71	96,77	97,30	98,45	99,45	99,25	98,93	98,60	98,67
	98,95	98,62	96,77	97,31	98,47	99,44	99,3	99,00	98,63	98,66
	98,94	98,65	96,76	97,33	98,41	99,32	99,35	98,89	98,67	98,68
Desv. Est.	0,04	0,08	0,01	0,02	0,04	0,10	0,04	0,05	0,04	0,02
Pol NIR	98,98	98,79	96,89	97,95	98,36	99,21	98,92	98,94	98,78	98,83
	98,98	98,70	96,92	97,92	98,23	99,35	99,03	98,94	98,76	98,8
	98,99	98,70	96,93	97,90	98,25	99,2	98,98	98,98	98,89	98,84
	98,90	98,83	96,9	97,93	98,3	99,31	98,9	98,94	98,75	98,81
	98,92	98,94	96,92	97,91	98,35	99,2	99,03	98,98	98,9	98,85
Desv. Est.	0,04	0,10	0,02	0,02	0,06	0,07	0,06	0,02	0,07	0,02

considera implementar la técnica GS1/2/3-2 (2009), para determinar pol NIR, debido a que es inocua con el medio ambiente porque no utiliza el SABP, cuyo alto grado de toxicidad hace que su producción esté en declive.

Otra ventaja de este método, especialmente en azúcares orgánicos, es la rápida filtrabilidad, a diferencia de cuando se emplea SABP, donde el tiempo de filtración es mayor y podría conducir a valores erróneos de pol.

Además, no es recomendada su aplicación en muestras de azúcar crudo y orgánico cuyos valores de pol sean menores a 98,00°Z. Esto se debe, probablemente, a la presencia de algunos polisacáridos que incrementen la lectura de pol y lleven a resultados erróneos. Queda a futuro investigar con más exhaustividad la incidencia de los polisacáridos conocidos en la rotación óptica.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis) Methods Book 2011 y actualizaciones. Editorial Bartens, Berlín, Germany.

NC OIML V2. “Vocabulario internacional de términos generales y básicos de metrología”.

Organismo Argentino de Acreditación (OAA) 2019.

GUI-LE-03. Guía para la validación de métodos de ensayos.

Player, M. R.; G. S. Rowe; R. M. Urquhart; K. A. McCunnie and D. McCarthy. 2000. Polarization of raw sugar without basic lead acetate: international collaborative test. Proc. Aust. Sugar Cane Technol. 22: 385-392.

Portuondo Paisan, Y. y J. Portuondo Moret. 2010. La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición. Tecnología Química. Vol XXX, N°2: 117-121. [En línea]. Disponible en https://www.academia.edu/9116445/LA_REPETIBILIDAD_Y_REPRODUCIBILIDAD_EN_EL_ASEGURAMIENTO_DE_LA_CALIDAD_DE_LOS_PROCESOS_DE_MEDICIÓN. (Consultado el 03/09/2021).

R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>

Rein, P. 2007. Cane sugar engineering. Bartens, Berlin, Germany.

Van der Poel, P. W.; H. Schiweck and T. Schwartz. 1998. Sugar technology. Beet and cane sugar manufacture. Bartens, Berlin, Germany.