

USO DE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN EVALUATION

LA CALIDAD DE LA CAÑA DE AZÚCAR EN BRASIL

Celso Silva Caldas* José Robério Cavalcante da Silva**

RESUMEN

En Brasil, el principal parámetro para evaluar la calidad de la caña es ART - azúcares reductores totales, ya que incluye sacarosa, glucosa y fructosa. Este parámetro se determina por el cálculo de POL y azúcares reductores (AR), que se obtiene a partir de la pureza del jugo, por medio de ecuaciones de regresión establecidas por CONSECANAS. De esta manera los ART trae una distorsión debido a la presencia de otros azúcares ópticamente activos, y también debido a las ecuaciones de los AR, que siempre traen errores integrados por diferentes variedades de caña de azúcar, los tipos de suelos, relieve, clima, etc. El método más preciso para determinar el ART es una cromatografía líquida de alto rendimiento - CLAR, pero esta técnica aún no está aceptado en sistema de pago la caña. En este estudio, los ART se determinaron en muestras de jugo de caña extraídas en tres (3) Molinos: dos (02) en los estados de Alagoas y Pernambuco, nordeste de Brasil y otro en el estado de Goiás, centro-oeste de Brasil. Los datos mostraron que los resultados del sistema CONSECANAS son más altos, especialmente porque la POL presenta un valor mayor que la concentración real de sacarosa. Los datos también mostraron que las ecuaciones de los AR son defectuosas, los resultados varían ligeramente, lo que no se observa cuando estos azúcares se analizaron por CLAR. Por último, el estudio muestra la necesidad inmediata de una revisión de los métodos de análisis utilizados en el sistema de pago de la caña de azúcar en Brasil.

* Prof^o Dr. del Instituto Federal de Educación, Ciencia y Tecnología de Alagoas - BR

**Ing^o del Central Analítica – Alagoas - BR

INTRODUCCIÓN

Como la gran mayoría de las plantas brasileñas son producir azúcar y el alcohol, la principal medida de la calidad de la caña es la concentración de azúcares reductores totales (ART) porque contempla sacarosa, glucosa y fructosa. Aunque el método más tradicional para esta determinación es Lane-Eynon (ICUMSA 2009; BSES, 1991; SPRI, 1985 ;) en Brasil la polarimetría es utilizado para la determinación de sacarosa (POL) y una ecuación de regresión estima la cantidad de glucosa y fructosa, o de azúcares reductores (AR) por medio de la pureza del jugo y por estequiometria obtener los ART usando la expresión matemática: $ART = (POL / 0,95) + AR$. Este modo de determinación de ART, a pesar de que es aceptable para el sistema de pago del caña y también los cálculos de eficiencia de fabricación, tienen un margen de error considerable derivado de: (a) la presencia de otros azúcares ópticamente activos en el jugo, además de sacarosa tales como glucosa, fructosa, maltosa, dextrano y almidón, y (b) las desviaciones en la ecuación de AR debido a diferentes variedades de caña de azúcar, tipos de suelos, riego, etc. Los valores de distorsión de la técnica se vuelven más preocupantes en las regiones del relieve más áspero, ya que estas regiones las cañas toman más tiempo para ser procesadas y que su deterioro es grande, por lo que es común la degradación de la caña de azúcar (sacarosa, glucosa y fructosa) para formar otros compuestos que interfieren con la polarización del jugo.

Determinación de sacarosa (POL) en jugo

La técnica de la polarimetría es aceptable para la determinación de sacarosa en jugo, ya que admite que la presencia de glucosa (dextrógiro) es contrarrestada por la presencia de fructosa (levógiro). Teniendo en cuenta sus rotaciones específicas, de la glucosa $+ 52,70^\circ$ y de la fructosa $- 92,40^\circ$, la presencia de estos azúcares en el jugo sólo se cancelará si, por ejemplo, la glucosa presente en una concentración de 0,70% y 0,

40% de fructosa (Caldas, 2005), es decir, una relación glucosa/fructosa en el orden de 1,75. Sin embargo, esta relación en variedades de caña de azúcar varía considerablemente y no obedece a la misma proporción, de modo que siempre habrá una interferencia en la medición dando solo una aproximación, más o menos. Estudios realizados en Brasil indican una relación glucosa/fructosa igual a 1,23 (Caldas, 2013).

Además de estos dos azúcares, otros producen interferencias en la determinación de la sacarosa mediante la técnica de polarimetría. Por ejemplo, maltosa, disacárido formado por dos moléculas de glucosa y se encuentra en algunas variedades de caña de azúcar. Sin embargo, más énfasis se da a la presencia de dextrano, polímero de glucosa formado por la acción de *Leuconostoc mesenteroides* (Sidebotham, 1974). De acuerdo con Chou y Chen (1993), 100 mg/L de dextrano provoca un aumento de 0.304 unidades en la POL.

La ecuación para la determinación de azúcares reductores (AR) en jugo

En Brasil la concentración de AR en el jugo es determinado por una ecuación de regresión a partir de la pureza del mismo. Estos valores son posteriormente transformados en AR en caña por las ecuaciones que tienen en cuenta la fibra de la caña de azúcar y el factor de extracción, ya que el equipo hidráulico no puede extraer todo el jugo de los 500 g caña por presión, en la prensa hidráulica. Estas ecuaciones se establecen en cada estado productor de caña de azúcar, por CONSECANAS, que son consejos compuestos por representantes de los proveedores de la caña de azúcar y los productores de azúcar y etanol. A pesar de estas ecuaciones considerar la realidad de cada estado, con la participación tanto de variedades de caña de azúcar, tipos de suelos, relieves y las condiciones ambientales de cada región de la caña de azúcar, han visto distorsiones considerables que son característico de todo análisis estadístico. Actualmente en Brasil hay tres ecuaciones de AR, dos de ellos en los estados de

Alagoas (CONSECANA AL, 2012) y Pernambuco (CONSECANA PE, 2012), ambos ubicados en el noreste de Brasil, y uno adoptado en el estado de São Paulo, que también seguirán todos los estados de caña de azúcar en el Surdeste, Sur y Centro-Oeste (CONSECANA SP, 2012). Estas ecuaciones son:

- Estado de Alagoas: $AR\%_{m/m} \text{ jugo} = 3,3459 - 0,02871 \times \text{pureza } \% \text{ jugo}$
- Estado de Pernambuco: $AR\%_{m/m} \text{ jugo} = 6,9539 - 0,0688 \times \text{pureza } \% \text{ jugo}$
- Estado de São Paulo: $AR\%_{m/m} \text{ jugo} = 3,641 - 0,0343 \times \text{pureza } \% \text{ jugo}$

La distorsión antes mencionada es evidente cuando, por ejemplo, suponemos una pureza del jugo de 85%. En este caso, los valores de AR para el mismo jugo son, respectivamente, 0,90%_{m/m}, 1,11%_{m/m} y 0,72%_{m/m}. Como se ha señalado, incluso a Estados vecinos, como Pernambuco y Alagoas, hemos llegado a una diferencia de 2,1 kg de AR por tonelada de caña, lo que repercute considerablemente en los valores del ART, es decir, la calidad de la caña.

Determinación de azúcares reductores totales (ART) en Caña

Las concentraciones de POL y AR en jugo se convierten en % caña mediante ecuaciones utilizadas en todo Brasil. Estas ecuaciones son:

$$POL\% \text{ caña}_{m/m} = POL \text{ jugo} \times (1 - 0,01 \times F\% \text{ caña}) \times (1,0313 - 0,00575 \times F\% \text{ caña})$$

$$AR\% \text{ caña}_{m/m} = AR \text{ jugo} \times (1 - 0,01 \times F\% \text{ caña}) \times (1,0313 - 0,00575 \times F\% \text{ caña})$$

La Fibra de caña (F%caña) también son determinados por las ecuaciones CONSECANAS y para los siguientes Estados son:

- Estado de Alagoas: $F\% \text{ caña} = 0,0779 \times \text{PBU} + 2,3136$
- Estado de Pernambuco: $F\% \text{ caña} = 0,0919 \times \text{PBU} + 0,379$
- Estado de São Paulo: $F\% \text{ caña} = 0,08 \times \text{PBU} + 0,876$

PBU es el peso de lo bagazo húmedo obtenida después del prensado de 500 g de caña desfibrada. Por último, ART%caña se determina por:

$$\text{ART\%caña}_{m/m} = (\text{POL\%caña}_{m/m} / 0,95) + \text{AR\%caña}_{m/m}$$

La cromatografía líquida de alta resolución - CLAR, es un método mucho más preciso para determinar los ART, pero los factores tales como la necesidad de dilución de muestras, el tiempo de análisis y la necesidad de ajustes en el equipo hace que esta técnica no se utilizada ampliamente en las plantas brasileñas, tampoco es utilizado en el sistema de pago de caña. Sin embargo, recientemente muchas fábricas y destilerías han adquirido la cromatografía líquida para evaluar la calidad de la caña y también para el mejor desempeño de su control interno, la cuantificación de las pérdidas de la industria y un control más cuidadoso del proceso de fermentación. Se ha trabajado duro para reducir las desventajas de la utilización de la cromatografía, incluso eliminar la dilución de las muestras, así como hacer los ajustes que permiten reducir el tiempo de análisis. Ferronato et al (2013) desarrolló un sistema operativo para la determinación rápida de azúcares: sacarosa, glucosa y fructosa en jugo de caña, utilizando una marca de cromatógrafo METROHM con detector amperométrico. Se logró en este estudio analizar en un tiempo de aproximadamente 5 minutos y una dilución de diez (10) veces. Este trabajo alentó en gran medida, el uso de esta técnica en el análisis de la calidad de la caña de azúcar en Brasil.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio fue realizar un conjunto de datos comparativos de azúcares reductores totales (ART) determinados por métodos convencionales adoptados en Brasil por CONSECANAS y por CLAR. Los datos proceden de tres plantas en Brasil: dos de ellos en la región Nordeste (Alagoas y Pernambuco) y otra en Goiás (GO), el estado de la región central de Brasil. La comparación se realizó por separado para la planta, ya que las fórmulas utilizadas para

estimar los azúcares reductores (AR), y la fibra de la caña son diferentes en los estados donde se encuentran las mismas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de caña utilizadas para realizar el análisis se obtuvieron de acuerdo con los procedimientos del sistema de pago en Brasil. Para esto, se prepararon muestras en la caña de forraje, se pesaron 500g y se presionan en la condición de 250 kgf/cm²/min. El residuo obtenido se pesó y se llama el peso de lo bagazo húmedo (PBU) para calcular la fibra%caña. El jugo se divide en dos (2) partes, una para el sistema de análisis de CONSECANA y la otra para el análisis por cromatografía líquida.

Por métodos CONSECANA se realizaron Brix con refractómetro Atago 5000 RX α y POL con sacarímetro Schmidt + Haensch NHZ-8. En cromatografía de análisis se determinó la glucosa, la fructosa y la sacarosa utilizando métodos validados (ANVISA, 2003). Las plantas en el noreste se han utilizado cromatógrafos de líquidos, y marcas SHIMADZU y WATERS, ambos con detectores de índice de refracción, mientras que la planta en el estado de Goiás utiliza un equipo de marca METROHM con detector amperométrico. Los resultados del jugo se llevaron a % caña, por las ecuaciones establecidas por CONSECANAS. Los azúcares reductores totales (ART) se calcularon por estequiometría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todas las plantas estudiadas se verificó que el POL fue mayor que la sacarosa determinada por cromatografía. Esta tendencia sin duda es debido a la presencia de otros azúcares dextrógiro en la muestras y también por la relación glucosa/fructosa ser

mayor que 1,0 (uno) (LEGENDRE y Clarke, 1996). En porcentaje la POL fue mayor en la planta en el estado de Pernambuco, igual a **4,20%**, mientras que los valores de las plantas en los estados de Alagoas y Goiás eran igual a **2,67%** y **1,40%**, respectivamente. Esto puede explicarse porque el estado de Pernambuco presentar una topografía muy accidentada, lo que aumenta el tiempo entre el corte y procesamiento de la caña de azúcar, cosa que no ocurre con la planta en el estado de Goiás que no más existe la quema de la caña para el corte, siendo este todo mecanizado. En los gráficos de la figura 01 se observan comportamientos de POL y sacarosa en los estados estudiados.



Figura 01 - Comparación de sacarosa y POL en Caña en los estados de AL, PE y GO

Los valores obtenidos por las ecuaciones AR variaron poco incluso con cambios considerables en la pureza del caldo, como se muestra en la Figura 02. Por otro lado, los valores de las sumas de los azúcares glucosa y fructosa determinados por cromatografía líquida variaron ampliamente. En todos los estados, los valores de AR obtenidos por las ecuaciones de CONSECANA fueron inferiores a los determinados analíticamente, una vez más se convierte en el estado de Pernambuco quien presenta mayor diferencia porcentual (**10,49%**) frente al **6,36%** en el estado de Alagoas y **4,19%** en el estado de GO, cuyas las variaciones en los AR CONSECANA fueron más altos que los observados en otros estados.

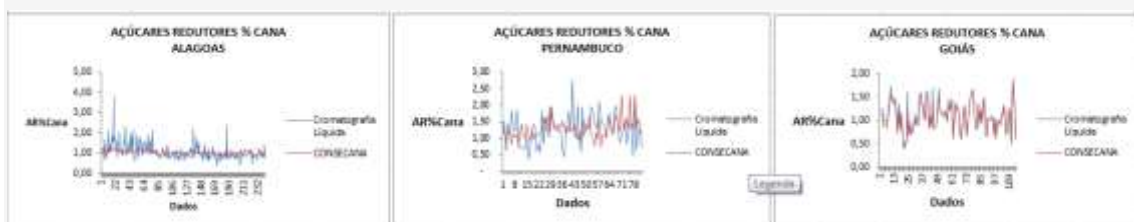


Figura 02 - Comparación de la AR en los estados de AL, PE y GO

Aunque se realizó un estudio comparativo de la relación glucosa y fructosa determinadas mediante cromatografía, siendo la media de este ratio igual a **1,15**, lo que demuestra que la interferencia de estos azúcares en la polarización del jugo no puede descartarse, ya que tal interferencia es nula, apenas cuando la relación es igual a **1,75**. El gráfico de la figura 3 se muestra de que en algunos casos se puede lograr esta relación, pero es lo suficientemente lejos de este valor promedio de 1.75.

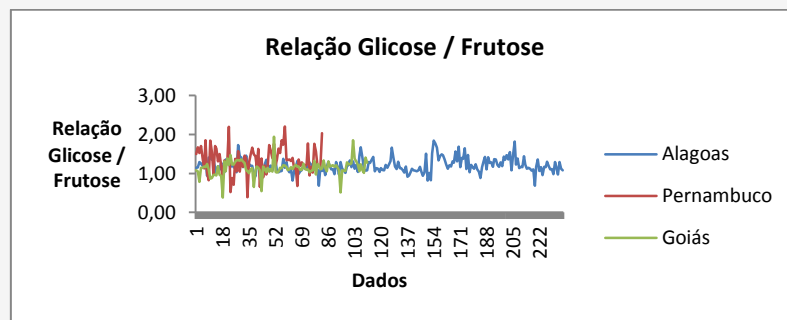


Figura 03 - Relación de glucosa / fructosa cañas en los estados de AL, PE y GO

Como era de esperar, a pesar de que los resultados de AR por cromatografía son más grandes de que los estimados por las ecuaciones CONSECANA, los ART calculados usando el POL y AR fueron más altos en todas las plantas de los estados evaluados. Esto es fácil de entender una vez que la POL fue siempre mayor que la sacarosa y que está dividido por un factor de 0,95, así, los ART calculados por el sistema CONSECANA es siempre mayor cuando se compara con los determinados por cromatografía. Las diferencias de medias es igual al **2,12%**, y una vez más la planta del estado de PE que tiene el mayor porcentaje igual al **3,11%**, frente al **2,14%** y el **1,11%** de las plantas en los estados de AL y GO. Estos porcentajes no sólo aumentan el valor por tonelada de caña pagado a los proveedores, al igual que las bajas eficiencias de fabricación de las plantas brasileñas. En las gráficas de la figura 04 muestra los valores más altos obtenidos por el sistema del ART CONSECANA en las plantas de los estados de AL, PE y GO.

Todas estas comparaciones muestran la inmensa necesidad para el uso de técnicas de análisis más precisos para evaluar la calidad de la caña de azúcar en Brasil.



Figura 04 - Comparación de ART en las plantas en los estados de AL, PE y GO

CONCLUSIONES

Después de lo estudio de la comparación, se puede concluir que:

- Ecuaciones de CONSECANAS proporcionan resultados más bajos de azúcares reductores (AR);
- Las concentraciones de sacarosa obtenidos por sacarímetros (POL) es mayor que el real sin duda debido al aumento del ángulo de desviación de la luz polarizada causada por la presencia de otros azúcares dextrógiros.
- En las plantas estudiadas los azúcares reductores totales (ART) obtenido por el sistema CONSECANA son, en promedio, **2,12%** más alto que los determinados por cromatografía líquida, aumentando el valor por tonelada de caña de azúcar y la disminución de la eficiencia de fabricación.
- Los ensayos comparativos demuestran una falla importante en el sistema de evaluación la caña realizada por métodos CONSECANAS y sugieren una inmediata revisión de los métodos adoptados por Brasil.

BIBLIOGRAFÍA

- ICUMSA - Comisión Internacional de Métodos Uniformes para el Análisis del Azúcar. 2009. Métodos libro. Bartens. Londres. 96 p.

- BSES - Oficina de Estaciones Experimentales de azúcar. 1991. El Manual Estándar de Ingenios australianos. La Mesa. Brisbane. 94 p.
- SPRI, Sugar Instituto de Investigación de Procesamiento. Componentes de color en los procesos de refinería de azúcar. Informe Técnico N° 19, 1985.
- Caldas, C. 2005. Análisis Teoría de la caña de azúcar. Brasil. Centro Analítico LTDA. 171 p.
- Caldas, C. En 2013. Seminario Regional 17° en la caña de azúcar. Recife, PE, BR.
- Sidebotham, R. L. 1974. Dextranos, en *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 30, Academic Press, Nueva York, EE.UU. p. 371-444.
- CHEN, J. C. P. y CHOU. 1993. Manual de caña de azúcar. Nueva York: John Wiley & Sons Inc.
- CONSECANA AL 2013. Consultado el 8 de julio de 2013. Disponible en www.sindacucar-al.com.br
- CONSECANA PE 2013. Consultado el 8 de julio de 2013. Disponible en www.sindacucar.com.br
- CONSECANA SP 2013. Consultado el 8 de julio de 2013. Disponible en www.udop.com.br
- FERRONATO, et al. En 2013. Rápido y fiable método analítico basado en la cromatografía iónica con detección amperométrica Aplicado a la caña de azúcar de Control de Calidad. Sao Paulo, BR.
- ANVISA - Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria. Resolución No. 899 de 29 de mayo de 2003 - Guía para la validación de los análisis y bioanálisis, 2003
- CLARKE, M A. Y Legendre, L. B Calidad de la caña de azúcar: Impacto rendimiento en azúcar y factores de calidad. El africano azúcar Technologist Ass Durban del Sur, 1996. Actas, núm. 70, p.16-19.