

Espectroscopía NIRS en el estudio de calidad de caña de azúcar. Parte II: Correlaciones para compuestos no azúcares

Natalia Sorol*, Soledad Medina*, Beatriz Juárez*, Paula Diez*, Marcos Sastre Siladji*,
Silvia Zossi* y Marcelo Ruiz*

RESUMEN

Combinando los espectros NIRS con los datos de referencia se generaron modelos para predecir compuestos no azúcares: fosfatos, almidón, manitol, fenoles, cenizas conductimétricas y color. Se llevaron a cabo validaciones con muestras independientes de la población de calibración para verificar el desempeño de los modelos. Para todos los parámetros estudiados los modelos de calibración tuvieron coeficientes de correlación (RSQ) relativamente bajos ($0,60 \leq \text{RSQ} \leq 0,90$), sin embargo los errores de predicción (SEP) fueron suficientemente buenos para un análisis cualitativo rápido.

Palabras clave: NIRS, caña de azúcar, jugo.

ABSTRACT

NIRS spectroscopy in the study of sugarcane quality Part II: Correlations for non sugar compounds

Combining NIRS spectra with the reference data, calibration models to predict non sugar compounds such as phosphates, starch, mannitol, phenols, conductivity ash and color were generated. Validations with new samples independent of the calibration population were carried out to verify the performance of the models. For all the studied parameters the calibration models returned relatively low correlation coefficients ($\text{RSQ} = 0.60-0.90$), with standard errors of prediction (SEP) nevertheless good enough for rapid qualitative analysis.

Key words: NIRS, sugarcane, juice.

Fecha de recepción: 15/01/2020 - Fecha de aceptación: 11/03/2021

INTRODUCCIÓN

En un trabajo anterior (Sorol *et al.*, 2021; en prensa) se estudiaron las correlaciones NIRS para compuestos azúcares (brix, pol, sacarosa, glucosa y fructosa) con la finalidad de evaluar la calidad de caña de azúcar utilizando esta tecnología. En esta segunda parte también se consideró importante analizar las correlaciones NIRS de algunos de los principales compuestos no azúcares presentes en el jugo de caña, debido a su influencia negativa en el proceso de elaboración de azúcar.

Este artículo es un resumen de trabajo de los últimos diez años, para desarrollar modelos de calibración apropiados utilizando la espectroscopía NIRS en el estudio de seis compuestos no azúcares (almidón, fosfatos, fenoles, manitol, cenizas conductimétricas y color).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las condiciones experimentales fueron idénticas a las descritas en la Parte 1 de este trabajo (Sorol *et al.*, 2021). En el laboratorio se analizaron diferentes parámetros de calidad utilizando metodologías de referencia: fosfatos solubles inorgánicos (ICUMSA, 2017a; Sorol *et al.*, 2019), almidón (Godshall, 2004; Zossi *et al.*, 2008; Sastre Siladji *et al.*, 2016), manitol (Eggleston and Harper, 2006; ICUMSA, 2017b), color (ICUMSA, 2017c) y fenoles (Clarke *et al.*, 1985), todos ellos utilizando un espectrofotómetro marca Agilent Technology modelo 8453; y cenizas conductimétricas (ICUMSA, 2017d) con un conductímetro Orion modelo 145A+.

No todos los parámetros fueron analizados en todas las muestras durante las zafas, excepto cenizas conductimétricas (1000 muestras/año). Para los otros parámetros cada año se analizaron diferentes números de muestras: almidón, fosfatos y fenoles aproximadamente 140 anuales, 220 de manitol y 40 de color.

Se desarrollaron los modelos de calibración utilizando los espectros NIRS y los datos de referencia del laboratorio mediante prueba y error, seleccionando diferentes opciones disponibles en el software y eligiéndose aquellos con menor error estándar de validación cruzada (SECV) y mayor coeficiente de correlación (RSQ). Luego se llevaron a cabo validaciones de los modelos seleccionados utilizando muestras independientes de la población de calibración.

Para eliminar los efectos de las variaciones de brix (contenido de agua) dentro de cada conjunto de datos, las concentraciones de almidón, fenoles, fosfatos y manitol se recalcularon de acuerdo a la ecuación:

$$\text{Concentración (mg/L Brix)} = \text{Concentración (mg/L)} * 100 / \text{Brix}$$

RESULTADOS

Los resultados estadísticos de las calibraciones y validaciones, obtenidos mediante el análisis de los parámetros estudiados, se presentan en las Tablas 1 y 2.

La correlación obtenida para cenizas conductimétricas (Tablas 1 y 2) fue relativamente baja. Esto se debe probablemente a que las cenizas son componentes mino-

Tabla 1. Información estadística de los modelos de calibración NIRS para los parámetros estudiados en muestras de jugo de caña de azúcar.

Parámetro	Modelo de Calibración						
	N	Media	SD	Mín	Máx	RSQ	SECV
Almidón (mg/L Brix)	1006	2235	773	258	5090	0,62	509
Fenoles (mg/L Brix)	1038	2624	1065	1029	7284	0,87	449
Fosfatos (mg/L Brix)	1009	2242	1289	543	8057	0,89	485
Manitol (mg/L Brix)	1761	1074	1171	200	12062	0,72	674
Color (UI)	685	10435	2643	2507	18364	0,77	1444
Cenizas Cond. (%)	8528	0,780	0,236	0,014	1,716	0,81	0,106

Donde: N: número de muestras. Media: valor promedio obtenido por el método de referencia. SD: desvío estándar de los valores de referencia. Mín: valor mínimo. Max: valor máximo. RSQ: coeficiente de correlación de la calibración. SECV: error estándar de validación cruzada.

Tabla 2. Información estadística de los modelos de validación NIRS para los parámetros estudiados en muestras de jugo de caña de azúcar.

Parámetro	Validación		
	N	RSQ	SEP
Almidón (mg/L Brix)	120	0,61	444
Fenoles (mg/L Brix)	120	0,88	332
Fosfatos (mg/L Brix)	120	0,90	348
Manitol (mg/L Brix)	120	0,78	357
Color (UI)	100	0,79	1189
Cenizas Cond. (%)	1000	0,80	0,106

Donde: N: número de muestras. RSQ: coeficiente de correlación de la validación. SEP: error estándar de predicción, el cual corresponde al desvío estándar de los residuales con una probabilidad del 67%.

ritarios del jugo, además de haberse analizado caña limpia y despuntada; sin embargo el SEP de validación fue bajo. Si bien el modelo obtenido no es adecuado para reemplazar la metodología de análisis de laboratorio, este podría usarse como una medida rápida cualitativa para distinguir entre niveles bajos y altos de este parámetro. Los resultados de validación obtenidos para cenizas conductimétricas fueron similares a aquellos encontrados por Simpson and Oxley (2008).

En el caso de almidón, fenoles, fosfatos y manitol, las correlaciones obtenidas fueron bajas y aunque la metodología NIRS todavía no se considera suficientemente adecuada para reemplazar ninguno de los métodos estándar de análisis, la misma tiene potencial para evaluar rápidamente la calidad de la caña. Los resultados preliminares obtenidos para estos parámetros se consideran alentadores, ya que permiten inferir de manera rápida estos parámetros, presentando una ventaja debido a que

sus metodologías analíticas de referencia requieren uso de gran cantidad de reactivos químicos y mayor tiempo para obtener resultados.

El modelo obtenido para color tiene un alto SEP; sin embargo el rango de estudio es muy amplio y también podría utilizarse para una determinación cualitativa rápida del color en el jugo, por su influencia en el color del azúcar. Para almidón, fosfatos, manitol, fenoles y color no se encontraron antecedentes de uso de NIRS.

Por otro lado, al evaluar la precisión y exactitud

de los modelos NIRS obtenidos para todos los parámetros en estudio a través de la relación entre el error estándar de la validación cruzada y el desvío estándar del análisis químico (SECV/SD), considerando que un modelo tiene alto poder de predicción si la relación es menor a 0,33 (Cozzolino *et al.*, 2003) se observa que ninguno de los modelos obtenidos fueron satisfactorios ya que esta relación es mayor a 0,33 en todos los casos.

En la Figura 1 se muestran las gráficas de las validaciones para todos los parámetros en estudio.

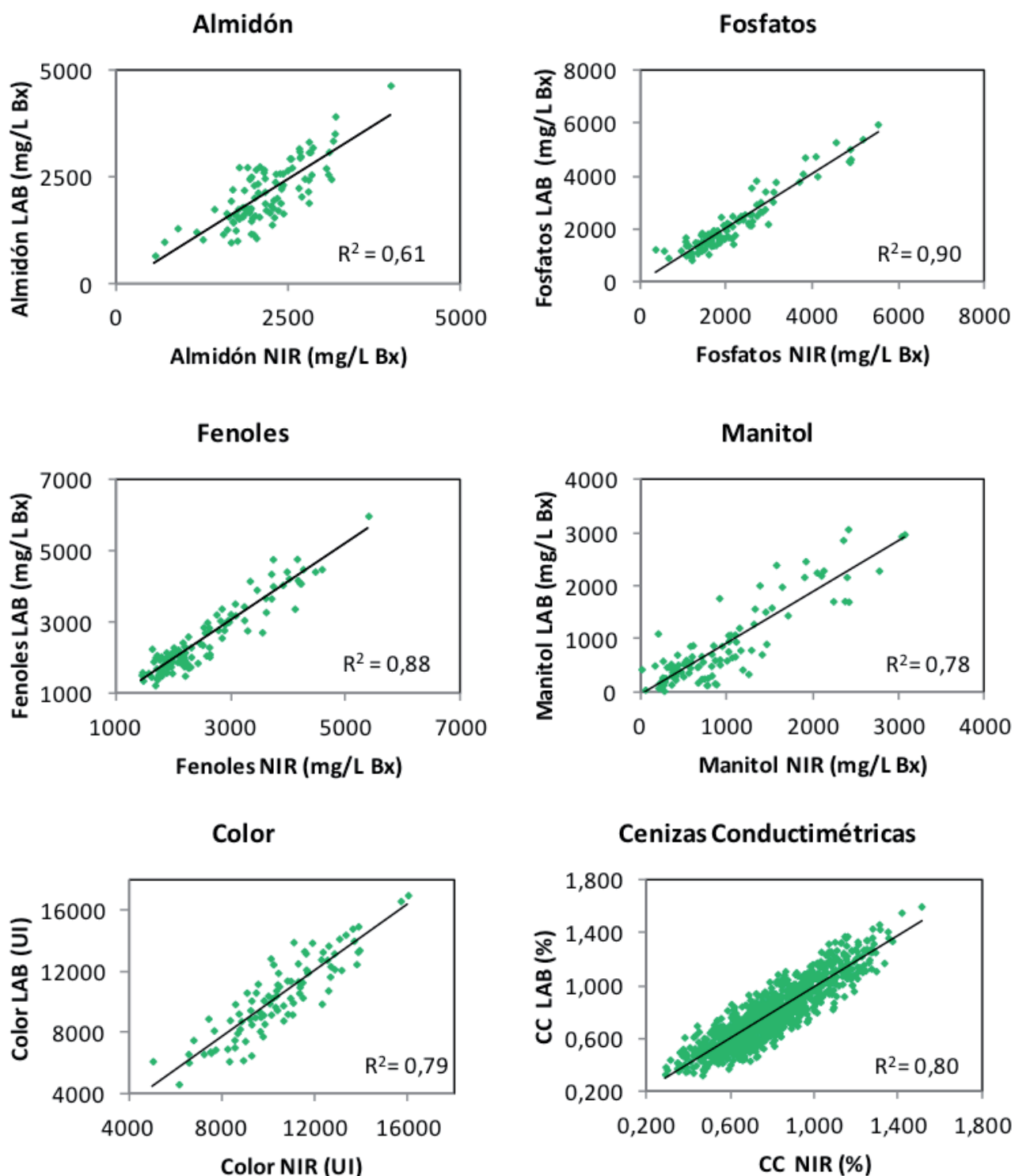


Figura 1. Validación (valores de NIRS versus valores de laboratorio) para todos los parámetros en estudio en muestras de jugo de caña de azúcar.

CONCLUSIONES

Los modelos NIRS desarrollados para los parámetros analizados no fueron satisfactorios para reemplazar las metodologías de laboratorio, pero se espera que en el futuro el desempeño de dichos modelos mejore una vez que se disponga de una mayor base de datos y mayor amplitud de las concentraciones analizadas. Se puede concluir que una vez optimizados los modelos, el uso de la tecnología NIRS para control de calidad de caña brindará grandes ventajas, incluyendo la posibilidad de ahorrar tiempo como así también, a largo plazo, disminuir costos. El mayor inconveniente es la inversión inicial que supone la adquisición del equipo, la capacitación del personal en el manejo del mismo y el desarrollo de calibraciones.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Clarke, M. A.; R. S. Blanco; M. A. Godshall and T. B. T. To. 1985.** Color components in sugar refinery processes. Proceedings of Sugar Industry Technology 44: 53-88.
- Cozzolino, D.; A. Fassio y E. Fernández. 2003.** Uso de la espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo cercano para el análisis de calidad de ensilaje de maíz. Agricultura Técnica 63 (4): 387-393.
- Eggleston, G. and W. Harper. 2006.** Determination of sugarcane deterioration at the factory: development of a rapid, easy and inexpensive enzymatic method to measure mannitol. Food Chemistry 98: 366-372.
- Godshall, M. A. 2004.** Report on collaborative study of SPRI rapid starch test for raw sugar. In Proceedings of the ICUMSA Session Interim Meeting. Atlanta 2004, pp. 37-41.
- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA). 2017a.** Method book. Method GS 7-15: The Determination of Total and Soluble Phosphate in Cane Juice by a Colorimetric Method (Accepted) (1994). Bartens, Berlin.
- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA). 2017b.** Method book. Method GS 8-12: The determination of mannitol in beet juice, thin juices, and syrups by an enzymatic method – tentative. Bartens, Berlin.
- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA). 2017c.** Method book. Method GS 1/3-7: Determination of the Solution Colour of Raw Sugars, Brown Sugars and Coloured Syrups at pH 7.0 – official. Bartens, Berlin.
- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA). 2017d.** Method book. Method GS 1/3/4/7/8-13: The determination of conductivity ash in raw sugar, brown sugar, juice, syrup and molasses – official. Bartens, Berlin.
- Sastre Siladji, M.; S. Zossi; M. Saska y M. Ruiz. 2016.** Estudios preliminares para una nueva metodología de determinación de almidón en jugos de caña de azúcar. Revista Avance Agroindustrial 37 (2): 22-24.
- Simpson, R. and J. Oxley. 2008.** Routine analysis of molasses and mixed juices by NIR spectroscopy. Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association 81: 245-265.
- Sorol, N.; S. Zossi; M. Ruiz y M. Saska. 2019.** Validación y aplicación del método colorimétrico de fosfatos en jugo de caña de azúcar y sorgo sacarino. Revista Industrial y Agrícola de Tucumán 96 (1): 25-33.
- Sorol, N.; S. Zossi; B. Juarez; P. Diez; S. Medina y M. Ruiz. 2021.** Espectroscopía NIRS en el estudio de calidad de caña de azúcar. Parte I: Correlaciones para Brix, Pol, Sacarosa, Glucosa y Fructosa. Revista Industrial y Agrícola de Tucumán 98 (1): 61-66.
- Zossi, B. S.; M. E. Navarro; N. Sorol; M. Sastre y R. M. Ruiz. 2008.** Validación de una metodología para determinar el contenido de almidón en azúcar. Revista Industrial y Agrícola de Tucumán 85 (2): 1-7.