

Nº 145
2 Ed.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**" AUTOANALISIS POR REFLECTANCIA EN EL INFRAROJO
CERCANO (NIRA) : UNA TECNICA INSTRUMENTAL DE
ANALISIS DE RECIENTE APLICACION EN EL CONTROL
DE CALIDAD EN UNA INDUSTRIA DE ALIMENTOS "**

INFORME DE LA PRACTICA PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA

P R E S E N T A

SILVIA TERESA ROSAS CALDERON

MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	<u>Página</u>
INDICE DE TABLAS	I
INDICE DE FIGURAS Y GRAFICAS	II
INTRODUCCION	1
OBJETIVO	4
CAPITULO I. ANALISIS EN EL INFRAROJO CERCANO (NIRA)	
1.1 Generalidades	5
1.2 Instrumentación	15
CAPITULO II. METODOLOGIA	
2.1 Determinación del contenido de humedad en maíz cocido	
2.1.1. Método de referencia	19
2.1.1. Obtencion de valores Log (1/R) para humedad en un analizador de infrarojo cercano	21
2.2 Software de un analizador de infrarojo cercano (IDAS-pc)	23

2.3	Principios de calibración	26
2.4	Calibración	30
2.5	Validación	33
CAPITULO III. RESULTADOS		36
CAPITULO IV. ANALISIS DE RESULTADOS		52
CAPITULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		55
BIBLIOGRAFIA		57

INDICE DE TABLAS

	<u>Página</u>
TABLA 1: Longitudes de onda a las que corresponden los filtros	18
TABLA 2: Resultados de humedad en maíz cocido por el método de referencia	37
TABLA 3: Resultados de reflectancia para humedad en maíz cocido	43
TABLA 4: Análisis estadístico para humedad en maíz cocido	45
TABLA 5: Resultados de humedad para realizar la validación	48

INDICE DE FIGURAS Y GRAFICAS

Página

FIGURAS:

FIGURA 1: El espectro electromagnético	6
FIGURA 2: Movimientos moleculares de alargamiento	10
FIGURA 3: Movimientos moleculares de deformación	11
FIGURA 4: Esquema del analizador de infrarrojo cercano (Technicon InfraAnalyzer 450)	16
FIGURA 5: Distribución del porcentaje de humedad en el intervalo de medición	27
FIGURA 6: Diagrama de flujo del proceso de calibración	30
FIGURA 7: Diagrama de flujo del proceso de validación	33

GRAFICAS :

GRAFICA 1: Reflectancia vs longitudes de onda para la determinación de humedad en maíz cocido	51
--	----

I N T R O D U C C I O N

La industria elaboradora de botanas en los ultimos años ha crecido, extendiéndose en el mercado de alimentos industrializados lo cual representa para el país una fuente de ingresos que puede ser importante.

Por su origen, las botanas se pueden agrupar en :
Grupo 1 botanas elaboradas con cereales y leguminosas.

Grupo 2 botanas elaboradas con semillas de oleaginosas como el cacahuete, la nuez, etc.

Las botanas del Grupo 1 principalmente se elaboran con papa, maíz, cereal de maíz, harina de arroz, harina de trigo, harina de maíz, pellets de cerdo, etc. Cada una de estas materias varía en su procesamiento y formulación brindando una variedad de botanas que difieren en forma y tamaño, pero sobre todo en sabor el cual también depende del condimento empleado, por lo que se obtiene una gran variedad de botanas en el mercado, que se agrupan generalmente en los siguientes productos: hojuelas de papa, hojuelas de maíz, extruidos de maíz, extruidos de trigo, chicharrón de cerdo, palomitas de maíz y otros.

Cada producto se subdivide dependiendo del condimento empleado (queso, sal, chile, especias, etc.) obteniéndose a su vez una diversidad de sabores en las botanas las cuales se conocen con distintos nombres comerciales (6).

La implementación de la técnica de autoanálisis por reflectancia en el infrarojo cercano (NIRA) para determinar la humedad, proporciona una serie de ventajas a la industria porque es un método exacto y sencillo que no emplea reactivos peligrosos, es bastante económico, no es destructivo, requiere poca cantidad de muestra y sobre todo es un método bastante rápido ya que en menos de un minuto se efectúa el análisis.

La obtención del contenido de humedad con el autoanalizador de infrarojo cercano puede ser útil como referencia para otras empresas que tengan interés en emplear la técnica NIRA.

La técnica NIRA es bastante versátil ya que se puede emplear no solamente para determinar el contenido de humedad, sino el de grasa, cenizas y proteínas. Y además se puede emplear la técnica en cualquier punto del proceso lo que resulta muy importante en el control de calidad de los productos ya que permite conocer, en este caso, el contenido de humedad en segundos, ahorrando un tiempo muy valioso en la determinación, lo que se refleja en una reducción de pérdidas económicas y en mejores estándares de calidad (10,15).

El presente trabajo se realizó en una industria elaboradora de botanas empleando la técnica NIRA con un analizador de infrarojo cercano modelo Technicon InfraAnalyzer 450 para determinar el contenido de humedad en maíz cocido.

La calibración del equipo se llevó a cabo correlacionando los datos analíticos obtenidos por el método de referencia con las lecturas del analizador.

La correlación de los datos se realizó en computadora empleando un programa llamado IDAS-pc el cual efectúa una regresión lineal múltiple.

O B J E T I V O

Implementar la técnica de autoanálisis por reflectancia en el infrarojo cercano; de manera que constituya una metodología rutinaria de gran eficiencia en la determinación de humedad en el maíz cocido en una industria elaboradora de botanas.

C A P I T U L O I

ANALISIS EN EL INFRAROJO CERCANO (NIRA)

1.1 Generalidades

- Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es energía transmitida a través del espacio en forma de ondas. Cada tipo de radiación electromagnética se caracteriza por su longitud de onda (λ), que es la distancia entre la cresta de una onda y la cresta de la onda más próxima.

La longitud de onda puede ser expresada en Angstroms (\AA), milimicras ($m\mu$), micras (μ), nanómetros (nm) y centímetros (cm).

Además de caracterizarse por su longitud de onda, las radiaciones pueden caracterizarse también por su frecuencia (ν), que se define como el número de ondas que pasan por un punto fijo en la unidad de tiempo, por ejemplo, ciclos por segundo (cps), también llamados Hertz (Hz).

La frecuencia y la longitud de onda vienen relacionados por

$$\nu = c / \lambda$$

donde c es la velocidad de la luz, $c = 3 \times 10^{10}$ cm/seg, es decir que la longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales (5).

El espectro de la luz visible es un ordenamiento de colores de acuerdo con sus longitudes de onda. Se ha encontrado que la luz visible es parte de un espectro más amplio; que incluye las ondas de radio, los rayos infrarrojos, los rayos ultravioleta, los rayos x, los rayos gama y microondas (14).

En la FIGURA 1 se representa el espectro completo de radiación electromagnética. Las longitudes de onda que producen estos efectos visuales se extienden entre 400 y 750 nm (1 nm = 10^{-9} m o 10^{-7} cm); sin embargo, la región visible constituye una pequeña fracción del espectro total de radiación electromagnética. Las longitudes de onda algo más cortas que las de la zona visible dan lugar a la llamada región ultravioleta, mientras que las longitudes de onda algo más largas constituyen la región infrarroja (5).

FIGURA 1
El espectro electromagnético

Rayos cósmicos y rayos	rayos x	Ultra- Violeta	Visible	Infrarrojo	Microondas y ondas de radio
	10^{-6}	10^{-5}		10^{-4} 10^{-3}	10^{-2} 10^{-1}

Longitud
de onda, cm :

- Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se ha convertido en un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas. En sistemas orgánicos, se aplica como técnica analítica cuantitativa y cualitativa.

La espectrofotometría es ampliamente empleada para caracterizar y cuantificar compuestos orgánicos y se basa en el principio de que todas las moléculas absorben luz en ciertas longitudes de onda causando que los electrones de valencia brinquen a niveles de energía superiores (3).

La relación teórica entre la cantidad de luz removida de una radiación monocromática que pasa a través de un medio absorbente y la cantidad de radiación incidente está dada por la ley de Lambert y Beer :

$$T = \frac{I}{I_0} , \quad \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = \text{Log}_{10} \frac{I}{T} , \quad \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = KcL$$

en donde:

T = Transmitancia
I₀ = Intensidad de la luz incidente sobre el medio absorbente
I = Energía transmitida
K = Coeficiente de extinción del medio a una longitud de onda
L = Longitud de la celda que contiene el medio absorbente
c = Concentración del absorbente en la celda

El coeficiente de extinción K es una característica del material considerado y puede variar ampliamente de una parte del espectro a otra. Con esta ecuación la cantidad de material que absorbe puede calcularse cuando se conoce el coeficiente de extinción y la fracción de luz transmitida. Como la concentración del material y la distancia que recorre la luz tienen el mismo efecto sobre la absorbancia, si se conoce la longitud de la celda de absorción la concentración puede calcularse (1).

El $\text{Log } I_0/I$ es comunmente llamado absorbancia.

$$\text{Log}_{10} I_0/I = A$$

El espectro infrarojo (IR) se divide generalmente en tres regiones: cercana, media y lejana.

La región cercana es la porción del espectro comprendida entre 700 a 2500 nm la región media entre 2500-5 x 10⁴ nm y la región lejana comprendida desde 5 x 10⁴ - 10⁶ nm (en cifras aproximadas) (4,13).

Otra unidad muy empleada en espectrofotometría de infrarojo es el número de ondas, $\bar{\nu}$, que es el número de ondas por centímetro.

El número de ondas tiene las dimensiones de centímetros recíprocos (cm⁻¹).

Como es sabido, una molécula no es una estructura rígida, sino que, a la temperatura ordinaria, los átomos que la componen ejecutan constantemente oscilaciones o vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las amplitudes de estas vibraciones son muy pequeñas (0.1 a 0.01 \AA), siendo sus frecuencias relativamente elevadas (10^3 a 10^{14} ciclos por segundo). Siendo estas frecuencias del mismo orden de magnitud que la radiación infrarroja, por lo que cabe esperar una interacción de ésta con las vibraciones atómicas de una molécula, que son llamadas vibraciones moleculares. En efecto cuando una molécula es iluminada con radiación infrarroja, las vibraciones moleculares que dan lugar a una variación en el momento dipolar de la molécula, absorben la radiación incidente (12).

Se pueden detectar los movimientos moleculares en espectroscopía infrarroja, ya que en principio todos los átomos participan en la vibración de la molécula y por lo tanto los ángulos y las longitudes de las uniones se alteran simultáneamente, sin embargo no necesariamente todas las partes en juego en un tipo particular de movimiento pueden variar considerablemente. Con frecuencia la vibración se limita a una sola parte de la molécula y en algunos casos puede conducir a cambios en el ángulo o en la longitud de la unión siendo ésta la base para las clasificaciones normales llamadas alargamiento (stretching) y deformación (bending).

Los movimientos de las moléculas pueden ser de dos tipos:

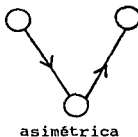
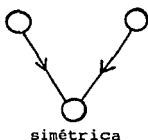
1.- Alargamiento

Es una vibración longitudinal en la cual la distancia entre los dos átomos aumenta o disminuye pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace.

Las vibraciones de alargamiento pueden ser: simétricas y asimétricas.

FIGURA 2

Movimientos moleculares de alargamiento (12)



2.- Deformación

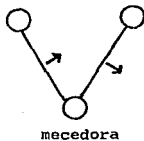
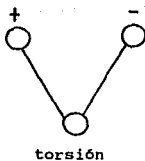
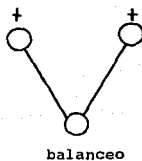
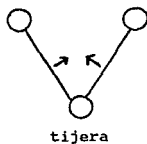
En la vibración de deformación la posición de los átomos cambia con relación al eje de enlace.

Las vibraciones de deformación pueden ser:

- tijera (scissoring)
- mecedora (rocking)
- torsión (twisting)
- balanceo (wagging)

FIGURA 3

Movimientos moleculares de deformación (12)



Las vibraciones de tijera y mecedora se encuentran en el plano, y las de torsión y balanceo se encuentran fuera de éste. (2,12).

- NIRA

La región del infrarojo cercano ha sido llamada región de los sobretonos. Esta designación se fundamenta en que las bandas de absorción observadas en esta región se deben principalmente a estos y a combinaciones de hidrógeno lo que significa que la mayor absorción en el infrarojo cercano es característica de los enlaces C-H, N-H y O-H, formando estos grupos funcionales parte de los componentes de los alimentos (10,11).

Un sobretono es un múltiplo de la frecuencia fundamental (v) como $2v$ (primer armónico), $3v$ (segundo armónico), etc. Es decir que pueden presentarse un primero, segundo u otro sobretono superior a la frecuencia fundamental.

Las bandas sobretono y bandas de combinación son teóricamente posibles si dos o más vibraciones diferentes interactúan dando bandas con frecuencias que son la suma, diferencia o múltiplo de sus frecuencias fundamentales (13).

El análisis de reflectancia en el infrarojo cercano (NIRA) es una técnica espectrofotométrica que emplea radiación electromagnética en la región del infrarojo cercano para determinar los valores de constituyentes tales como humedad, grasa, cenizas y proteínas en un alimento.

NIRA es una técnica de medición que debe validarse contra un método de referencia, es decir, que en la calibración los valores del constituyente obtenidos por el método de referencia son correlacionados con los datos ópticos obtenidos por la técnica NIRA (11).

El método se fundamenta en que la reflectancia (R), se cuantifica midiendo la cantidad de luz reflejada por la muestra, donde cada constituyente absorbe energía en una longitud de onda específica (3).

En espectroscopía NIR, la reflectancia (R) es análoga a la transmitancia, por lo que

$$\text{Log}_{10} \frac{1}{R} = KcL = A$$

La reflectancia se maneja en valores $\text{Log} (1/R)$ porque existe una relación lineal entre la concentración del constituyente en la muestra y el $\text{Log} (1/R)$ según la longitud de onda absorbida (15).

Durante la calibración, el analizador de infrarojo cercano (Technicon InfraAnalyzer 450) mide la reflectancia de la muestra : " $\text{Log} (1/R)$ ", no solamente en una longitud de onda sino en 19 de ellas proporcionando así los valores " $\text{Log} (1/R)$ " conocidos como ópticos, los cuales pueden ser impresos si el equipo se conecta a una impresora o capturados automáticamente si el equipo se conecta a una computadora que contenga un programa especial para ello.

Posteriormente se efectúa una regresión lineal múltiple que correlaciona los valores ópticos ($\log 1/R$) con los valores de concentraciones del constituyente.

Como resultado de la regresión se obtienen los coeficientes de calibración que posteriormente se introducen manualmente en el analizador de infrarojo cercano quedando almacenados en la memoria del equipo para emplearse en la ecuación cada vez que se analiza una muestra (11,15).

Para cada calibración de un producto se requiere de un grupo único de coeficientes de calibración por constituyente.

1.2 Instrumentación.

- Características de un espectrofotómetro típico

Un espectrofotómetro consta de tres componentes básicos:

- 1.- Una fuente de radiación infrarroja, que suministra la iluminación incidente sobre la muestra.
- 2.- Un monocromador, el cual dispersa la energía radiante en sus distintas frecuencias y por una serie de ranuras que seleccionan la banda que va ser examinada por el detector.
- 3.- Un detector que transforma la energía de la banda de frecuencias en una señal eléctrica que se amplifica lo suficiente para ser registrada (2).

- Características del espectrofotómetro modelo Technicon 450

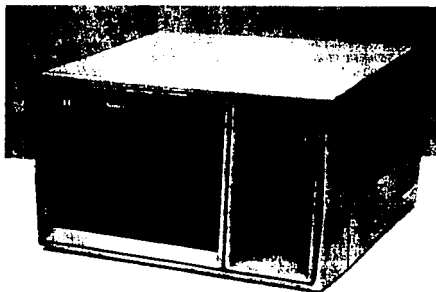
Existen varios instrumentos analíticos que trabajan en el infrarrojo cercano entre ellos el modelo "Technicon InfraAnalyzer 450", el cual es un analizador de alimentos que determina la concentración de los constituyentes con gran rapidez y precisión (FIGURA 4).

La unidad modular del Technicon 450 contiene :

- Módulo óptico
- Compartimiento para muestra
- Unidad de suministro de poder
- Unidad ventiladora
- Pantalla
- Tablero maestro

FIGURA 4

ESQUEMA DEL ANALIZADOR DE INFRARROJO CERCANO
(TECHNICON INFRALYSER 450)



El módulo óptico contiene una fuente de luz, 19 filtros (TABLA 1) montados en un disco rodante y un detector.

El compartimiento para la muestra es una boquilla en un cajón móvil sobre la cual se coloca la celda con la muestra.

La celda es de cuarzo y se encuentra montada sobre una base de plástico en forma circular, de 1 cm de profundidad.

La unidad de suministro de poder proporciona los voltajes necesarios y se localiza del lado derecho del aparato detrás del módulo óptico.

La unidad ventiladora que se encuentra debajo de la unidad de suministro de poder se encarga de enfriar las unidades electrónicas.

Sobre la pantalla se encuentra integrado el tablero que contiene todas las teclas necesarias para el manejo y control del instrumento a excepción del control de encendido y apagado.

El tablero maestro localizado en el frente de la unidad aloja a la memoria y controla el equipo (7).

TABLA 1

LONGITUDES DE ONDA A LAS QUE CORRESPONDEN LOS FILTROS (7)

No Filtro	Longitud de onda (nm)
02	2336
03	2348
04	2310
05	2270
06	2230
07	2208
08	2190
09	2139
10	2180
11	1982
12	1818
13	1778
14	2100
15	1759
16	1940
17	1734
18	1722
19	1445
20	1680

C A P I T U L O I I

METODOLOGIA

2.1 Determinación del contenido de humedad en maíz cocido

2.1.1. Método de Referencia

MATERIAL :

- balanza electrónica modelo PM4600 marca Mettler con exactitud de 0.01 g mín.
- charolas metálicas
- desecador modelo 3080 marca Pyrex
- envase de vidrio con tapa
- espátula
- estufa de aire modelo 209-A marca Felisa 209-A
- malla Mex. del No 4 de 20.5 cm de diámetro
- procesador de alimentos modelo Oskar marca Osterizer
- recipiente de plástico
- reloj electrónico West Bend mod. 40005
- termómetro (-10 a 200°C)

PROCEDIMIENTO :

1) Preparación de la muestra:

- recolectar de la salida del cocedor aproximadamente 150 g de maíz cocido en un recipiente de plástico conteniendo agua fría
- colocar 150 g de maíz cocido en una malla del No 4
- lavar la muestra de maíz cocido al chorro del agua de la llave durante 20 segundos
- dejar escurrir el maíz en la malla por 3 minutos
- pesar 50 g de maíz escurrido
- colocar la muestra de maíz en un procesador de alimentos y moler el maíz 45 segundos, dejarlo reposar 45 segundos y volver a molerlo otros 45 segundos
- homogenizar la muestra con una espátula
- guardar la muestra en un envase con tapa

2) Determinación de humedad:

- ajustar la temperatura de la estufa a $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 minutos antes de empezar a trabajar
- poner a peso constante la charola metálica
- pesar la charola metálica
- dejar la charola metálica sobre la balanza
- tarar
- homogenizar la muestra con una espátula
- pesar exactamente 5 gramos de muestra de maíz molido (W1)
- registrar el peso de la muestra con la charola metálica (W2)
- colocar la charola con muestra en la estufa
- calentar a una temperatura de $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas
- sacar de la estufa la charola con muestra
- tapar la charola inmediatamente
- introducir la charola en el descador
- esperar a que la charola esté a temperatura ambiente
- pesar la charola con muestra (W3)
- registrar el peso

CALCULOS :

$$\% \text{ Humedad} = \frac{W2 - W3}{W1} \times 100$$

Método de referencia (8)

2.1.2. Obtencion de valores Log (1/R) para humedad en un analizador de infrarojo cercano

MATERIAL :

- analizador de infrarojo cercano (InfraAlyzer 450)
- celdas de cuarzo
- computadora Hewlett Packard Vectra QS/12
- diskettes
- envase de vidrio con tapa
- espátula
- malla Mex. del No 4 de 20.5 cm de diámetro
- portaceldas
- procesador de alimentos modelo Oskar marca Osterizer
- recipiente de plástico
- reloj electrónico West Bend mod. 40005
- software del analizador de infrarojo cercano "IDAS-pc"

PROCEDIMIENTO :

1) Preparación de la muestra :

Se procede de manera similar al método de referencia

2) Enlace computadora - analizador de infrarojo cercano

- conectar el cable de puerto a puerto desde la computadora hasta el analizador de infrarojo cercano
- encender la computadora y el analizador de infrarojo cercano 15 minutos antes de empezar a trabajar
- seleccionar en la computadora el programa "IDAS-pc"

3) Determinación de valores Log (I/R)

- seleccionar en la computadora el programa de captura de datos
- especificar en la pantalla del analizador la clave asignada al producto por analizar
- colocar la celda en el portaceldas
- abrir la celda
- llenar la celda con muestra empleando una espátula
- cerrar la celda y quitarla del portaceldas
- abrir el compartimiento para muestra del analizador y colocar la celda con muestra en él, cerrando este
- al cerrar el compartimiento para muestra aparece el siguiente mensaje en la pantalla del analizador : "Analysis in progress"
- en cuanto desaparece el mensaje se observa que en la pantalla del analizador aparecen en forma "muy rápida" las 19 lecturas de reflectancia (Log I/R) de la muestra siendo imposible anotarlas, razón por la cual es necesario utilizar una impresora o una computadora para registrarlas

Método de referencia (8)

2.2 Software de un analizador de infrarojo cercano (IDAS-pc)

Descripción General

Cuando se realiza una calibración existe la posibilidad de conectar el analizador a una computadora que contenga un programa especial para ello. En este caso, el programa que se utilizó para realizar la calibración del maíz cocido fue el IDAS-pc, el cual cuenta con tres programas básicos:

- Captura de datos
- Manejo de datos
- Análisis de datos

Las teclas de función que se pueden emplear son:

- F1 "Menu Done" (sustituto de función enter)
- F2 Directorio
- F3 Próximo campo
- F4 Próxima opción
- F5 Menu previo
- F6 Menu principal

Captura de datos

En este programa se capturan los resultados de un grupo de muestras. Es decir que cuando el equipo analiza una muestra, los resultados de reflectancia pueden ser capturados en esta parte del programa.

Manejo de datos

Una vez que los datos de una muestra han sido capturados en el archivo correspondiente, se pueden trasladar al programa "manejo de datos", que consta de tres funciones para manipularlos de acuerdo a los requerimientos que se tengan.

La primera función del programa es enlistar y/o graficar datos.

La función de enlistar nos brinda dos tipos de listas, una lista de los resultados del método de referencia y otra lista de todas las lecturas de reflectancia ($\log 1/R$) obtenidas en el analizador.

En la gráfica que se obtiene se representan los valores de reflectancia ($\log 1/R$) vs las longitudes de onda.

La segunda función del programa es la editar los datos que es muy útil cuando hay que modificar algún resultado.

La tercera función nos permite efectuar operaciones matemáticas (adición, sustracción, multiplicación, división) transformando los datos.

Análisis de datos

Este programa se emplea para efectuar el análisis de los datos obtenidos en la calibración, y consiste en efectuar una regresión lineal múltiple con los datos del método de referencia y con las lecturas de reflectancia proporcionando finalmente los coeficientes de calibración (9).

2.3 Principios de Calibración

Para la calibración no es suficiente evaluar un grupo de muestras seleccionadas arbitrariamente, colocar los datos en la computadora, y esperar que ésta realice todo lo necesario para producir un grupo de números "mágicos" que resuelvan todos los problemas si no que hay que tomar en cuenta una serie de factores como son :

1. La exactitud y precisión de la determinación del método de referencia
2. El intervalo de valores de los constituyentes que se van a medir
3. La distribución de muestras dentro del intervalo
4. El número total de muestras
5. El muestreo y la preparación de la muestra
6. El manejo de la muestra

1. La exactitud y precisión de la determinación del método de referencia

Es conveniente que las determinaciones del método de referencia se realicen por duplicado, ya que esto permite estimar los resultados con exactitud.

Es preferible que las muestras para hacer los duplicados sean tomadas en diferentes días. La razón de hacerlo así es determinar la precisión real bajo condiciones de rutina.

4. El número total de muestras

El número total de muestras es determinado principalmente por el número de constituyentes que se van a medir en el producto.

Una regla es:

1 constituyente, por ejem. proteína	25 muestras
2 constituyentes, por ejem. proteína y grasa	40 muestras
3 constituyentes, por ejem. proteína, grasa, humedad	50 muestras

El número total de muestras no es tan importante como la distribución en el intervalo. Por lo tanto la regla usual es "entre más mejor". Por lo que se espera que al aumentar el número de muestras también aumente la probabilidad de ampliar los intervalos.

5. El muestreo y preparación de la muestra

Es conveniente tener una muestra representativa del producto para ser analizada por el método de referencia y por el analizador de infrarojo cercano, esto significa que la muestra debe molerse adecuadamente.

El propósito de la molienda es reducir el tamaño de partícula para tener un valor uniforme de 100-300 micras y así tener menor variación en las lecturas de reflectancia.

Existen algunos productos que no deben molerse ya que se pueden emplear en su estado natural, porque tienen un tamaño de partícula relativamente constante. La harina es un buen ejemplo de este tipo de productos, en cambio hubo necesidad de moler la muestra con la que se trabajó.

6. El manejo de la muestra

Para garantizar la obtención de la mejor calibración posible con el grupo de muestras que se tienen y los valores del método de referencia, hay que observar las siguientes normas antes de empezar a correr una calibración (7,9).

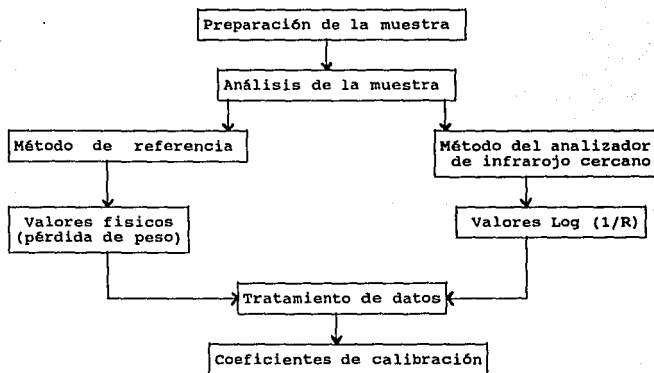
- a) Limpiar la superficie interior de la celda del compartimiento de muestra con un agente limpiador suave "windex", alcohol diluido.
- b) Preparar las muestras de manera similar como se ha hecho con las muestras anteriores.
- c) Tomar las lecturas de los duplicados bajo las mismas condiciones.

2.4 Calibración

El objetivo de la calibración es encontrar la longitud de onda que nos brinde la mayor sensibilidad para analizar el constituyente.

FIGURA 6

Diagrama de flujo del proceso de calibración (15)



Preparación de la muestra:

La preparación de la muestra es igual para el método de referencia y para el método del analizador de infrarrojo cercano.

Análisis de la muestra:

Una vez que la muestra se ha preparado, se divide en dos partes, una de ellas es analizada por el método de referencia (en este caso fué el secado en estufa) y la otra parte se coloca en celdas para leerla en el analizador y así conocer sus valores de reflectancia Log (1/R).

Valores físicos

Son proporcionados por el método de referencia (en este caso se refiere al contenido de humedad)

Valores Log (1/R)

Son los valores de reflectancia obtenidos cuando la muestra es analizada por el analizador (15).

Tratamiento de datos:

Una vez capturados en la computadora los valores físicos y los valores de reflectancia $\text{Log}(1/R)$, se trasladan al programa de análisis de datos donde se corre con ellos una regresión lineal múltiple.

En la regresión los valores $\text{Log}(1/R)$ son las variables independientes y los valores físicos son las variables dependientes.

La ecuación de la regresión lineal es :

$$Y = b + m x$$

La ecuación de predicción es :

$$\% H = m00 + m1 \text{Log}(1/R1) + m2 \text{Log}(1/R2) + \dots + mn \text{Log}(1/Rn)$$

Donde :

$\% H$ = valor del constituyente (valor físico)
 $m00$ = ordenada al origen (constante)
 $m1$ a mn = pendientes (coeficientes de calibración)
 $\text{Log}(1/R)$ = valores Log
 $R1$ a Rn = reflectancias a las diferentes longitudes de onda correspondientes a los 19 filtros

Coefficientes de calibración:

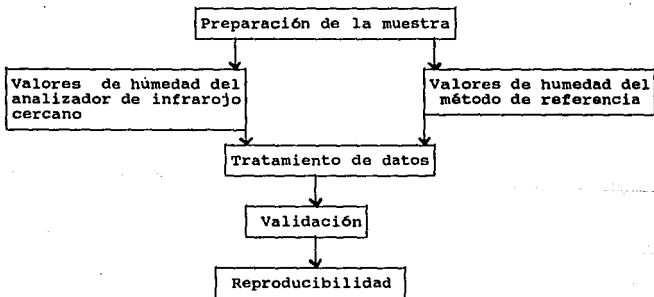
Como resultado de la regresión se obtienen los coeficientes de calibración; que son la mejor relación entre el % humedad de la muestra y su reflectancia a la mejor longitud de onda (9,11,15).

2.5 Validación

La validación es un proceso inmediato a la calibración, que se emplea para verificarla y consiste en comparar los resultados obtenidos por el método de referencia con las lecturas de humedad del analizador.

FIGURA 7

Diagrama de flujo del proceso de validación (15)



Preparación de la muestra

La preparación de la muestra es la misma que se efectuó en la calibración.

Valores de humedad del método de referencia

Son obtenidos por el método de referencia (secado en estufa).

Valores de humedad del analizador de infrarojo cercano

Son proporcionados automáticamente por el analizador ya calibrado.

Tratamiento de datos

Se realiza una vez que han sido obtenidos los valores de humedad de diez muestras (por duplicado) analizadas en el analizador de infrarojo cercano y por el método de referencia. Revisar TABLA 5.

Las formulas empleadas son :

$$\text{Bias} = I/A - \text{Lab}$$

$$M00 = m00 - \text{Bias}$$

Donde :

Bias = diferencia en el promedio de valores de humedad entre analizador y el método de referencia

I/A = promedio de valores de humedad del analizador de infrarojo cercano

Lab = promedio de valores de humedad del método de referencia

m00 = ordenada al origen

M00 = nueva ordenada al origen

Finalmente el valor de la nueva ordenada al origen se introduce en el analizador.

Validación

Es importante realizar la validación de la calibración para conocer la diferencia (Bias), que existe entre los resultados proporcionados por el analizador ya calibrado y los del método de referencia. Por lo que el valor Bias debe ser mínimo para que la calibración tenga mayor validez.

Reproducibilidad

La reproducibilidad se conoce como el error de laboratorio y se determina al calcular la desviación estándar de las lecturas de la muestra por duplicado (7,9,15).

C A P I T U L O I I I

RESULTADOS

El programa IDAS-pc proporciona los resultados en forma de tablas y de gráfica.

TABLA 2

Contiene el nombre del archivo, la fecha y su identificación. La columna "Sample #" contiene el número de la muestra, la columna "Sample ID" tiene el identificador de la muestra y la tercera columna "Humedad" corresponde a los valores de humedad obtenidos por el método de referencia.

El duplicado de la muestra aparece con el mismo número de muestra pero con el decimal 0.10

Se manejaron 123 muestras c/u por duplicado (a excepción de la muestra # 123) por lo cual la TABLA 2 contiene 245 renglones con la información arriba mencionada.

TABLA 2
RESULTADOS DE HUMEDAD EN MAIZ COCIDO POR EL METODO DE REFERENCIA

File name A:MAIZCO1A.DAT
 File date 18:53:48 MON 9- 2-1991
 File ID MAIZ COCIDO JULIO 1991

Sample #	Sample ID	HUMEDAD
1.00	1.00	45.600
1.10	1.10	45.170
2.00	2.00	45.520
2.10	2.10	45.650
3.00	3.00	45.760
3.10	3.10	45.340
4.00	4.00	46.300
4.10	4.10	45.710
5.00	5.00	45.170
5.10	5.10	46.400
6.00	6.00	46.410
6.10	6.10	46.030
7.00	7.00	46.130
7.10	7.10	45.170
8.00	8.00	45.460
8.10	8.10	45.300
9.00	9.00	46.440
9.10	9.10	46.320
10.00	10.00	46.100
10.10	10.10	46.430
11.00	11.00	46.400
11.10	11.10	45.150
12.00	12.00	45.150
12.10	12.10	45.560
13.00	13.00	45.520
13.10	13.10	45.050
14.00	14.00	46.240
14.10	14.10	45.520
15.00	15.00	45.150
15.10	15.10	45.580
16.00	16.00	45.860
16.10	16.10	45.390
17.00	17.00	46.140
17.10	17.10	46.800
18.00	18.00	46.580
18.10	18.10	46.350
19.00	19.00	47.160
19.10	19.10	46.870
20.00	20.00	45.300
20.10	20.10	45.630
21.00	21.00	45.500
21.10	21.10	45.400
22.00	22.00	45.270
22.10	22.10	45.950
23.00	23.00	45.950
23.10	23.10	45.280
24.00	24.00	44.900
24.10	24.10	44.300
25.00	25.00	46.520
25.10	25.10	45.900
26.00	26.00	45.920
26.10	26.10	45.750
27.00	27.00	46.350

TABLA 2
RESULTADOS DE HUMEDAD EN MAIZ COCIDO POR EL METODO DE REFERENCIA (Continuación)

Sample #	Sample ID	HUMEDAD
27.10	27.10	46.200
28.00	28.00	44.850
28.10	28.10	45.750
29.00	29.00	46.760
29.10	29.10	46.020
30.00	30.00	45.890
30.10	30.10	46.040
31.00	31.00	46.450
31.10	31.10	46.190
32.00	32.00	46.620
32.10	32.10	45.190
33.00	33.00	45.480
33.10	33.10	45.490
34.00	34.00	45.240
34.10	34.10	44.340
35.00	35.00	45.450
35.10	35.10	45.300
36.00	36.00	45.440
36.10	36.10	45.010
37.00	37.00	44.830
37.10	37.10	45.320
38.00	38.00	44.850
38.10	38.10	45.700
39.00	39.00	45.460
39.10	39.10	45.830
40.00	40.00	44.970
40.10	40.10	44.800
41.00	41.00	43.990
41.10	41.10	44.620
42.00	42.00	44.180
42.10	42.10	44.970
43.00	43.00	44.250
43.10	43.10	43.860
44.00	44.00	45.090
44.10	44.10	43.970
45.00	45.00	44.340
45.10	45.10	44.590
46.00	46.00	43.990
46.10	46.10	43.950
47.00	47.00	44.260
47.10	47.10	44.550
48.00	48.00	44.480
48.10	48.10	44.630
49.00	49.00	44.920
49.10	49.10	44.160
50.00	50.00	44.190
50.10	50.10	46.290
51.00	51.00	46.900
51.10	51.10	45.500
52.00	52.00	45.230
52.10	52.10	45.490
53.00	53.00	46.640
53.10	53.10	45.330
54.00	54.00	45.040
54.10	54.10	46.160
55.00	55.00	45.620
55.10	55.10	45.400

TABLA 2
RESULTADOS DE HUMEDAD EN MAIZ COCIDO POR EL METODO DE REFERENCIA (Continuación)

Sample #	Sample ID	HUMEDAD
56.00	56.00	46.190
56.10	56.10	45.940
57.00	57.00	45.870
57.10	57.10	46.190
58.00	58.00	45.910
58.10	58.10	45.450
59.00	59.00	45.240
59.10	59.10	45.590
60.00	60.00	45.630
60.10	60.10	44.920
61.00	61.00	45.360
61.10	61.10	45.220
62.00	62.00	45.220
62.10	62.10	45.310
63.00	63.00	45.010
63.10	63.10	44.830
64.00	64.00	44.720
64.10	64.10	45.680
65.00	65.00	45.410
65.10	65.10	44.650
66.00	66.00	45.400
66.10	66.10	45.240
67.00	67.00	45.190
67.10	67.10	44.960
68.00	68.00	45.570
68.10	68.10	45.520
69.00	69.00	45.050
69.10	69.10	45.610
70.00	70.00	45.090
70.10	70.10	45.830
71.00	71.00	45.330
71.10	71.10	45.270
72.00	72.00	45.350
72.10	72.10	44.230
73.00	73.00	45.460
73.10	73.10	45.110
74.00	74.00	45.600
74.10	74.10	44.930
75.00	75.00	46.660
75.10	75.10	47.050
76.00	76.00	46.250
76.10	76.10	46.190
77.00	77.00	45.010
77.10	77.10	45.030
78.00	78.00	46.560
78.10	78.10	45.580
79.00	79.00	45.340
79.10	79.10	45.970
80.00	80.00	45.650
80.10	80.10	45.940
81.00	81.00	45.840
81.10	81.10	45.600
82.00	82.00	45.220
82.10	82.10	45.400
83.00	83.00	45.380
83.10	83.10	44.910
84.00	84.00	45.730

TABLA 2
 RESULTADOS DE HUMEDAD EN MAIZ COCIDO POR EL METODO DE REFERENCIA (Continuación)

Sample #	Sample ID	HUMEDAD
84.10	84.10	45.160
85.00	85.00	44.580
85.10	85.10	45.690
86.00	86.00	47.220
86.10	86.10	47.430
87.00	87.00	47.010
87.10	87.10	47.460
88.00	88.00	46.950
88.10	88.10	47.560
89.00	89.00	47.590
89.10	89.10	46.840
90.00	90.00	46.770
90.10	90.10	46.010
91.00	91.00	46.230
91.10	91.10	46.570
92.00	92.00	46.140
92.10	92.10	45.160
93.00	93.00	45.670
93.10	93.10	46.080
94.00	94.00	46.710
94.10	94.10	47.090
95.00	95.00	46.940
95.10	95.10	47.830
96.00	96.00	46.400
96.10	96.10	47.290
97.00	97.00	47.610
97.10	97.10	44.990
98.00	98.00	45.090
98.10	98.10	46.600
99.00	99.00	45.370
99.10	99.10	46.050
100.00	100.00	44.790
100.10	100.10	46.740
101.00	101.00	46.030
101.10	101.10	45.470
102.00	102.00	45.410
102.10	102.10	44.990
103.00	103.00	44.870
103.10	103.10	45.900
104.00	104.00	45.690
104.10	104.10	45.470
105.00	105.00	45.140
105.10	105.10	45.580
106.00	106.00	46.590
106.10	106.10	46.330
107.00	107.00	45.430
107.10	107.10	44.790
108.00	108.00	45.750
108.10	108.10	45.470
109.00	109.00	44.680
109.10	109.10	46.210
110.00	110.00	44.650
110.10	110.10	46.850
111.00	111.00	45.860
111.10	111.10	45.730
112.00	112.00	46.250
112.10	112.10	45.750

TABLA 2
RESULTADOS DE HUMEDAD EN MAIZ COCIDO POR EL METODO DE REFERENCIA

(Continuación)

Sample #	Sample ID	HUMEDAD
113.00	113.00	45.520
113.10	113.10	45.750
114.00	114.00	45.750
114.10	114.10	45.820
115.00	115.00	45.600
115.10	115.10	45.680
116.00	116.00	45.190
116.10	116.10	44.360
117.00	117.00	44.840
117.10	117.10	44.640
118.00	118.00	45.130
118.10	118.10	45.750
119.00	119.00	45.160
119.10	119.10	45.110
120.00	120.00	44.910
120.10	120.10	44.780
121.00	121.00	45.380
121.10	121.10	44.830
122.00	122.00	44.600
122.10	122.10	45.220
123.00	123.00	46.660

245 Sample(s) read from File

TABLA 3

La TABLA 3 al igual que la TABLA 2 contiene el nombre del archivo, la fecha, su identificación, el número de muestra, el identificador de ésta y las 19 lecturas de reflectancia para cada una y su duplicado; obteniendose 4655 datos (245x19), ilustrándose solo parte de ellos.

TABLA 3
RESULTADOS DE REFLECTANCIA PARA HUMEDAD EN MAIZ COCIDO

File name A:MAIZCO1A.DAT												
File date 18:53:48 MON 9- 2-1991												
File ID MAIZ COCIDO JULIO 1991												
Wavelengths (nm) :												
1445	1680	1722	1734	1759	1778	1818	1940	1982	2100			
2139	2180	2190	2208	2230	2270	2310	2336	2348				
Sample Number :		1.00		Sample ID : 1.00								
1.31360	0.90075	0.97013	0.98217	1.02140	1.04080	1.02420	1.72550	1.63290	1.45360			
1.41240	1.35340	1.34060	1.32170	1.31660	1.41370	1.49380	1.50890	1.51980				
Sample Number :		1.10		Sample ID : 1.10								
1.31790	0.90350	0.95806	0.97163	1.01140	1.03120	1.01180	1.75050	1.64820	1.46430			
1.41280	1.35130	1.33570	1.31480	1.30720	1.40010	1.47650	1.48950	1.50240				
Sample Number :		2.00		Sample ID : 2.00								
1.28970	0.88168	0.93941	0.95043	0.98692	1.00790	0.98970	1.73940	1.63260	1.43440			
1.38270	1.32090	1.30630	1.28620	1.28000	1.37100	1.45510	1.46750	1.48200				
Sample Number :		2.10		Sample ID : 2.10								
1.28990	0.88493	0.94169	0.95178	0.98872	1.00380	0.98454	1.71090	1.59950	1.41990			
1.36700	1.30860	1.29360	1.27260	1.26470	1.35900	1.44100	1.45360	1.46640				
Sample Number :		3.00		Sample ID : 3.00								
1.29000	0.87765	0.93756	0.94902	0.98846	1.00720	0.98802	1.73800	1.63060	1.44220			
1.38600	1.32700	1.31050	1.28980	1.28010	1.37220	1.45430	1.46100	1.47960				
Sample Number :		3.10		Sample ID : 3.10								
1.30120	0.89511	0.94613	0.95945	0.99693	1.01590	0.99667	1.72760	1.61310	1.43950			
1.38280	1.32330	1.30720	1.28690	1.27960	1.36940	1.44570	1.46060	1.47240				
Sample Number :		4.00		Sample ID : 4.00								
1.32730	0.91517	0.97244	0.98428	1.02240	1.04100	1.02100	1.76370	1.66380	1.46950			
1.41760	1.35830	1.34220	1.32130	1.31400	1.40720	1.48930	1.50130	1.51610				
Sample Number :		4.10		Sample ID : 4.10								
1.30790	0.89266	0.94607	0.95980	0.99818	1.01750	0.99812	1.75240	1.65540	1.45340			
1.40500	1.34080	1.32620	1.30480	1.29840	1.39880	1.48500	1.49780	1.51280				
Sample Number :		5.00		Sample ID : 5.00								
1.22760	0.87413	0.92422	0.93601	0.97256	0.98930	0.97169	1.67280	1.56040	1.39090			
1.34140	1.28420	1.27100	1.25210	1.24320	1.33030	1.40800	1.42160	1.43460				
Sample Number :		5.10		Sample ID : 5.10								
1.31860	0.91171	0.96538	0.97717	1.01370	1.03080	1.01220	1.71950	1.60960	1.43860			
1.36400	1.32890	1.31560	1.29900	1.29370	1.38190	1.45930	1.47700	1.48910				

TABLA 4

Es una regresión lineal múltiple que contiene además del nombre del archivo, la fecha y su identificación, un archivo de la ecuación con su identificador y proporciona los siguientes datos: número de muestras empleadas en la regresión, el intervalo de longitudes de onda, las cinco mejores combinaciones de longitudes de onda con sus correspondientes coeficientes de correlación, la mejor combinación de longitudes de onda con su media, desviación standard, su correlación "x" vs "y", el intervalo de humedad, los coeficientes de regresión con sus valores "t" y un análisis de varianza de la regresión.

Se incluye la tabla completa.

TABLA 4

ANALISIS ESTADISTICO PARA HUMEDAD EN MAIZ COCIDO

Combinations Search Results :

Data file : A:MAIZCO1A.DAT
 File I.D. : MAIZ COCIDO JULIO 1991

Equation File : A:EQFILE1A.DAT
 EQ. File I.D. : MAIZ COCIDO JULIO 1991

No. of Samples (DM file) : 245
 Wavelength Range (DM file) : 1445:2348
 Wavelength Range (Used) : 1445:2348

Search Parameters :

1 1445,2348, 1
 # 2 0,2348, 1
 # 3 0,2348, 1

3 wavelength regressions for HUMEDAD
 Equation. # 1.03

The best 5 wavelength combinations are :

	1ST	2ND	3RD	4TH	5TH
	1778	1818	1818	1778	1818
	2100	2100	2100	2100	2100
	2180	2180	2190	2190	2208
Cor. Coef's :	0.8974	0.8969	0.8905	0.8795	0.8750

Wavelength	Mean	Standard Deviation	Correlation X vs. Y
1778	1.019776	0.027562	0.769467
2100	1.443085	0.033378	0.740467
2180	1.334013	0.032759	0.713488
HUMEDAD	45.620653	0.779423	

Range 43.860 to 47.830

Wavelength	Regression Coefficient	t value of Coefficient
intercept	17.711	
1778	52.045	15.576851
2100	86.498	14.573056
2180	-112.434	-14.747805

TABLA 4
ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA HUMEDAD EN MAÍZ COCIDO

(Continuación)

Analysis of variance for the regression					
Source of Variation	Degree of Freedom	Sum of Squares	Mean Squares	F - Value	
Attributable to Regression	3	116.7158	38.9053	297.5214	
Deviation from Regression	241	31.5143	0.1308		
Total	244	148.230			

Number	Predicted	Actual	Residual	'T'	'H'
9.10	46.920	46.920	0.000	0.000	0.045*
10.10	46.475	46.430	0.045	0.124	0.064*
19.00	47.156	47.160	-0.004	-0.011	0.046*
19.10	46.876	46.870	0.006	0.015	0.051*
27.00	45.402	46.350	0.052	0.143	0.037*
28.00	44.895	44.950	0.046	0.128	0.042*
43.10	44.852	43.860	0.992	2.742*	0.009
57.10	45.231	46.190	-0.959	-2.653*	0.004
67.10	45.027	44.960	0.067	0.185	0.038*
83.10	47.640	47.560	0.080	0.221	0.038*
89.00	47.678	47.590	0.088	0.244	0.048*
94.10	47.111	47.090	0.021	0.057	0.041*
100.00	44.855	44.790	0.065	0.182	0.073*
100.10	46.794	46.740	0.054	0.149	0.052*
120.10	45.740	44.780	0.960	2.655*	0.001

Multiple Correlation Coefficient	=	0.887354
Standard Error of Estimate	=	0.361614
Index of Systematic Variation	=	26.108778
Index of Random Variation	=	151.102890
Estimated Prediction Error	=	0.362042
Estimated Precision	=	0.052515
EIH	=	0.012245

Time data reading began :	18: 7: 4	THU 11- 7-1991
Time search began :	18: 7:56	THU 11- 7-1991
Time search terminated :	18: 8: 0	THU 11- 7-1991

TABLA 5

La primera parte de la tabla muestra los resultados de humedad del maíz cocido por el método de referencia y por el analizador de infrarojo cercano ya calibrado. Mientras que la segunda parte contiene los calculos efectuados con estos resultados para la validación.

TABLA 5

RESULTADOS DE HUMEDAD PARA REALIZAR LA VALIDACION

No muestra	Valores de humedad del analizador (%)	Valores de humedad del método de referencia (%)
1.0	44.72	45.01
1.1	44.68	45.58
2.0	43.41	45.73
2.1	44.65	45.69
3.0	44.40	45.94
3.1	44.24	45.84
4.0	44.19	45.66
4.1	45.57	45.27
5.0	44.52	45.97
5.1	44.05	44.14
6.0	44.09	45.30
6.1	44.83	45.00
7.0	45.33	45.46
7.1	44.27	45.19
8.0	45.35	44.08
8.1	44.23	45.71
9.0	44.46	44.16
9.1	45.61	45.69
10.0	45.66	44.60
10.1	43.05	44.72

TABLA 5
RESULTADOS DE HUMEDAD PARA REALIZAR LA VALIDACION
(Continuación)

Calculos de la validación :

$$\text{Bias} = I/A - \text{Lab}$$

$$I/A = 44.5655$$

$$\text{Lab} = 45.237$$

$$\text{Bias} = 44.5655 - 45.237$$

$$\text{Bias} = - 0.6715$$

$$M00 = m00 - \text{Bias}$$

$$m00 = 17.711$$

$$M00 = 17.711 - (- 0.6715)$$

$$M00 = 18.3825$$

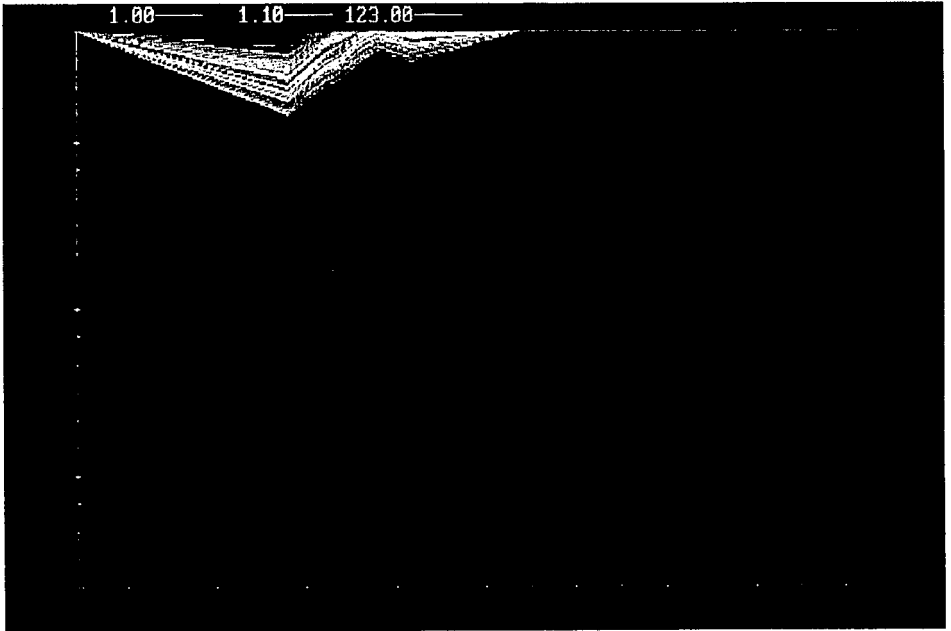
GRAFICA 1

Solamente se obtiene una gráfica que proviene de la regresión múltiple y que representa los valores de reflectancia ($\text{Log } 1/R$) vs las longitudes de onda.

GRAFICA 1

REFLECTANCIA VS LONGITUDES DE ONDA PARA DETERMINACION DE HUMEDAD EN MAIZ COCIDO

File name A:MAIZCO1A.DAT
File date 18:53:48 MON 9- 2-1991
File ID MAIZ COCIDO JULIO 1991



CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

Las longitudes de onda más sensibles para determinar la humedad del maíz cocido fueron: 1778, 2100 y 2180 nm, sus coeficientes de calibración respectivos son : 52.045, 86.498 y -112.434 teniendo una intercepción al origen de 17.711

En la regresión, el coeficiente de correlación múltiple fué de 0.887354 e indica que existe poco error en la calibración por ser cercano a uno.

Es conveniente que los índices de variación sistemática y de variación al azar sean pequeños, los valores obtenidos en la regresión son 0.361614 y 0.362042 respectivamente indicando que la calibración es poco sensible a variaciones por sistema (analizador) o por azar.

El error standard de estimación (0.361614) y el de predicción (0.362042) son pequeños lo que significa que existe poca diferencia entre los valores de humedad obtenidos por el método de referencia y los predichos por la computadora durante la calibración.

La "F" estadística que fué de 297.5214 indica la fuerza de la calibración, y normalmente se piensa que entre mayor sea es mejor.

En la hoja de la regresión aparece únicamente la lista de las muestras que tuvieron una "H" estadística tres veces mayor que el valor esperado de "H" ($E(H) = 0.012245$), lo que significa que estas muestras tienen mucha influencia sobre los coeficientes de calibración porque sus valores se encuentran alejados del resto de datos.

En esta lista aparecen también los valores "t" estadísticos que miden el número de desviaciones estandard de las lecturas.

En la gráfica se observan tres regiones : la primera comprendida entre 1425 y 1725 nm aproximadamente en la cual hay una disminución de absorbancia gradualmente hasta un mínimo al final del intervalo, lo que significa que para esos filtros la sensibilidad del instrumento no es la óptima.

La segunda a partir de 1725 hasta 2180 nm donde las lecturas se incrementan indicando que esta región si presenta una buena sensibilidad hasta un óptimo de 1825 nm aproximadamente; longitud de onda a la cual se inicia un nuevo decremento que constituye la tercera región de la gráfica y comparativamente mucho menor al decremento de la primera región.

NOTA: longitudes de onda en nm aproximados

Una vez obtenidas las longitudes de onda de máxima absorción para humedad del maíz cocido (1778, 2100 y 2180 nm), y sus coeficientes de calibración respectivos, estos se introducen en el tablero del analizador quedando almacenados en la memoria para proporcionar una lectura de humedad cuando se introduzca una muestra sin necesidad de emplear el método de referencia ni la computadora.

Al realizar los cálculos en la validación, se obtuvo una diferencia Bias de 0.6715 (en la humedad) entre el método de referencia y el analizador de infrarrojo cercano, por lo que se introducirá el nuevo valor de $M00 = 18.3825$ en lugar de 17.711 en el analizador.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La técnica NIRA para determinar el contenido de humedad en maíz cocido presenta ventajas en comparación con el método rutinario de secado en la estufa por ser más rápido, económico y fácil de emplear.
- La utilización del analizador de infrarojo cercano (Technicon InfraAlyzer 450) permitirá tener un mejor control en el contenido de humedad del maíz durante su procesamiento, ya que dada la rapidez de la determinación nos permitirá analizar un mayor número de muestras en cuestión de minutos, brindando la posibilidad de corregir errores en el proceso antes de que éste termine.
- Se considera que la inversión económica del analizador de infrarojo cercano resultará redituable por todas las ventajas mencionadas anteriormente y porque se puede utilizar para otros productos como papas fritas, palomitas, chicharrón de cerdo y frituras en general. Además el equipo se puede calibrar para otras determinaciones aparte del contenido de humedad, como son el contenido de grasa, cenizas y proteínas. Sin embargo dada la naturaleza de los productos que se elaboran los parámetros mas importantes para evaluar su calidad general son humedad y grasa.

Partiendo de la base de las anteriores conclusiones se pueden hacer las siguientes recomendaciones :

- controlar parámetros de tiempo y temperatura (método de referencia)
- limpiar perfectamente las celdas, asegurándose de que éstas no se encuentren húmedas (análizador Technicon)
- vigilar que el tamaño de partícula sea homogéneo (ambos métodos)
- realizar la validación de la calibración no solamente al final de una calibración sino periódicamente para verificar el funcionamiento del equipo o variaciones en los productos por alguna modificación en su formulación y/o procesamiento.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ayres G. H.
ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO
Ed. Harla S.A de C.V.
México, D.F. (1970), pág. 466-467
- 2.- Conley R. T.
ESPECTROSCOPIA INFRAROJA
Ed. Alhambra
España (1972), pág. 4,5,22,27
- 3.- Dziezak J. D.
"Special Report Instrumentation for Quality Control"
Food Technology. (1986), vol. 34, No 7, pág. 84-89
- 4.- Efron A.
EL MUNDO DE LA LUZ
Ediciones Tecnicas Marcombo S.A.
Buenos Aires, Argentina. (1971), pág. 76-77
- 5.- Fessenden R. y Fessenden J.
QUIMICA ORGANICA
Grupo Editorial Iberoamérica
México, D.F. (1982), pág. 320-322
6. Levy B. y Rickard A.
"1990 Snack Food Association State of the Industry Report"
Snack Food. (1990), vol. 47, No 6, pág. 35-70
- 7.- Manual de operación
Operation Manual for the Technicon InfraAlyzer 450 System
Technicon Industrial System
- 8.- Manual de procedimientos analíticos
Frito-Lay Inc., Technicon
Sabritas S.A. de C.V.

- 9.- Manual de referencia
 IDAS-pc User's reference manual for InfraAlyzer
 January 1989 'Bran + Lubbe
- 10.- Mc Callum J. D.
 "Near Infrared Spectroscopy : Theory, Instrumentation, and
 Applications"
 IN PROGRESS IN INFRARED SPECTROSCOPY
 Ed. Plenum Press
 New York, U.S.A. (1964), pág. 227-251
- 11.- Mc Dermott L.
 "Near Infrared Analysis as Process Control Tool"
 Snack Food. (1988), pág. 34-37
- 12.- Morcillo J. y Madroñero R.
 APLICACIONES PRACTICAS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRAROJA
 Facultad de Ciencias Universidad de Madrid
 Talleres Graficos del S.I.C.
 Madrid (1962), pág. 1-3
- 13.- Osborne B. G.
 NEAR INFRARED SPECTROSCOPY IN FOOD ANALYSIS
 Longman Scientific and Technical
 New York, U.S.A. (1986), pág. 27
- 14.- Stollberg R. y Fitch F.
 FISICA FUNDAMENTOS Y FRONTERAS
 Publicaciones Cultural S.A.
 México, D.F. (1968), pág. 368
- 15.- Williams P. y Norris K.
 NEAR INFRARED TECHNOLOGY IN THE AGRICULTURAL AND FOOD
 INDUSTRIES
 Ed. American Association of Cereal Chemist, Inc.
 St. Paul, Minnesota, E.U.A. (1987), pág. 35.-38, 115