

Determinación del contenido graso y la humedad en orujos de dos fases mediante infrarrojo cercano

Por J. A. García Mesa¹, M. Hermoso Fernández¹ y P. Cáceres Alonso²

1. Estación de Olivicultura, DGIA, Mengíbar, 23620 Jaén
2. Bran+Luebbe, c/. Caleruega 102, 28033 Madrid

RESUMEN

Determinación del contenido graso y la humedad en orujos de dos fases mediante infrarrojo cercano.

La implantación de los sistemas de extracción de aceite de oliva en dos fases hace necesario un control exhaustivo del grado de agotamiento de los orujos producidos. Las técnicas actualmente en uso no permiten realizar un control *en línea* de forma satisfactoria. Se estudia la viabilidad de la técnica NIR (infrarrojo cercano) para el análisis del contenido graso y la humedad de estos orujos. Los resultados obtenidos a nivel de laboratorio son satisfactorios, lo que permite proponer la técnica NIR como base para el desarrollo de un analizador *en línea* de los orujos.

PALABRAS-CLAVE: *Contenido graso (determinación) – Humedad (determinación) – Infrarrojo cercano (NIR) – Orujo – Sistema continuo en dos fases.*

SUMMARY

Determination of oil and moisture in two-phases olive-pomace by using near-infrared spectroscopy.

The introduction of the two-phases extraction systems of olive oil require a exhaustive control of the oil contained in the produced olive-pomace. The analytical techniques in use are not useful for on-line analysis. The feasibility of near-infrared technique for the analysis of oil and moisture in two-phases olive-pomace is studied. The laboratory results are satisfactory, so the development of a on-line NIR-based sensor for olive-pomace can be proposed.

KEY-WORDS: *Fat content (determination) – Moisture (determination) – Near-infrared (NIR) – Olive pomace - Two phase continuous system.*

1. INTRODUCCIÓN

La sustitución de los decánteres de *tres fases* por los de *dos fases* es una realidad que se está imponiendo en la mayoría de las almazaras de nuestro país, debido al menor consumo de agua que necesitan (factor éste cada día más limitante) y a la reducción del problema que supone el gran volumen de alpechín producido por los sistemas de tres fases.

Este modo de operar introduce ciertas modificaciones en el funcionamiento rutinario de la almazara, en particular en lo que se refiere a los controles del agotamiento de subproductos, ya que en este caso sólo existe un subproducto, el orujo o «alpeorujo» como también se le denomina. En el caso de los sistemas de dos fases disminuyen los controles visuales que permitían en los sistemas de tres fases estimar si el funcionamiento era más o menos el adecuado o se estaban produciendo pérdidas de aceite superiores a las admisibles.

Debido a esta disminución en los controles visuales, sólo a través del análisis en el laboratorio es posible evaluar el agotamiento del orujo. Este procedimiento de control dista mucho de ser el idóneo ya que los métodos actualmente en uso presentan diversas limitaciones. Así, los métodos RMN y soxhlet requieren un secado previo de la muestra que implica, al menos, varias horas de espera para la obtención del resultado analítico (en el caso del método soxhlet hay que sumar a este tiempo el de extracción de la grasa por el disolvente). Por su lado el método Autelec, aunque permite la obtención del resultado tras pocos minutos, implica un alto grado de manipulación de la muestra y un considerable consumo de disolventes (limitaciones que comparte con el método soxhlet). Otro aspecto a considerar es la representatividad y el número de muestras que se tomen para el control «fuera de línea». Un número reducido de muestras proporcionaría una información poco representativa de lo que realmente está ocurriendo en la línea de elaboración, mientras que un elevado número incrementaría drásticamente el coste de dicho control.

La situación *fuera de línea* del analizador supone además la imposibilidad de realizar un control en tiempo real del funcionamiento del sistema. Efectivamente, en la actualidad existen diferentes sistemas automatizados de control de almazaras que permiten regularizar y controlar variables de funcionamiento de la línea de elaboración tales como las temperaturas del agua y aceite, ritmos de inyección de masa y cantidad de aceite obtenido. No obstante, al no existir analizadores «*en línea*» para evaluar automáticamente el contenido graso de los orujos producidos, el sistema de con-

trol carece de información para poder regular el sistema de forma que se minimice la pérdida de aceite.

De igual forma, no existen analizadores *en línea* de la calidad del aceite obtenido que permitirían un almacenamiento diferenciado de los aceites según su calidad y, por tanto, una mejora en el rendimiento económico de esta actividad productiva.

En el extremo opuesto, tampoco se dispone de sistemas para poder analizar la composición y naturaleza de la materia prima, fundamentalmente en lo que se refiere a riqueza grasa y humedad de la aceituna molturada.

La no existencia de analizadores *en línea* para monitorizar el proceso de extracción del aceite de oliva significa una pérdida económica para esta actividad, ya que no se pueden detectar (y corregir) rápidamente los desajustes en la línea de elaboración y la adecuación o no de las condiciones de trabajo a la aceituna que se está molturando. Ambos factores implican una pérdida en la cantidad final de aceite obtenido. Paralelamente, al no existir un sistema para caracterizar los aceites según su calidad en el mismo instante en que se están obteniendo es imposible realizar una discriminación de éstos.

En caso de disponerse de estos elementos *sensores*, se podrían integrar en el sistema de control de la almazara, de forma que éste regulara el funcionamiento de la línea de elaboración para adecuarlo a las condiciones cambiantes de la materia prima, con lo que cabría hablar de una almazara inteligente capaz de autoajustarse y autorregularse, optimizándose los beneficios económicos.

Para intentar resolver esta laguna tecnológica, se está trabajando en la Estación de Olivicultura en el desarrollo de sensores para la monitorización en línea del proceso de extracción del aceite de oliva. En una primera etapa se está abordando el problema de agotamiento del orujo, para lo que se ha iniciado una línea de investigación de cuyos primeros resultados se da cuenta en el presente trabajo.

Un sensor para la medida del agotamiento del orujo debería tener, a priori, las siguientes características en mayor o menor medida: a) bajo coste, tanto de adquisición como de funcionamiento (consumo de reactivos y otros materiales) y mantenimiento (calibración, reparación); b) robustez para trabajar en un ambiente fabril, lo que significa además un funcionamiento sencillo; c) fiabilidad, es decir, ser exacto y preciso al menos en un grado que permita estimar la evolución del parámetro en estudio, y d) compatibilidad con el sistema de control en el que se va a integrar.

Los métodos soxhlet y RMN no pueden emplearse como base para el desarrollo de un *anализador en línea de agotamiento de orujo* ya que implican un secado previo de la muestra. Por una parte, el método Autelec requiere tal grado de manipulación de la muestra que se hace imposible su automatización, además de requerir un elevado consumo de disolventes cuya introducción en la planta de elaboración no es desea-

ble. Por su lado, los requerimientos de un equipo de RMN en cuanto a ausencia de interferencias electromagnéticas hacen inviable su introducción en el cuerpo de fábrica de una almazara. De esto se deduce que es necesario recurrir a otra tecnología para abordar el desarrollo de este sensor.

La espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) es una técnica analítica cuyas características instrumentales la hacen interesante a la hora de abordar el desarrollo de un sensor para analizar el agotamiento de los orujos. Ello es debido a que permite el análisis cuantitativo de muestras sin apenas requerir preparación de las mismas.

Desde principios de la década de los 70 se dispone de instrumentos NIR para la industria, y se han desarrollado numerosas aplicaciones tanto cualitativas como cuantitativas sobre muy distintos tipos de muestras (sólidas, líquidas o viscosas), desde las pioneras aplicaciones en cereales y harinas (Hunt, 1977; Miller, 1978; Watson, 1977), hasta las más recientes en identificación/cuantificación de productos farmacéuticos o químicos (Camajani, 1993; Kradjel, 1993; Molt, 1994).

Existen diferentes técnicas instrumentales en el infrarrojo cercano, aunque para el problema que nos ocupa es la medida de la reflectancia de la muestra el parámetro de interés. Las medidas de reflectancia se realizan iluminando la muestra con una radiación en la zona del infrarrojo cercano (1100-2500 nm) y midiendo la radiación reflejada por la muestra. La radiación incidente puede ser reflejada directamente por la superficie de la muestra (reflectancia especular) o penetrar unos milímetros en la muestra antes de ser reflejada (reflectancia difusa). Esta última contiene información acerca de la composición de la muestra, información que puede ser procesada por un sistema informático.

La principal desventaja del NIR es que se trata de una técnica empírica, ya que no existe ninguna ley matemática que describa la interacción de la radiación en el infrarrojo cercano con la materia. Las absorciones de radiación en esta zona se producen por sobretonos y bandas de combinación de las absorciones fundamentales que ocurren en la región del infrarrojo medio. Por tanto, los espectros en la zona cercana del infrarrojo son el resultado del solapamiento de estos sobretonos y bandas de combinación.

La consecuencia principal de lo anterior es la complejidad de la calibración de estos equipos para la realización de determinaciones cuantitativas, ya que es necesario el empleo de un número relativamente grande de muestras analizadas por otro método de referencia para construir las rectas de calibrado del equipo. Estas muestras han de ser representativas de las que después se van a analizar con el equipo, por lo que deben cumplir una serie de requisitos como son: cubrir el rango en el que se van a encontrar las muestras reales, tener unos valores uniformemente distribuidos dentro de ese rango y tener una preparación

similar a las muestras reales. Este último factor es de vital importancia a la hora de realizar determinaciones basadas en medidas de reflectancia en el infrarrojo cercano, ya que el estado físico de la muestra influye decisivamente en la respuesta, en particular lo que se refiere al grado de molienda.

A pesar de esta limitación, la técnica NIR presenta unas características que la hacen muy interesante para su adaptación a la determinación en línea del agotamiento de los orujos, como son: no requiere ninguna preparación de la muestra de orujo, no se necesita pesar la muestra en estudio, el proceso de medida es muy sencillo, permite el análisis de varios componentes simultáneamente y la incorporación del analizador a la línea de elaboración no es muy complicada.

En el presente estudio se ha evaluado la viabilidad de la técnica NIR para la determinación del contenido graso y la humedad en orujos de dos fases a nivel de laboratorio como paso previo para su incorporación al análisis en línea de estos parámetros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Muestras empleadas en el estudio

Se ha empleado una serie de muestras de orujo de dos fases tomadas en la recepción de materia prima de la Oleícola El Tejar en la primera quincena de marzo de 1995. También se ha empleado muestras de contenido graso y humedad extremos obtenidas en la almazara experimental de la Estación de Olivicultura.

Las muestras fueron conservadas en refrigeración en bolsas de plástico hasta el día anterior a su análisis, en el que se dejaron a temperatura ambiente. El tiempo transcurrido entre la toma de las muestras y su análisis fue inferior a una semana.

2.2. Instrumentos

La determinación del contenido graso por resonancia magnética nuclear se realizó en un equipo Oxford Newport 4000. La determinación del contenido graso y humedad por infrarrojo cercano se realizó en un equipo Bran+Luebbe InfraAlyzer 450 conectado a un ordenador personal Olivetti M250E en el que se instaló el software de calibración APC (Bran+Luebbe).

2.3. Metodología

Determinación de la humedad y contenido graso por NIR

La muestra se homogeneiza con una espátula y se carga una cápsula de muestra, tratando de que el grado de empaquetamiento de la misma fuera lo más reproducible posible. De igual forma, con la espátula

se elimina el sobrante de muestra de la cápsula y se acondiciona la superficie de forma que quede lo más uniforme posible. Una vez preparada, se introduce la cápsula en el analizador y se realiza la lectura de reflectancia a las 19 longitudes de onda que permite el equipo.

Cada muestra de orujo se analizó por triplicado (tres llenados de cápsula). El contenido de estas tres cápsulas se reunió y a partir de él se realizó la toma de muestra para la determinación de la humedad con estufa y el contenido graso por RMN.

Determinación de la humedad con estufa

Se toman 60 gr de muestra extendida sobre un plato y se secan en estufa a 105°C con ventilación forzada durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente y se pesa de nuevo.

Determinación del contenido graso por RMN

Una vez determinada la humedad, se introduce la muestra en el equipo de resonancia magnética, calibrado previamente con aceite en un rango entre el 2 y el 15% de contenido graso. Las condiciones de medida fueron las siguientes: nivel de radiofrecuencias 350, ganancia 450, ancho de puerta 1.5, tiempo de análisis 10 segundos, 3 repeticiones por muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Procedimiento de calibración del equipo NIR

El primer problema que se plantea a la hora de calibrar un equipo NIR es el disponer de un conjunto suficientemente amplio de muestras que representen a la totalidad de las que posteriormente se van a analizar por este método.

Estas muestras se introducen en el analizador, que realiza la lectura de las reflectancias a las 19 longitudes de onda (filtros) que posee, quedando esta información almacenada en el ordenador. Una vez analizadas estas mismas muestras por los otros métodos de referencia se introduce esta información en el programa de calibración.

Con estos datos se puede realizar una regresión preliminar, con lo que se puede apreciar el alto grado de concordancia que presentan los resultados del método NIR y los de los métodos convencionales. No obstante, este procedimiento suele sobrevalorar la correlación real entre métodos, por lo que generalmente se usa un número menor de longitudes de onda, tal como se indica más abajo. Hay que destacar que en estas figuras se han incluido varias muestras obtenidas en la almazara experimental de la Estación de Olivicultura, muestras que poseían unos valores anormalmente altos de contenidos graso, para cuya

obtención se forzaron las condiciones de trabajo de la línea de elaboración. Estas muestras no han sido empleadas en los cálculos definitivos, pero permiten comprobar la validez de la técnica para orujos con un elevado contenido en aceite.

Para obtener resultados representativos de las prestaciones de la técnica NIR en la predicción de muestras reales, se dividió el total de muestras en dos grupos, uno de los cuales se empleó para realizar la calibración. Una vez obtenidas estas ecuaciones, se emplearon para predecir el contenido graso y la humedad del otro grupo de muestras. Esta selección de muestras es realizada automáticamente por el programa PICKS del software de calibración, que elige muestras representativas del conjunto.

Las ecuaciones de calibración se obtienen mediante una regresión lineal múltiple, utilizando el método de los mínimos cuadrados (Martens, 1989). Para seleccionar cuáles son las mejores ecuaciones de calibración se realizan todas las combinaciones de filtros posibles, seleccionándose aquellas que presentan una mejor correlación con cada parámetro en estudio.

Esta selección es realizada automáticamente por el programa APC (All Possible Combinations), que realiza una búsqueda de las 2, 3,... n longitudes de onda (generalmente no más de cuatro) óptimas. Esta regresión proporciona las ecuaciones de calibración, que tienen la forma

$$\% \text{ Constituyente} = F_{00} + \sum F_i A_i$$

donde F_{00} , F_i son constantes de calibración (comunes para la determinación, por ejemplo, de la grasa en el orujo) y A_i son las reflectancias de cada muestra particular a esa longitud de onda.

Para el análisis posterior de muestras rutinarias sólo es preciso la lectura a las longitudes de onda seleccionadas por este procedimiento, lo que disminuye el tiempo de medida.

3.2. Resultados de las muestras de calibración

En la Tabla I se resumen los resultados obtenidos para las ecuaciones y las muestras de calibración del contenido graso y la humedad. El significado de los parámetros que aparecen en dicha Tabla es el siguiente:

N_{ca} (e): Número de muestras utilizadas en la calibración (entre paréntesis aparece el número de muestras eliminadas de ella debido a su mayor desviación, por lo que no se emplean en los cálculos).

Error Laboratorio: Error medio entre duplicados, expresado como desviación estándar, cuando se analizan por el método de referencia.

Número de Filtros: Número de longitudes de onda (Filtros) empleados en la calibración.

Coefficiente de correlación: Correlación existente entre el método de referencia y el método NIR.

F-Ratio: Indica la «bondad» de la calibración. El mínimo aceptable es 100.

Error de Calibración: Es el error medio de las muestras de calibración expresado como desviación estándar.

En las figuras 1 y 2 se muestran de forma gráfica estos resultados.

Tabla I
Resultados obtenidos con las muestras de calibración

Constituyente	Grasa	Humedad
N_{ca} (e)	98 (2)	93 (7)
Rango	2.06-7.88	51.86-69.48
Error laboratorio	0.09	0.22
Número de filtros	4	4
Coefficiente Correlación	0.9831	0.9811
F-Ratio	672	565
Error calibración	0.27	0.8

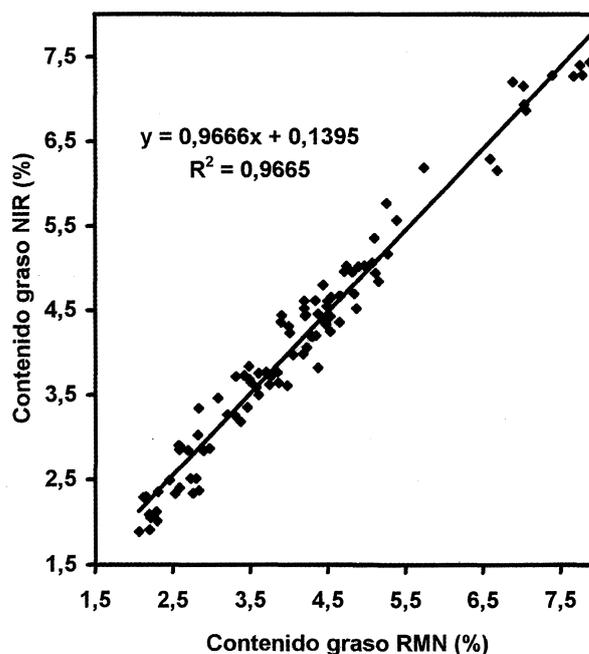


Figura 1
Comparación de resultados para la determinación del contenido graso en las muestras de calibración

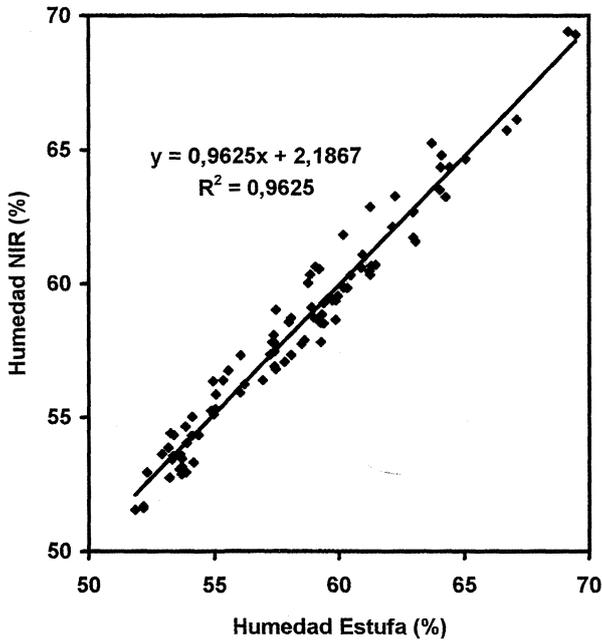


Figura 2
Comparación de resultados para la determinación de la humedad en las muestras de calibración

3.3. Resultados de las muestras de comprobación

Con estas calibraciones se predijo el contenido graso y la humedad del otro grupo de muestras de orujo. De forma análoga, en la Tabla II se resumen estos resultados, siendo el significado de los nuevos parámetros que aparecen el siguiente:

N_{co} (e): Número de muestras empleadas en la comprobación (n.º de muestras eliminadas entre paréntesis).

Bias residual: Desplazamiento medio sistemático del NIR respecto a los métodos de referencia.

Pendiente: Pendiente de la recta de regresión NIR vs. método de referencia.

Error de comprobación: Error medio de las muestras de comprobación expresado como desviación estándar.

Tabla II

Resultados obtenidos con las muestras de comprobación

Constituyente	Grasa	Humedad
N_{co} (e)	93	92 (1)
Rango	2.07-6.77	52.13-65.31
Coefficiente Correlación	0.9766	0.8823
Bias residual	0.09	2.75
Pendiente	0.97	0.91
Error comprobación	0.24	1.19

En las figuras 3 y 4 se representan estos resultados, que ilustran de forma gráfica las prestaciones reales del equipo NIR en análisis de rutina. Para la determinación del contenido graso se obtiene una buena correlación, aunque la precisión del método es menor que la del método de referencia, situación ésta última frecuente en los métodos NIR. En la determinación de la humedad se obtienen unos peores resultados.

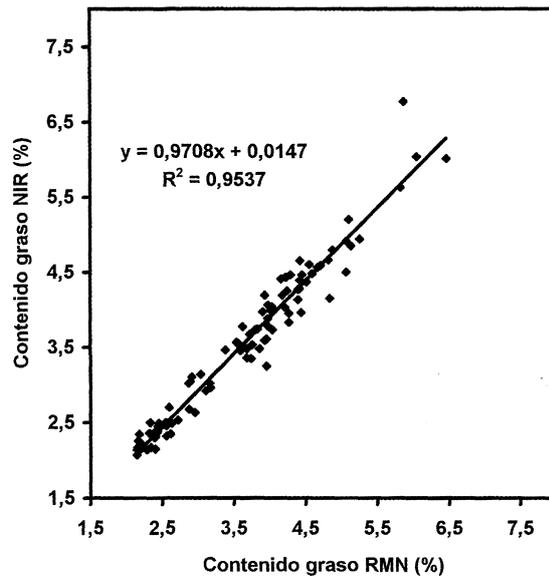


Figura 3
Comparación de resultados para la determinación del contenido graso en las muestras de comprobación

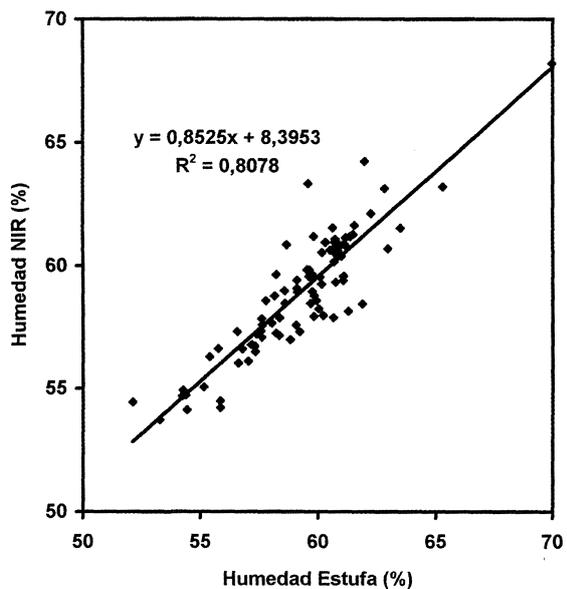


Figura 4
Comparación de resultados para la determinación de la humedad en las muestras de comprobación

3.4. Velocidad de análisis

En las condiciones indicadas en la Parte Experimental (tres cargas de la cápsula por muestra) se alcanza una velocidad de análisis de 20 muestras/hora, realizando la lectura a las 19 longitudes de onda del equipo. Aunque el empleo de un número más limitado de filtros reduciría el tiempo de medida, la duración del análisis no se acortaría debido al tiempo de preparación de la cápsula de muestra. En el caso de su aplicación al análisis en línea la respuesta del analizador sería prácticamente en tiempo real.

4. CONCLUSIONES

De los estudios realizados en el presente trabajo, se deduce que la técnica NIR es válida para la determinación del contenido graso en orujos de dos fases, permitiendo una estimación de la humedad de éstos. Estas características, junto con su rapidez y simplicidad, la convierten en una alternativa perfectamente válida para el análisis «at-line» (junto a la línea de elaboración), permitiendo un control manual en tiempo real del proceso. La precisión de este método es inferior a la de los otros métodos habituales, aunque este aspecto no es determinante para el objetivo final que se persigue. La simplicidad del análisis y su rapidez lo convierten en un candidato idóneo para su adaptación al análisis en línea, ya que permite una obtención del resultado en tiempo real y sin ningún tratamiento de las muestras.

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Oleícola El Tejar por habernos facilitado las muestras de orujo con las que se ha llevado a cabo el presente estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- Cajamani, N. y Kradjel, C. (1993). —«Innovative sample handling for NIR Applications in the Chemical, Pharmaceutical and Textile Industry»—. *Anal. Innov. Bran+Luebbe* **28**, 1-5.
- Hunt (1977). —«Evaluation of the InfraAlyzer as a potential grain inspection tool for the USDA»—. *Advances in Automated Analysis*. Vol. 2. Industrial Symposia. Tarrytown, NY.
- Kradjel, C. (1993). —«Rapid testing of incoming raw materials with NIRA»—. *Anal. Innov. Bran+Luebbe* **29**, 1-7.
- Martens, H. (1989). —«Multivariate Calibration»—. John Wiley & Sons. Chichester.
- Miller, J. (1978). —«Interlaboratory and intralaboratory reproducibility of protein determination in hard red winter wheat by Kjeldahl and NIR procedures»—. *Cereal Food World* **23**, 198-201.
- Molt, K., Ihbrock, D. (1994). —«Principles and applications of quality control by NIRS using example of polymer additives»—. *Fresenius J. Anal. Chem.* **348**, 523-529.
- Watson, C. A. (1977). —«Near Infrared Reflectance Analysis of Agricultural Products»—. *Anal. Chem.* **49**, 835-840.

Recibido: Marzo 1996
Aceptado: Marzo 1996