

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Caracterización espectral mediante
espectroscopía puntual de variedades de
patatas**

**(Spectral characterization by point
spectroscopy of potato varieties)**

Para acceder al Título de

***Graduado en
Ingeniería de Tecnologías de Telecomunicación***

Autor: Marina Balbín Salas

Marzo - 2022

**GRADUADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS DE
TELECOMUNICACIÓN**

CALIFICACIÓN DEL TRABAJO FIN DE GRADO

Realizado por: Marina Balbín Salas

**Director del TFG: Olga María Conde Portilla, Verónica Mieites
Alonso**

**Título: “Caracterización espectral mediante espectroscopía puntual de
variedades de patata ”**

**Title: “Spectral characterization by point spectroscopy of potato
varieties “**

Presentado a examen el día:

para acceder al Título de

**GRADUADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS DE
TELECOMUNICACIÓN**

Composición del Tribunal:

Presidente (Apellidos, Nombre): Eduardo Artal Latorre

Secretario (Apellidos, Nombre): Olga María Conde Portilla

Vocal (Apellidos, Nombre): Jesús M. Mirapeix Serrano

Este Tribunal ha resuelto otorgar la calificación de:

Fdo.: El Presidente

Fdo.: El Secretario

Fdo.: El Vocal

Fdo.: El Director del TFG
(sólo si es distinto del Secretario)

V° B° del Subdirector

Trabajo Fin de Grado N°
(a asignar por Secretaría)

Resumen

La patata es un tubérculo comestible con más de 4000 variedades siendo este el tercer cultivo más importante del mundo en términos de consumo después del arroz y el trigo. Su producto derivado, el almidón, es ampliamente utilizado en múltiples industrias para diferentes usos como agente espesante, relleno farmacéutico o como aglutinante entre otros. Dada su importancia, es de especial interés desarrollar técnicas eficientes para su análisis de manera rápida y no destructiva. La técnica de análisis conocida como espectroscopía atiende a todas estas demandas a la hora de analizar tejidos biológicos. Esta técnica puede ser utilizada en distintos rangos del espectro electromagnético, siendo de especial relevancia a la hora de encontrar compuestos el rango infrarrojo.

En este trabajo se analizarán 8 variedades diferentes de tubérculos de patata mediante espectroscopía de reflectancia difusa en el rango visible e infrarrojo cercano (VISNIR) y de espectroscopía de transmisión en el rango infrarrojo de longitud de onda corta (SWIR) con el objetivo de clasificar las muestras según la variedad de patata a la que corresponden. Se utilizó la técnica PCA (análisis de componentes principales) con este fin.

Abstract

Potato is an edible tuber with more than 4000 varieties and is the third most important crop in the world in terms of consumption after rice and wheat. Its by-product, starch, is widely used in multiple industries for different uses such as thickening agent, pharmaceutical filler or binder among others. Given its importance, it is of special interest to develop efficient techniques for its analysis in a rapid and non-destructive manner. The analysis technique known as spectroscopy meets all these demands when analyzing biological tissues. This technique can be used in different ranges of the electromagnetic spectrum, being of special relevance when finding compounds in the infrared range.

In this work, 8 different varieties of potato tubers will be analyzed by diffuse reflectance spectroscopy in the visible and near infrared range (VISNIR) and transmission spectroscopy in the short wavelength infrared range (SWIR) in order to classify the samples according to the potato variety to which they correspond. The PCA (principal component analysis) technique was used for this purpose.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mis dos directoras del TFG, Olga y Verónica por su paciencia y su entusiasmo a la hora de guiarme para realizar este trabajo, sin duda su actitud ha hecho que disfrute y aprenda mucho en la realización de este.

A mis padres, que siempre me animaron en mis momentos bajos a continuar y no rendirme con el estudio, su apoyo ha hecho que pueda estar donde estoy.

Índice general

1. Capítulo 1: Introducción	5
1.1 Introducción	5
1.2 Motivación	8
1.3 Objetivos	9
1.4 Estructura	9
2. Capítulo 2: Espectroscopía y análisis del tejido: La patata	11
2.1 Espectroscopía	11
2.1.1 ¿Qué es la espectroscopía?	11
2.1.2 Modos de medida: Reflectancia, Transmitancia y Absorbancia	13
2.1.2.1 Reflectancia	13
2.1.2.2 Transmitancia	14
2.1.2.3 Absorbancia	15
2.1.3 Scattering o dispersión	15
2.1.4 Modelos de interacción luz-materia	17
2.1.4.1 Modelo de absorción de luz de Beer-Lambert	17
2.1.4.2 Modelo de reflectancia difusa de Kubelka-Munk	18
2.2 Patatas	19
2.2.1 Estructura	19
2.2.2 Composición química	20
2.2.2.1 ¿Qué compuestos son importantes a la hora de procesar patatas?	21
2.2.3 Variedades analizadas	21
2.3 Propiedades ópticas de la patata	23
2.4 Estado del arte	23
3. Capítulo 3: Sistemas de medida e instrumentación	29
3.1 Procedimiento, variedades y cortes	29
3.2 Montaje óptico e instrumentación	29
3.3 Técnicas de medida	34
3.3.1 Medidas en reflexión	34
3.3.2 Medidas en transmisión	35
3.3.3 Calibración	35
4. Capítulo 4: Técnicas de análisis	37
4.1 Aplicación del modelo de Beer-Lambert para extraer el camino óptico	37
4.2 Aplicación del modelo de Kubelka-Munk	38
4.3 Error Cuadrático Medio (MSE)	38
4.4 Filtrado con Savitzky-Golay	39
4.5 Análisis de componentes principales (PCA)	41
4.5.1 Aplicación de PCA	41
5. Capítulo 5: Resultados y discusión	44
5.1 Preprocesado espectral	44
5.2 Discusión de los espectros finales	45
5.2.1 Espectros tomados en reflexión, rango VISNIR	46
5.2.2 Espectros tomados en transmisión, rango SWIR	48
5.3 Análisis espectral mediante PCA	49

5.3.1	Reflexión	50
5.3.1.1	Todo el conjunto de medidas tomadas	50
5.3.1.2	Medidas divididas por grosor	55
5.3.1.2.1	Datos de grosor 1.5 mm.....	55
5.3.1.2.2	Datos de grosor 3 mm	55
5.3.1.2.3	Datos de grosor 6 mm	56
5.3.1.3	Medidas divididas por lugar de toma	58
5.3.1.3.1	Datos tomados en OM	58
5.3.1.3.2	Datos tomados en IM	59
5.3.2	Transmisión	60
5.3.2.1	Datos de grosor 1.5 mm	60
5.3.2.2	Datos de grosor 1.5 mm y 3 mm	61
5.4	Aplicación de la ley de Beer-Lambert para hallar el camino óptico	63
5.5	Aplicación del modelo de Kubelka-Munk a las medidas en reflectancia difusa ...	64
6.	Capítulo 6: Conclusiones	66
6.1	Líneas futuras	67

Palabras clave

Espectroscopía, Patatas, Almidón, Espectroscopía de reflexión, Espectroscopía de transmisión, Contenido de agua, VISNIR, SWIR, Técnicas de procesado de señal.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se realizará en primer lugar una introducción sobre el tema que aborda este trabajo. En segundo lugar, se explicarán las razones que motivaron la realización de dicho trabajo. A continuación, se explicarán los objetivos perseguidos tras su realización y por último se detallará la estructura de este documento

1.1 Introducción

La calidad de los alimentos abarca las características que diferencian un producto y que tienen importancia para determinar el grado de aceptabilidad de este por parte del consumidor [1]. La calidad de muchos productos puede juzgarse por los colores que presentan o dejan de presentar. Este estudio es especialmente importante en el caso de productos alimentarios y biológicos, como frutas y verduras, granos de cereales y alimentos procesados. El objetivo principal del control de calidad es mantener un estándar de calidad consistente a un coste razonable y aceptable para los compradores [1]. La evaluación humana ha sido el principal método de evaluación de la calidad para operaciones como la clasificación y selección de productos alimentarios, pero dicha evaluación difícilmente puede proporcionar un estándar general a gran escala en una amplia gama de operaciones. Factores como la fatiga ocular, la falta de memoria del color, las variaciones en la discriminación del color entre individuos y las variaciones en las condiciones de iluminación influyen enormemente en la decisión de un individuo a la hora de determinar la calidad de un determinado producto [1]. Además, el ojo humano está muy limitado por sus percepciones en una banda muy estrecha del amplio espectro electromagnético. Algunos atributos de calidad, defectos externos e internos y factores de composición son más fácilmente detectables en la región situada fuera de la gama visible, por ejemplo, el ultravioleta (UV) y el infrarrojo (IR) [1]. Esto ha llevado a una considerable investigación en el desarrollo de instrumentos sensibles a una amplia banda del espectro electromagnético y en el establecimiento de índices de calidad para diversos materiales alimentarios y biológicos. La naturaleza no destructiva de los métodos ópticos los ha hecho particularmente atractivos en la evaluación de la calidad en línea que implica un gran número de muestras para las operaciones de procesamiento [1]

En general, la evaluación no destructiva de la calidad de los alimentos y los materiales biológicos se centra en tres aspectos principales: la evaluación de la madurez, la detección de defectos internos y externos y el análisis de la composición [1]. Este trabajo se va a centrar en el último aspecto: el análisis de la composición centrado en el tubérculo de patata.

Propiedades organolépticas de los alimentos

Las propiedades organolépticas de los alimentos son las características físicas que pueden percibir de ellos los distintos sentidos, como el sabor, el olor, la textura y el color [2]. Estas propiedades son percibidas de manera individual, por lo que cada persona notará un color, olor, sabor o textura de manera levemente diferente, aunque son características que, de un modo general, son compartidas por toda la población [2]. Como ha sido mencionado previamente, estas características han sido utilizadas durante mucho tiempo para realizar el control de calidad en los alimentos.

Debido al gran número de variedades de patata existentes, las propiedades organolépticas de estas pueden diferir en mayor o menor grado. Por ejemplo, la patata Rudolph posee una piel roja a diferencia de otras como la MonaLisa, la Agria o la Kennebec que tienen un color amarillento. También existen ligeras variaciones de sabor como un matiz a nuez en la Kennebec, un gusto dulce en la Rudolph o un toque más ácido en la Agria. Todas estas propiedades (junto a su composición) influyen enormemente en su uso. En el procesamiento, los tubérculos requieren una composición interna consistente que se mantiene y se logra mediante el control de importantes componentes internos o externos que están fuertemente relacionados, directa o indirectamente, con la calidad del producto [3]. A través de este análisis se puede seleccionar mejor los tubérculos en función del uso deseado: frituras, productos deshidratados...

Uno de los principales intereses de la industria alimenticia es la de preservar al máximo posible las propiedades organolépticas de los productos naturales mediante procesos de conservación, como el refrigerado, la congelación o el envasado protector [2].

Aparte de para determinar su uso, el control de calidad se aplica para detectar posibles enfermedades que puedan padecer los tubérculos. Estas enfermedades no siempre pueden ser detectadas mediante las propiedades organolépticas lo que genera pérdidas en la industria alimentaria. Las enfermedades más comunes serán discutidas más adelante, cuyos síntomas a veces se presentan en el interior del tubérculo.

La patata, un alimento clave

La patata es un tubérculo comestible originario de América del Sur cuyo nombre científico es *Solanum tuberosum* [4]. Existe más de 4.000 variedades comestibles de patata, que son originarias en su mayoría de los Andes de Sudamérica [5]. La patata es el tercer cultivo alimentario más importante del mundo, después del arroz y el trigo, en términos de consumo humano [5]. Más de mil millones de personas en todo el mundo consumen patatas, y la producción total del cultivo supera los 300 millones de toneladas [5]. La patata es un cultivo crítico en términos de seguridad alimentaria ante el crecimiento de la población y el aumento de las tasas de hambre [5]. Por ejemplo, China, el mayor consumidor de patatas del mundo, prevé que el 50% del aumento de la producción de alimentos que necesitará para satisfacer la demanda en los próximos 20 años procederá de la patata [5].

Las patatas producen más alimentos por unidad de agua que cualquier otro cultivo importante y son hasta siete veces más eficientes en el uso del agua que los cereales [5]. Desde principios de la década de 1960, el crecimiento de la superficie de producción de patatas ha superado rápidamente a todos los demás cultivos alimentarios en los países en desarrollo [5]. En la actualidad, más de la mitad de la producción mundial de patatas procede de países en desarrollo [5].

Mil y un usos de la patata

Las patatas se utilizan para diversos fines, no solo alimentarios como pueda parecer en un principio. Menos del 50% de las patatas cultivadas en el mundo se consumen frescas, el resto se transforma en productos procesados o en almidón para la industria entre otros [5].

- Usos alimentarios

Las patatas frescas se hornean, se hierven o se fríen y se utilizan en una gran variedad de recetas. Sin embargo, el consumo mundial de patatas como alimento está basado en los productos alimentarios procesados de valor añadido [5]. Dependiendo de su composición, las patatas serán destinadas para distintos fines. Por ejemplo, las patatas con menor concentración de agua se

consideran mejores para utilizarlas en productos procesados [6]. Los tubérculos con un alto contenido de materia seca (>20%) son preferidos para hacer patatas fritas [6]. Uno de los principales productos procesados son las patatas congeladas, que incluyen la mayoría de las patatas fritas que se sirven en restaurantes y cadenas de comida rápida de todo el mundo [5]. Se calcula que en el mundo se producen más de 7 millones de toneladas al año [5]. Otro producto procesado, las patatas fritas de bolsa son tremendamente populares en muchos países desarrollados como aperitivo.

Los copos de patata deshidratados se utilizan en productos de puré de patata al por menor o como ingredientes de aperitivos [5]. La harina de patata, otro producto deshidratado, se utiliza en la industria alimentaria para ligar mezclas de carne y espesar salsas y sopas [5]. El almidón de patata, un polvo fino e insípido, proporciona una mayor viscosidad que los almidones de trigo y maíz, y ofrece un producto más sabroso y es usado como espesante de salsas y guisos, y como agente aglutinante en mezclas de pasteles, masas, galletas y helados [7]. En Europa del Este y Escandinavia, las patatas trituradas se calientan para convertir su almidón en azúcares fermentables que se utilizan en la destilación de bebidas alcohólicas, como el vodka y el akvavit [5].

- Usos no alimentarios

El almidón de patata se utiliza ampliamente en las industrias farmacéutica, textil, maderera y papelera como adhesivo, aglutinante, agente de textura y relleno, y en las empresas de perforación petrolífera para el lavado de pozos siendo a su vez un sustituto 100% biodegradable del poliestireno y otros plásticos y usado, por ejemplo, en platos, fuentes y cuchillos desechables [5]. La cáscara de la patata y otros residuos procedentes del procesamiento de la patata son ricos en almidón, estos pueden licuarse y fermentarse para producir etanol de calidad energética [5]. En la Federación Rusa y otros países de Europa del Este, hasta la mitad de la cosecha de patatas se utiliza como alimento para animales de granja. El ganado puede alimentarse con hasta 20 kg de patatas crudas al día, mientras que los cerdos engordan con una dieta diaria de 6 kg de patatas hervidas [5].

Enfermedades y daños comunes en la patata

La patata es especialmente sensible a algunas enfermedades debido a que los frutos se desarrollan en el suelo y sufren muchas variables como el exceso de agua, la presencia de hongos y bacterias en el suelo o los niveles de materia orgánica [8]. A continuación se describirán los más representativos:

- El tizón tardío, la enfermedad más grave de la patata en todo el mundo, está causado por un hongo del agua, (*Phytophthora infestans*), que destruye hojas, tallos y tubérculos. Los tubérculos muestran lesiones internas y en las hojas se forman manchas café irregulares [5].
- La mancha negra es un daño subsuperficial de la patata resultante de los impactos durante la cosecha. Este tipo de magulladuras representa importantes pérdidas económicas cada año. Como los tubérculos no muestran síntomas externos, la detección de magulladuras en las patatas no es sencilla [9].
- Corazón hueco: Es un trastorno interno en el que se forma una cavidad en forma de "lente" o "estrella" en el tubérculo. Parece estar causado por un cambio brusco en la tasa de crecimiento del tubérculo. El agua, el estrés térmico y la deficiencia de calcio asociada parecen tener un papel en el desarrollo de esta enfermedad [10].

Como se ha mencionado, la mayoría de estas alteraciones pueden desarrollarse en el interior del tubérculo, sin mostrar ningún síntoma en la parte aérea (a diferencia del tizón tardío). Por ello los métodos de análisis no destructivos cobran una mayor relevancia en este ámbito. La detección de defectos externos e internos asociados a las patatas durante las operaciones de recolección y manipulación ha sido posible gracias a técnicas no destructivas [4].

El futuro de la clasificación de tubérculos basada en la composición química interna está creciendo en la investigación y los posibles sistemas comerciales podrían estar disponibles con el avance en el hardware espectroscópico (fuentes de luz y espectrofotómetros) [4].

1.2 Motivación

Como ha sido explicado previamente, la patata es uno de los cultivos más importantes a escala mundial, no solo en la industria alimentaria. El enorme valor económico asociado a la industria de la patata exige más investigación para desarrollar sistemas de control rentables, pero de gran precisión, basados en las tecnologías actuales o futuras para mejorar la calidad de los alimentos, la seguridad y los atributos de la nutrición humana [4]. Además, a diferencia de otros productos agrícolas (manzanas, naranjas...) la patata posee una gran variedad de formas, tamaños y usos por lo que es más difícil la aplicación de tecnologías rápidas y no destructivas en los puntos inmediatamente posteriores a la cosecha, la manipulación, el almacenamiento o incluso las operaciones de procesamiento [4]. Esto plantea un problema a la hora de buscar métodos rápidos y eficientes de clasificación. Por ello es necesario más investigaciones con una amplia variedad de tipos de patatas.

Además, es necesario detectar los tubérculos que padecen enfermedades o daños. El encontrar un método para ello ahorraría pérdidas a la industria alimentaria.

La espectroscopía es una técnica no destructiva de análisis y es considerada una de las tecnologías más avanzadas para la evaluación de la calidad de frutas y verduras[4]. Consume menos tiempo, es más robusta y rentable que la mano de obra humana u otros métodos destructivos de laboratorio utilizados para el control de calidad [4]. Entre los métodos basados en la electrónica que se han utilizado para el seguimiento y la medición rápida de los atributos de calidad de las patatas crudas y procesadas, los sistemas espectroscópicos han mostrado la aplicabilidad más prometedora, más sólida y de mayor rendimiento estable [4]. Por estas razones esta fue escogida como técnica de análisis en este trabajo.

Por otro lado, la patata es un tejido sencillo de manipular; se puede adquirir en gran variedad de comercios, es barato y es fácil acceder a sus múltiples variedades. Además, es fácil evitar que se oxide, que cambien sus propiedades por el contacto con el aire, a diferencia de otras muestras más complejas de manipular como por ejemplo la sangre. Esto hace que el proceso de manipulación y medición de la muestra sea relativamente sencillo.

Por todos estos motivos fue considerado una excelente línea de trabajo el análisis de patatas mediante espectroscopía. Se consideró que hallar un método fiable para clasificar variedades de patatas contribuiría al desarrollo del campo de análisis de patatas mediante técnicas no destructivas debido a la gran gama de variedades de patatas existentes y a la variabilidad de cada tubérculo dentro de una misma variedad.

1.3 Objetivos

A continuación, se explicarán los objetivos definidos que se pretenden alcanzar al final de la realización de este trabajo.

- Adquirir conocimiento sobre el tubérculo de patata: su importancia económica, situación actual, variedades, composición química, propiedades organolépticas y estructura interna.
- Implementar montajes de sistemas de medida espectroscópica. Configurar dichos montajes.
- Realizar medidas espectroscópicas en diversos modos de medición.
- Aprender a interpretar la información espectral obtenida para analizar los compuestos presentes de manera cualitativa y cuantitativa.
- Emplear Python como herramienta de análisis espectroscópico
- Desarrollar de competencias y técnicas de búsqueda para realizar un trabajo de investigación científico.
- Aplicar varias técnicas de espectroscopia en el rango VISNIR (400-1000 nm) y SWIR (infrarrojos de longitud de onda corta de 1000 a 2500 nm) para la caracterización espectral de distintas variedades de patatas. Se utilizará la espectroscopía de reflexión y de transmisión en el rango VISNIR y SWIR. Así se pretende localizar los compuestos más representativos de la patata además de explorar las posibilidades de la espectroscopía en el rango SWIR, ya que los estudios realizados hasta el momento se centran sobre todo en el rango VISNIR y NIR.

1.4 Estructura

A continuación, será descrita la estructura del documento.

Este trabajo esta dividido en 6 capítulos. En el primer capítulo se introduce el tema a tratar, se explican la motivación y los objetivos de este y por último se explica su la estructura.

El capítulo 2 se divide en 4 partes. En el apartado 2.1 se profundiza en los fundamentos teóricos de la espectroscopía; definición, modos de medida (reflectancia, transmitancia y absorbancia), definición de scattering y por último se explican los modelos teóricos necesarios para entender la interacción de la luz con la muestra. En el apartado 2.2 se realiza un análisis general del tejido de patata: su estructura, su composición química y las características de todas las variedades de patatas analizadas en este trabajo. En el apartado 2.3 se detallarán las propiedades ópticas de la patata. Por último, en el apartado 2.4 se realizará un estado del arte para poner el contexto el propio trabajo y la investigación existente previa al mismo.

En el capítulo 3 se detalla el proceso de medida de las distintas variedades de patatas tratadas en este trabajo. En el apartado 3.2 se explicará el montaje óptico y los dispositivos utilizados en el mismo y en el apartado 3.3 las técnicas aplicadas para la toma de las medidas.

En el capítulo 4 se explicarán las diferentes técnicas utilizadas para el análisis de las medidas obtenidas en el laboratorio, 5 técnicas en total. Mediante estas se extraerá la máxima información posible de las muestras.

En el capítulo 5 se discutirán los resultados obtenidos mediante las medidas explicadas en el capítulo 3 y procesadas con las técnicas detalladas en el capítulo 4.

Para concluir, en el capítulo 6 se desarrollarán las conclusiones extraídas de la discusión y análisis de las medidas tomadas. En el apartado 6.1 se nombrarán dos aplicaciones futuras derivadas de las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2

Espectroscopía y análisis del tejido: La patata

La primera parte de este capítulo se centra en el concepto de espectroscopía: definición y modos de medida. A continuación, se definirá el scattering y por último los modelos de interacción luz-materia. La segunda parte de este capítulo tratará el tejido de patata más afondo: su estructura, su composición química y las características de las variedades analizadas en este trabajo. En adición se detallarán las propiedades ópticas de la patata. Para concluir se realizará un estado del arte para poner el contexto el propio trabajo y la investigación existente previa al mismo.

2.1 Espectroscopía

2.1.1 ¿Qué es la espectroscopía?

La espectroscopía es una técnica que estudia la radiación electromagnética, donde una molécula puede absorber, transmitir, reflejar o dispersar la radiación incidente en función de su estructura. Una molécula se forma por la unión de dos o más átomos de forma que la energía total de la unión resultante sea menor que la suma de las energías de los átomos por separado que constituyen la molécula [11].

La energía de una molécula puede dividirse en cuatro clases: energía electrónica, debida a la distribución de electrones en la molécula; energía traslacional, debida al movimiento del centro de masas de la molécula en el espacio; energía rotacional, debida a la rotación de la molécula sobre su centro de masas; y energía vibracional, debida a la vibración de los átomos que constituyen la molécula [11].

Los espectros moleculares son el resultado de las energías causadas por la absorción de la luz, que es linealmente proporcional a la concentración de los componentes absorbentes [12]. Las diferentes energías corresponden a determinadas longitudes de onda en las que se observan picos en los espectros [12].

La espectrometría de infrarrojo (IR, que comprende desde los 780 nm hasta los 10^3) y del rango visible (VIS, que comprende desde los 400 nm hasta los 780 nm) es un método instrumental para adquirir espectros de alimentos y otros materiales. Los espectros adquiridos se utilizan para determinar características cualitativas (identificar compuestos) y cuantitativas (determinar la concentración de dichos compuestos). La espectrometría es popular debido a sus cuatro ventajas principales: velocidad (un espectro puede adquirirse en tan sólo una décima de segundo), poca o ninguna preparación de la muestra (si se requiere alguna preparación, suele ser bastante sencilla), múltiples análisis a partir de un único escaneo (no es necesario escanear la muestra para cada constituyente) y un proceso de medición no destructivo (que permite devolver la submuestra analizada al lote original)[13].

Según el rango del espectro electromagnético (figura 1) en el que se esté estudiando el comportamiento de la luz, intervendrá una u otra clase de energía de las moléculas. Al ser únicamente utilizados en este trabajo el rango visible e infrarrojo del espectro electromagnético, la siguiente explicación se centrará en estos.

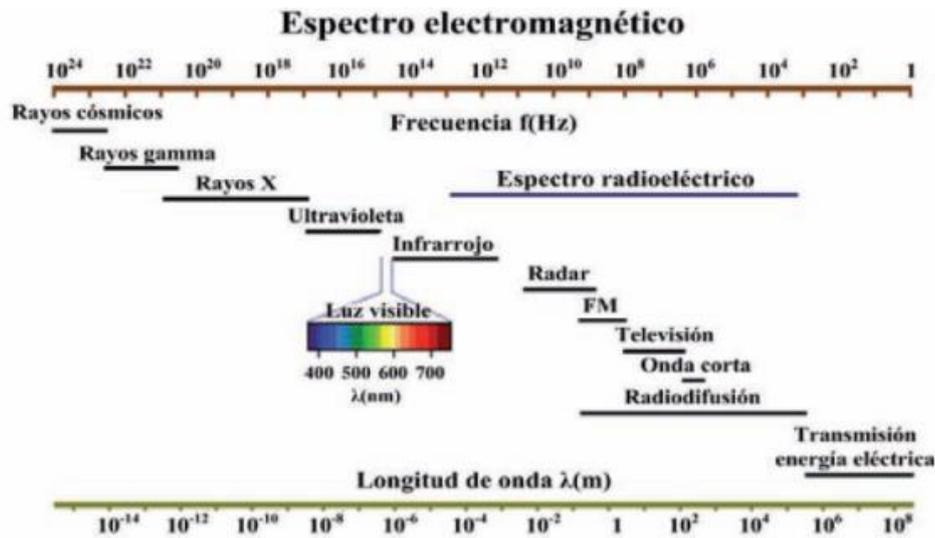


Figura 1: División del espectro electromagnético [14]

- Rango visible

La absorción de la radiación visible aparece por parte de la excitación de los electrones de enlace, es decir, se producen transiciones entre niveles de energía electrónicos cuando una molécula absorbe la luz visible.

Cuando un átomo se excita mediante la interacción con la luz, un electrón externo del átomo es promocionado a algún nivel energético electrónico superior, regresando casi inmediatamente después a su nivel original o a uno de sus niveles de energía intermedios [15]. En el proceso el átomo emite una sola línea para cada transición. La energía E para una línea emitida viene dada por la expresión:[15]

$$E = E_1 - E_0 = h\nu$$

Ecuación 1

Donde E_1 representa la energía del nivel electrónico superior y E_0 la energía del nivel electrónico inferior. Esta energía puede igualarse a $h\nu$ donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de radiación emitida [15]. Este proceso está representado en la figura 2:

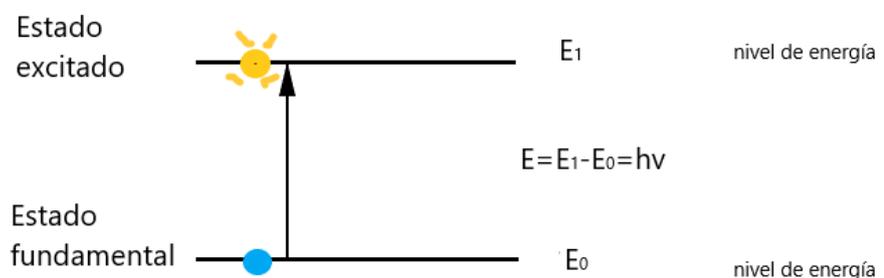


Figura 2: Representación gráfica de transición en los niveles electrónicos de energía.

- Rango infrarrojo

En este caso se producen energías vibracionales debidas a la absorción de la luz infrarroja por parte de las moléculas [12]. Los enlaces químicos varían en fuerza y, por lo tanto, en la cantidad de energía que necesitan para vibrar [12]. Las diferentes energías corresponden a determinadas longitudes de onda en las que se observan picos en los espectros [12]. Cualquier muestra absorberá a una determinada longitud de onda, dependiendo de las características de las entidades químicas presentes [1].

Para simplificarlo, se puede decir que los átomos están unidos mediante un resorte. La absorción de la luz infrarroja hace que dicho resorte se estire o se contraiga con más o menos intensidad (Figura 3).

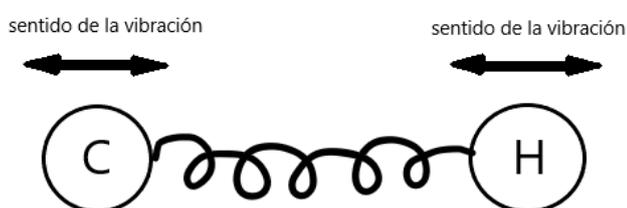


Figura 3: Representación de la vibración de la molécula C-H producida por la absorción de la luz infrarroja de esta.

La frecuencia de absorción de un enlace determinado depende de su fuerza y de las masas de los átomos que forman el enlace [1].

La absorción de la luz infrarroja se origina en los armónicos de las vibraciones de estiramiento de las moléculas de OH, NH y CH [13]. Así, la espectroscopia IR puede utilizarse para determinar qué grupos funcionales están presentes en una muestra. Los diferentes grupos funcionales de los alimentos absorben la radiación IR a diferentes longitudes de onda [1].

En este trabajo se utilizará la espectroscopía en el rango visible e infrarrojo cercano (VISNIR, 400-1000 nm) y en el rango de infrarrojo de longitud de onda corta (SWIR, 1000-2500 nm).

2.1.2 Modos de medida: Reflectancia, Transmitancia y Absorbancia

2.1.2.1 Reflectancia

La luz reflejada es la parte de la energía incidente que rebota en la superficie un material. Según la forma en que se refleja la luz tras incidir en un objeto, la reflexión puede definirse como como reflexión regular o especular y reflexión difusa [1]. La reflexión producida en una superficie lisa y pulida se llama "especular" o "regular" [1]. Esta produce el brillo o resplandor del material ya que el ángulo con el que un rayo incide en la superficie es igual a el ángulo reflejado en la superficie [1]. A continuación, se profundizará en la reflexión difusa ya que ha sido la utilizada en este trabajo.

Reflectancia difusa

La luz incidente penetra en la superficie de la muestra y una parte de dicha luz pasa dentro del tejido de la muestra y luego se refleja, lo que se conoce como reflectancia difusa, y así se detecta

información sobre la composición interna de la muestra [16]. En la figura 4 se representa de manera gráfica este concepto.

La medida en reflectancia (R) es la relación entre la intensidad de la luz reflejada (I_r) en todas las direcciones y la intensidad de la luz incidente (I_i), por ello esta es adimensional y se encuentra entre 0 y 1. Para medir la reflectancia se utiliza un espectrómetro, un dispositivo capaz de medir las propiedades de la luz en un rango concreto del espectro electromagnético. Se expresa mediante la siguiente expresión:

$$R = \frac{I_r}{I_i}$$

Ecuación 2

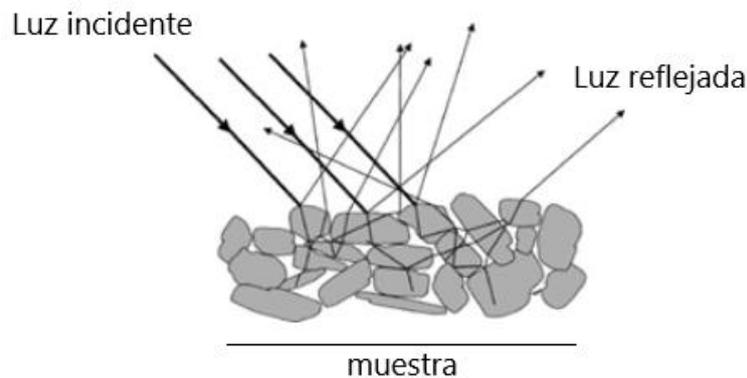


Figura 4: Explicación gráfica de la reflectancia difusa [17]

2.1.2.2 Transmitancia

La transmitancia (T) es la cantidad de luz incidente que puede ser atravesada por un material. La medida en transmitancia se expresa como una relación de intensidades: intensidad de la luz incidente (I_i) y la intensidad de la luz transmitida (I_t). Por ello este valor es adimensional, entre 0 y 1. Para medir la transmitancia se utilizará un espectrómetro. Esta se expresa mediante la siguiente expresión:

$$T = \frac{I_t}{I_i}$$

Ecuación 3

En la figura 5 se representa de manera gráfica la transmitancia

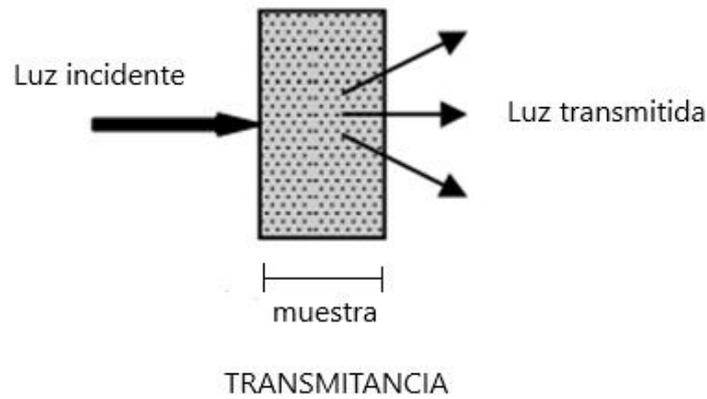


Figura 5 Representación gráfica de la transmitancia [13]

2.1.2.3 Absorbancia

La luz absorbida es la cantidad de luz incidente absorbida dentro del material [1]. Esta se relaciona con la transmitancia mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\log(T)$$

Ecuación 4.

A la hora de representar los espectros, la representación de modelo de absorbancia ayuda a mejorar el rango dinámico de la medida, es decir las medidas se visualizan de una manera mucho más clara.

La ley de la conservación de la energía requiere que la suma de la luz reflejada (I_R), transmitida (I_T) y absorbida (I_A) sea igual a la luz total incidente (I_i). Por lo tanto [1] :

$$I_i = I_R + I_T + I_A$$

Ecuación 5

2.1.3 Scattering o dispersión

Cuando los fotones inciden en las moléculas de medios no homogéneos y estos rebotan en todas las direcciones se produce el fenómeno denominado dispersión o scattering. Esto sucede si la superficie de incidencia es rugosa, dispersándose la luz incidente en todas las direcciones [1]. Así, se producen múltiples dispersiones siendo las orientaciones de las estructuras de dispersión en el tejido aleatorias [18]. En la figura 6 se representa este fenómeno tomado como ejemplo una medida en transmitancia.

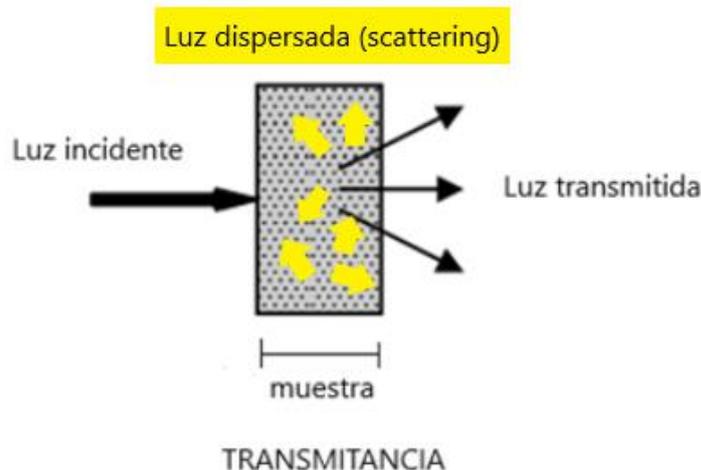


Figura 6: Representación de la dispersión de la luz dentro de una muestra no homogénea, tomando de ejemplo una medida en transmisión [13].

La propagación de la luz en medios no homogéneos puede describirse con la ecuación de transporte radiativo (RTE), que utiliza las propiedades ópticas del tejido: el coeficiente de absorción (μ_a), el coeficiente de dispersión (μ_s) y el factor de anisotropía (g) como parámetros de entrada [19]. El g y el μ_s pueden combinarse para obtener un parámetro llamado coeficiente de dispersión o scattering reflejado (μ_s') [19]

El coeficiente de dispersión y el factor de anisotropía definen el nivel y la distribución angular de las desviaciones de la luz [19]. El factor de anisotropía caracteriza la dispersión de los tejidos en función de la dirección relativa de la dispersión hacia delante y hacia atrás [18]. Las peculiaridades geométricas de la muestra se condensan en el coeficiente de scattering, que da cuenta de los procesos de dispersión interna [20].

El coeficiente de scattering reflejado representa la fracción limitante de energía luminosa dispersada hacia atrás por unidad de espesor cuando el camino óptico tiende a cero [20]. Este se encuentra en función de la longitud de onda.

El coeficiente de dispersión (μ_s) es calculado a partir de μ_s' y g utilizando la relación de similitud [19]

$$\mu_s = \frac{\mu_s'}{(1 - g)}$$

Ecuación 6

El coeficiente de absorción será posteriormente explicado en el modelo teórico de Beer-Lambert (2.1.4.1).

Este fenómeno de dispersión puede ser clasificado de dos maneras:

- La dispersión Rayleigh: Se refiere a la dispersión por partículas pequeñas o fluctuaciones de densidad de masa mucho menores que la longitud de onda de la luz [18]. Es la

dispersión producida en las medidas de laboratorio y las más común en productos biológicos [1].

- La dispersión Mie: Se refiere a la dispersión por partículas comparables o mayores que la longitud de onda de la luz[18]

2.1.4 Modelos de interacción Luz-Materia

Para entender cómo se comporta la luz cuando interactúa con la materia es necesario basarse en distintos modelos teóricos que serán descritos a continuación.

2.1.4.1 El modelo de absorción de luz de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado por la misma. Dada una intensidad de luz incidente I_0 , la intensidad de luz I que atraviesa la muestra se relaciona con la absorbancia de la muestra, A , como [21]

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot C \cdot L$$

Ecuación 7

Dicha ley también expresa la absorbancia de una muestra en función de:

- L : Camino que recorre la luz dentro de la muestra o camino óptico
- C : La concentración molar en mol (M)
- ϵ : Coeficiente de extinción del cromóforo (conjunto de átomos responsables de las bandas de absorción en las regiones ultravioleta o visible) ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)

La absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda, λ , depende de la cantidad de tejido absorbente con el que se encuentra la luz al pasar por la muestra.

Limitaciones del modelo Beer-Lambert [22]

- Solo describe correctamente el comportamiento de disoluciones diluidas (<10mM). Esto se debe a que, a mayores concentraciones, las distancias entre las moléculas disminuyen y empiezan a afectarse electrostáticamente lo que va a afectar su capacidad de absorción.
- El modelo no se cumple cuando la sustancia absorbente se asocia, disocia o reacciona con el disolvente para dar lugar a un producto que presenta un coeficiente de absorción diferente.
- Solo se cumple con radiaciones monocromáticas, esta es una limitación impuesta por el aparato de medida.

La absorbancia se relaciona con la transmitancia, T , como:

$$A = -\log_{10}(T)$$

Ecuación 8

donde la transmitancia es la porción de luz incidente que sobrevive después de recorrer el camino óptico, L .

Igualando las ecuaciones 7 y 8 se obtiene la expresión:

$$T = 10^{-\epsilon CL}$$

Ecuación 9

El coeficiente de absorción μ_a (cm^{-1}) se define como:

$$\mu_a = -\frac{1}{T} \frac{\delta T}{\delta L}$$

Ecuación 10

Si se resuelve la ecuación anterior, se puede relacionar la transmitancia T con el coeficiente de absorción μ_a y el camino óptico L a través de una ley exponencial como [18]:

$$T = e^{-\mu_a L}$$

Ecuación 11

Igualando las ecuaciones 9 y 11, se deduce:

$$T = e^{-\mu_a L} = 10^{-\epsilon CL}$$

Ecuación 12

De la igualdad anterior se deduce que el coeficiente de absorción del tejido μ_a se corresponde con la suma de las contribuciones de todos los cromóforos con electrones capaces de absorber energía y excitarse a diferentes longitudes de onda dentro del tejido [18]

2.1.4.2 El modelo de reflectancia difusa de Kubelka-Munk

La reflectancia difusa fue desarrollada para facilitar el análisis de materiales como papeles y polvos en su estado puro. La característica común de estos materiales son sus heterogeneidades internas. La propagación de la luz a través de estos medios no homogéneos difiere significativamente de la propagación de la luz en un material homogéneo, ya que la luz se dispersa en los diferentes puntos de su trayectoria.

Por lo tanto, la clave de la descripción teórica de la reflectancia difusa reside en la descripción de la propagación de la luz a través de materiales no homogéneos, como lo es el tejido que se analiza en este trabajo. Sin embargo, sólo existen descripciones aproximadas. El modelo más utilizado para explicar el comportamiento de la reflexión difusa es el propuesto por Kubelka y Munk [20].

El modelo de Kubelka-Munk propone una solución sencilla en el caso de muestras semi-infinitas. Un material es definido por dos constantes ópticas, el coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de scattering reflejado (S).

La reflectancia difusa R_∞ viene dada por la expresión:

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K}{S} \left(2 + \frac{K}{S} \right)}$$

Ecuación 13

Se resuelve la ecuación 13 para $\frac{K}{S}$ dando lugar a la ecuación de Kubelka-Munk [21]

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Ecuación 14

K es el coeficiente de absorción, y representa la fracción límite de absorción de energía luminosa por unidad de camino óptico. Es análogo al coeficiente μ_a en el modelo de Beer-Lambert.

S (o μ_s') es el coeficiente de scattering reflejado, y representa la fracción limitante de energía luminosa dispersada hacia atrás por unidad de espesor cuando el camino óptico tiende a cero. Ambos se encuentran en función de la longitud de onda.

Para aplicar el modelo de Kubelka-Munk, se debe asumir un fondo negro debajo de la muestra y que la muestra sea de un grosor infinito para que no haya luz transmitida al otro lado de esta, siendo el grosor mínimo de la muestra para que se considere como infinita 3 mm [21]. En las medidas tomadas en reflexión en el laboratorio se colocó un fondo negro para recrear las condiciones necesarias para aplicar el modelo.

Debido a la simplicidad de este modelo, se ha incorporado ampliamente como la transformada de reflectancia difusa en el software estándar de espectroscopia infrarroja de espectrómetros FT-IR comerciales [23].

2.2 Patatas

Morfológicamente, un tubérculo de patata suele tener una forma ovalada a redonda, con una pulpa blanca y una piel de color marrón pálido, aunque es frecuente encontrar variaciones en el tamaño, la forma y el color de la pulpa

La patata pertenece a la familia de las solanáceas (misma familia de los tomates y las berenjenas). Existen más de 4.500 variedades de patatas autóctonas, la mayoría de las cuales se encuentran en los Andes [5]. Entre sus múltiples variedades las hay de muchos tamaños y formas. También existen entre 100 y 180 especies de patatas silvestres que, aunque son demasiado amargas para comerlas, su importante biodiversidad incluye resistencias naturales a plagas, enfermedades y condiciones climáticas [5]. Muchos de los compuestos presentes en la patata son importantes por sus efectos beneficiosos para la salud, por lo que las patatas son altamente deseables en la dieta humana [4].

2.2.1 Estructura del tubérculo de patata

A continuación, se detallará la estructura de la patata, que está representada en la figura 7

Las partes de las que se compone la patata son [6]:

- La peridermis, también llamada piel: Es la capa más externa y protege al tubérculo de la deshidratación, la infección y las heridas durante la cosecha y el almacenamiento.
- La corteza: El grosor de esta es de unos 146-189 μm y en ella se encuentran las células más grandes del parénquima.
- La zona perimedular (OM) también denominada núcleo externo: Conformada alrededor del 75% del volumen total del tubérculo y contiene la máxima cantidad de almidón.
- La médula (IM) también denominada núcleo interno: Se extiende de manera longitudinal y mediante ramificaciones de manera transversal.

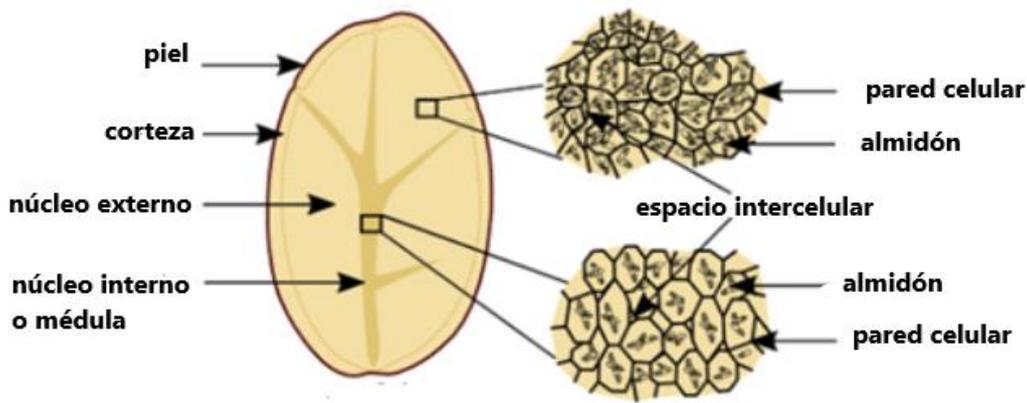


Figura 7 :Esquema de las partes que conforman un tubérculo de patata, extraído de [6]

Los tejidos de la corteza, el núcleo externo y el núcleo interno aparecen sucesivamente después de la piel, que están formada por células de parénquima. El parénquima es un tejido presente en las plantas que puede cumplir varias funciones el cuál está formado por células parenquimáticas, que son poco especializadas y adoptan formas muy variables [24]. En el caso de los tubérculos el parénquima se denomina de reserva, ya que en estas células se guardan los nutrientes necesarios [24]. En el caso de la patata, los gránulos de almidón se encontrarán almacenados en el parénquima [24].

Las medidas se han tomado tanto en la zona dentro de la médula, como fuera de esta. Estas dos zonas son las que cubren la mayor parte de las áreas de un tubérculo. Además, las estructuras celulares y la cantidad de almidón son distintas en estas dos zonas de tejido [6]. Las células del núcleo externo son mayores que las de la médula y contienen la mayor parte del almidón [6]. La presencia de almidón es inversamente proporcional a la de agua [12] ,así que en IM habrá más presencia de agua que en OM.

2.2.2 Composición química

Las patatas contienen un 70-80% de agua, un 16-24% de almidón y cantidades mínimas (<4%) de proteínas, lípidos, antocianinas, minerales, etc [25]. El almidón es el principal componente de la materia seca y representa el 70% de los sólidos totales [25]. Hay dos tipos principales de almidón en la patata: la amilosa que representa el 20% del almidón total, y la amilopectina [26]. A continuación, se profundizará en el almidón, al ser uno de los compuestos fundamentales de la patata.

Almidón

El almidón es un hidrato de carbono [10],[26]. Este es la principal fuente de almacenamiento de energía de las plantas, por ello este es encontrado en verduras como el maíz, trigo, arroz, cebada...[27]. Este, como ya ha sido mencionado anteriormente, es utilizado para mantener la textura incluyendo el espesamiento y/o gelificación por lo que es empleado en muchas aplicaciones alimentarias además de por su sabor neutro [7].

El almidón está formado por amilosa y amilopectina.

- I. Amilosa: Formada por moléculas de glucosa que representan el 20% del almidón del tubérculo de patata [4]

- II. Amilopectina: Formada por cadenas de glucosa que conforman el almidón restante de la patata [27]

La bibliografía relaciona las bandas de absorción de las moléculas C-H y O-H con la presencia de almidón [7], [12], [13], [19], [28], [29], [30], [31]. C-H Y O-H son moléculas diatómicas (formadas por dos átomos). C-H corresponde a la unión de carbono e hidrógeno y O-H corresponde a la unión de oxígeno e hidrógeno.

En este trabajo se van a analizar los picos de absorción en el espectro relacionados con el agua y el almidón, al ser estos los dos componentes representativos de la patata.

2.2.2.1 ¿Qué compuestos son más interesantes a la hora de procesar patatas?

Dependiendo de su composición, las patatas serán destinadas para distintos fines. Por ejemplo, las patatas con menor concentración de agua se consideran mejores para utilizarlas en productos procesados.

Los tubérculos con un alto contenido de materia seca (>20%) son preferidos para hacer patatas fritas [6]. Estas tienen una menor concentración de agua y por lo tanto absorben menos aceite. La humedad del aceite hirviendo se evapora rápidamente, dejando una costra crujiente en la superficie y pulpa bien cocida en el interior que es altamente deseable en las patatas fritas.

Las patatas con un bajo contenido de almidón se utilizan para hervir, ya que al tener más agua alcanzan el punto de cocción más rápido [32]. Asimismo, si el porcentaje de agua que posee una patata es muy elevado, más aceite absorberá durante la fritura y esta quedará más aceitosa [32] lo cual no es deseable a la hora de obtener un producto final apto para el consumidor.

Cabe destacar que en la industria las patatas destinadas a la fritura, después de ser cortadas, son lavadas en agua para retirar el almidón producido en el corte. Mucho almidón hace que las patatas queden duras, quebradizas y no muy sabrosas tras la fritura [33]. El exceso de almidón hace que la patata absorba mucho aceite y que esta quede blanda [33].

2.2.3 Variedades utilizadas

En la tabla 1 se especifican las variedades analizadas en este trabajo. Todas fueron adquiridas en distintos supermercados de la región

	Variedad	Supermercado	Origen
Variedad 1	Monalisa	Carrefour	Logroño
Variedad 2	Kennebec	Carrefour	La Coruña
Variedad 3	Rudolph	Carrefour	Logroño
Variedad 4	Cherie	Carrefour	Francia
Variedad 5	Amandine	Carrefour	Francia
Variedad 6	Agria	Carrefour	Palencia
Variedad 7	Jazzy	Lupa	Francia
Variedad 8	Caesar	Lupa	Francia

Tabla 1 :Tabla con las variedades de patatas utilizadas en el trabajo

Variedad 1: Monalisa

Es de tamaño mediano con forma ovalada, piel amarillenta y carne amarillo claro. Esta variedad de patata contiene una buena cantidad de almidón, y por ello una menor concentración de agua [34]. Es una de las más recomendadas a la hora de freír, ya que, al tener poca cantidad de agua, la patata absorbe poco aceite, lo que la hará menos aceitosa [34].

Para hervir es también utilizada ya que su bajo nivel de agua hace que mantenga su forma [34]. Es una de las más utilizadas y buscadas en el entorno gourmet [34].

Variedad 2: Kennebec

Tiene forma ovalada, un gran tamaño y una piel fina de color amarillento y pulpa de color blanco [35]. La patata Kennebec es una de las más comercializadas ya que se puede almacenar fácilmente durante bastante tiempo [36]. Es una patata muy almidonada, lo que hace que sea compacta y posea poca concentración de agua [36].

Entre los usos principales de la variedad Kennebec destaca la fritura ya que no tiene una tasa de absorción muy elevada de aceite [36]. Se puede usar también para hervir ya que es una variedad compacta y poco acuosa, por lo que hierve de una forma uniforme y mantiene su forma [36].

Variedad 3: Rudolph

Tiene la piel roja, una carne muy blanca, contenido moderado de almidón y un sabor dulce con una textura suave y cremosa por lo que es una variedad que se usa mayoritariamente para hornear y asar [37]. Es una de las variedades que mejor aguanta la refrigeración [38].

Variedad 4: Cherie

La variedad Cherie tiene una fina piel de color rojo violáceo con una pulpa amarillo pálido y tiene una textura firme, acuosa, y una forma alargada [39]. Es baja en almidón[40]. Esta es una variedad ideal para hervir o asar y es capaz de mantener la forma una vez hervida [40].

Variedad 5: Amandine

Esta variedad es de forma alargada, piel amarilla muy fina y carne entre amarilla a amarilla clara. Es utilizada para ser cocida y cocinada al vapor [41]. También se utiliza en ensaladas y purés. La piel es muy fina por lo que se puede comer y es pobre para el almacenamiento [41].

Variedad 6 Agria

Esta variedad de piel marrón y carne amarilla blanca tiene un gran tamaño. Posee un buen equilibrio entre almidón y agua lo que hace que no se deshaga y que aguante bien el calor durante la fritura [42]. Por ello es la variedad más utilizada para freír en la industria alimentaria, usándose en la elaboración de productos como patatas de bolsa o patatas fritas, además de que se conserva muy bien [43].

Variedad 7: Jazzy

Se trata de una patata alargada, ovalada y relativamente pequeña con una carne color crema. Tiene una piel muy fina. Se utiliza para guarniciones y ensaladas y también para hervir [44].

Variedad 8: Caesar

Es una variedad de forma ovalada, piel marrón y carne color amarillo claro. Es similar a la patata Monalisa pero con más materia seca y un poco más harinosa, por lo que esta variedad se utiliza más para freír que para hervir [45]. Se utiliza mucho en la elaboración de purés de patata ya que su alto contenido en almidón hace que se deshaga en la cocción, pero les da una textura esponjosa a los purés [45].

2.3 Propiedades ópticas de la patata

El compuesto predominante en la patata es el agua, y este el responsable de la mayoría de absorción en la espectroscopía IR. Por ello los espectros del coeficiente de absorción de la patata están dominados principalmente por el agua, especialmente en la región NIR (780-1000 nm).

En el rango 1500-1790 nm el coeficiente de absorción de la patata es mayor que el del agua y se atribuye a las bandas de absorción del primer sobretono de la banda C-H, asociada a la presencia de almidón [19]. El almidón como ha sido mencionado anteriormente es el segundo componente principal de la patata.

El alto contenido de almidón en las patatas, en comparación con otros componentes, y la amplia distribución en el interior del tubérculo (en la corteza, el anillo vascular y el parénquima) hacen que el sistema espectroscópico NIR y VISNIR tenga una alta correlación a la hora de detectar dicho compuesto [4].

En los productos agrícolas y alimentarios la luz suele ser dispersada por las numerosas heterogeneidades del tejido: células, orgánulos celulares, poros de aire, estructuras fibrosas, glóbulos de grasa, etc [19]. En los materiales alimentarios la dispersión o scattering es el principal factor que influye en la reflexión y la transmisión de la luz ya que la mayoría de estos materiales son ópticamente no homogéneos [1].

A lo que se refiere al conjunto del tejido de patata en particular, la interacción de la luz con la patata está dominada por los efectos del scattering [19]. Los valores del coeficiente de scattering reflejado son mayores que los valores del coeficiente de absorción.

Hay que tener en cuenta que debido a que las desviaciones de la luz aumentan la longitud de la trayectoria del fotón, la absorbancia aumenta hasta un punto desconocido [19]. En la práctica, los espectros de reflectancia o transmitancia medidos suelen estar dominados por estos efectos de dispersión [19]. En consecuencia, una disminución de la reflectancia o transmitancia causada por un cambio en la dispersión podría interpretarse erróneamente como un aumento del coeficiente de absorción real de la muestra, mientras que este último debería normalizarse para que la longitud de recorrido del fotón siga una relación lineal con la composición de la muestra [19].

2.4 Estado del Arte

A continuación, se realizará una revisión de la literatura sobre la aplicación de la espectroscopía en el análisis cualitativo y cuantitativo de patatas.

Se realizó una búsqueda en WOS (Web of Science), una plataforma de acceso a bases de datos de información científica enfocada en la difusión y evaluación de la investigación. En ella se

encontraron 1450 publicaciones desde 1970 hasta 2022 relacionadas con el tema “espectroscopía aplicada al análisis de patatas” en el tema “tecnología en la ciencia de los alimentos”

De estas 1450 publicaciones, 727 están enfocadas a las patatas. En dos de estas se trabajada en el rango SWIR, en 16 se trabaja en el rango VISNIR, 54 se trabajó con medidas en reflectancia y en 10 se trabajan con medidas en transmitancia. Esto indica que es necesario realizar más trabajo de investigación sobre todo en el rango SWIR y con medidas en transmitancia, cosa que se hará en este trabajo.

A continuación, se muestra un gráfico de las publicaciones por año sobre análisis espectroscópico. Se aprecia que a partir del año 2000 las publicaciones empiezan a aumentar considerablemente. El mayor número de publicaciones se observa en los últimos 5 años (2017-2021) (figura 8)

En la figura 9 se observan las publicaciones de análisis espectroscópico aplicado a el análisis de patatas. En los últimos 10 años estas han aumentado de manera notable.

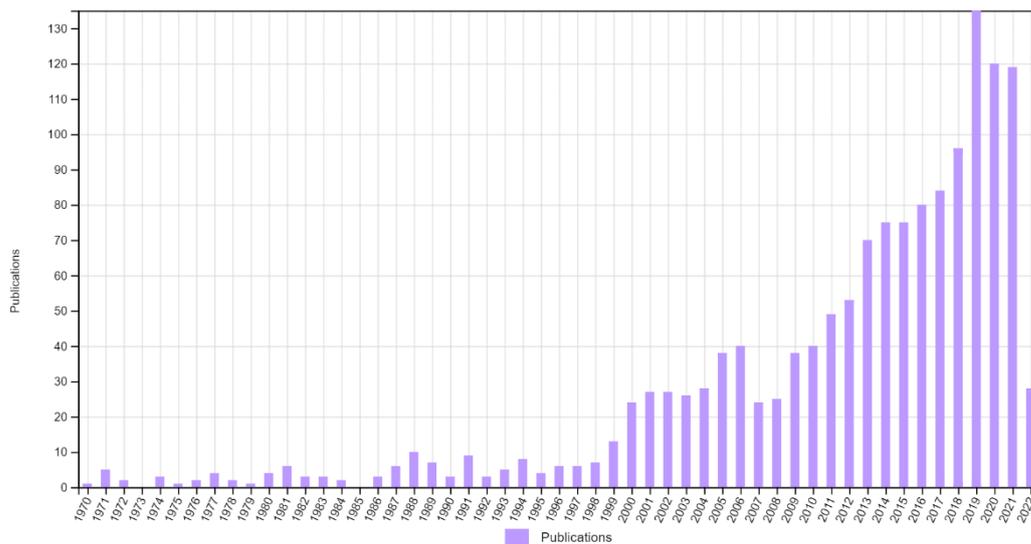


Figura 8: Publicaciones sobre el análisis de espectroscopía desde 1970 hasta la actualidad [46].

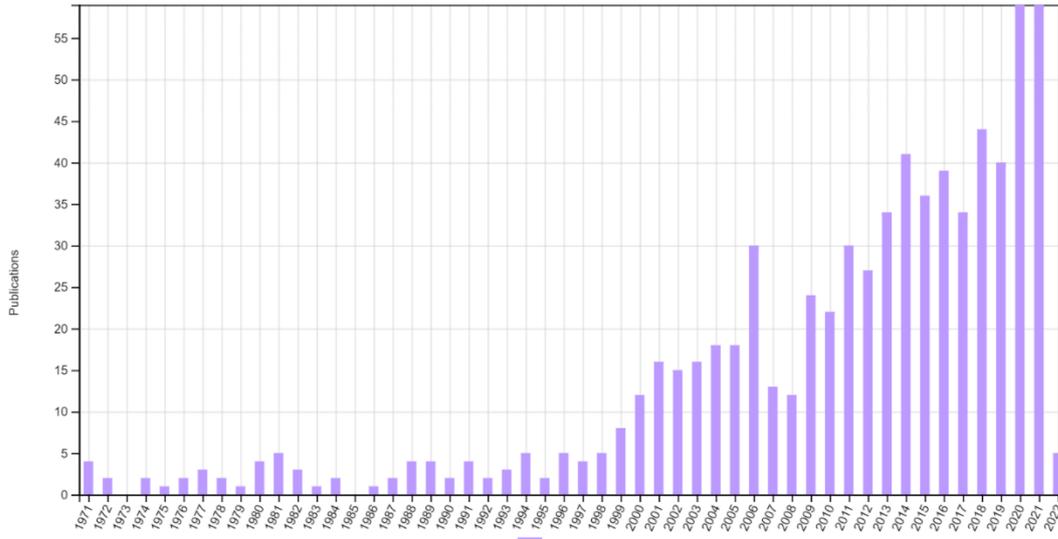


Figura 9: Publicaciones sobre el análisis espectroscópico aplicado a las patatas desde 1971 hasta la actualidad [46].

A continuación, se analizarán 4 artículos sobre espectroscopía aplicada al análisis de patatas siendo estos los más representativos del tema ya que cuentan con el mayor número de citas.

[9]

Título
Non-destructive detection of blackspot in potatoes. by Vis-NIR and SWIR hyperspectral imaging
(Traducción) Detección no destructiva de manchas negras en patatas mediante imágenes hiperespectrales Vis-NIR y SWIR

Autores: Ainara López-Maestre Salas, Janos C. Keresztes, Mohammad Goodarzi, Silvia Arazuria, Carmen Jarén, Wouter Saeys.

Año: 2016

Ámbito: Pertenece al ámbito nacional, e internacional, ya que es un proyecto conjunto entre la universidad de Navarra y el departamento de biosistemas de la empresa de belga MeBioS.

Objetivo: Detectar la mancha negra (llamado blackspot en inglés) de manera precisa y no destructiva en tubérculos de patata.

Método: Se utilizará la imagen hiperespectral (HSI), una técnica que combina los principios de la espectroscopía y de la imagen. Este método no es destructivo, es rápido y puede ser totalmente automatizado. Se utilizaron dos configuraciones de HSI, VISNIR (400 -1000 nm) y SWIR (1000-2500 nm)

Resultados:

Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que es posible identificar las patatas crudas afectadas por la mancha negra mediante la combinación de imágenes hiperespectrales y

técnicas quimiométricas. La tasa de clasificación correcta fue entre un 2 y un 7% mayor para el rango SWIR que para el rango VISNIR. Además, se observó que se logró una discriminación más precisa de los tubérculos sanos y magullados aplicando PLS-DA (regresión de mínimos cuadrados parciales) a los datos de imágenes hiperespectrales SWIR.

Se concluye que el rango SWIR, junto con el PLS-DA, es capaz de identificar con precisión las contusiones tempranas en las patatas dentro de las 5 horas después de la contusión. La aplicación de imágenes hiperespectrales NIR podría permitir el desarrollo de un método rápido, fiable y no destructivo para la detección de daños internos en las patatas. Sin embargo, antes de la aplicación de este sistema en la industria de la patata, estos resultados deben ser validados en un conjunto de muestras más amplio que cubra una amplia gama de variedades de patatas cultivadas en diferentes áreas y bajo diferentes condiciones

[47]

Título
Nondestructive detection of blackheart in potato by Visible/Near infrared transmittance spectroscopy.
(Traducción) Detección no destructiva del corazón negro en la patata mediante espectroscopia de transmitancia en el infrarrojo cercano/visible.

Autores: Zhu Zhou, Songwei Zeng, Xiaoyu Li y Jian Zheng

Año:2015

Ámbito: Ámbito internacional, realizado en China mediante colaboración entre universidades y entre departamentos (Escuela de Ingeniería de la Información de la Universidad de Zhejiang, Laboratorio Provincial Clave de Control Forestal Inteligente y Tecnología de la Información de Zhejiang, Facultad de Ingeniería de la Universidad Agrícola de Huazhong y Escuela de Agricultura y Ciencias de la Alimentación de la Universidad de Zhejiang)

Objetivo: Utilizar la técnica espectroscópica de transmisión en el rango VISNIR en la región de 513-850 nm junto con el análisis discriminante lineal de mínimos cuadrados parciales (PLS-LDA) y otros métodos quimiométricos para clasificar las patatas la enfermedad del corazón negro.

Método: Se desarrolló un sistema de espectroscopía de transmisión en la región VISNIR de 513-850 nm. Se utilizó el análisis de componentes principales (PCA) para seleccionar las longitudes de onda sensibles y el análisis discriminante lineal de mínimos cuadrados parciales (PLS-LDA) para desarrollar modelos de clasificación.

Resultados

De las 1.800 longitudes de onda, sólo seis (711, 817, 741, 839, 678 y 698 nm) fueron seleccionadas como las óptimas para la discriminación de los tubérculos de corazón negro basándose en el análisis de componentes principales (PCA). Estas conclusiones podrían ser útiles para diseñar sistemas portátiles y en tiempo real para la clasificación de las patatas de corazón negro. Sin embargo, habría que estudiar un número mucho mayor de tubérculos de patata con diferentes tamaños, formas y cultivares para determinar adecuadamente la capacidad de clasificación de este método.

[48]

Título
Effect of high pressure on the structure of potato starch
(Traducción) Efecto de la alta presión en la estructura del almidón de patata

Autores: W. Błaszczaka, S. Valverdeb, J. Fornala

Ámbito: Internacional y nacional. Es una colaboración entre el Instituto de Química Orgánica (CSIC) de Madrid y el Departamento de Investigación Alimentaria de División de Ciencia Alimentaria dentro del Instituto de Reproducción Animal e Investigación Alimentaria en Academia Polaca de Ciencias en Polonia.

Año: 2004

Objetivo: Medir los efectos de la alta presión en la estructura del almidón de patata.

Método: La suspensión de almidón de patata y agua (10%) se sometió a un tratamiento de alta presión a 600 MPa durante 2 y 3 minutos. Los espectros de polarización de las preparaciones de almidón obtenidas indicaron resonancias de señales distintas a 81,23 y 82.46 ppm, respectivamente, que correspondían a sitios amorfos (C-4) dentro de la estructura del almidón.

Resultados

Se comprobó que la presurización del almidón afectaba significativamente a la intensidad de las bandas típicas de la parte amorfa (1018 cm⁻¹) y cristalina (1047 cm⁻¹) en la estructura del almidón de patata, independientemente del tiempo de tratamiento. El tratamiento a alta presión del almidón de patata dio lugar a una disminución de las temperaturas de gelatinización (To, Tp, Tc) en comparación con el almidón nativo. El análisis SEM indicó que la superficie del gránulo de almidón era más resistente al tratamiento de alta presión que la parte interior del gránulo. La parte interior del gránulo estaba casi completamente llena de una red gelatinosa, con espacios vacíos que aumentaban de diámetro hacia el centro del gránulo.

[49]

Título
Application of NIR and MIR spectroscopy in quality control of potato chips
(Traducción) Aplicación de la espectroscopia NIR y MIR en el control de calidad de las patatas fritas

Autores: Cecilia Shiroma, Luis Rodriguez-Saona

Ámbito: Pertenece al ámbito internacional. Realizada por el Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Ohio, Estados Unidos

Año: 2015

Objetivo: Se investigó la viabilidad de desarrollar una técnica para el control rápido de la calidad de las patatas fritas mediante el uso de la espectroscopia infrarroja combinada con el análisis multivariante.

Método: Se recogieron los espectros de 15 patatas fritas comerciales utilizando el infrarrojo cercano, NIR en reflectancia y en MIR (el infrarrojo medio). El aceite de las patatas fritas se extrajo con una prensa. Los datos espectrales se analizaron por regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) y se generaron modelos de calibración.

Resultados

Se demostró un método rápido, sencillo y preciso para la determinación de humedad y el contenido de grasa de las patatas fritas mediante espectroscopia NIR y MIR combinada con el análisis multivariante. Ambas técnicas infrarrojas (NIR y MIR) generaron capacidades predictivas comparables. Sin embargo, la NIR permitió una preparación más rápida de la muestra y una mayor facilidad de uso en comparado con la espectroscopia MIR. La MIR permitió la rápida caracterización de las muestras de patatas fritas basándose en información espectral única asociada a su composición y al origen de los aceites de fritura.

El análisis directo de las patatas fritas permitió identificar rápidamente el origen del aceite y ha demostrado el potencial para detectar la presencia y el tipo de mezclas de aceite. Esta técnica puede proporcionar eficazmente a la industria de las patatas fritas un método sencillo, rápido, rentable y versátil herramienta analítica para controlar la calidad de sus productos midiendo simultáneamente el contenido de grasa y de humedad y también clasificando las muestras en función de su composición.

Conclusiones generales

La idea general que se extrae de este conjunto de artículos representativos es la viabilidad y el éxito de la espectroscopia como método no destructivo de análisis de componentes y de enfermedades. Además, pone de manifiesto la necesidad de continuar la investigación con una mayor variedad de patatas. Por último, señala al rango SWIR y al rango infrarrojo en general como una línea futura interesante para seguir analizando patatas.

Capítulo 3

Sistemas de medida e instrumentación

En este capítulo se explicará el procedimiento para tomar las medidas de las distintas variedades a analizar, ya explicadas en el capítulo 2. A su vez se explicará tanto el montaje óptico como los dispositivos utilizados en el mismo y las técnicas aplicadas en este.

3.1 Procedimiento, variedades y cortes

Las patatas analizadas fueron adquiridas en distintos supermercados locales. Estas fueron lavadas para eliminar cualquier resto de suciedad y cortadas en láminas de 1.5, 3 y 6 mm de grosor con la mandolina en V Easycook, IBILI 782000. Se cortaron dos láminas de patata por grosor, uno para medir en reflexión y otra para medir en transmisión. En el momento de la medida, se extrajo de las láminas destinadas para transmisión dos cuadrados de 1cmx1cm, para medidas IM y OM respectivamente.

Mientras se realizaban las mediciones, las muestras no medidas en aquel momento se mantuvieron en un frigorífico tapadas con film transparente para evitar su oxidación.

Las medidas fueron tomadas en el rango visible e infrarrojo cercano (VISNIR), que abarca entre los 400 y 1110 nm tanto en transmisión como en reflexión.

Del mismo modo se tomaron medidas en el rango de los infrarrojos de longitud de onda corta, (SWIR), que abarca desde 1000 a 2500 nm. Se tomaron medidas tanto en transmisión como en reflexión.

En reflexión se realizaron un total de cuatro medidas por muestra; dos dentro de la médula, IM, y dos fuera de la médula, OM. En transmisión se tomó dos medidas por muestra; una medida en IM y otra en OM.

3.2 Montaje óptico

A continuación, será descritos los distintos elementos utilizados en el montaje óptico (en las figuras 10 y 11). Este se llevó a cabo en el laboratorio y tenía como objetivo tomar medidas de las variedades de patatas especificadas previamente en la tabla 1 en el rango VISNIR y en el rango SWIR tanto en reflexión (R) como en transmisión (T).

Se debe tener en cuenta que el montaje cambiará dependiendo de:

Rango de estudio:

VISNIR-> Se utilizará el espectrómetro MAYA2000-PRO

SWIR -> Se utilizará el espectrómetro NIRQUEST

Modo de medición:

Reflexión -> Se utilizará la sonda de reflectancia para medir

Transmisión -> Se utilizará el soporte para cubetas

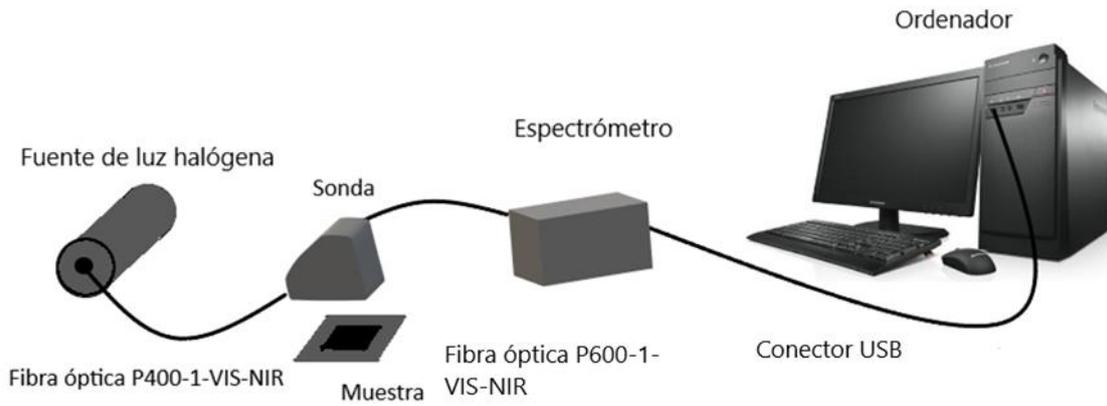


Figura 10: Montaje de los dispositivos utilizados para realizar las medidas. Montaje para medidas en reflexión

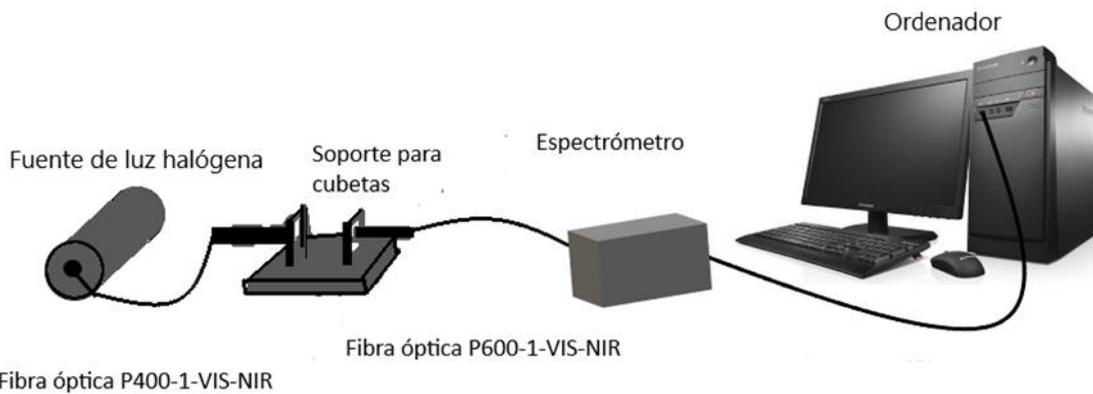


Figura 11: Montaje de los dispositivos utilizados para realizar las medidas. Montaje para medidas en transmisión

Spectralon blanco

El Spectralon blanco es un material que refleja (de manera difusa) el 99% de la luz que incide sobre él. Es el material con mayor reflectancia difusa que se conoce en el mundo y es fabricado por Labsphere. Está compuesto de polvo de politetrafluoroetileno (PTFE) calentado y comprimido en un proceso especial que conforma una resina termoplástica [50]. Gracias a sus propiedades ópticas estables en la región espectral ultravioleta-visible-infrarroja cercana, Spectralon es utilizado ampliamente como referencia para la calibración de instrumentos fotométricos [51]. En este caso será utilizado para realizar la calibración en reflectancia que será posteriormente explicada. En la figura 12 se muestra el espectro de reflectancia del Spectralon.

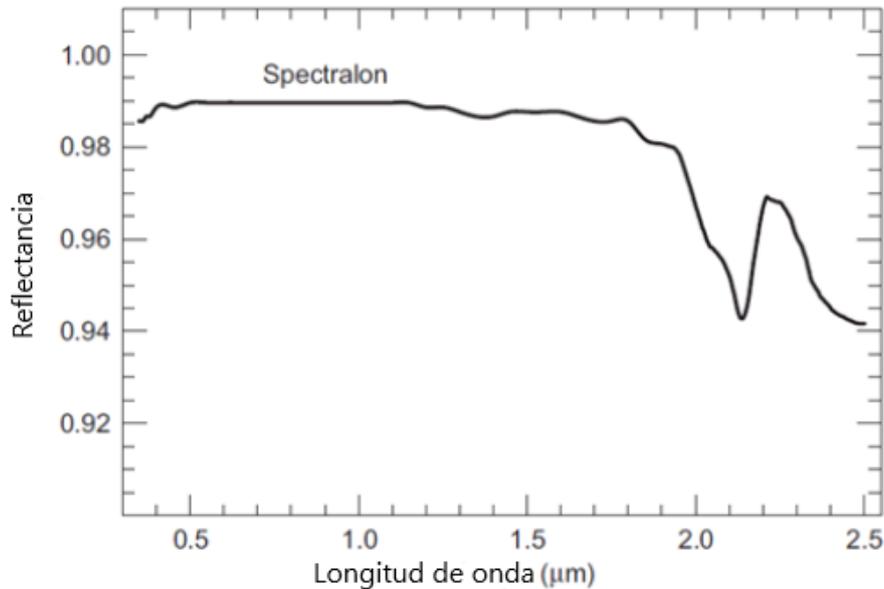


Figura 12: Espectro de reflectancia del Spectralon [52]

Luz halógena HL-2000 Fuente Tungsteno Halog. 360-2000nm

La fuente de luz escogida para analizar las muestras fue la fuente de luz halógena HL-2000.

Es una luz halógena de tungsteno apta para realizar mediciones de 360 a 2400 nm.

Tienen un ventilador integrado para mantener la fuente fría y estable, y un soporte incorporado que aloja filtros para acondicionar la luz. Debe encenderse aproximadamente 10 minutos antes de realizar las medidas para que se caliente.

Esta fue conectada mediante fibra óptica tanto a la sonda de reflectancia para las medidas en reflectancia como a el soporte para cubetas para las medidas en transmisión.

Características [53]

- Rango de longitudes de onda: 360 nm – 2400 nm
- Consumo de energía: 12 VDC
- Conector: SMA 905
- Potencia de pulso: 2800 K
- Potencial nominal de la bombilla: 4.75 W
- Potencia de salida típica: 4.7 mW
- Estabilidad de la salida de la fuente: 0.15% pico a pico

MAYA2000-PRO

Este espectrómetro fue utilizado para realizar las medidas en el rango VISNIR. Es de la marca Ocean Optics. Es un espectrómetro extra sensible apto para mediciones tanto en reflexión como en transmisión, como en baja luminosidad, incluyendo fluorescencia y Raman. Tiene una buena respuesta UV-NIR y un amplio rango dinámico, diseñado para VIS.

Este espectrómetro es configurado mediante el software “OceanView” en el que se seleccionan distintos parámetros para analizar el sistema.

Características [54]

- Rango espectral: 165-1100 nm
- Resolución óptica: 0.18 nm FWHM

- Tiempo de integración: 7.2ms - 5s
- Conector de fibra óptica: SMA 905 a fibra óptica de un solo filamento con apertura numérica de 0,22

NIRQUEST SWIR 900-2500nm

Este espectrómetro fue utilizado para realizar las mediciones en el rango SWIR y es de la marca Ocean Optics. Su rango de detención abarca entre 900 y 2500 nm. Puede medir cambios muy pequeños en la señal absorbida, que son típicos en el rango del infrarrojo cercano. Su sensibilidad permite una mayor precisión en las mediciones, especialmente en condiciones de poca luz. Además, en longitudes de onda más largas, mide la reflexión difusa con bajos niveles de ruido, lo que da lugar a espectros más limpios en longitudes de onda en las que puede ser difícil captar características espectrales [55].

Características [55]

- Rango Espectral: 900nm - 2.5µm
- Resolución óptica: 3.13 nm FWHM
- Tiempo de integración: 1ms - 12s
- Conector: SMA 905

Software OceanView

OceanView es el software operativo para todos los espectrómetros de la marca Ocean Optics, los cuales han sido utilizados en este trabajo. Este programa permite realizar mediciones espectroscópicas (como absorbancia, reflectancia y emisión) y controlar todos los parámetros del sistema además de recoger y visualizar los datos en tiempo real [56].

Parámetros utilizados en las medidas:

- El tiempo de integración fue de 17400 µs para las medidas en transmisión y de 100 ms para las medidas en reflexión.
- El promedio de escaneos: 15 para todo el conjunto de medidas tomadas
- El modo de disparo: manual

P400-1-VIS-NIR

P400-1-VIS-NIR fue la fibra óptica utilizada para conectar la fuente de luz halógena con la sonda de reflectancia en el caso de las medidas en reflexión y el soporte para cubetas en el caso de las medidas de transmisión. Es una fibra multimodo con núcleo de sílice fundido y revestimiento de sílice fundido dopado. Esta transmite con mayor eficacia de 400 a 2100 nm y está enfocada para uso en laboratorio, en el campo y en la industria debido a su robustez [57]. La figura 13 muestra la transmisión de esta fibra.

Características:

- Diámetro del núcleo: 400 µm
- Conectores: SMA-905
- Longitud: 1 metro

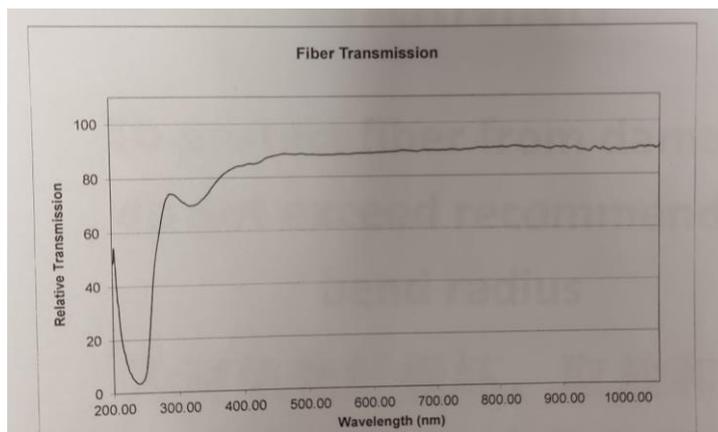


Figura 13:Caracterización de la transmisión de la fibra óptica P400-1-VIS-NIR

P600-1-VIS-NIR

La fibra óptica P600-1-VIS-NIR fue utilizada para conectar tanto la sonda de reflectancia con en espectrómetro MAYA2000-PRO, como el soporte para cubetas con en espectrómetro NIRQUEST. Es una fibra multimodo con núcleo de sílice. Transmite con mayor eficacia desde los 400 a los 2100 nm [57]. Esta fibra es bastante similar a la anterior descrita salvo por el diámetro del núcleo, que es mayor. Fue elegida porque al ser un diámetro de núcleo mayor, el espectrómetro puede capturar una mayor cantidad de luz procedente de la muestra. La figura 14 muestra la transmisión de esta fibra.

Características:

- Diámetro del núcleo: 600 μm
- Conectores: SMA-905
- Longitud: 1 metro

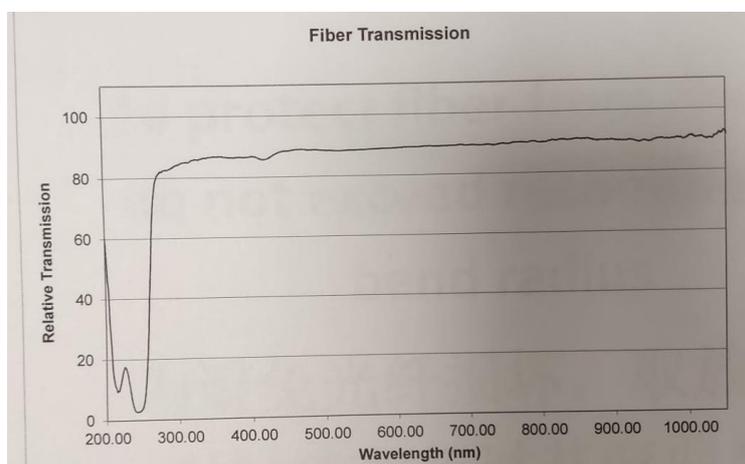


Figura 14: Caracterización de la transmisión de la fibra óptica P600-1-VIS-NIR

CUV-UV Soporte para cubetas

Es utilizada para las medidas en transmisión. Este soporte está optimizado en el rango de 200-2000 nm para cubetas cuadradas de 1 cm de longitud de trayectoria. Tiene una ranura para filtros de hasta 6.35 mm de grosor incorporada y cuenta con émbolos de bola con resorte para un posicionamiento preciso de la cubeta.

Se acopla a través de fibras ópticas a los espectrómetros y fuentes para mediciones en transmisión [58]. En este trabajo no fue utilizada para sujetar una cubeta, si no que en su lugar se colocó la muestra en forma de cuadrado para tomar las medidas en transmisión.

Características [58]

- Conector: SMA 905
- Longitud de la trayectoria: 1 cm
- Lentes de colimación: Dos lentes de sílice fundida 74-UV f/2 (200-2000 nm)

Sonda de reflectancia 45°

Esta es utilizada en las medidas de reflectancia. Mediante la sonda se recoge la luz reflejada de manera difusa por la muestra en un ángulo fijo de 45° respecto a una superficie plana. Esto reduce el error de medición ya que la geometría óptica permanece fija de una a otra medida. La luz reflejada llegará al espectrómetro a través de la fibra óptica.

Características

- Conectores: SMA 905

En la figura 15 se muestra el área de luz que incide sobre la muestra, la superficie de luz reflejada que es captada por la sonda y por último la superposición de ambas. Así se conoce de manera aproximada la cantidad de superficie que abarca la sonda de reflexión. Esto fue especialmente importante a la hora de diferenciar la medida tomada fuera de la médula y dentro de esta.

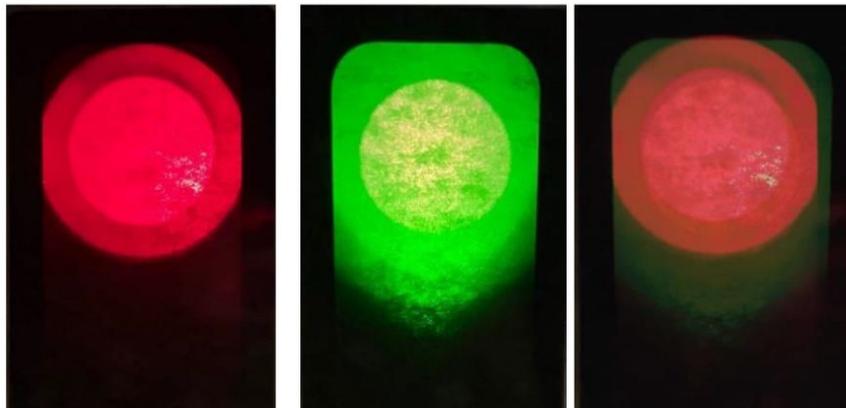


Figura 15: Sonda de reflectancia. Izda.: Superficie de luz incidente. Centro: superficie de luz captada. Dcha.: superposición de las anteriores.

3.3 Técnicas de medida

3.3.1 Medidas en reflexión

- **Rango VISNIR**

Se conectó una fuente de luz halógena [53] mediante la fibra óptica P400-1-VIS-NIR a la sonda de reflectancia con ángulo de 45°. A su vez la sonda de reflectancia fue conectada al espectrómetro MAYA2000-PRO mediante la fibra óptica P600-1-VIS-NIR. La muestra se colocó debajo de la sonda encima de un fondo negro para evitar que la luz se escape por uno de los lados. A través del software se tomaron las medidas de manera manual (clicando con el ratón del ordenador).

- **Rango SWIR**

El montaje para medir en el rango SWIR fue igual al del rango VISNIR, salvo el modelo del espectrómetro utilizado que fue NIRQUEST SWIR.

Se intentó llevar a cabo las medidas en este rango, pero la señal reflejada era muy débil y no era captada por el espectrómetro.

3.3.2 Medidas en transmisión

- **Rango VISNIR**

Se conectó una fuente de luz halógena [53] a un soporte para cubetas de 1 cm de grosor mediante fibra óptica P400-1-VIS-NIR. Este soporte a su vez fue conectado al espectrómetro MAYA 2000-PRO mediante la fibra óptica P600-1-VIS-NIR. Clicando el ratón se tomaron las medidas de forma manual.

Al principio surgieron errores en las medidas de transmisión por que las fibras ópticas no estaban alineadas. Tras un ajuste del soporte se subsanó este problema.

Las medidas en transmisión en el rango VISNIR fueron desechadas tras su procesamiento en Python debido a su valor negativo (no es congruente, significaría que la muestra emite luz). Esto se debe a los efectos del scattering en el rango NIR son muy grandes sobre las medidas de transmitancia [19], por lo que la señal transmitida en VISNIR era muy débil. Dichas medidas fueron descartadas para el posterior procesado.

- **Rango SWIR**

El montaje fue igual que el realizado para el rango VISNIR, salvo el espectrómetro utilizado que fue el NIRQUEST SWIR. Cuando se tomaron estas medidas, la intensidad de la señal recibida no era suficiente para apreciar el espectro. Por ello se modificó la sensibilidad del espectrómetro mediante el software "OceanView". Se aumentó el tiempo de integración del espectrómetro (tiempo en el que este captura la intensidad) a 100 ms frente a los 17400 μ s de la fuente de luz. De esta manera se consiguió visualizar el espectro, aunque con mucho ruido. Cuando estas muestras se procesaron, se multiplicó la intensidad de la señal por el cociente del tiempo de integración de la lámpara y del espectrómetro para que los datos estén en el mismo tiempo de integración.

Hubo un fallo cuando se realizó la medida de la muestra de grosor 3 mm en OM de la variedad 4 en transmisión en el rango SWIR. Esta muestra se cayó del soporte y no fue percibido hasta que las medidas fueron procesadas con Python. Por ello la medida de esta muestra no es válida y no se ha representado su espectro en el posterior procesado.

3.3.3 Calibración

Al realizar una medida, esta puede verse afectada por factores externos como la fuente de luz, la iluminación ambiental, las fibras utilizadas, la sensibilidad del dispositivo CDD fotodetector del espectrómetro, el ruido de fondo del sistema etc.

Por ello, es necesario eliminar esta dependencia mediante la calibración, tanto cuando se van a tomar medidas en reflectancia difusa como cuando estas van a ser tomadas en transmisión.

1. Calibración en reflectancia difusa

- Se conecta la fuente de luz halógena a la sonda de reflectancia mediante la fibra óptica P400-1-VIS-NIR. Debajo de la sonda se coloca el spectralon blanco, que es el material de referencia para tomar las medidas en reflexión. La sonda a su vez estará conectada mediante la fibra P600-1-VIS-NIR al espectrómetro MAYA2000 para las medidas en rango VISNIR y posteriormente al espectrómetro NIRQUEST para tomar las medidas en el rango SWIR.

- Medida del espectro de la fuente de luz. $B(\lambda)$

Se enciende la lámpara halógena y se pone en modo shutter-on de manera que incida luz sobre la muestra. A continuación, se mide la luz reflejada por el spectralon blanco. Al ser este un material que refleja el 99% de la luz el valor esperado de la reflectancia medida es el espectro de la lámpara.

- Medida del ruido de fondo del sistema. $N(\lambda)$

El espectrómetro está compuesto de elementos semiconductores, los cuales, por efecto de la temperatura, pueden sufrir ionización térmica, produciéndose un flujo de electrones que el sistema interpretará como la incidencia de un fotón [59], lo que conforma el ruido de fondo del sistema.

Para medirlo, se pondrá la fuente de luz en modo shutter-off por lo que no habrá luz incidiendo sobre la muestra y se repetirá el proceso anterior. Al no haber luz incidente, la luz reflejada por la muestra debería ser 0%, aunque siempre puede ser captado algo de luz ambiental, por ello se bajó la intensidad de la luz ambiente para tomar esta medida y las siguientes.

2. Calibración en transmitancia

- El montaje será el mismo realizado en las medidas en transmisión. La fuente de luz halógena será conectada al soporte para cubetas mediante la fibra óptica P400-1-VIS-NIR. El soporte estará conectado al espectrómetro MAYA2000 para las medidas en rango VISNIR y posteriormente al espectrómetro NIRQUEST para tomar las medidas en el rango SWIR mediante la fibra P600-1-VIS-NIR.

- Medida del espectro de la fuente de luz. $B(\lambda)$

Se enciende la lámpara halógena y se pone en modo shutter-on. En este caso, la medida de la fuente de luz se realizará enfrentando las dos fibras ópticas utilizadas, previamente descritas, sin ninguna muestra entre ellas mediante el soporte para cubetas. Al no haber ninguna muestra entre las fibras, solo hay aire. El aire permite que toda la luz incidente sea transmitida ($T=1$). En transmisión, la medida de referencia es la intensidad de la fuente de luz. El valor esperado de la transmitancia medida es el espectro de la lámpara.

- Medida del ruido de fondo del sistema. $N(\lambda)$

La medida de ruido de fondo de sistema es igual que en el caso de la calibración en reflectancia. Se pondrá la fuente de luz halógena en modo shutter-off. Así, al no haber luz incidente, la luz transmitida debería ser del 0%.

Por último, tanto para la calibración en reflectancia difusa como en transmisión, se aplica la corrección para calibrar las medidas mediante la siguiente fórmula:

$$Medida\ corregida(\lambda) = \frac{Material(\lambda) - N(\lambda)}{B(\lambda) - N(\lambda)}$$

Ecuación 15

Siendo $Material(\lambda)$ las medidas tomadas en las muestras de patatas. Ya que son utilizados dos espectrómetros en la medición, la calibración será aplicada dos veces, una por espectrómetro.

Capítulo 4.

Técnicas de Análisis

Tras tomar las medidas de las muestras mediante los procedimientos explicados en el apartado anterior, es necesario aplicar distintas técnicas de procesamiento de datos para obtener la máxima información posible de las medidas tomadas. A continuación, se describen las técnicas utilizadas en este trabajo.

4.1 Aplicación del modelo de Beer-Lambert para extraer el camino óptico.

Aunque el modelo de Beer-Lambert, explicado en capítulo 2, únicamente tiene en cuenta el coeficiente de absorción del tejido a analizar, en el caso experimental se supuso que el coeficiente de absorción se puede sustituir por el coeficiente de extinción, μ , definido como:

$$\mu = \mu_a + \mu'_s$$

Ecuación 16

siendo μ'_s el coeficiente de scattering reflejado, que representa la cantidad de la luz dispersada de un tejido (cm^{-1}). Además, en este caso experimental, se supuso que la reflectancia (R) es análoga a la transmitancia, $R \approx T$, ya que en la medición de las muestras se colocó una superficie negra debajo de las mismas que no dejaba escapar la luz incidente por uno de los lados (figura 16).

En este caso, tanto la reflectancia como la transmitancia de la muestra en el modelo experimental quedan definidas como:

$$R \approx T \approx e^{-\mu L}$$

Ecuación 17

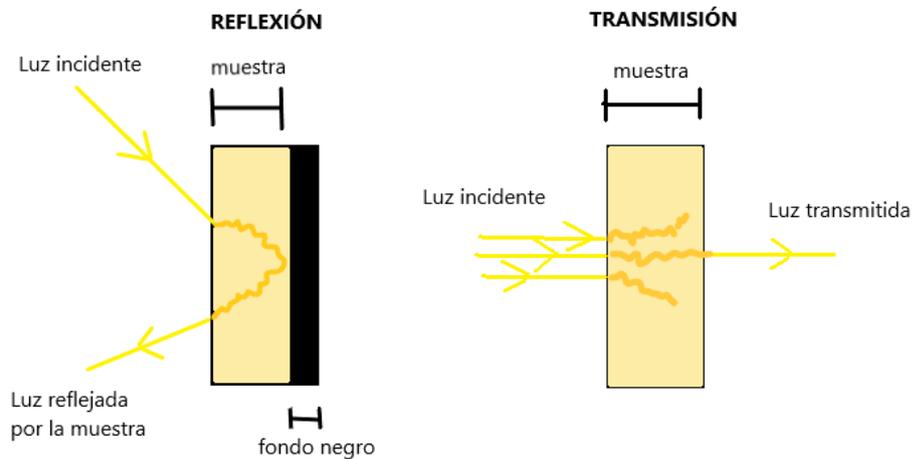


Figura 16: Representación gráfica de la interacción de la luz con la muestra de patata. (Dcha) Medida tomada en reflexión, (Izda) Medida tomada en transmisión.

Para el análisis de los datos, tanto los valores del coeficiente de absorción como del coeficiente de scattering reflejados fueron extraídos de la bibliografía [19].

El objetivo de la aplicación de Beer-Lambert era la obtención del camino óptico, L. Para ello se aplicó el logaritmo neperiano a la expresión 16:

$$-\ln(R) = (\mu_a + \mu'_s)L$$

$$L = \frac{(\mu_a + \mu'_s)}{-\ln(R)}$$

Ecuación 18

Posteriormente se calculó el resultado de la ecuación 18 con Python.

4.2 Aplicación del modelo de Kubelka-Munk

El modelo de Kubelka-Munk, explicado en el apartado 4.1.2, ha sido utilizado como alternativa al modelo de Beer-Lambert. Kubelka-Munk tiene en cuenta las no-homogeneidades de la muestra, es decir, tiene en cuenta el coeficiente de scattering reflejado del tejido analizado. Este coeficiente es de especial relevancia en el caso de las patatas ya que prevalece en comparación con su bajo coeficiente de absorción. Por el contrario, el modelo de Beer-Lambert obviaba esta característica de la muestra analizada, siendo esto de gran importancia para entender como interactúa la muestra con la luz. Los valores de coeficiente de absorción (K) y del coeficiente de scattering reflejado (S) fueron extraídos de la bibliografía [19].

Mediante la ecuación de Kubelka-Munk simplificada $\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$ y de los valores de K y S se obtuvieron los valores de la reflectancia teórica (Rt).

Los valores de la reflectancia teórica calculada están en función de las longitudes de onda comprendidas entre 500-1900 nm, al estar los valores de K y S extraídos de la bibliografía en función de ese mismo rango.

La aplicación de este modelo es una manera sencilla y clara de obtener la reflectancia difusa de un material a partir de los valores de su coeficiente de absorción y de scattering reflejado siempre que se cumplan las condiciones de aplicación. El modelo de Kubelka-Munk describe la reflectancia difusa, por lo que este modelo no pudo ser aplicado a las muestras tomadas en transmisión.

La reflectancia teórica fue comparada con la reflectancia experimental de las medidas obtenidas en el laboratorio mediante la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE). También fueron comparadas entre si la reflectancia teórica y la reflectancia experimental del paper de López-Maestresalas et al., 2016 mediante el cálculo de RMSE.

4.3 Error Cuadrático Medio (MSE)

El Error Cuadrático Medio o Mean Square Error por sus siglas en inglés es una forma de evaluar la diferencia entre un estimador y el valor real de la cantidad que se pretende calcular. El MSE mide el promedio del cuadrado del "error", siendo el error el valor en el que el estimador difiere de la cantidad a ser estimada [60]. Es decir, indica cual es el error que se produce al estimar un valor, siendo una manera común de medir la precisión de la predicción de un modelo.

Para calcularlo se toma el promedio, o la media, de los términos de error cuadrático individuales:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (real - estimado)^2$$

Ecuación 19

dónde:

- Σ : Sumatorio de las muestras
- n: tamaño de la muestra
- Real: Es el valor de los datos de referencia, en este caso la reflectancia teórica o la reflectancia del paper de López-Maestresalas et al., 2016.
- Estimado: el valor de datos estimados por el modelo escogido, en este caso la reflectancia experimental.

En la práctica, la raíz del error cuadrático medio (RMSE) se usa comúnmente para evaluar la precisión del modelo porque sus unidades son las mismas que las de las magnitudes a evaluar. Como su nombre lo indica, es la raíz cuadrada del error cuadrático medio.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (real - estimado)^2}$$

Ecuación 20

Cuanto menor sea el valor de RMSE, mejor será la precisión del modelo de predicción al describir los datos experimentales.

Este método es una manera sencilla y fácil de implementar para poner en valor las reflectancias que se discuten. Para obtener el RMSE fue necesario interpolar la reflectancia teórica hallada con los valores de longitudes de onda del rango VISNIR medidos con el espectrómetro ya que la reflectancia calculada mediante Kubelka-Munk tenía menos valores teóricos que medidas experimentales. Se ha calculado la raíz cuadrada del error cuadrático medio RMSE para conocer cuan diferentes eran los valores de:

-La reflectancia teórica calculada mediante el modelo de Kubelka-Munk y el valor de la reflectancia experimental.

-La reflectancia teórica calculada mediante el modelo de Kubelka-Munk y el valor de la reflectancia experimental del artículo de referencia [19].

4.4 Filtrado de Savitzky-Golay

Cuando una señal contiene ruido, en ocasiones se requiere utilizar un filtro para extraer la información más relevante de esta; es decir, aproximar la función original manteniendo sólo las características importantes y deshacerse de las fluctuaciones innecesarias y/o del ruido de dicha señal. En este caso, para observar y analizar los espectros medidos con mayor claridad se ha aplicado el filtro paso bajo de Savitzky-Golay. Este consiste en el ajuste de subconjuntos sucesivos de puntos con una función polinómica que minimiza el error de ajuste.

El filtro de Savitzky-Golay fue aplicado para suavizar el total de los espectros medidos en el laboratorio tanto los de transmisión en el rango SWIR como tomados en reflexión en el rango VISNIR. Este filtro utiliza un método de ventana móvil, una forma de procesar datos en lotes más pequeños de una sola vez. En concreto utiliza la media móvil, una técnica que desliza una ventana a lo largo de los datos, calculando la media de los puntos dentro de cada ventana [61].

Cuanto más grande sea el tamaño de la ventana, menos preciso será el ajuste y los procedimientos de suavizado, ya que se obliga a la función a promediar una mayor parte de la señal. Si el tamaño de ventana es menor, el filtro promedia varias veces para ajustar una menor cantidad de puntos a la vez, mejorando así el resultado de la función de ajuste y la señal resultante aparecerá menos suavizada y más detallada.

En dicho filtro se da como parámetro de entrada la señal ruidosa original, se establece el tamaño de la ventana (el número de puntos utilizados para calcular el ajuste) y se determina el orden de la función polinómica utilizada para ajustar el conjunto de datos.

El procedimiento se itera a lo largo de todos los puntos de datos, obteniendo una nueva serie de puntos de datos que se ajustan a la señal original. El orden de la función de ajuste polinómico debe de ser lo más bajo posible para introducir la menor distorsión proveniente de la señal original y siempre un número inferior al tamaño de la ventana. En el caso práctico se determinó un orden de valor 3.

En cuanto al tamaño de la ventana de muestreo, debe ser ajustado para obtener una señal filtrada que conserve toda la información significativa contenida en la original, pero con el menor ruido y/o fluctuaciones posibles siendo siempre un número impar.

Para determinar el tamaño de la ventana óptimo se impuso un criterio de parada basado en la raíz cuadrada del error cuadrático medio, RMSE en Python. Se diseñó un bucle iterativo con un rango desde el menor valor posible de tamaño de ventana ,1, hasta el máximo valor posible (la longitud del vector de datos a suavizar menos la unidad) con paso 2 para que los valores fuesen impares. Después se compararon dos conjuntos de datos filtrados con diferentes tamaños de ventanas. Si el RMSE entre ellos era menor que una determinada cantidad, se establecía el tamaño de ventana como el del conjunto de datos con el mayor tamaño de ventana. Si la condición no era cumplida, el bucle volvía a iterar y se repetía el procedimiento.

En el caso del rango SWIR, el criterio de parada fue un RMSE menor que 0.002 debido al alto nivel de ruido de estas señales. Por otro lado, en los datos tomados mediante reflexión criterio de parada de RMSE fue de 0.05, ya que la señal no era tan ruidosa. En la figura 17 se observa la mejora de la calidad de la señal tras aplicar el filtro de Savitzky-Golay.

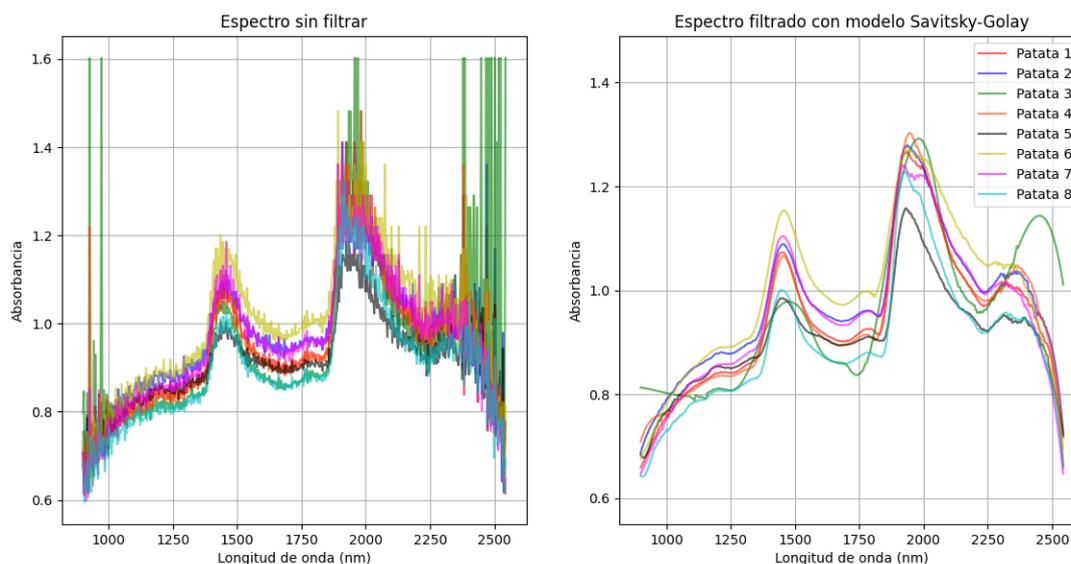


Figura 17: Izda: Espectro sin filtrado, Dcha: Mismo espectro filtrado con el filtro de Savitzky-Golay.

4.5 Análisis de componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales, o PCA por sus siglas en inglés, es un procedimiento estadístico. Es una transformación lineal del espacio original conformado por los datos disponibles a un nuevo espacio en el que estos son linealmente independientes y donde en cada nueva dimensión del espacio se maximiza la varianza. Este también permite reducir la dimensionalidad del espacio original, lo que facilita la visualización y el análisis de dicha información. Los datos subyacentes pueden ser mediciones que describan las propiedades de muestras tomadas.

PCA es una herramienta muy flexible y permite el análisis de conjuntos de datos que pueden contener, por ejemplo, multicolinealidad, valores faltantes, datos categóricos y mediciones imprecisas. Se persigue extraer la información importante de los datos y expresarla como un conjunto de índices resumidos llamados componentes principales.

El PCA busca combinaciones lineales de las variables que mejor describen la tendencia del proceso. Matemáticamente se basa en una descomposición de la matriz de covarianza de las variables del proceso a lo largo de las direcciones que mejor explican las principales causas de variabilidad de la información analizada. PCA crea una visualización de datos que minimiza la varianza residual en el sentido de mínimos cuadrados y maximiza la varianza de las coordenadas de proyección [62].

Las ventajas que ofrece esta técnica son varias. En primer lugar, permite representar de manera óptima en un espacio de dimensión pequeña, observaciones de un espacio general k -dimensional. De esta manera se identifican las posibles variables latentes o no observadas a simple vista que generan los datos [62].

4.5.1 Aplicación de PCA

PCA fue aplicado en los siguientes casos:

- Únicamente procesando los datos tomados fuera de la médula (OM)
- Únicamente procesando los datos tomados dentro de la médula (IM)

- Únicamente procesando los datos de un único grosor.
- Todos los datos disponibles procesados a la vez

Nunca juntando los datos de reflexión y transmisión

En primer lugar, se considera una matriz $X \in \mathbb{R}^{n \times m}$ donde se encuentran las n muestras tomadas de m variables del proceso [62]

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix}_{n \times m}$$

Ecuación 21

En nuestro análisis esta matriz tomará distintos valores, por ejemplo, en el rango SWIR en transmisión la matriz X adquiere la dimensión de 31×512 , siendo 31 las muestras tomadas y 512 las longitudes de onda captadas por el espectrómetro en el rango SWIR.

Dichos datos deben ser estandarizados para que tengan media nula y desviación estándar unitaria, ya que de no hacerlo aquellas variables cuya escala sea mayor dominarán el modelo debido a que PCA identifica las direcciones con mayor varianza.

A partir de la matriz X se calcula la matriz de covarianzas R :

$$R = \frac{1}{n-1} X^T X$$

Ecuación 22

Y a continuación se calcula la descomposición de valores singulares (SVD) de la matriz R :

$$R = V \Lambda V^T$$

Ecuación 23

Donde Λ es una matriz diagonal que contiene los valores propios reales no negativos en orden decreciente de R y V contiene los vectores propios de R .

Se escogen los vectores propios de los (a) valores propios más grandes y se almacenan en P , y se calcula la proyección de los datos de partida X en un nuevo espacio de dimensión reducida T :

$$T = XP$$

Ecuación 24

P marca la dirección del nuevo espacio y sus columnas son vectores conocidos como loadings. Los loadings pueden interpretarse como el peso/importancia que tiene cada variable en cada componente y, por lo tanto, ayudan a conocer qué tipo de información recoge cada una de las componentes. A cada una de las componentes del nuevo espacio T se les denomina scores.

Lo que se persigue es encontrar el valor de los loadings con los que se maximiza la varianza mediante el cálculo de vectores propios y de los valores propios de la matriz de covarianzas.

El primer componente principal define la dirección de mayor variabilidad del conjunto de datos, por ello tiene la mayor suma de varianza en la matriz que contiene los valores propios (Λ). Este es una combinación lineal de las variables originales

Una vez calculada la primera componente, se calcula la segunda componente principal repitiendo el mismo proceso, pero sin poder ser linealmente dependiente de la primera componente. El segundo componente principal explica la segunda mayor fuente de variación y así sucesivamente el resto de las componentes. El proceso se repite de forma iterativa hasta

calcular todas las posibles componentes o hasta que se decida detener el proceso. El orden de importancia de las componentes viene dado por la magnitud del valor propio asociado a cada vector propio. En la figura 18 se muestra una representación gráfica de las dos primeras componentes principales.

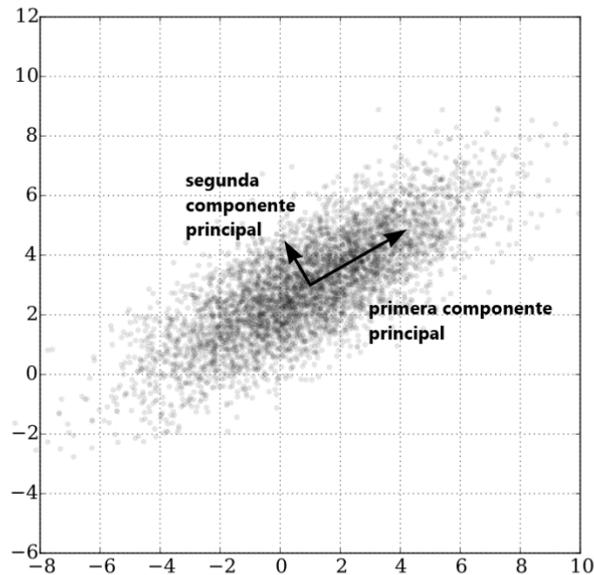


Figura 18: Representación gráfica de la primera y la segunda componente principal halladas mediante la técnica de análisis PCA [63]

En la mayoría de los análisis las mayores fuentes de variabilidad quedan capturadas en unos pocos componentes de mayor variabilidad. Cuanto más correlacionadas están las variables del proceso, menos componentes describirán la variabilidad del proceso. Generalmente los últimos componentes de menor valor representan el ruido del proceso y de los instrumentos por lo que es conveniente rechazarlos [62]. Distintas reglas para seleccionar el número de componentes principales han sido propuestas. Para ello se debe seleccionar el número de loadings que conformaran la matriz P de transformación. Existen distintos métodos para esta selección, [62]. En el método escogido en este caso, se selecciona el número de componentes hasta cubrir una cota de varianza (CPV). Se suelen seleccionar valores de CPV de entre el 80 % y el 90 % [62]. En este trabajo se aceptaron valores de entre el 70% y el 90% de CPV.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En primer lugar, se explicarán cómo se preprocesaron los espectros para conseguir los espectros definitivos de absorbancia con los que se va a trabajar. Después se analizarán los resultados obtenidos tras aplicar PCA a las medidas. A continuación, se explicarán los resultados obtenidos tras la aplicación del modelo de Beer-Lambert para hallar el camino óptico. Por último, se explicará la aplicación del modelo de Kubelka-Munk para contrastar las medidas en reflectancia con datos obtenidos de la bibliografía disponible.

5.1 Preprocesado espectral

Todo el preprocesado espectral fue realizado mediante Python (ver 3.9). En primer lugar, (figura 19), se representaron las medidas captadas mediante el espectrómetro.

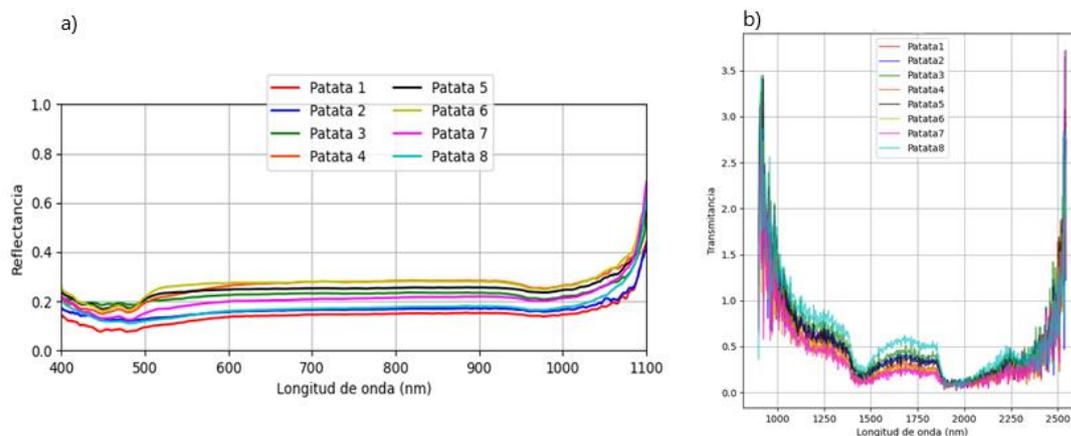


Figura 19 : a) Medidas en reflectancia de todas las variedades con grosor 1.5 mm, tomadas en OM, en reflexión Rango VISNIR. b) Transmancia de todas las variedades de grosor 1.5 mm, tomadas en OM, en transmisión en el rango SWIR.

A continuación, (figura 20), se aplicó la ya explicada ecuación de la absorbancia, $A = -\log_{10}(T)$, para representar las medidas en absorbancia y para mejorar el rango dinámico. De esta manera se “exagera” el espectro y se puede apreciar de manera mucho más clara los picos y valles de este. Cabe destacar que en el caso de las medidas tomadas en transmitancia fue necesario que su absorbancia fuera multiplicada por el cociente del tiempo de integración de la fuente de luz halógena y del espectrómetro.

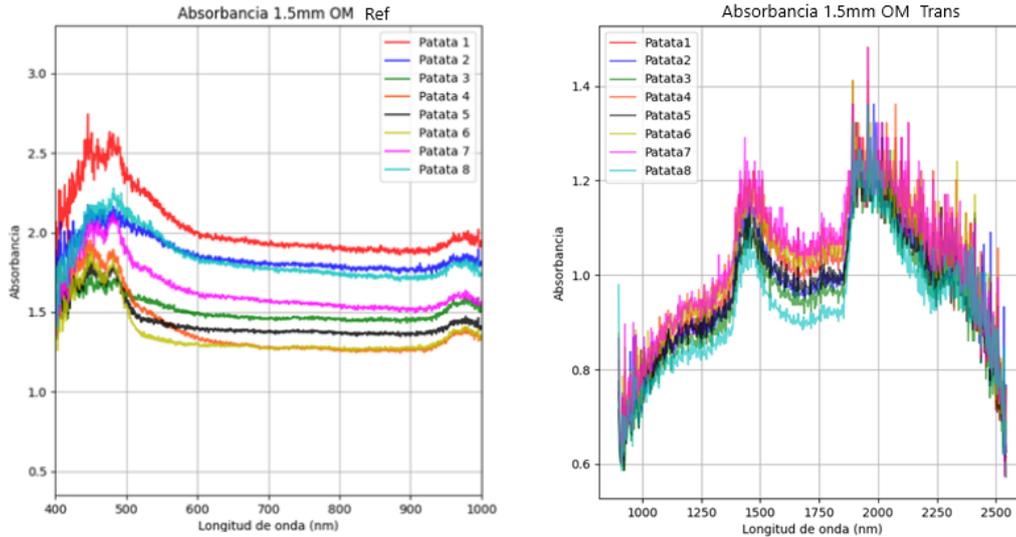


Figura 20: (Izda): Espectro en absorbancia de las medidas tomadas en reflexión, rango VISNIR para 1.5 mm de grosor en OM. (Dcha): Espectro en absorbancia de las medidas tomadas en transmisión, rango SWIR para 1.5 mm de grosor en OM.

Por último, (figura 21), se filtra el espectro con el filtro Savitzky-Golay ya explicado en el apartado 4.4 para eliminar todo el ruido posible manteniendo la máxima información. Estos son los espectros finales en absorbancia que se discutirán a continuación. Los espectros fueron representados para todas las variedades de patatas por el grosor de la muestra y por su zona de medida (OM o IM).

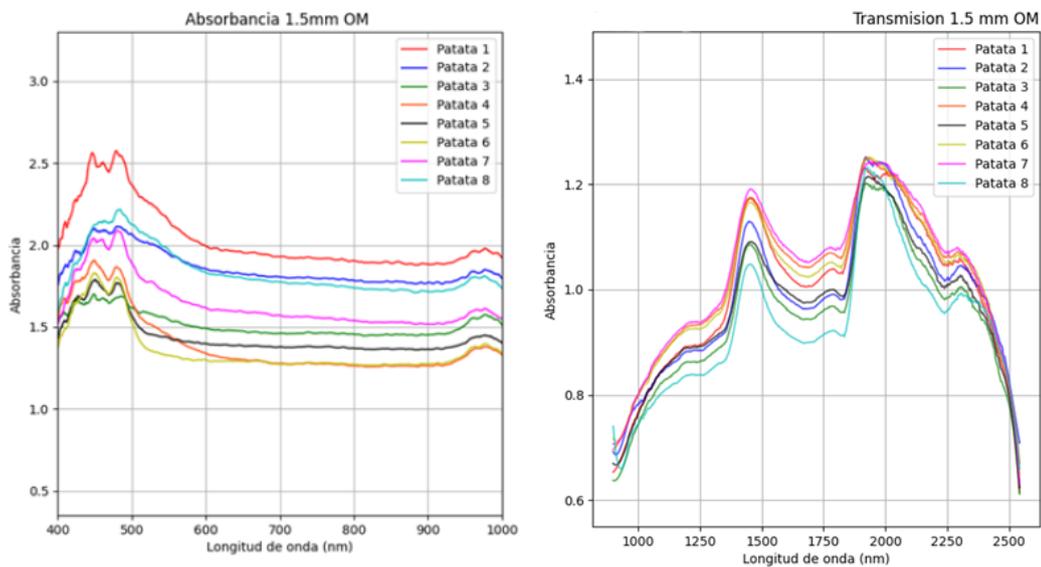


Figura 21: (Izda): Espectro, filtrado con el filtro Savitzky-Golay, en absorbancia de las medidas tomadas en reflexión, rango VISNIR para 1.5 mm de grosor en OM. (Dcha.): Espectro, filtrado con el filtro Savitzky-Golay, en absorbancia de las medidas tomadas en transmisión, rango SWIR para 1.5 mm de grosor en OM.

5.2 Discusión de los espectros finales

En primer lugar, se discutirán los espectros tomados en el rango VISNIR en reflexión, distinguiendo entre los espectros de las medidas IM y OM. Por otra parte, se discutirán los espectros tomados en el rango SWIR en transmitancia.

5.2.1 Espectros tomados en reflexión, rango VISNIR

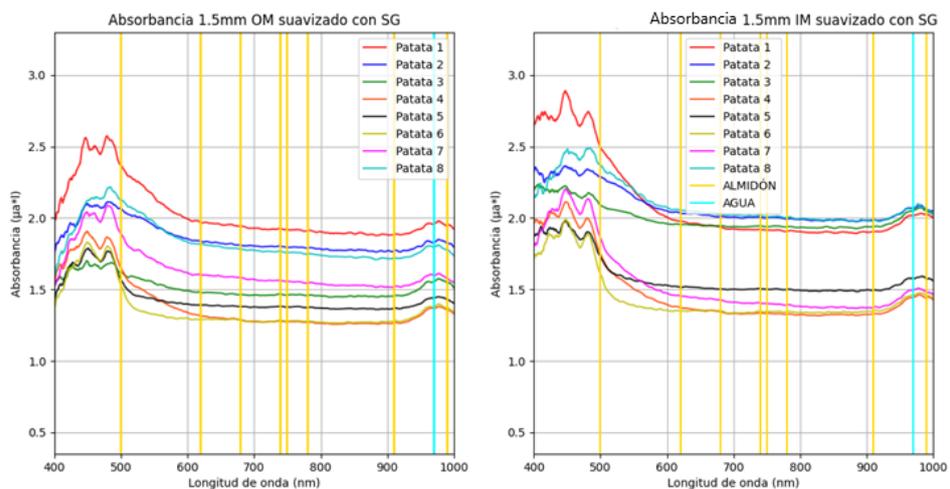
En general los espectros de absorbancia obtenidos son muy planos, apenas se apreciaban picos significativos salvo en 680 nm en las variedades de grosor 6 mm y en algunas variedades de grosor 3 mm (figura 22). La bibliografía relaciona este pico con las vibraciones de estiramiento de las bandas C-H y O-H presentes en la región VISNIR, siendo estos polímeros presentes en el almidón [28].

En los espectros de las muestras de grosor 1.5 mm apenas se encuentra ningún pico representativo.

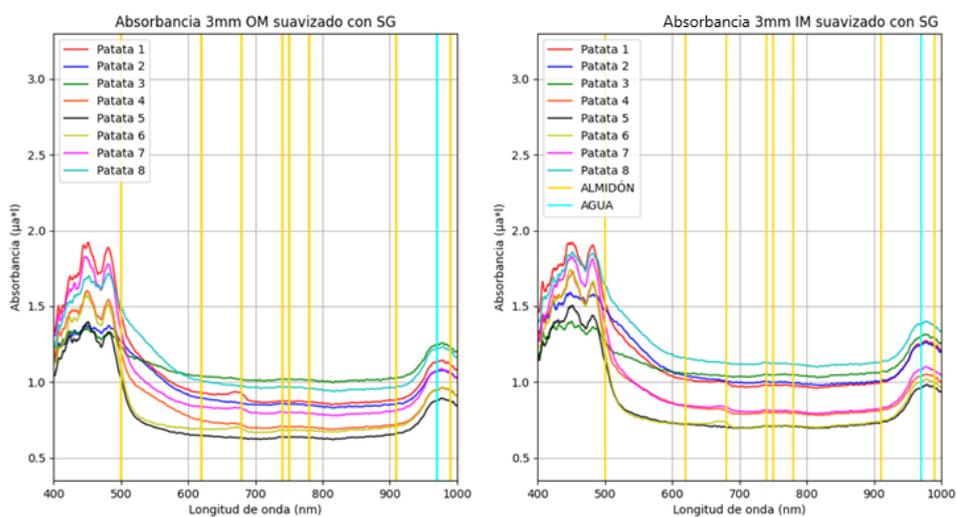
La bibliografía también indica varios picos de absorción a distintas longitudes de onda relacionadas con el almidón en el rango VISNIR en 750, 780, 840, 910, 950 ,990 nm [28] y 620 nm [29] ; sin embargo, éstas no son apreciables a simple vista en las gráficas generadas. En los espectros tanto de grosor 1.5, 3 y 6 mm sí podemos observar un pico representativo relacionado con la absorción del agua en 970 nm [18].

La absorción es ligeramente mayor en las medidas tomadas en IM (figura 22) que en las tomadas en OM. Como el almidón se encuentra fuera de la médula en mayor concentración [6] y el agua es transparente en el rango VISNIR, podemos concluir que este hecho se debe al efecto del scattering, consecuencia de una mayor densidad celular fuera de la médula (figura 7).

Absorbancia 1.5mm OM y IM



Absorbancia 3mm OM y IM



Absorbancia 6mm OM y IM

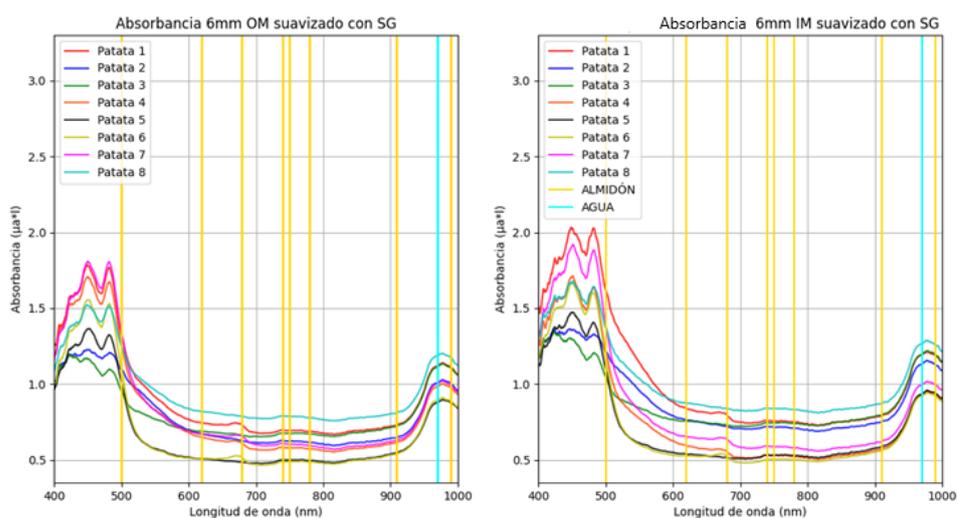


Figura 22:(Izda.): Espectro de absorbancia en reflexión en rango VISNIR tomado en OM a 1.5, 3 y 6mm. (Dcha.): espectro de absorbancia en reflexión en rango VISNIR tomada en IM a 1.5 (arriba), 3(centro) y 6 mm (abajo). Ambas con los picos de almidón y agua más significativos marcados.

5.2.2 Espectros tomados en transmisión, rango SWIR

A simple vista en los espectros medidos en el rango SWIR se aprecian mejor picos y valles que en los espectros medidos en el rango VISNIR (figura 23). En ellos aparecen picos representativos de almidón y agua, justificados como tales por la bibliografía. Las longitudes de onda 970, 1200, 1210, 1440–1490 y 1900 nm están asociadas con bandas de absorción de agua [19]. En el espectro se aprecia en especial el pico en 1490 nm asociado con el agua.

Encontramos en 1765 nm un pico de absorción relacionado con el estiramiento del polímero C-H atribuido al almidón [19], otro en 1960 nm que representa el polímero O-H que está presente en el almidón [12] y otro en 2280 nm relacionado con la presencia de almidón causado por el polímero C-H [30]

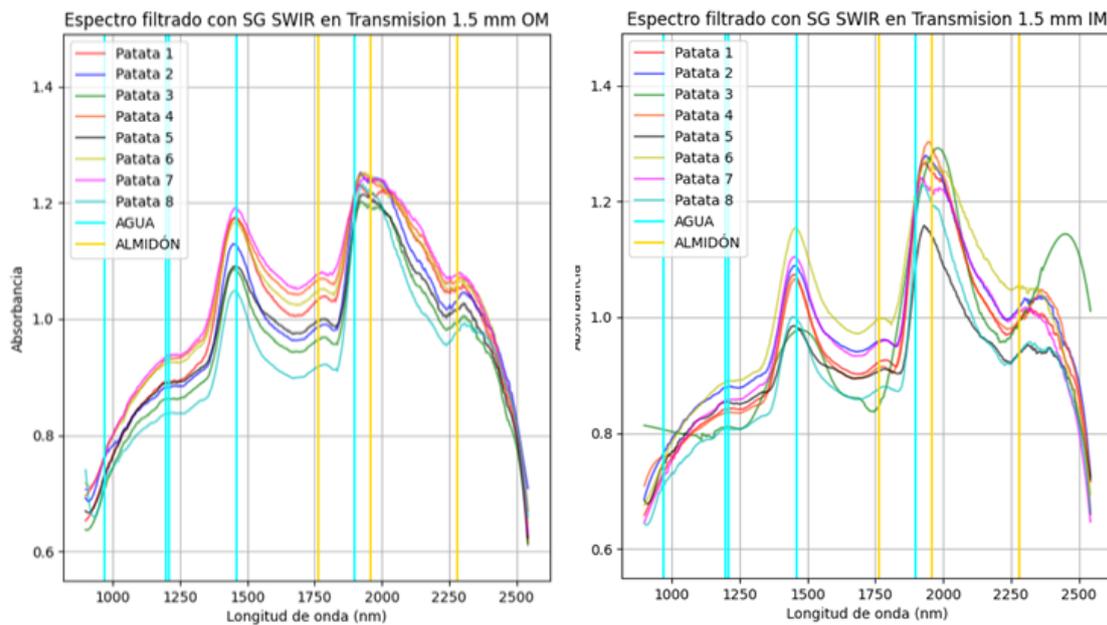


Figura 23(Izda.): Espectros tomados en transmisión en el rango SWIR de grosor 1.5 mm en OM. (Dcha.): Espectros tomados en transmisión en el rango SWIR de 1.5 mm de grosor en IM.

La absorbancia es ligeramente mayor en OM que en IM debido al mayor contenido de almidón en OM. Esto es claramente visible en la figura 23 donde el pico en 1765 nm y en 2280 nm que representan al almidón son de menor valor en IM que en OM.

Observamos que en las variedades 3, 5 y 8 en IM (figura 23) la concentración de agua es menor comparada con la de otras variedades. Esto se debe a una composición ligeramente distinta de estas respecto a las de sus compañeras.

Respecto a las muestras de grosor 3 mm (figura 24), sus espectros originales eran muy ruidosos y por ello la observación de picos representativos fue más complicada.

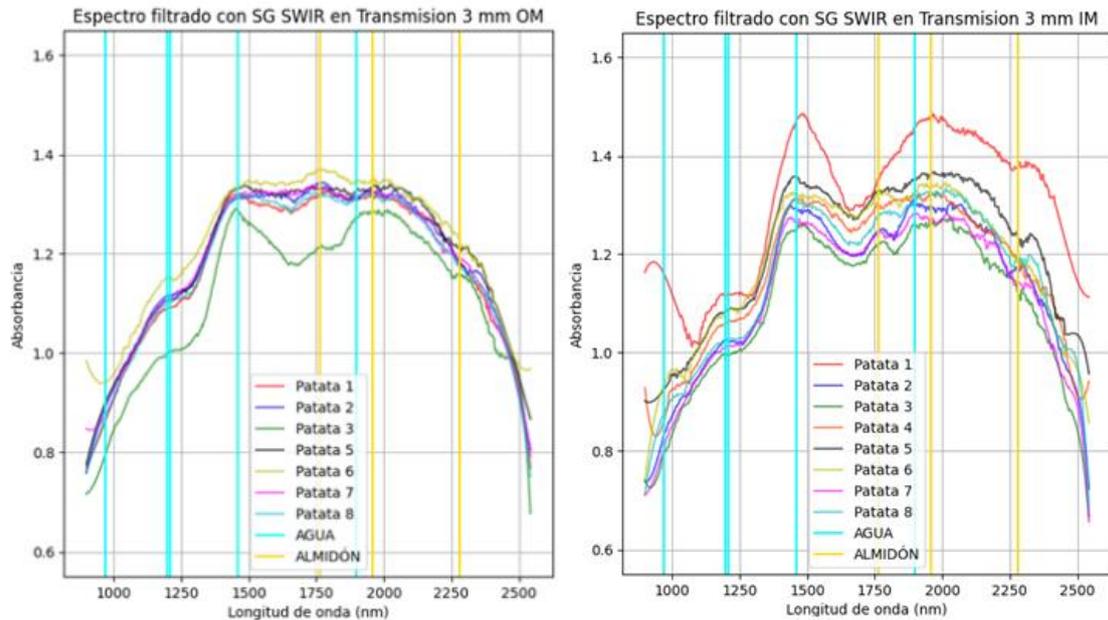


Figura 24: (Izq): Espectros tomados en transmisión en el rango SWIR, 3 mm de grosor, OM. (Dcha): Espectros tomados en transmisión en el rango SWIR, 3 mm de grosor, IM.

Aun así, en IM podemos apreciar los 3 picos relacionados con la absorción del agua en 1200, 1210 y 1450 nm de manera clara (figura 24). También se observa el pico de almidón en 1765 nm. La variedad 1 es la que tiene el espectro más diferenciado que el de sus compañeras. La variedad 3 es la que tiene menor absorbancia. En OM se aprecian incluso menos los picos representativos, aunque sí se distinguen los picos de absorción del agua en 1200, 1220 y 1450 nm.

La absorbancia tanto en IM como en OM en transmisión en el rango SWIR es muy similar. Según lo observado se puede afirmar que, a la hora de encontrar valles o picos significativos en los espectros, es preferible trabajar en el rango SWIR en transmisión que en el rango VISNIR en reflexión.

Una vez finalizado el análisis de los espectros con su respectivo preprocesado, se planteaba la necesidad de extraer más información del rango VISNIR además de comprobar si es posible extraer información adicional de las medidas del rango SWIR. Para ello se aplicó el análisis de componentes principales (PCA) a todas las medidas previamente mencionadas.

5.3 Análisis espectral mediante PCA

Mediante la técnica de análisis PCA se calcularon las componentes principales de los distintos conjuntos de datos para extraer la información espectral más importante de las medidas tomadas en el laboratorio. Cuando se examinaron todos los espectros de reflectancia en el rango VISNIR, apenas había picos o valles de especial relevancia que pudieran revelar la presencia de algún compuesto a simple vista como se ha mencionado previamente. Al aplicar PCA, se pudo observar que sí hay información relevante alrededor de ciertos rangos y/o ciertas longitudes de onda. Por ejemplo, en la Figura 25 a) se observa el espectro mayormente plano de los datos en IM y OM de grosor 6 mm en reflectancia en el rango VISNIR. En la Figura 25 b) de estos mismos datos, tras haber aplicado PCA, se observa que hay información relevante por ejemplo en el rango de 800-1000 nm o en 700 nm. Es decir, aplicando PCA se pueden transformar las variables originales, que suelen estar correlacionadas, en nuevas variables no correlacionadas, facilitando la interpretación de los datos y la extracción de información.

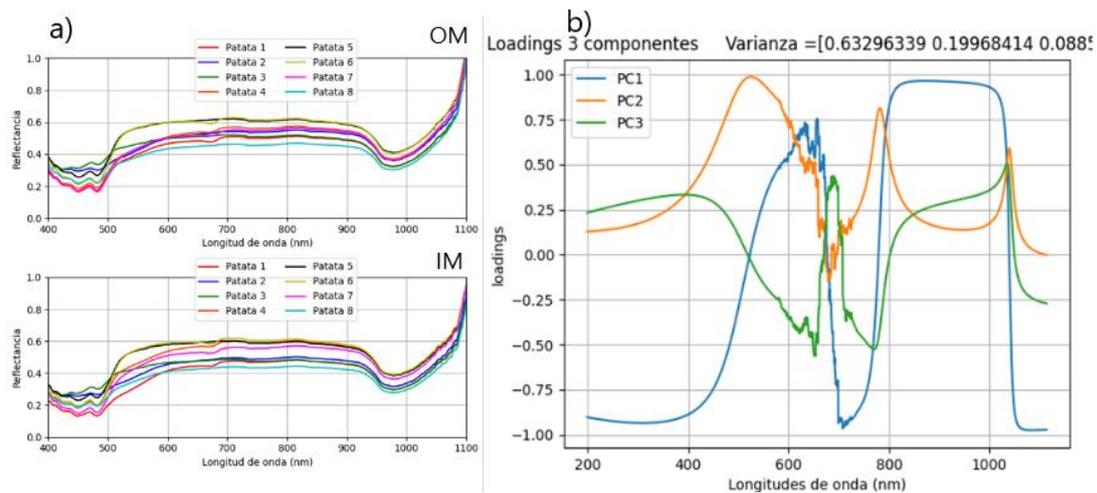


Figura 25 : a) Espectro en reflectancia en el rango visible de todas las variedades de patatas de grosor 6 mm b) Loadings tras haber aplicado PCA a los datos mencionados en la gráfica a).

Se analizaron los siguientes conjuntos de datos mediante PCA:

- Datos tomados en **reflexión**:
 1. El conjunto total de medidas tomadas
 2. Medidas divididas por grosor
 - Datos de grosor 1.5 mm
 - Datos de grosor 3 mm
 - Datos de grosor 6 mm
 3. Medidas divididas por lugar de toma
 - Datos tomados en IM
 - Datos tomados en OM
- Datos tomados en **transmisión**:
 - Datos de grosor 1.5 mm
 - Datos de grosor 1.5 mm y 3 mm

5.3.1 Reflexión

5.3.1.1 El conjunto total de medidas tomadas

Representación de componentes principales

Se hizo un análisis PCA con todas las medidas disponibles en reflexión del rango VISNIR, representando las medidas en función de la variedad de patata.

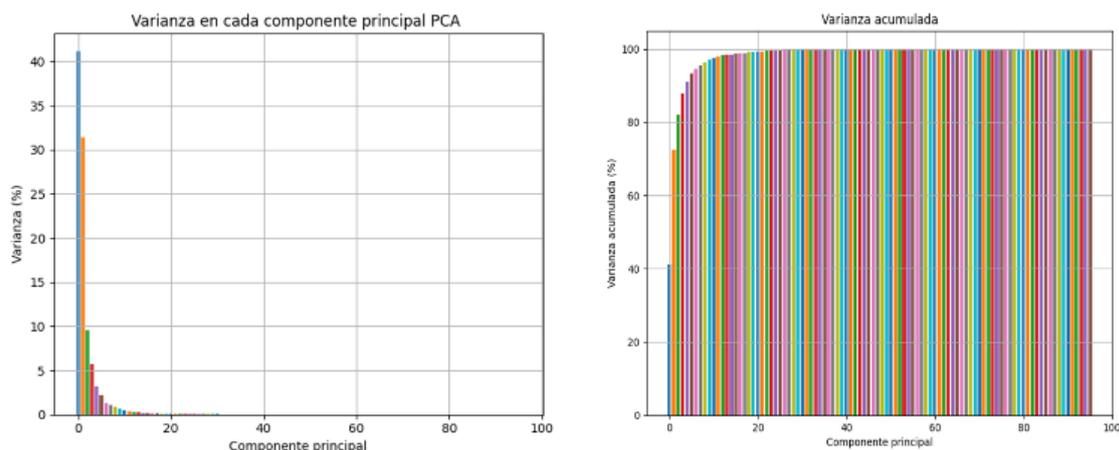


Figura 26 : Representación de; (Dcha): Cota de varianza, (Izda); la varianza acumulada.

Mediante los datos representados en la figura 26 de la varianza en porcentaje de cada componente principal (cota de varianza o CPV) se ha considerado que es suficiente con representar las dos primeras componentes principales para representar la información total, ya que la varianza que suman, la cantidad de información que representan es de un 72.54%. No se ha considerado que hallar la 3ª componente principal impacte de manera significativa sobre los resultados por su varianza.

Loadings

Los loadings representan el peso de cada variable en cada componente, es decir, aquellas longitudes de onda que tengan un peso mayor serán más relevantes a la hora de analizar la composición de las muestras. Los loadings de las componentes principales del conjunto total de las medidas tomadas en reflexión están representados en la figura 27.

El rango entre 500-550 nm tiene un mayor peso y este a su vez está relacionado con la albumina, que es una proteína que pigmenta el color amarillo, propio de las patatas [18].

En la bibliografía [28] se señalan varios picos de absorción alrededor de las longitudes de onda 680 y 750 nm relacionados con los estiramientos de los polímeros C-H y O-H los cuales están asociados al almidón. El pico de la segunda componente principal en 700 nm podría estar relacionado con la presencia de este compuesto.

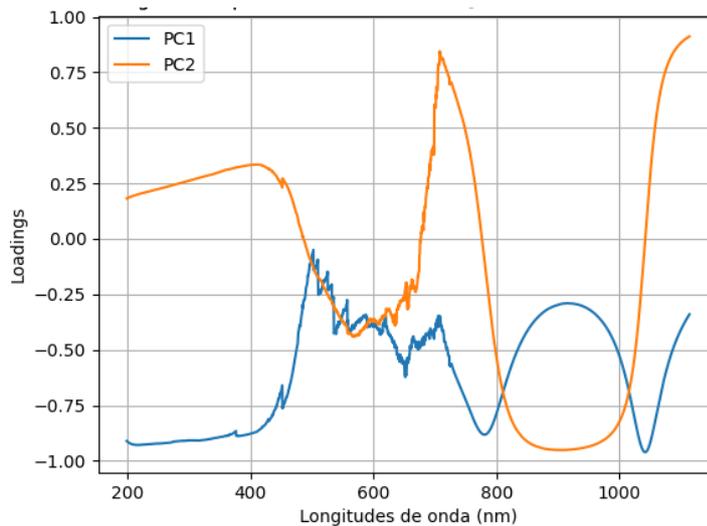


Figura 27: Loadings asociados a las componentes principales de todas las medidas en reflexión

En la figura 27 la banda comprendida entre 200 y 400 nm es importante en la primera componente principal y la banda entre 800 y 1000 nm tiene especial relevancia en la segunda componente principal. Esta última es una banda bastante significativa en la bibliografía ya que en ella se encuentran picos de absorbancia relacionados con la vibración de estiramiento de O-H y C-H relacionados con la concentración de algunos compuestos, por ejemplo, el azúcar (en su mayoría glucosa) en 798, 830 y 888 nm [31] o agua en el rango de 934-997 nm [64]. En la segunda componente principal también se observa un pico significativo en 700 nm aproximadamente. Alrededor de esta longitud de onda se detectan bandas relacionadas con la presencia del almidón [28]. Se encuentra un pico importante en valor absoluto en 1050 nm en la primera componente principal.

A partir de los 1000 nm, el peso de los loadings va en aumento, en especial en lo que se refiere a la componente principal 2, por lo que se presupone que se hallará más información subiendo de rango espectral.

Las gráficas de las componentes principales aportan una idea de lo parecidas que son las variables entre sí. Este método encuentra patrones y muestra las relaciones entre los puntos, donde cada punto es un espectro. En esta representación no se encontró ningún tipo de patrón, por lo que se llegó a la conclusión de que las composiciones de las variedades de patatas analizadas son muy similares entre sí. (Figura 28)

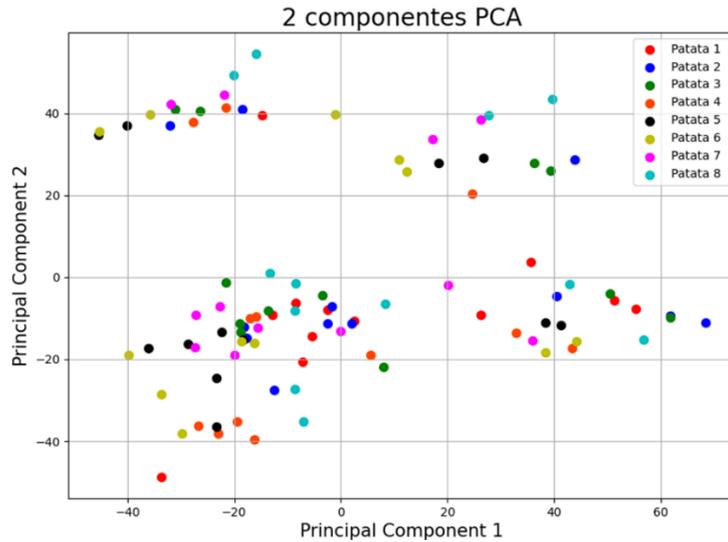


Figura 28: PCA aplicado todos los datos obtenidos mediante reflexión

A continuación, se representaron las mismas componentes principales pero los datos fueron identificados mediante el grosor. La figura 29 muestra una clusterización por grosores; el grosor es mucho más determinante a la hora de clasificar que la variedad. Esto significa que la luz se comporta de manera distinta en función del grosor cuando interactúa con la muestra. Cuanto más grosor tenga la muestra, más luz dispersará (tendrá un mayor scattering). Como fue explicado en el capítulo 2, a partir de 3 mm de grosor la muestra puede considerarse infinita y así aplicarse el modelo de Kubelka-Munk para explicar el comportamiento de la luz con la muestra.

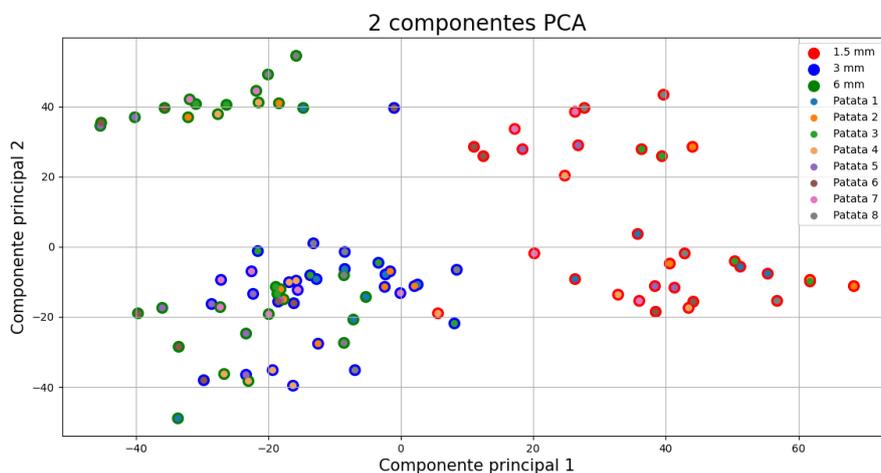


Figura 29: Representación de las 2 componentes principales de los datos en reflexión caracterizados por su grosor

En la figura 29 se observan en general 3 grupos claros; en la parte superior izquierda un clúster con las componentes de 6 mm, en la parte inferior izquierda los componentes de grosor 3 mm y en la parte derecha las componentes de grosor 1.5mm.

Aunque el clúster inferior izquierdo esté formado en su mayoría por medidas de grosor 3 mm, se pueden encontrar puntos de 6 mm. Esto pone de manifiesto que las muestras de grosores 3 mm y 6 mm reaccionan a la luz de una manera mucho más parecida que las muestras de 1.5 mm, que son más finas y translúcidas lo es explicado mediante el modelo de Kubelka-Munk. Las medidas de 6 mm corresponden a las variedades 1, 5, 6, 7 y 8.

En el clúster inferior izquierdo también se halla una medida de 1.5 mm de grosor. Esta pertenece a la variedad 4. En el espectro de absorbancia podemos observar que esta patata de grosor 1.5 mm tiene una reflectancia un poco menor comparada a de las otras variedades en otros grosores.

Se observa que los elementos relacionados con la variedad 5 y con la variedad 6 van acompañados en la representación gráfica. Esto puede indicar que ambas variedades son muy parecidas en composición.

Por último, se identificaron las medidas según el lugar donde se tomó la medida, fuera o dentro de la médula (Figura 30).

Se distinguen 2 clústeres claros: el de la parte superior agrupa las medidas tomadas en OM y el de la parte inferior a las tomadas en IM. Sin embargo, el clúster inferior también contiene bastantes componentes que pertenecen a OM, es decir, información de ambas características mezclada. Esta diferencia entre las características de fuera y dentro de la médula puede deberse a la diferencia de concentración de los principales componentes de la patata (agua y almidón).

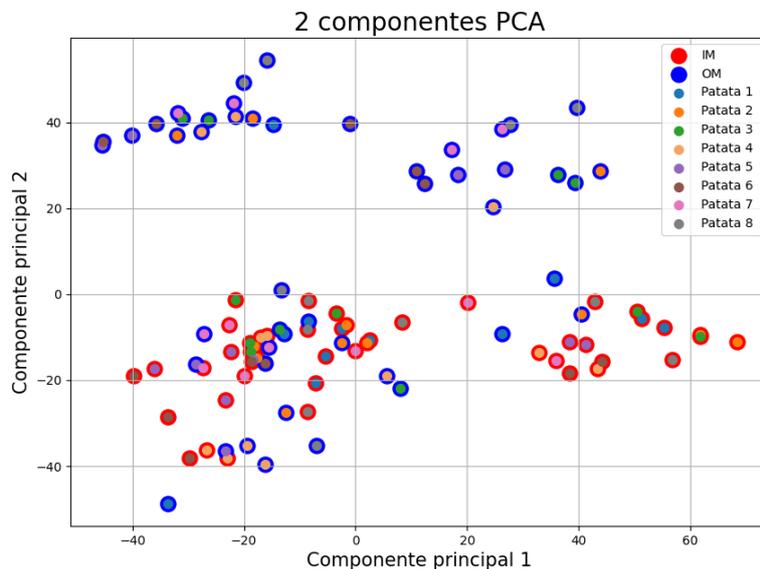


Figura 30: Representación de las 2 componentes principales de los datos en reflexión caracterizados por su lugar de medida; dentro de la médula (IM) o fuera de esta (OM).

Observaciones generales

- En general las medidas tomadas tienden a agruparse de manera más clara por su grosor que por el lugar de toma de medida de la muestra o por su variedad.
- Ha sido observado que las medidas de 3 mm y 6 mm de grosor tienen un gran parecido, lo que es coherente ya que en sus respectivos espectros de absorbancia se observa que estos se parecen mucho más entre ellos que el correspondiente a 1.5 mm de grosor, que tiene una absorbancia mayor.
- La variedad 4 ha mostrado una clusterización atípica, por lo que puede ser de interés al tener una composición diferente a las otras variedades estudiadas.
- Las patatas 5 y 6 tienen unas características similares

5.3.1.2 Medidas divididas por grosor.

5.3.1.2.1 Datos de grosor 1.5 mm

Se procesaron con PCA las medidas correspondientes a cada grosor. Se comenzó por las muestras de grosor 1.5 mm, tomadas tanto fuera como dentro de la médula. En la figura 31 los datos se identifican según el lugar donde la muestra fue tomada. La clusterización es clara, en la zona izquierda se encuentran los datos tomados en IM y en la parte derecha los tomados en OM. Se observa que dos componentes, uno correspondiente a la variedad 1 y otro a la variedad 2 se encuentran en el clúster de IM cuando son medidas tomadas en OM. Esto puede deberse a que la concentración de agua y almidón en IM y en OM es más parecida entre sí que en las otras variedades. También otros componentes de la patata 1 y 2 tomados en OM se encuentran alejados del clúster de OM. Esto es coherente con las características de las variedades de patatas explicadas previamente en el capítulo 2, ya que ambas variedades (Monalisa y Kennebec) son muy almidonadas.

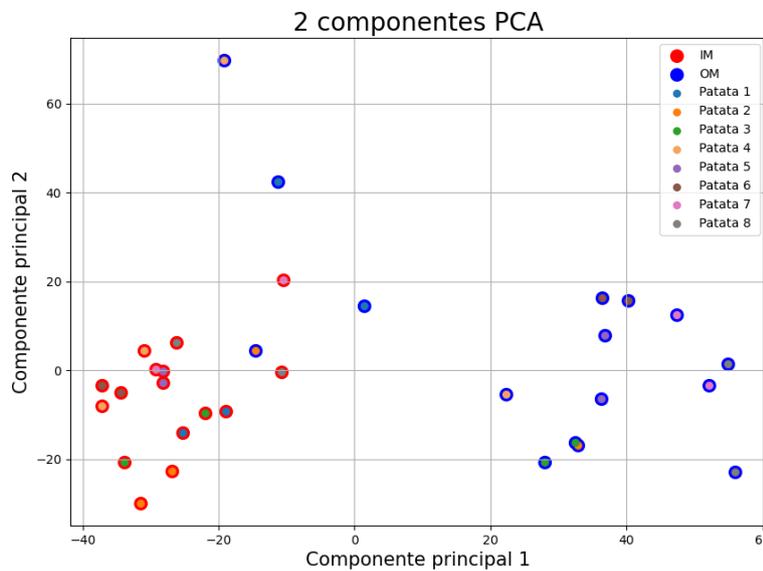


Figura 31 : Análisis PCA de dos componentes principales con datos de grosor 1.5 mm tomados en reflexión rango VISNIR.

La varianza de la primera componente principal tiene un valor del 50.53 % y la segunda de 18.14% haciendo un total de 68.67% de la información representada.

5.3.1.2.2 Datos de grosor 3 mm

Se repitió el proceso anterior con las medidas de grosor 3 mm. Sin embargo, la representación de las componentes principales no mostraba ningún tipo de clúster o de patrón (figura 32). Se observa que las medidas correspondientes a la variedad 6 están bastante alejadas de todas las demás variedades, lo que puede indicar una diferencia en composición respecto a sus compañeras. En este caso no se observa tanta clusterización como en el caso anterior.

La varianza representada en la primera componente es de un 38.13% y la representada en la segunda componente es de un 26.42% haciendo un total de 64.55 % de la información representada.

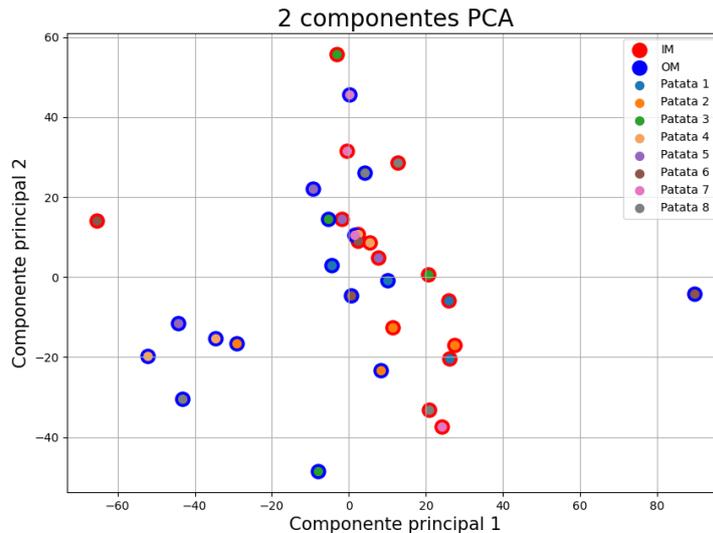


Figura 32: Análisis PCA de dos componentes principales con datos de grosor 3 mm tomados en reflexión, rango VISNIR.

5.3.1.2.3 Datos de grosor 6 mm

Por último, se analizaron las muestras de grosor 6 mm mediante PCA. Analizando este conjunto de datos es donde más claramente se ve un patrón.

Se aprecian 2 grupos en la figura 33: en la parte derecha el perteneciente a las medidas de OM y en la parte izquierda las medidas de IM. La distribución es muy similar a la encontrada en los datos de grosor 1.5 mm salvo que aquí no se encuentran “irregularidades” en los clústeres: Todas las componentes con las mismas características se encuentran en el mismo clúster. Esta clusterización tan marcada es debida al comportamiento de la luz asociado al grosor de la muestra, ya que las muestras de mayor grosor tienen un mayor scattering. Así, el comportamiento de la luz es más predecible ya que se puede modelar mediante el modelo de Kubelka-Munk. Como ha sido mencionado previamente, una de las condiciones para aplicar dicho modelo es que la muestra sea infinita (mayor de 3 mm) . Si el grosor es inferior a 3 mm, el comportamiento de la luz será menos predecible.

La varianza acumulada de las 2 componentes principales fue de un 63,29% en la primera componente y un 19,96% en la segunda haciendo un total de un 83,25% de la información representada.

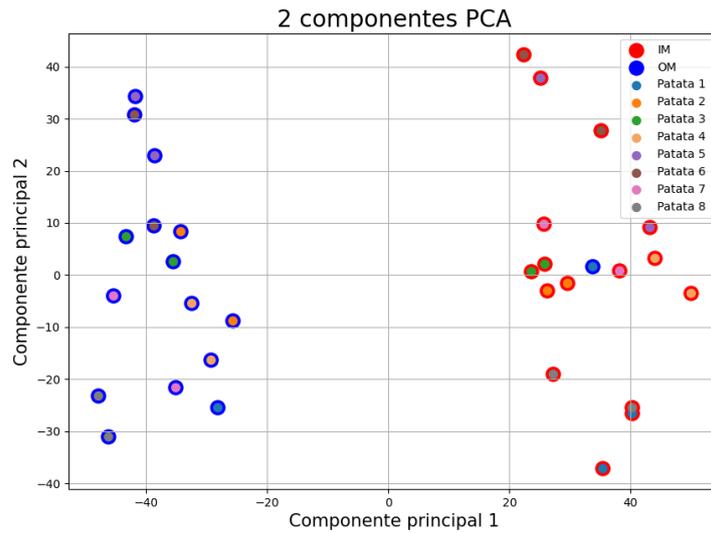


Figura 33: PCA con dos componentes principales con datos de grosor 6 mm tomados en reflexión, rango VISNIR.

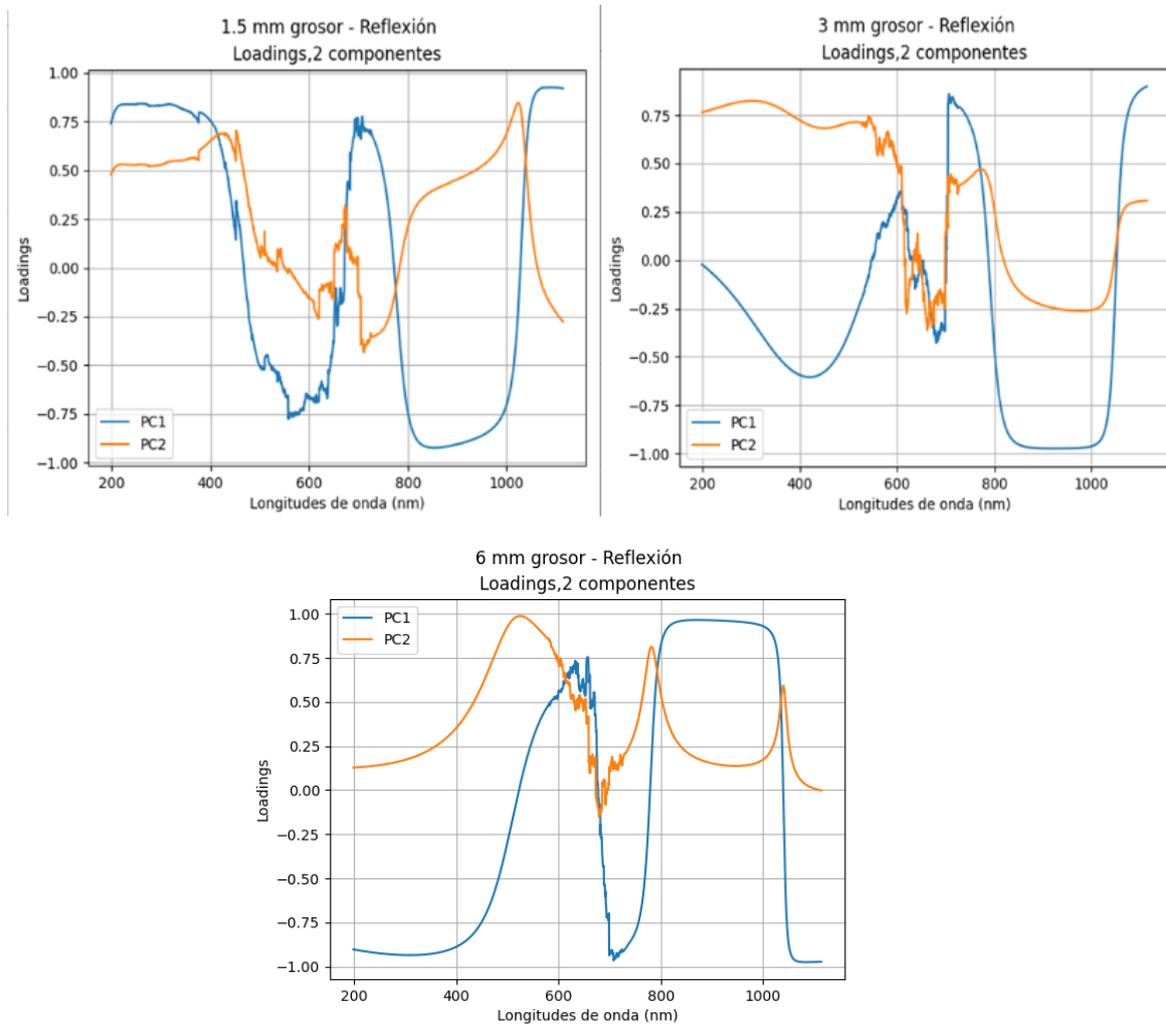


Figura 34 : Loadings de los conjuntos de datos de 1.5, 3, y 6 mm de grosor

En la figura 34 se representan los loadings pertenecientes a las dos componentes principales de los grupos de datos de 1.5, 3 y 6 mm de grosor.

En este caso se observa en el loading de la componente principal 1, un pico de especial relevancia en 700 nm en todos los grosores. Según la bibliografía [28] en el rango de 680 a 750 nm hay componentes relacionados con el almidón de la patata. Este análisis PCA centra su posible localización en 700 nm. Este pico ya ha sido señalado previamente en el análisis de los loadings del conjunto total de los datos en reflexión.

El rango 800-1000 nm es relevante y también ha sido previamente mencionado en el análisis de los loadings. En él se encontraron picos de absorbancia más fuertes, que se atribuyen a la vibración de estiramiento de O-H y C-H relacionados con la concentración de algunos compuestos internos relacionados con estas bandas [28] por ejemplo en 876 nm con el grupo aromático C-H [16] o agua en el rango de 934-997 nm [64]. La bibliografía apoya la importancia de esta banda para encontrar compuestos característicos.

La representación de los loadings es bastante similar en los 3 grosores siendo en los casos de 1.5 mm y 3 mm los que más se parecen.

Observaciones

- 700 nm, en esta banda se representa el almidón, ya había sido señalado previamente.
- 800-1000 nm ya había sido mencionado anteriormente.

5.3.1.3 Medidas divididas por lugar de toma

5.3.1.3.1 Datos tomados en OM

A continuación, se analizaron las medidas tomadas exclusivamente en OM.

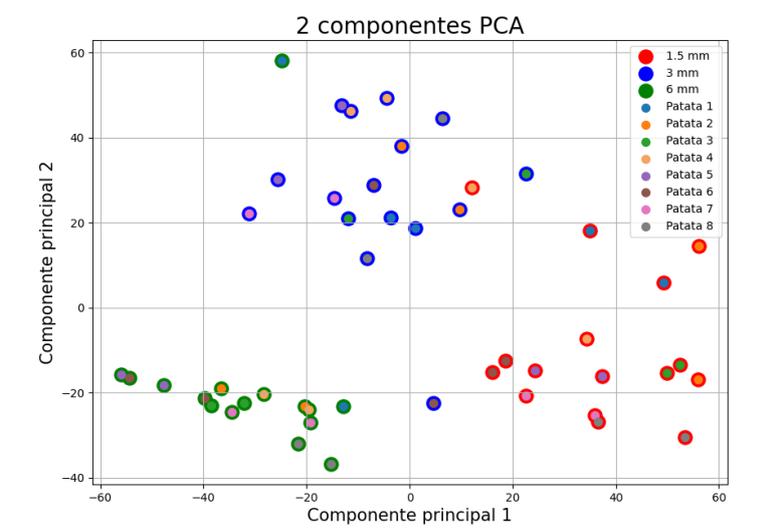


Figura 35: Análisis PCA de dos componentes principales con datos tomados en OM, en reflectancia, rango VISNIR.

En la representación de dos componentes principales (figura 35), se aprecia un patrón; los distintos elementos se agrupan claramente por grosores. Hay 3 conjuntos de datos; en la esquina inferior izquierda los correspondientes al grosor 6 mm, en la esquina inferior derecha los correspondientes al grosor 1.5 mm y en la parte superior central los correspondientes a 3 mm de grosor.

A pesar de la consistencia de los grupos nombrados se observan varias “irregularidades”. Un elemento de 3 mm de grosor de la variedad 6 se encuentra entre los dos clústeres inferiores, un elemento de la variedad 4 de 1.5 mm de grosor se encuentra en el clúster superior y un elemento de la variedad 1 de 6 mm de grosor también se encuentra en el clúster superior. Ya se ha

observado en otras representaciones de PCA que los elementos de la variedad 6 tienden a estar más desperdigados, lo que refuerza la hipótesis de que la composición de esta patata es distinta a la de sus compañeras. Respecto a las variedades 1 y 4 esto también puede deberse a una diferencia de composición de la médula en comparación con sus compañeras ya que también se ha discutido que ha habido irregularidades en su distribución.

En general el grosor es la condición que se impone a la hora de clasificar las muestras.

5.3.1.3.2 Datos tomados en IM

Se analizaron los datos tomados en el interior de la médula del tubérculo.

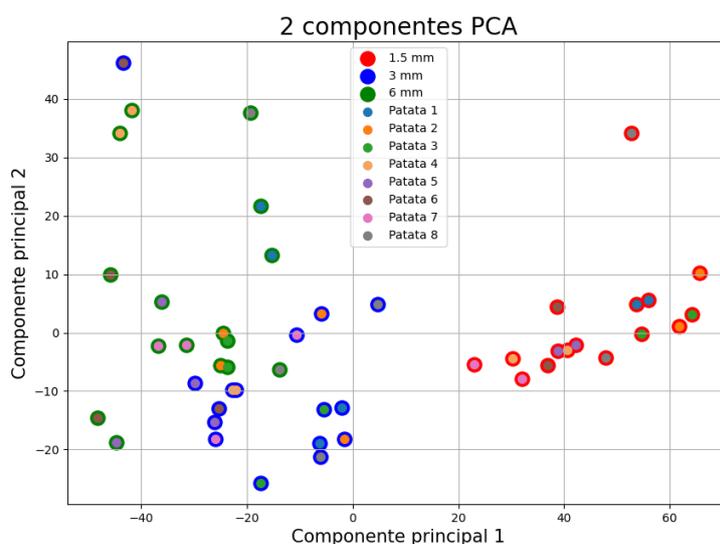


Figura 36: Representación del análisis de componentes principales del conjunto de datos tomados en IM en reflectancia, rango VISNIR.

En la figura 36 se aprecia que no hay conjuntos de datos definidos tan claramente como los representados con los datos de OM, pero si se aprecian grupos de datos. En la parte derecha se aprecian claramente los datos pertenecientes a las medidas de grosor 1.5 mm, sin embargo, en la zona izquierda las medidas de 3 mm y 6 mm de grosor se entremezclan entre ellas, lo que señala que tienen características similares. Esto ya ha sido mencionado previamente en el análisis del conjunto total de medidas tomadas en reflexión

Esto se debe a que las muestras de grosor 1.5mm son muy finas, lo que hace que tengan un aspecto cuasi blanco, muy translucido. Por ello la hora tomar medidas mediante reflectancia la luz se comporta de manera distinta que en las muestras de mayor grosor las cuales tienen una consistencia más robusta y opaca. El scattering no es suficiente para que la luz se refleje y por ello hay más absorbancia en las muestras más finas.

Se agrupa de manera más clara la información de OM que la medida en IM, lo que indica que las médulas de las muestras de grosor 3 y 6 mm son más parecidas entre sí que el tejido fuera de su médula. Esto puede deberse a que es mayor el contenido de almidón fuera de la médula, lo diferencia la interacción de la luz con el tejido en el interior de la médula dependiendo esta interacción también de su grosor.

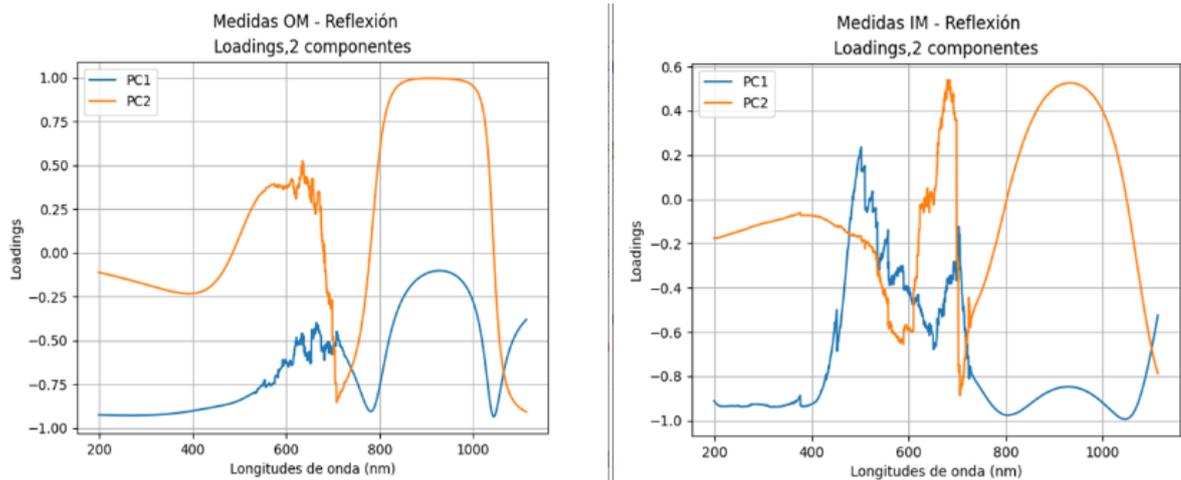


Figura 37: Representación de los loadings de los conjuntos de datos de OM a la izquierda e IM a la derecha.

En la figura 37 se aprecia que el peso de los loadings es muy similar al encontrado en los anteriores conjuntos de datos, como la importancia del rango de 800-1000 nm y el pico en 700 nm.

En las medidas IM encontramos un pico especialmente destacado en la primera componente principal en 500 nm, relacionado con la albumina [18]. La médula de la patata tiene un color más oscuro a simple vista lo que puede explicar porque adquiere mas importancia en IM esta longitud de onda.

Observaciones generales

- Los loadings de los conjuntos de datos en reflexión son muy parecidos y todos señalan a dos sitios claros ;700 nm (almidón) y el rango de 800-1000 nm en el que se encuentra tanto agua como almidón que son los dos compuestos de los que se compone mayoritariamente la patata [19]
- Las componentes se dividen mejor por grosores que por lugar de toma de medida, pero si se analizan las medidas de un unico grosor el lugar influye en la división de las muestras, sobre todo en las de mayor grosor.
- Las medidas de 3 mm y 6 mm han demostrado ser muy similares entre sí.
- Cuando se analizan los conjuntos de datos basandose en el lugar de medida (IM u OM) estos se agrupan de manera mas clara en el caso OM que en IM , y cuanto mayor sea el grosor. Esto puede ser indicativo de que las medulas de más grosor son mas parecidas en composición entre sí, que el tejido fuera de la médula
- Las variedades 5 y 6 tienen unas características similares analizando todas las variedades en conjunto. Esta hipótesis se refuerza en el apartado 5.4, ya que la RMSC calculada de estas dos variedades respecto a la reflectancia experimental es muy similar.
- Las patatas 1, 4 y 6 han mostrado un patron ligeramente distinto que sus compañeras en algunos casos, lo que indica una composición diferente a la de las otras variantes analizadas.

5.3.2 Transmisión

5.3.2.1 Datos de grosor 1.5 mm

Se aplicó análisis PCA a los datos tomados en transmisión en el rango SWIR de grosor 1.5 mm. La representación de las 2 componentes principales no mostró un patrón claro que relacionase

por grupos las características de las medidas. No obstante, la representación de los loadings mostró información espectral relevante (figura 38).

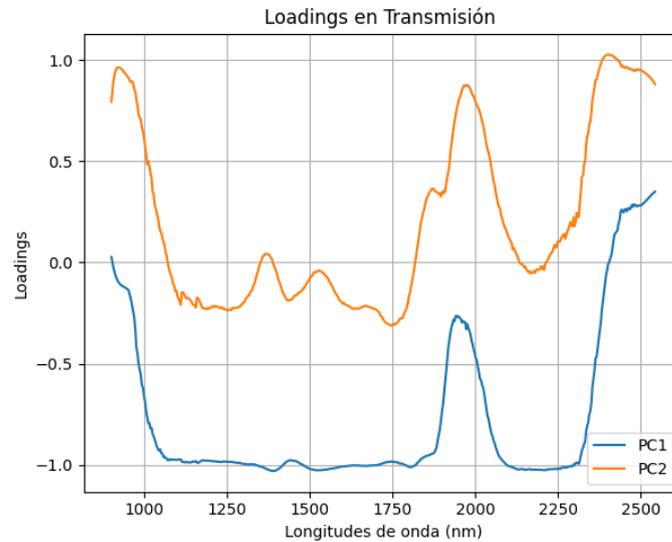


Figura 38: Representación de loadings en transmisión, rango SWIR.

En la figura 38, el rango de 1000 a 1900 nm tiene un gran peso en la primera componente principal. Es en este rango donde se conoce que hay tanto picos en 970, 1210 nm como bandas 1440– 1490 nm de absorción debido al alto contenido de agua de las patatas crudas como de almidón en el rango 1500-1790 nm [19]. Alrededor de 1300-1400 nm se observa un pico en la segunda componente principal. A partir de 1300 nm se identifica en la muestra la composición del agua [30].

Cabe mencionar que las bandas de absorción entre la región 1920-1980 nm corresponden a la combinación de bandas de estiramiento O-H, polímero asociado con el contenido de almidón [65] y a su vez en la figura 38 se observa un pico en las componentes principales 1 y 2 también en 1980 nm.

Se puede apreciar un incremento de los pesos de los loading del primer y segundo componente a partir de 2300 nm. La bibliografía [65] confirma que las bandas de absorción a 2312 nm y 2455 nm corresponden a vibraciones de estiramiento y deformación del C-H, que representan el contenido de almidón.

La varianza en la primera componente es de 69.73% y la segunda 22.09% haciendo un total de 91.82% de la información representada.

5.3.2.2 Datos de grosor 1.5 mm y 3 mm

A continuación, se aplicó el análisis PCA al conjunto de datos formado por los grosores 1.5mm y 3 mm tomados en transmisión en el rango SWIR.

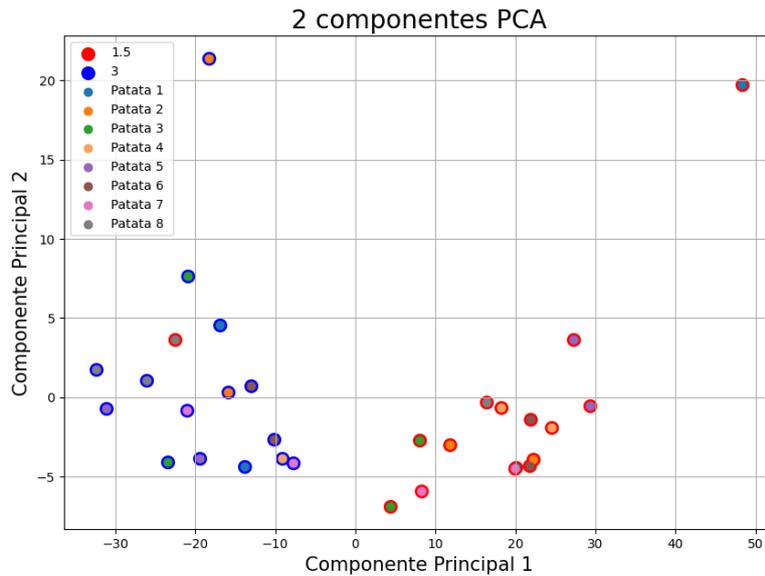


Figura 39 : Análisis PCA de dos componentes principales de grosores 1.5 mm y 3 mm en el rango SWIR.

En la figura 39 se aprecia de manera clara dos grupos de medidas divididos por su grosor. El grosor es un factor muy importante a la hora de analizar muestras como se ha podido observar en las representaciones anteriores.

Sin embargo, se aprecia que una muestra de la variedad 8 con grosor de 1.5 mm en el grupo de las medidas de 3 mm. Además, un componente de 1.5 mm de la patata 1 y un componente de 3 mm de la patata 2 se encuentran muy alejados de sus respectivos grupos.

Estas peculiaridades de la distribución de los puntos asociados a las patatas 1 y 2 también se observaron en las medidas analizadas en reflexión, analizando exclusivamente los grosores de 1.5 mm.

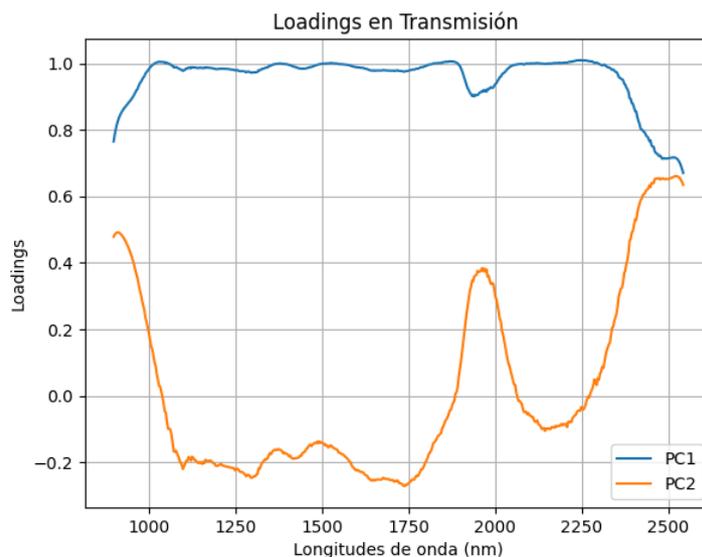


Figura 40: Loadings de conjunto de datos de 1.5 mm y 3mm en transmisión, rango SWIR.

En la figura 40 la primera componente principal abarca todo el espectro con peso máximo ,1, y hay un pequeño valle en 1960-1980 nm. Esto significa que la primera componente principal no

discrimina ninguna banda ni ninguna longitud de onda concreta, el análisis PCA percibe todos los espectros analizados como iguales. Para encontrar alguna longitud de onda que discrimine, deberemos fijarnos en la segunda componente principal.

El pico en la segunda componente principal se encuentra entre 1960 y 1980 nm. Este rango está asociado a la presencia de almidón, polímero O–H [12] [65]. Es decir, la única banda utilizada para discriminar los distintos espectros es la asociada al almidón, es la información que utiliza el análisis PCA para diferenciar los distintos espectros.

A partir de 2500 nm las componentes incrementan en valor, esto da indicios de es posible encontrar más información espectral relevante a partir de dicha longitud de onda.

La varianza en la primera componente principal es de 89.32% y en la segunda, 7.72% lo que hace un total de 97.04% de la información representada. Sin embargo, en ese 89.32% no discrimina ninguna longitud de onda, por lo que considera todos los espectros casi iguales.

Observaciones generales

- PCA es una técnica de procesado que ha ayudado a recopilar más información espectral importante que la mostrada en los espectros de absorbancia del rango VISNIR y SWIR a simple vista. Ha ayudado sobre todo en el rango VISNIR ya que los espectros en este rango eran muy planos. En el rango SWIR se ha encontrado más información que en el rango VISNIR.
- A la hora de analizar los datos el grosor es el factor que más determina el agrupamiento de las muestras. El segundo factor es el lugar de medida (IM u OM).
- Tanto en transmisión como en reflexión las muestras de la variedad 1 se comportan de manera distinta lo que puede indicar una composición distinta. Una característica de esta variedad, Monalisa, es su elevado porcentaje de almidón y bajo contenido en agua respecto a las otras variedades analizadas.
- El rango entre 1960-1980 nm en transmisión es señalado tanto en el espectro de absorbancia como en el análisis PCA y es apoyado por la bibliografía [12] [65]. Este representa el almidón.

5.4 Aplicación de la ley de Beer-Lambert para hallar el camino óptico

Se aplicó la ley de Beer-Lambert para hallar el camino óptico (L) recorrido en el interior de la muestra. Se esperaba que los resultados del camino óptico aumentasen al aumentar el grosor de la muestra, lo que es más plausible de manera intuitiva ya que un medio absorbente, absorberá una fracción de la luz incidente por cada longitud de recorrido incremental dentro del medio [18]. Es decir, a mayor recorrido de la luz, más luz es absorbida por la muestra y, si el grosor de la muestra aumenta, también aumenta el camino que recorre la luz. Sin embargo, el procesado de las medidas en Python indicó lo contrario; a mayor grosor de la muestra el camino óptico obtenido era menor.

Por ello se concluye que al medir en reflectancia no es válido asumir el modelo exponencial de Beer-Lambert para la obtención del camino óptico, ya que este modelo está definido en transmisión. Además, el valor del coeficiente de scattering reflejado de las muestras tiene un alto valor en comparación con el coeficiente de absorción, que es casi 0 [19]. En el modelo de Beer-Lambert solo se tiene en cuenta el coeficiente de absorción de la muestra. Por ello no se puede adoptar el modelo de Beer-Lambert en nuestras muestras al no tener este en cuenta el coeficiente de scattering reflejado de la muestra a analizar.

Cabe destacar que únicamente se analizaron los datos tomados en reflexión en el rango VISNIR, y al concluir que el modelo no era válido se desechó la idea de hacer el mismo análisis con los datos obtenidos en el rango SWIR en transmisión.

5.5 Aplicación del modelo de Kubelka-Munk a las medidas en reflectancia difusa

En primer lugar, se ha calculado la reflectancia teórica mediante el modelo de Kubelka- Munk. Para ello era necesario conocer los valores del coeficiente de absorción y el coeficiente de scattering reflejado.

Dichos valores fueron extraídos del artículo “Bulk Optical Properties of Potato Flesh in the 500-1900”[19] donde se analiza la variedad de patata Hermes. El espectro de este coeficiente de absorción estaba dominado por las bandas de absorción del agua y el almidón, los principales componentes químicos del tejido de la patata [19].

La reflectancia teórica está en función de las longitudes de onda comprendidas entre 500 y 1900 nm, ya que los datos disponibles del coeficiente de absorción y el coeficiente de scattering reflejado están en función de ese mismo rango (Figura 41).

Posteriormente se extrajeron los datos de la reflectancia experimental del paper de referencia [19]; es decir la reflectancia hallada en el artículo de referencia. Se normalizaron dichos valores para poder compararlos con la reflectancia teórica.

La forma escogida para evaluar la precisión del modelo fue la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) cuyo valor es de 0.10. Este resultado es muy cercano a 0 lo que señala que la reflectancia experimental del paper y la hallada mediante el modelo de Kubelka-Munk son muy similares.

Kubelka-Munk es un modelo fiable para calcular tanto la reflectancia teórica como los parámetros de absorción y scattering reflejado de muestras de patatas si y solo si cumple las condiciones necesarias para que se aplique el modelo. Mediante estos parámetros se caracteriza el material analizado.

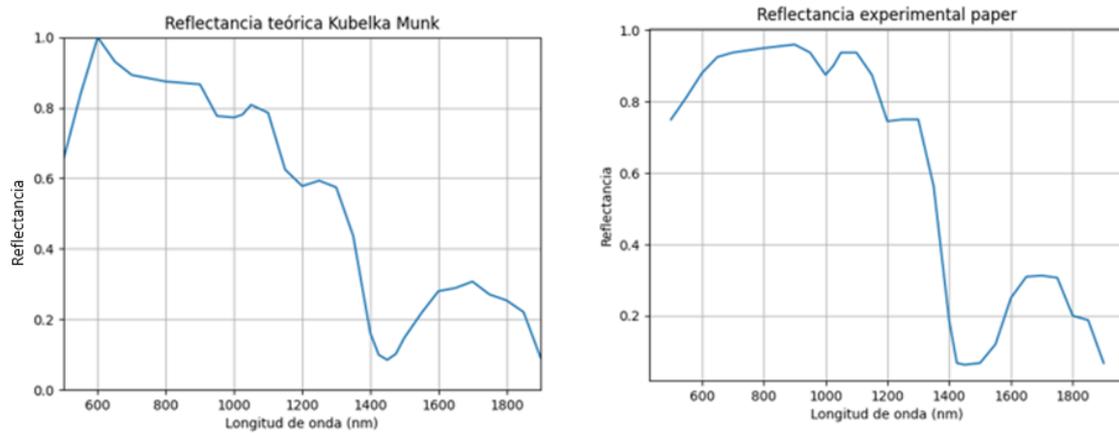


Figura 41: (Izda): Reflectancia teórica calculada mediante modelo de Kubelka-Munk. (Dcha): Reflectancia experimental extraída del paper “Bulk Optical Properties of Potato Flesh in the 500-1900” [19].

A continuación, se compararon la reflectancia teórica (Kubelka-Munk) y la reflectancia experimental propia obtenida en el laboratorio. Para ello se aplicó el método RMSE. En la figura 41 (derecha) se aprecia el valor del RMSE clasificado por variedad de patata, grosor y si la medida fue tomada dentro (IM) o fuera (OM) de la médula.

De esta manera se comprobó el parecido entre la reflectancia encontrada en la bibliografía y la hallada en el laboratorio. En las muestras más finas se observa un mayor RMSE. Al ser la muestra más fina la reflectancia es menor por que esta no posee suficiente scattering para que más luz sea reflejada. Es decir, la muestra de grosor 1.5 mm no cumple las suposiciones necesarias para aplicar Kubelka-Munk.

Como ya fue explicado en el capítulo 2, para aplicar el modelo de Kubelka-Munk se deben de cumplir dos condiciones: tomar la medida colocando la muestra sobre un fondo negro para que no haya luz reflejada al otro lado de la muestra y que la muestra sea de un grosor infinito para que no exista luz transmitida. La muestra se considera de grosor infinito a partir de 3 mm de grosor. En este caso al ser la muestra de grosor menor de 3 mm, el comportamiento de la luz no se explica con este modelo, por lo que al compararlo tanto con la reflectancia teórica hallada mediante Kubelka-Munk como con la reflectancia experimental del paper de referencia, el error es muy alto. En este caso experimental las muestras de grosor 1.5 mm son translúcidas. Como la reflectancia es menor, la diferencia con la reflectancia teórica es mayor.

Por último, se compararon las reflectancias obtenidas en el laboratorio con la reflectancia experimental del paper de referencia [19] utilizando también RMSE. Los resultados de RMSE fueron muy similares a los obtenidos en la comparación de la reflectancia teórica con la experimental, siendo estos ligeramente superiores a los anteriores (figura 42, Dcha). Esto se debe a que la reflectancia teórica y la reflectancia experimental del paper son muy similares. Además, la reflectancia teórica es más parecida a la reflectancia medida en el laboratorio para las muestras de este trabajo.

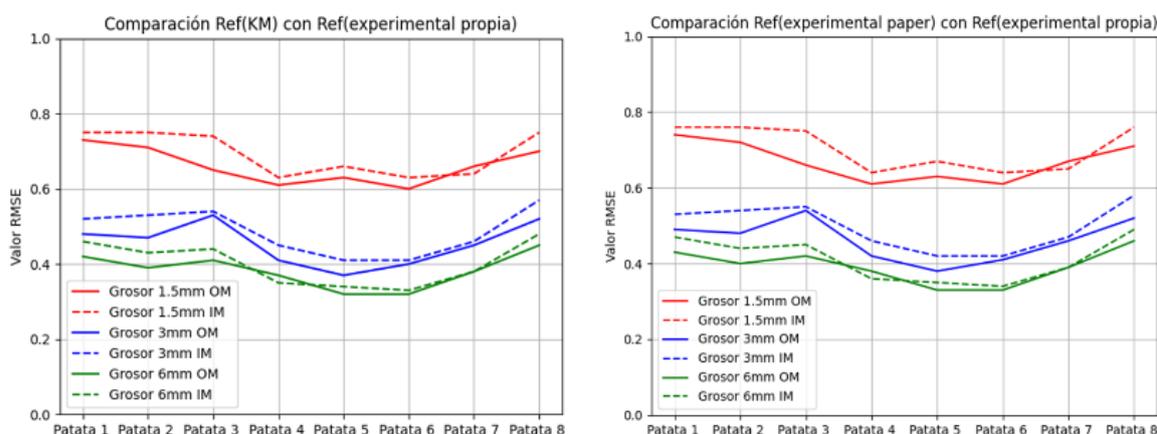


Figura 42: (Izq): RMSE entre la reflectancia teórica y la reflectancia hallada en el laboratorio. (Dcha): RMSE entre la reflectancia experimental del paper “Bulk Optical Properties of Potato Flesh in the 500-1900” (López-Maestresalas et al., 2016a) y la reflectancia experimental hallada en el laboratorio.

Los resultados de RMSE en las muestras tomadas en OM son, de manera general, mejores que en las tomadas en IM. El lugar de la muestra donde se tomaron las medidas del paper de referencia no está especificado en este por lo que se supone que las muestras fueron realizadas en su mayoría en OM al ser los resultados obtenidos de RMSE mejores que en IM.

Las variedades de patatas 5, Amandine, y 6, Agria, son las que más se parecen a las analizadas en el paper de referencia, la variedad Hermes ya que su RMSE es el menor calculado. Las variedades 1, (Monalisa), 3 (Rudolph) y 8 (Caesar) son las que menos se parecen a la variedad Hermes. La patata Hermes no ha sido analizada en este trabajo.

En general, los valores obtenidos de RMSE son muy malos, demasiado altos (el mínimo valor es de 0.30). Esto concluye que el comportamiento de la luz en la variedad de López-Maestresalas (variedad Hermes) no tiene apenas parecido con las variedades analizadas en este trabajo.

Capítulo 6

Conclusiones

En este capítulo se exponen las conclusiones obtenidas del trabajo que aquí se discute y las líneas futuras que pueden desarrollarse a partir del mismo

Kubelka-Munk se consolida como un método fiable y sencillo para obtener el coeficiente de absorción y el coeficiente de scattering reflejado de materiales no homogéneos a través de su reflectancia difusa experimental. Estos valores varían según el grosor de la patata por lo que para cada grosor sería necesario aplicar Kubelka-Munk para hallar los coeficientes de absorción y de scattering reflejado correspondientes.

En el rango VISNIR en reflexión los loadings han indicado dos bandas de gran importancia , 700 nm que representa el almidón y el rango entre 800 y 1000 nm en el que se encuentra tanto agua como almidón, compuestos característicos de la patata [19].

El rango comprendido entre 1960-1980 nm medido en el rango SWIR en transmisión es de especial importancia para la caracterización del almidón en la patata, así lo indica en análisis PCA, el análisis visual del espectro de absorbancia y así lo apoya la bibliografía disponible [12] [65].

La variedad 1, Monalisa, ha destacado tanto en el análisis PCA en transmisión y reflexión, como en su análisis espectral (alta absorbancia) como en la comparación de su reflectancia con la reflectancia teórica (Kubelka-Munk). Esto nos indica que su alto contenido en almidón (que es mayor que el de otras variedades) destaca en el análisis. Por ejemplo, en el espectro de reflectancia de 3 mm en IM y OM el pico relacionado con el almidón (680 nm) se distingue mucho mejor que en otras variedades.

La variedad 4 ,Cherie, tiene un bajo contenido en almidón. Eso podría explicar la falta de el pico relacionado con el almidón en el espectro en absorbancia en 3 mm en reflexión en el rango VISNIR.

La patata 6 ,Agria, tiene un buen equilibrio entre almidón y agua. Esta es una de las variedades que muestra menor absorbancia en los espectros obtenidos. Al tener una concentración similar de agua y almidón , la muestra no es tan absorbente como las de las otras variedades con un mayor nivel de almidón como por ejemplo la variedad 1 (Monalisa) que en reflexión tiene una gran absorbancia.

El grosor es un factor esencial a la hora de analizar y clasificar muestras de patatas ya que su reflectancia y transmitancia varían respecto a este, tal como muestra el análisis PCA. Las muestras de 3 mm y 6 mm de grosor son muy similares entre sí y se diferencian de manera clara de las de grosor 1.5 mm. El segundo factor importante para la clasificación después del grosor es el lugar de toma de medida, dentro o fuera de la médula lo que se explica por la mayor concentración de almidón en OM que en IM. Las variedades son muy parecidas entre sí por lo que no es un factor para tener en cuenta a la hora de clasificar variedades en el análisis PCA, aunque si hay variedades (1, 4 y 6) que muestran diferencias de composición respecto a otras variedades, aunque no son diferencias lo demasiado consistentes para conseguir diferenciarlas según su variedad.

Si se quisiese utilizar las técnicas de medición propuestas en este trabajo para clasificar variedades de patata, las medidas deberían realizarse con muestras de un mismo grosor (ya que el grosor de la muestra influye en comportamiento de la luz) y en una misma zona de la muestra, IM o OM ya que esto también determina el comportamiento de la luz.

6.1 Líneas futuras

Control de grosor de corte

Los resultados obtenidos y discutidos en este trabajo tienen aplicaciones muy interesantes a la hora de mecanizar el control del grosor de las patatas crudas para la industria alimentaria. Mediante espectroscopía se puede controlar el grosor de la muestra ya que el espectro de la patata depende de su grosor. Este método de clasificación por grosor es especialmente atractivo para empresas que se dedican a hacer patatas fritas de bolsa, ya que los grosores utilizados en este trabajo son finos. El grosor de las patatas fritas de bolsa suele ser de unos 1.5 mm, aunque este dato depende de cada empresa [33].

Para llevar a cabo este control la medición se realizaría en reflexión, ya que es el modelo de medición que más grosores ha permitido analizar. Se mediría fuera de la médula ya que la medición dentro de la médula de la patata es más difícil de automatizar ya que esta se puede encontrar en un punto distinto de un ejemplar a otro y de una variedad a otra. En la industria alimentaria la variedad más utilizada para freír es la patata Agria [43]. El espectro de esta variedad ha sido obtenido en este trabajo, por lo que para implementar este método habría que comparar el espectro de referencia (el obtenido en el trabajo) con el espectro medido. Si el valor de RMSE de los dos espectros anteriores fuese mayor de un 0.10, el grosor de la patata no sería el deseado.

Espectroscopía derivativa

En este trabajo se ha demostrado la importancia del análisis PCA a la hora de obtener información adicional de los espectros recogidos. Así se ha podido apreciar información en bandas importantes en un espectro cuasi plano, el del rango VISNIR, y obtener más información en el rango SWIR. Esto señala a la espectroscopía derivativa como herramienta a desarrollar y a aplicar en futuras investigaciones y trabajos. La espectroscopía derivativa es una técnica analítica utilizada para extraer información cualitativa y cuantitativa a partir de espectros de absorbancia, utilizando la primera derivada o derivadas de órdenes superiores [66]. Esta técnica enfatiza características sutiles del espectro, representándolas de una manera más visual, permitiendo la resolución de muestras multicomponentes y reduciendo el efecto del ruido, aumentando así la sensibilidad del análisis. Esta técnica suele ser utilizada si bien las bandas de absorción de dos compuestos se solapan, o si los espectros obtenidos son planos y se quieren amplificar para extraer más información como es en el caso de este trabajo [66].

De este modo, se pueden analizar incluso cantidades ínfimas cuantitativamente. Por lo general, se utilizan la primera y la segunda derivada porque las derivadas más altas presentan problemas de ruido, ya que la cantidad de ruido aumenta con cada derivada [66]. Un ejemplo de esta técnica es la espectroscopía de segunda derivada que ha sido aplicada (entre otros casos) para analizar la presencia de nitrógeno en agua, un método que ha demostrado ser más fiable y requiere de menos tiempo que otros métodos estudiados [67].

Aumento del rango de trabajo

En el análisis visual de los espectros de absorbancia de las medidas de reflectancia en el rango VISNIR y de transmisión en el rango SWIR y se ha encontrado más información en este último rango. En el análisis PCA se han observado indicios de que hay más información subiendo de rango basándose en los datos obtenidos. Por ello un futuro rango de estudio puede ser el rango MWIR (infrarrojos de longitud de onda media) desde los 3000 nm a los 5000 nm para encontrar más evidencias de compuestos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Gunasekaran, *Nondestructive Food Evaluation: Techniques to Analyze Properties and Quality*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC, 2001.
- [2] “Qué son las propiedades organolépticas y sus características.” <https://www.bonviveur.es/preguntas/que-son-las-propiedades-organolepticas> (accessed Feb. 26, 2022).
- [3] A. M. Rady, D. E. Guyer, W. Kirk, and I. R. Donis-González, “The potential use of visible/near infrared spectroscopy and hyperspectral imaging to predict processing-related constituents of potatoes,” *Journal of Food Engineering*, vol. 135, pp. 11–25, 2014, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.02.021.
- [4] A. M. Rady and D. E. Guyer, “Rapid and/or nondestructive quality evaluation methods for potatoes: A review,” *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 117. Elsevier B.V., pp. 31–48, Sep. 01, 2015. doi: 10.1016/j.compag.2015.07.002.
- [5] “Potato - International Potato Center.” <https://cipotato.org/potato/> (accessed Feb. 26, 2022).
- [6] S. Biswas and S. Barma, “A large-scale optical microscopy image dataset of potato tuber for deep learning based plant cell assessment,” *Scientific Data*, vol. 7, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41597-020-00706-9.
- [7] S. Wang, *Starch Structure, Functionality and Application in Foods*. Springer Singapore, 2020. doi: 10.1007/978-981-15-0622-2.
- [8] “Enfermedades de la patata - Antes Todo Esto Era Campo.” <https://www.antestodoestoeracampo.net/enfermedades-de-la-patata/> (accessed Feb. 26, 2022).
- [9] A. López-Maestresalas, J. C. Keresztes, M. Goodarzi, S. Arazuri, C. Jarén, and W. Saeys, “Non-destructive detection of blackspot in potatoes by Vis-NIR and SWIR hyperspectral imaging,” *Food Control*, vol. 70, pp. 229–241, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.foodcont.2016.06.001.
- [10] “Hollow heart in potatoes | Agriculture and Food.” <https://www.agric.wa.gov.au/potatoes/hollow-heart-potatoes> (accessed Feb. 26, 2022).
- [11] A. Cubillas, “Contribuciones a la detección y medida de gases mediante técnicas ópticas espectroscópicas en fibras de cristal fotónico,” 2009.
- [12] M. Vitelli, H. Mehrtash, A. Assatory, S. Tabtabaei, R. L. Legge, and A. R. Rajabzadeh, “Rapid and non-destructive determination of protein and starch content in agricultural powders using near-infrared and fluorescence spectroscopy, and data fusion,” *Powder Technology*, vol. 381, pp. 620–631, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2020.12.030.
- [13] Y. Ozaki, W. F. McClure, and A. A. Christy, *Near-infrared spectroscopy in food science and technology*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2007. [Online]. Available: http://unican.summon.serialssolutions.com/2.0.0/link/0/eLvHCXMwdV2xTsMwED2hsrBBKaLQik9siRIInxPZQIZRQkiAwwMBW2cSWKiEHSaf4e85xEhCCMR5i5Xz283v2uwAkNIyC X2uCijWLtaGJibk0WSVpkIVnPFJCPRve_vqweGLjXi4ze6-

3dKdhFGHrVPChroZOKNUSN0drzy_yPNFcd-
drnw0b0aIBcJOxLK36tvQeayR57m8v4oG_QW3SQIFojWpI2dgCISsL8jTPVNEJd_xD8hZ7sLI
2RD2YEs3Y5gWa70hp6Sr4vICyr6I_j6IEpM1wER5d3fJSWuddCUq69dPsrB1DU2-
hIMpK3IZhDTJzBbXj7m14HvftXFYeU_ix7AyNZWHwJJFe7fOEPMr2hqlOYpxyGRXFAIYhWz
KUz-fMXRP-3HsOPFS6cxzGDb4BzQ8z4MJ20lvwCz2oSZ

- [14] J. M. Huidobro and J. Luque Ordóñez, *Comunicaciones por radio: tecnologías, redes y servicios de radiocomunicaciones : el espectro electromagnético*. Paracuellos de Jarama, Madrid: Ra-Ma, 2014. [Online]. Available: <https://go.exlibris.link/NZbGPYXD>
- [15] E. D. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona: Editorial Reverté, 1990.
- [16] A. M. Rady and D. E. Guyer, "Evaluation of sugar content in potatoes using NIR reflectance and wavelength selection techniques," *Postharvest Biology and Technology*, vol. 103, pp. 17–26, May 2015, doi: 10.1016/j.postharvbio.2015.02.012.
- [17] J. C. Lindon, G. E. Tranter, and J. L. Holmes, "Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry." pp. 58–75, 2000.
- [18] S. L. Jacques, "Optical properties of biological tissues: A review," *Physics in Medicine and Biology*, vol. 58, no. 11. Jun. 07, 2013. doi: 10.1088/0031-9155/58/11/R37.
- [19] A. López-Maestresalas *et al.*, "Bulk Optical Properties of Potato Flesh in the 500–1900 nm Range," *Food and Bioprocess Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 463–470, Mar. 2016, doi: 10.1007/s11947-015-1639-0.
- [20] Inc. Harrick Scientific Products, "What is Kubelka-Munk?" https://harricksci.com/sites/default/files/pdf/faqs/FAQ_Kubelka-Munk.pdf (accessed Jan. 30, 2022).
- [21] A. A. Chemie, F. Friederike, and C. Jentoft, "Diffuse Reflectance Diffuse Reflectance IR and UV IR and UV--vis Spectroscopy vis Spectroscopy Outline Outline," 2008.
- [22] "Aplicación de la ley de Lambert-Beer en espectroscopía UV-visible | | UPV - YouTube." <https://www.youtube.com/watch?v=xJZIOOkvTOo> (accessed Feb. 27, 2022).
- [23] L. M. Schabbach, F. Bondioli, and M. C. Fredel, "Color prediction with simplified Kubelka-Munk model in glazes containing Fe₂O₃-ZrSiO₄ coral pink pigments," *Dyes and Pigments*, vol. 99, no. 3, pp. 1029–1035, 2013, doi: 10.1016/j.dyepig.2013.08.009.
- [24] "Parénquima: Descubre qué es." <https://okdiario.com/curiosidades/que-parenquima-4370654> (accessed Feb. 28, 2022).
- [25] A. Bordoloi, L. Kaur, and J. Singh, "Parenchyma cell microstructure and textural characteristics of raw and cooked potatoes," *Food Chemistry*, vol. 133, no. 4, pp. 1092–1100, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.foodchem.2011.11.044.
- [26] N. U. Haase, "Prediction of potato processing quality by near infrared reflectance spectroscopy of ground raw tubers," *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 19, no. 1, pp. 37–45, 2011, doi: 10.1255/jnirs.919.
- [27] S. Badui Dergal, H. Bourges Rodríguez, and A. Anzaldúa-Morales, *Química de los alimentos*, 3ª. México, D.F. [etc.]: Prentice Hall, 1993. [Online]. Available: <https://go.exlibris.link/jXyvRwwd>

- [28] R. Farhadi, A. H. Afkari-Sayyah, B. Jamshidi, and A. Mousapour Gorji, "Prediction of internal compositions change in potato during storage using visible/near-infrared (Vis/NIR) spectroscopy," *International Journal of Food Engineering*, vol. 16, no. 4, Apr. 2020, doi: 10.1515/ijfe-2019-0110.
- [29] T. Zhu, D. S. Jackson, R. L. Wehling, and B. Geera, "Comparison of amylose determination methods and the development of a dual wavelength iodine binding technique," *Cereal Chemistry*, vol. 85, no. 1, pp. 51–58, Jan. 2008, doi: 10.1094/CCHEM-85-1-0051.
- [30] J. L. Karagiannes, Z. Zhang, B. Grossweiner, and L. 1 Grossweiner, "Applications of the 1-D diffusion approximation to the optics of tissues and tissue phantoms," 1989.
- [31] J. Y. Chen, H. Zhang, Y. Miao, and M. Asakura, "Nondestructive determination of sugar content in potato tubers using visible and near infrared spectroscopy," *Japan Journal of Food Engineering*, vol. 11, no. 1, pp. 59–64, 2010, doi: 10.11301/JSFE.11.59.
- [32] "Qué papas son mejores para freír: rojas o blancas, cómo elegir una variedad de papas para freír y para cocinar." <https://farm-es.desiguxpro.com/posadka/ogorod/paslenovye/kartofel/kakie-sorta-podhodyat-dlya-zharki.html> (accessed Feb. 28, 2022).
- [33] "How Are Potato Chips Made In Factories? | Making Goods | Spark - YouTube." <https://www.youtube.com/watch?v=b2frC-igiTM> (accessed Feb. 28, 2022).
- [34] "Meet the potato Monalisa: the so-called queen of potatoes | Gardening On." <https://www.jardineriaon.com/en/monalisa-potato.html> (accessed Feb. 28, 2022).
- [35] "Patata Kennebec: O la patata gallega, considerada como la mejor." <https://plantasyflores.online/patata/kennebec/> (accessed Feb. 28, 2022).
- [36] "Patata Kennebec: características, usos y cultivo | Jardineria On." <https://www.jardineriaon.com/patata-kennebec.html> (accessed Feb. 28, 2022).
- [37] "Patata Rudolph, una variedad apta para todo tipo de platos %." <https://frusangar.com/caracteristicas-de-la-patata-rudolph-2/> (accessed Feb. 28, 2022).
- [38] "Hablemos de patata – Patatas Crillamur." <https://www.patatacrillamur.es/tipos-patatas/> (accessed Feb. 28, 2022).
- [39] "Patata Cherie | Gastronomía & Cía." <https://gastronomiaycia.republica.com/2011/03/14/patata-cherie/> (accessed Feb. 28, 2022).
- [40] "Chérie: La roja, alargada y dulce patata francesa para hervir o asar." <https://plantasyflores.online/patata/cherie/> (accessed Feb. 28, 2022).
- [41] "La patata que ha conquistado al chef Fabián León - AS.com." https://as.com/deporteyvida/2019/10/28/portada/1572271592_546265.html (accessed Feb. 28, 2022).
- [42] "Patatas: 10 errores que cometes al elegir las." <https://www.lavanguardia.com/comer/tendencias/20201126/6061848/10-errores-cometes-elegir-patatas.html> (accessed Feb. 28, 2022).

- [43] “Qué es la patata agria | Jardineria On.” <https://www.jardineriaon.com/que-es-la-patata-agria.html> (accessed Feb. 28, 2022).
- [44] “Independent assessment of the Jazzy potato variety.” <https://www.gardenfocused.co.uk/vegetable/potatoes/variety-jazzy.php> (accessed Feb. 28, 2022).
- [45] “Patatas para freír: patata Caesar.” <https://www.patatasgomez.com/patatas-ilustradas-caesar/> (accessed Feb. 28, 2022).
- [46] “Citation report - 1,465 - All Databases.” <https://www-webofscience-com.unican.idm.oclc.org/wos/alldb/citation-report/da4441b0-88f0-4f78-9bf5-04e589efe13d-28c0e0f9> (accessed Mar. 09, 2022).
- [47] Z. Zhou, S. Zeng, X. Li, and J. Zheng, “Nondestructive Detection of Blackheart in Potato by Visible/Near Infrared Transmittance Spectroscopy,” *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, p. 786709, 2015, doi: 10.1155/2015/786709.
- [48] W. Błaszczak, S. Valverde, and J. Fornal, “Effect of high pressure on the structure of potato starch,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 59, no. 3, pp. 377–383, Feb. 2005, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2004.10.008.
- [49] C. Shiroma and L. Rodriguez-Saona, “Application of NIR and MIR spectroscopy in quality control of potato chips,” *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 22, no. 6, pp. 596–605, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.JFCA.2008.09.003.
- [50] J. M. Sanz, C. Extremiana, and J. M. Saiz, “Comprehensive polarimetric analysis of Spectralon white reflectance standard in a wide visible range,” *Applied Optics*, vol. 52, no. 24, pp. 6051–6062, Aug. 2013, doi: 10.1364/AO.52.006051.
- [51] A. Bhandari, B. Hamre, Ø. Frette, L. Zhao, J. J. Stamnes, and M. Kildemo, “Bidirectional reflectance distribution function of Spectralon white reflectance standard illuminated by incoherent unpolarized and plane-polarized light,” 2011.
- [52] R. F. Kokaly and A. K. Skidmore, “Plant phenolics and absorption features in vegetation reflectance spectra near 1.66 μm ,” *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, vol. 43, pp. 55–83, 2015, doi: 10.1016/j.jag.2015.01.010.
- [53] “HL-2000-LL light source | Ocean Insight.” <https://www.oceaninsight.com/products/light-sources/vis-and-nir-light-sources/hl-2000-ll/?qty=1> (accessed Mar. 01, 2022).
- [54] “Maya2000 Pro Series Spectrometer | Ocean Insight.” <https://www.oceaninsight.com/products/spectrometers/high-sensitivity/Custom-Configured-maya2000-pro-series/> (accessed Mar. 01, 2022).
- [55] “NIRQuest Spectrometer Series | Near-Infrared | Ocean Insight.” <https://www.oceaninsight.com/products/spectrometers/near-infrared/preconfigured-nirquest-spectrometers/> (accessed Mar. 01, 2022).
- [56] J. & Korea and Geograaf, “AMERICAS & WORLD HEADQUARTERS EUROPE, MIDDLE EAST & AFRICA Trademarks Limit of Liability Ocean Optics Asia Sales & Support,” 2010. [Online]. Available: www.oceanoptics.com

- [57] "Fibers catalog." <https://www.oceaninsight.com/products/fibers-and-probes/probes/> (accessed Feb. 02, 2022).
- [58] "CUV-UV Cuvette Holder | Sampling Accessories | Ocean Insight." <https://www.oceaninsight.com/products/sampling-accessories/liquid-sampling/cuvette-holders/cuv-uv/?qty=1> (accessed Mar. 01, 2022).
- [59] J. F. Pacheco Vásquez, "Evaluación de sistemas ópticos para la captación de reflectancia difusa," Santander, 2015.
- [60] H. J. Haubold and A. M. Mathai, *Probability and statistics: a course for physicists and engineers*. De Gruyter. [Online]. Available: <https://go.exlibris.link/QvJVz2Nz>
- [61] R. W. Schafer, "What is a savitzky-golay filter?," *IEEE Signal Processing Magazine*, vol. 28, no. 4, pp. 111–117, 2011, doi: 10.1109/MSP.2011.941097.
- [62] D. Garcia-Alvarez and M. J. Fuente, "Estudio comparativo de técnicas de detección de fallos basadas en el análisis de componentes principales (PCA)," *RIAI - Revista Iberoamericana de Automatica e Informatica Industrial*, vol. 8, no. 3, pp. 182–195, 2011, doi: 10.1016/j.riai.2011.06.006.
- [63] "Principal component analysis - Wikipedia." https://en.wikipedia.org/wiki/Principal_component_analysis (accessed Mar. 01, 2022).
- [64] A. Rady, D. Guyer, and R. Lu, "Evaluation of Sugar Content of Potatoes using Hyperspectral Imaging," *Food and Bioprocess Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 995–1010, May 2015, doi: 10.1007/s11947-014-1461-0.
- [65] S. Lohumi *et al.*, "Detection of starch adulteration in onion powder by FT-NIR and FT-IR spectroscopy," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 62, no. 38, pp. 9246–9251, Sep. 2014, doi: 10.1021/jf500574m.
- [66] G. Gauglitz, "Ultraviolet and Visible Spectroscopy," 2005, doi: 10.1002/14356007.b05.
- [67] M. A. Ferree and R. D. Shannon, "Evaluation of a second derivative UV/VISIBLE spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/watres