

¿Cómo se hace posible el proceso de monitorización ultradetallada en la industria de la palma de aceite mediante espectroscopia infrarrojo cercano?

How Can Ultra-Detailed Process Monitoring Become Feasible in Oil Palm Industry by Using Near Infrared Spectroscopy?

CITACIÓN: Ramírez-López, L. (2016). ¿Cómo se hace posible el proceso de monitorización ultradetallada en la industria de la palma de aceite mediante espectroscopia infrarrojo cercano? *Palmas*, 37(Especial Tomo II), pp. 47-55.

PALABRAS CLAVE: métodos analíticos, monitorización ultradetallada espectroscopia infrarrojo cercano, NIR.

KEYWORDS: Analytical methods, monitoring, ultra-detailed near infrared spectroscopy, NIR.

*Artículo original recibido en español.



LEONARDO RAMÍREZ-LÓPEZ

Especialista de producto, *Software NIR*,
BUCHI Labortechnik AG
Product Specialist NIR Software, BUCHI
Labortechnik AG
Ramirez-Lopez.L@buchi.com

Resumen

Una de las principales limitaciones para el seguimiento adecuado de los procesos de producción relevantes en la industria de la palma de aceite se basa en el hecho de que los métodos analíticos convencionales son muy costosos y consumen mucho tiempo. En este sentido, una alternativa atractiva para tales métodos es la tecnología infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), que puede emplearse para obtener información muy detallada sobre numerosas variables en el proceso de producción.

El espectroscopio NIR es el estudio de la absorción de la luz infrarrojo cercano o energía por moléculas. El NIR mide la combinación y las absorciones de sobretono de los enlaces C-H, O-H, N-H que están presentes en casi todos los sistemas orgánicos. Las principales ventajas de la espectroscopia NIR son: (1) es más económica y más rápida que los métodos convencionales; (2) se requiere una muy mínima o ninguna preparación de muestras; (3) es una técnica no destructiva; (4) proporciona

un análisis multicomponente en prácticamente cualquier matriz; y (5) los niveles de exactitud y precisión que proporciona son comparables a los obtenidos por métodos de referencia convencionales.

En la industria de la palma de aceite la espectroscopia NIR puede aplicarse a la supervisión agrícola (por ejemplo, a los atributos de suelo y a los análisis de tejido de la planta), así como a la monitorización del proceso total. Por ejemplo, en el aceite de palma crudo esta tecnología puede utilizarse para predecir los valores de yodo, de ácidos grasos libres, la humedad y los contenidos de caroteno, el color y también el deterioro del índice de blanqueamiento, entre otros.

En este artículo se presentan algunos estudios de caso de las plantas extractoras de aceite de palma en Malasia, en donde se calibraron los modelos predictivos NIR para obtener información sobre las variables clave relacionadas con el proceso de extracción. Cerca de 3.000 muestras de diferentes productos del proceso (racimos de fruta vacíos, fibra de torta prensada, lodos, aceite de palma crudo y refinado, y aceite desodorizado blanqueado y refinado) se recogieron con el fin de calibrar los diferentes modelos NIR. Estas muestras se sometieron a los análisis convencionales para obtener los principales valores de referencia respectivos en cada producto de extracción. Paralelamente a esto, se obtuvieron los datos espectrales de estas muestras utilizando dos sensores diferentes: un N-500 y un NIR-Online (ambos de BUCHI Labortechnik AG, Suiza) que cubren longitudes de onda entre 700 a 2.500 nm y 400 a 1.700 nm, respectivamente. Los modelos de predicción NIR se desarrollaron utilizando algoritmos quimiométricos avanzados.

El estudio se refiere principalmente a dos tipos de aplicaciones NIR: monitorización del proceso en tiempo real (para el que se utilizan los datos del NIR-Online) y monitorización fuera de línea (para el que se usaron los datos del N-500). Con estos ejemplos se muestra que la tecnología NIR proporciona gran eficacia y precisión para el control de variables clave como los ácidos grasos libres, la nitidez y los contenidos de caroteno, etc. Con base en estos resultados, hablaremos sobre el potencial de esta técnica para revolucionar la supervisión de los procesos en la industria de la palma de aceite, al proporcionar información ultradetallada de manera eficiente. Por otra parte, también se presentan algunos ejemplos de la aplicación de la tecnología NIR en la gestión agrícola.

Abstract

One of the major constraints for monitoring adequately the production processes relevant to the oil palm industry relies on the fact that conventional analytical methods are expensive and time-consuming. In this respect, an attractive alternative to such methods is near infrared (NIR) technology which can be used to obtain very detailed information about numerous variables important for the production process.

NIR spectroscopy is the study of absorption of near infrared light or energy by molecules. NIR measures combination and overtone absorptions of C-H, O-H, N-H bonds which are present in almost all organic systems. The main advantages of NIR spectroscopy are: 1. it is cheaper and faster than conventional methods, 2. minimal or no sample preparation is required, 3. it is a non-destructive technique, 4. it provides multi-constituent analysis on virtually any matrix, and 5. the levels of accuracy and precision that it provides are comparable to those obtained by conventional reference methods.

In oil palm industry, NIR spectroscopy can be applied to agricultural monitoring (e.g. soil attributes and plant tissue analysis) as well as to the monitoring of the milling process. For example, for crude palm oil, this technology can be used to predict iodine values, free fatty acid, moisture and carotene contents, color and also the deterioration of bleachability index among others.

In this work I present some case studies of oil palm mills in Malaysia where predictive NIR models were calibrated in order to obtain information on key variables related to the milling process. A total

of about 3000 samples of different milling products (i.e. empty fruit bunch, press cake fiber, sludge, crude and refined palm oil and refined bleached deodorized oil) were collected in order to calibrate the different NIR models. These samples were submitted to conventional analyses to obtain the main respective reference values of each milling product. Parallel to this, the spectral data of these samples were acquired using two different sensors: a N-500 and a NIR-Online (both from BUCHI Labor-technik AG, Switzerland) which cover the wavelengths between 700 - 2500 nm and 400-1700 nm respectively. The predictive NIR models were developed by using advanced chemometric algorithms. This presentation mainly concerns two types of NIR applications: real-time process monitoring (for which the NIR-Online data is used) and off-line monitoring (for which the N-500 data is used). With these examples I show that NIR technology provides great efficiency and accuracy for monitoring key variables such as free fatty acids, moisture and carotene contents, etc. Based on these results, I discuss on the potential of this technique to revolutionize process monitoring in oil palm industry by efficiently providing ultra-detailed information. Furthermore, some examples on the application of NIR technology in agricultural management are also presented.



Introducción

El objetivo de los procesos de control es asegurar el rendimiento, capacidad y calidad del producto terminado. Esto requiere la medición de concentraciones de componentes clave en varias corrientes de proceso. Sin embargo, la frecuencia y el número de mediciones en laboratorio declinan constantemente a causa de la técnica analítica usada (química), y al analista de laboratorio. Como resultado, muchas unidades de producción no tienen el control adecuado y no pueden cumplir los parámetros de calidad exigidos.

El aseguramiento de calidad de los productos y procesos dentro de las plantas de beneficio ahora es una prioridad, y para esto se requiere el uso de técnicas analíticas sofisticadas que estén enfocadas al control de calidad. La mayoría de las plantas cuentan dentro de sus laboratorios con métodos analíticos tradicionales que son extenuantes, presentan largos tiempos de respuesta y son costosos por la demanda de personal y de reactivos, además de ser técnicas que involucran el error humano. Con este escenario, la espectroscopia NIR empieza a ser bastante atractiva por ser una técnica analítica sencilla, rápida y llamativa económicamente. Gracias a que no requiere preparación de muestra para realizar alguna medición, es una técnica factible para aplicaciones industriales que permitiría hacer control de calidad y monitorización de los procesos en las plantas de beneficio.

La espectroscopia NIR es una técnica analítica emergente, que ha empezado a tener popularidad debido a sus bajos costos, no requiere preparación de muestras, evita la manipulación de sustancias químicas peligrosas, y a su análisis multicomponente con niveles de precisión y exactitud comparables con métodos primarios de referencia. Cabe destacar que no es una técnica analítica destructiva, es ambientalmente amigable y es una técnica de tiempos de respuesta muy cortos; por tal razón es aplicable en líneas de proceso. La espectroscopia NIR tiene diferentes campos de aplicación como cuantificación de componentes químicos, determinaciones cuantitativas, control de calidad, selección de muestras, evaluaciones sensoriales, propiedades reológicas, entre otras aplicaciones reportadas. Además, esta técnica presenta una gran versatilidad para manejar diferentes tipos de muestras, desde muestras sólidas hasta fluidos (gases, líquidos). Los espectros de absorción NIR son complejos y normalmente poseen amplias bandas de absorción superpuestas que requieren procedimientos matemáticos rigurosos para el análisis de los datos obtenidos.

El análisis cuantitativo de las muestras requiere una identificación previa de las muestras, que se efectúa mediante la comparación del espectro de una muestra con el espectro de una muestra de referencia caracterizada por espectros conocidos. La cuantificación se

hace por medio del uso de modelos matemáticos y análisis de datos multivariable (quimiometría). Los datos medidos por espectroscopia NIR son validados y calibrados y se correlacionan con los datos reales a través de métodos estadísticos; por tal razón la espectroscopia NIR es un método analítico secundario.

La intención del presente artículo es compartir información sobre las experiencias en plantas de beneficio en Malasia con el uso de la espectroscopia NIR. En estas implementaciones de la técnica se obtuvieron los diferentes modelos predictivos que permiten hacer control de calidad y monitorización al proceso de extracción de aceite de palma, además del tratamiento estadístico de los datos estimados y sus diferentes correlaciones con los datos reales obtenidos mediante técnicas analíticas tradicionales.

Espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR)

Es una técnica usada para medir concentraciones. Las técnicas de infrarrojo están basadas en el hecho de que diferentes moléculas químicas absorben diferentes combinaciones de frecuencia de radiación infrarroja. El patrón de frecuencia absorbida identifica el compuesto molecular y la cantidad absorbida puede utilizarse para medir la concentración. Las técnicas infrarrojas son útiles para hacer mediciones en sólidos, gases y líquidos.

La comprensión de los datos de espectroscopia NIR empieza con la clasificación e identificación de una muestra medida, seguida por su calificación y cuantificación. Los métodos de análisis cualitativos y cuantitativos se requieren previamente a una calibración y validación, en donde se necesitan unas muestras representativas así como resultados precisos de los métodos analíticos de referencia para calibrar y validar los datos de la espectroscopia NIR.

Ventajas

- Mayor captura de información (múltiples resultados por medición)
- Medición en líquidos no volátiles
- Mediciones remotas

- Bajo mantenimiento
- No requiere adecuación de la muestra
- No usa métodos destructivos
- No requiere el uso de sustancias químicas por lo que no se generan residuos

Desventajas

- Requiere computadores y *software* especial
- Uso de estándar de calibración
- Personal calificado para mantenimiento e implementación
- No es capaz de medir componentes en concentraciones de trazas (< 100 ppm)

Aplicaciones en plantas de beneficio

Los datos de referencia usados para la calibración de los modelos ya validados fueron tomados de una planta de beneficio en Malasia, las mediciones de los parámetros estudiados se hicieron por métodos convencionales.

- Para las **pérdidas de aceite**, una muestra representativa de las corrientes de proceso fue secada y sometida a extracción con solvente (hexano o éter de petróleo) mediante sistema Soxhlet durante cuatro horas. El aceite extraído fue separado del solvente, y posteriormente se pesó para obtener su porcentaje expresado en gramos de aceite/gramos de sólido seco no aceitoso (porcentaje aceite/SSNA).
- El **contenido de ácidos grasos libres** en el aceite crudo de palma se reporta como porcentaje y expresa el peso (mg) de hidróxido de sodio requerido para neutralizar un gramo de material graso, expresado como ácido palmítico. La muestra de aceite se disolvió en etanol neutralizado, se calentó y se tituló con una solución de hidróxido de sodio de concentración normalizada con ftalato de potasio (Figuras 1 y 6).
- El **índice de peróxidos** es una medida de las sustancias presentes en el aceite que oxidan el yoduro de potasio bajo las condiciones de esta prueba, el resultado está expresado en términos de miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo. La mues-

tra es tratada con una solución de ácido acético y cloroformo, y con un exceso de yoduro de potasio. La presencia de agentes oxidantes en el aceite oxida el yoduro a yodo, el cual se titula con una solución de tiosulfato de sodio normalizada por el método yodométrico usando yodato de potasio como estándar primario (Figura 2).

- La medición de **humedad** emplea la metodología para la determinación del contenido de agua y material volátil en aceite crudo de palma. La muestra se lleva a 103 °C hasta que la humedad y el material volátil se eliminen completamente (peso estable). Se enfría y se determina su pérdida de peso (Figuras 3 y 4).

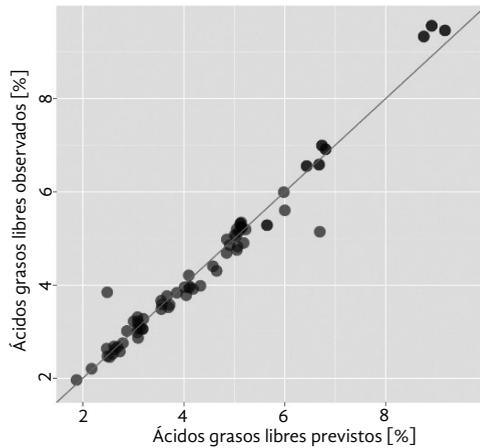


Figura 1. Ácidos grasos libres presentes en aceite crudo de palma; eje horizontal: medición por NIR, eje vertical: medición por técnica convencional. (n: 75, R²: 97 %, e: 0,32 %)

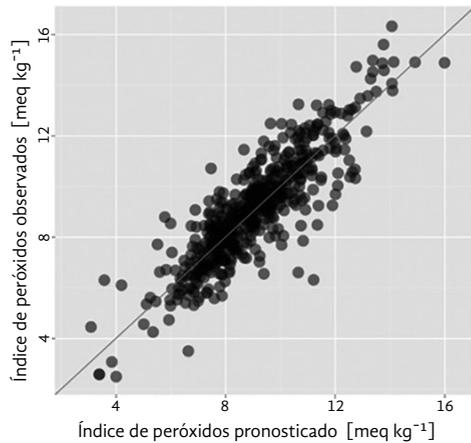


Figura 2. Índice de peróxidos en aceite refinado de palma; eje horizontal: medición por NIR, eje vertical: medición por técnica convencional. (n: 524, R²: 76 %, e: 1,05 meq/kg).

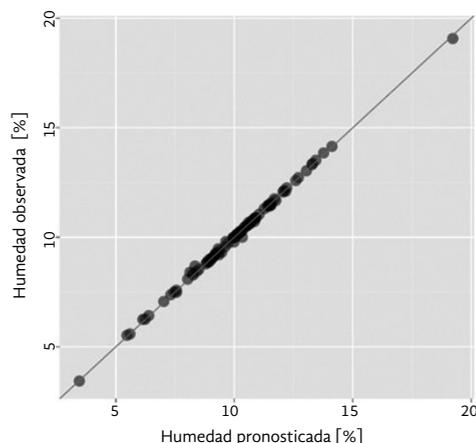
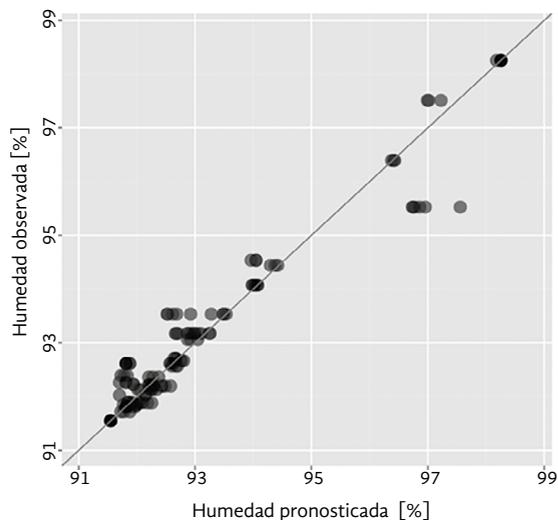


Figura 3. Humedad en torta de palmiste; eje horizontal: medición por NIR, eje vertical: medición por técnica convencional. (n: 95, R²: 99%, e: 0,08%).

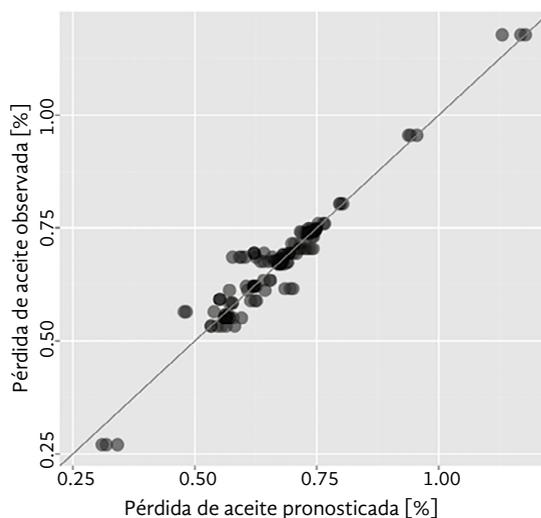
Figura 4. Humedad en SLUDGE. Planta refinadora de aceite, eje horizontal: medición por NIR, eje vertical: medición por técnica convencional. (n:129 , R²: 94% e: 0,45%)



En las Figuras 1 y 2 se observa la medición del contenido de ácidos grasos libres y el índice de peróxidos para unas muestras de aceite de palma crudo. Para la Figura 1, en el eje horizontal se encuentra el valor predicho por espectroscopia NIR y en el vertical el contenido de ácidos grasos libres medidos con la metodología convencional. La Figura 2 tiene el valor del índice de peróxidos, resultado del método convencional de me-

dicación. En el análisis de ácidos grasos libres se tomaron en total 75 muestras de aceite de palma crudo y para el índice de peróxidos, 524. Observando los errores de la predicción obtenidos se encuentra un valor menor para ácidos grasos libres de 0,32 %, y en el caso del índice de peróxidos es de 1,05 meq/g; estos son errores de predicción que se encuentran en el orden de magnitud reportados en la literatura (Moreira, S. A. *et al.*, 2015).

Figura 5. Pérdida de aceite en SLUDGE. Planta refinadora de aceite; eje horizontal: medición por NIR, eje vertical: medición por técnica convencional. (n:129 , R²: 94 % e: 0,03 %).



En las Figuras 3, 4 y 5 se encuentran los resultados de la medición de humedad en torta de palmiste, humedad en efluentes de proceso y pérdidas de aceite en efluentes. Los ejes verticales corresponden al resultado obtenido por medio de la metodología tradicional y el eje vertical al predicho por espectroscopia NIR. Para todas las gráficas, los errores de la predicción son bajos y los

coeficientes de correlación se encuentran por encima de 90 %. Cabe destacar que la precisión de estos modelos tiene gran dependencia de la calidad de los modelos NIR implementados para la predicción de los parámetros por analizar, y que esta precisión puede mejorar a partir de unos modelos más robustos y el uso de herramientas de análisis más eficaces (Porep, J. *et al.*, 2015).

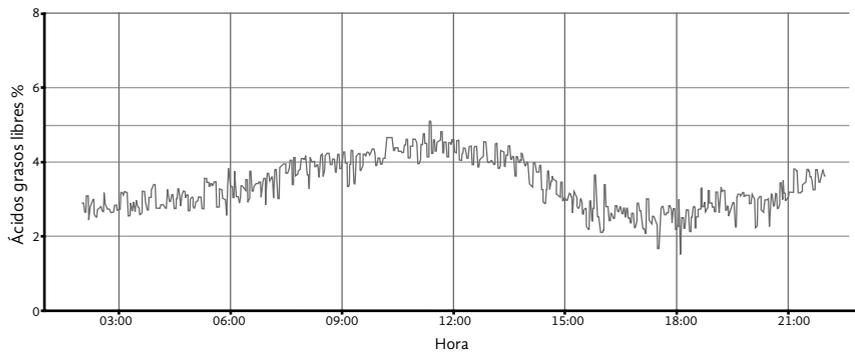


Figura 6. Monitorización en tiempo real del contenido de ácidos grasos libres en aceite crudo de palma.

Beneficios en la industria palmera

En la Figura 7 se observa la monitorización detallada del contenido de ácidos grasos libres presentes en el aceite de palma crudo de una línea de proceso. Allí se aprecian las bondades que tiene este tipo de metodologías, además de permitir la obtención de una mayor cantidad de datos de proceso en intervalos de tiempo más cortos. En comparación con la metodología tradicional de muestreo actual en las plantas de beneficio, esto provee una mayor cantidad de información detallada de las variables de proceso dentro de la planta, lo que permite obtener un mayor conocimiento del estado en que se encuentra el proceso; también se logra marcar tendencias de los parámetros monitorizados, que es una gran ventaja, para efectuar acciones preventivas enfocadas a asegurar la calidad del proceso y del producto final.

En la práctica, la aplicación de la tecnología NIR permite obtener mediciones en tiempo real de variables clave en los procesos. En este caso se obtuvieron mediciones cada dos minutos (lo que equivale a 30 datos de FFA por hora).

Pueden hacerse al mismo tiempo predicciones de múltiples variables si se tienen a disposición los modelos NIR de estas variables. La precisión y exactitud de estas predicciones depende de la calidad de los modelos NIR construidos para estas variables.

- Monitorización continua y detallada para el control de los procesos de producción
- Mejor visualización de los procesos que ocurren en la planta
- Calidad asegurada de los productos

Como se observa en la Figura 7, con la espectroscopia NIR se hace un control detallado de la dilución en el proceso de clarificación; de esta manera se asegura un mejor manejo de los recursos en la planta de beneficio. Además, los parámetros de proceso se mantienen en un intervalo más reducido, lo cual permite un buen manejo de recursos dentro de la planta. En la Figura 8 se muestran las bondades que ofrece la espectroscopia NIR, como: monitorización continua de los parámetros de proceso (a y b), menores tiempos de respuesta y detección temprana de no conformidades dentro del proceso (c y d), y se pueden reducir los umbrales de los límites que se tienen para controlar el proceso.

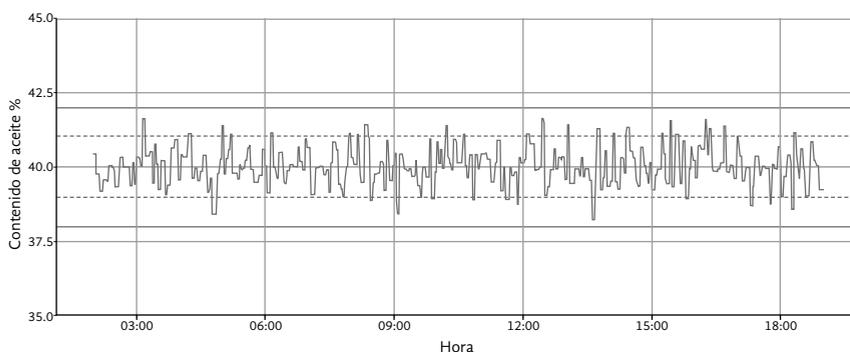
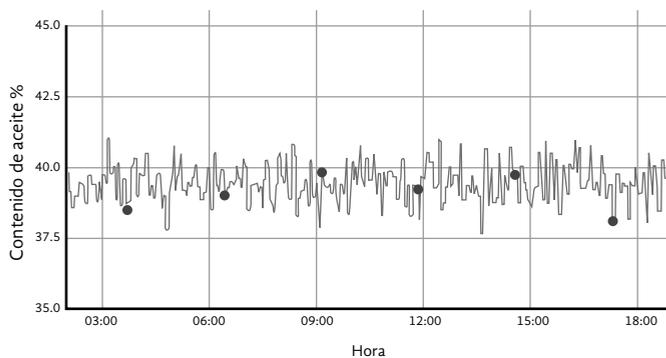


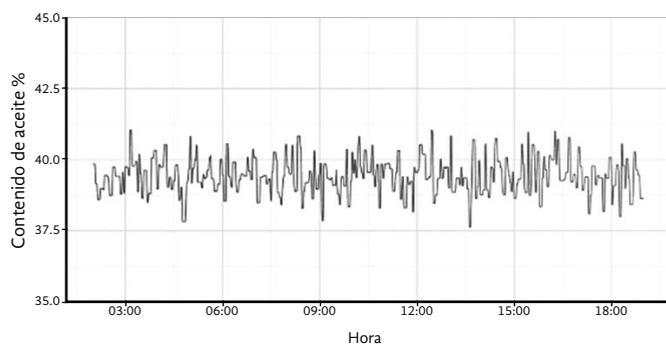
Figura 7. Control del agua de dilución en el proceso de extracción de aceite crudo de palma.

Figura 8. Cualidades y oportunidades de la espectroscopia NIR en su implementación en plantas de beneficio, para control de proceso y aseguramiento de calidad de producto.

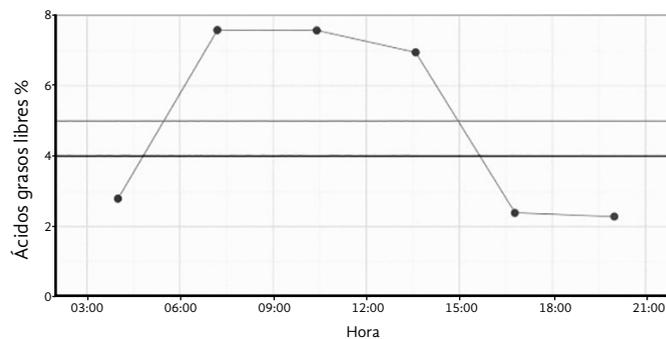
a. Valores discretos cada lapso de tiempo.



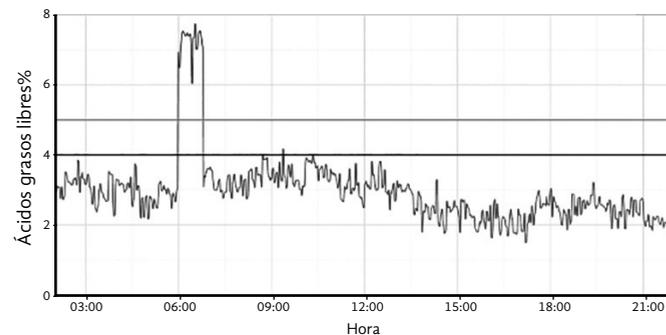
b. Monitorización ultradetallada de un proceso continuo.

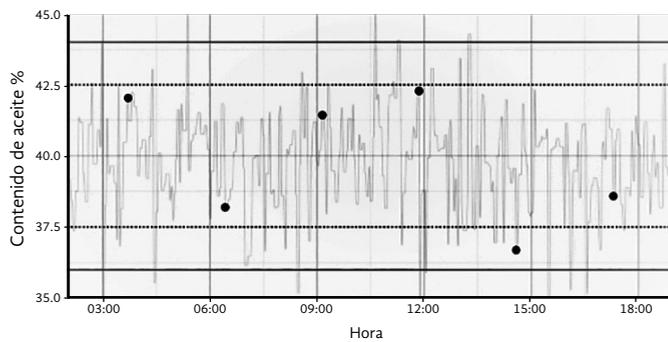


c. Mayores tiempos de respuesta.

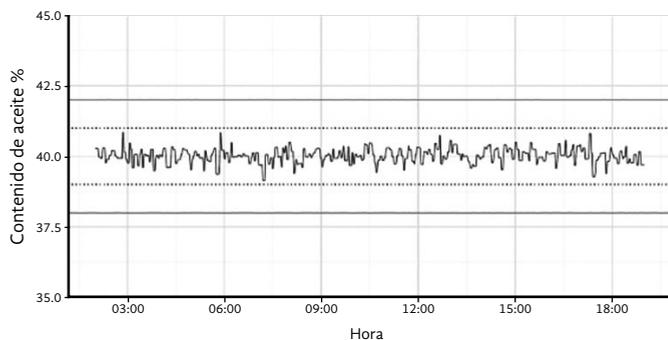


d. Detección temprana y acciones correctivas inmediatas.





e. Amplios umbrales o intervalos de seguridad.



f. Optimización de umbrales, mayor calidad del producto y ganancia.

Conclusión

Este trabajo comparte una metodología interesante, rápida y no destructiva para la evaluación de parámetros de calidad y de proceso en plantas de beneficio de extracción de aceite de palma. Esta metodología se basa en la espectroscopia NIR y en herramientas quimiométricas, que se enfocan en la aplicación de métodos matemáticos o estadísticos sobre datos químicos. Además de ser una metodología que

cuenta con alto potencial para remplazar las técnicas alternativas convencionales usadas en las plantas de beneficio, técnicas que demandan muchos esfuerzos y consumo de reactivos. Estos resultados obtenidos muestran un escenario prometedor para la implementación de la espectroscopia NIR en las plantas de beneficio, con el fin de efectuar control detallado a los procesos y como una herramienta que permite asegurar la calidad de los productos finales de la planta de proceso.

□

Referencias

- Moreira, S.A.; Sarraguça, J.; Saraiva, D. F.; Carvalho, R.; and Lopes, J.A. (2015). Optimization of NIR spectroscopy based PLSR models for critical properties of vegetable oils used in biodiesel production. *FUEL*, vol. 150, pp. 697-704.
- Porep, J.U.; Kammerer, D.R.; and Carle, R. (2015). Trends in Food Science & Technology On-line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. *Trends Food Sci. Technol.*