

UNIVERSIDAD CENTRAL “MARTA ABREU” DE LAS VILLAS

FACULTAD DE CIENCIAS AGROPECUARIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AGRÍCOLA



Tesis para optar por el título de Ingeniera Agrícola

**DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MINERALES EN
MALANGA MORADA (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) MEDIANTE
EL USO DE LA ESPECTROSCOPIA VIS/NIR**

Autora: Sandra Adyenne Sánchez Valle

Tutores: MSc. Dayana Marin Darias

Dr.C. Ahmed Chacón Iznaga

Santa Clara, 2016

Pensamiento



Pensamiento

La agricultura es la única fuente constante, cierta y eternamente pura de riqueza.

Jose Martí



Dedicatoria



Dedicatoria

Les dedico mi primera meta profesional a mis padres que a pesar, de que no estén físicamente presentes, su espíritu me observa y permanecerá siempre conmigo,

A mi queridísimo hermano Edgar por haber insistido siempre en que me supere y por haber creído en mí, para ti y por ti mi súper hermano, te dedico con mucho amor este gran logro y te expreso mis más grandes deseos de no defraudarte nunca.

Agradecimientos



Agradecimientos

A mi abuela por estar siempre conmigo en cualquier tipo de situación y por su gran amor y cariño,

A mi novio por confiar en mí y por su apoyo incondicional, Agradezco también a mis restantes familiares por su preocupación durante toda mi formación,

A todos mis amigos y compañeros del aula quienes me inspiraron a seguir esta carrera.

Agradecimiento especial:

A mis tutores por su dedicación, orientación, confianza y colaboración en la realización del trabajo, pero sobre todo, por compartir sus conocimientos conmigo y por haberme enseñado que no hay obstáculo que no puedas enfrentar.

Resumen



Resumen

La investigación se desarrolló con el fin de determinar la concentración de minerales en tres clones de malanga morada mediante el uso de la técnica de espectroscopia Vis/NIR, para la obtención de resultados más precisos con menor gasto de recursos y tiempo. Los espectros de las muestras de malanga fueron obtenidos en condiciones de laboratorio, mediante la utilización de un espectrofotómetro Vis/NIR portátil en el modo de reflectancia, ajustándose un rango de longitud de onda entre 379 – 1700 nm. Los modelos matemáticos se desarrollaron en Matlab 7.9 mediante técnicas multivariadas de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). Esta técnica facilitó la correlación entre los espectros de reflectancia y las concentraciones de Ca, Mg, Mn, Cu, Na, K, Fe, Zn determinados por métodos convencionales. El método de pre-tratamiento espectral utilizado fue el de Corrección de Señal Multiplicativa (MSC), Primera Derivada de Savitzky – Golay, Suavizado y Centrado medio. Se utilizó la técnica de validación cruzada (Leave One Out), para optimizar la complejidad de los modelos. Los mejores resultados en la predicción de las concentraciones de minerales en el clon 204 se obtuvieron en Fe ($R^2 = 0.92$) y Mn ($R^2 = 0.99$), en el clon 206 los minerales mostraron un coeficiente R^2 superior a 0.80, excepto en Ca ($R^2 = 0.70$), y en el clon 207 los coeficientes R^2 fueron superiores a 0.90 en todos los minerales analizados, excepto en Cu ($R^2 = 0.81$).

Abstract



Abstract

The research work was carried out in order to determine the mineral concentration in three clones of purple taro using the Vis/NIR spectroscopy technique for obtaining accurate results with low resources and time effective. The sample spectra were obtained in laboratory conditions by means of a portable Vis/NIR spectrophotometer in reflectance mode, with a wavelength range between 379 – 1700 nm. The mathematical models were developed in Matlab 7.9 by means of multivariate techniques of Partial Least Square Regression (PLS). This technique allowed the correlation between the reflectance spectra and the concentrations of Ca, Mg, Mn, Cu, Na, K, Fe, and Zn determined with conventional methods. The spectral pre-treatment method was the Multiplicative Signal Correction (MSC), First Derivative of Savitzky – Golay, Smoothing and Mean Center. The cross-validation technique (Leave One Out) was used to optimize the models complexity. The best prediction results of mineral concentrations in clone 204 were obtained in Fe ($R^2 = 0.92$) and Mn ($R^2 = 0.99$); in clone 206 all minerals showed a R^2 coefficient highest than 0.80, with the exception of Ca ($R^2 = 0.70$); in clone 207 the R^2 coefficients were highest than 0.90 in all minerals analyzed, with the exception of Cu ($R^2 = 0.81$).

Índice



Índice

Introducción	1
Capítulo I. Revisión bibliográfica.....	4
1.1 Características generales del cultivo de la malanga	4
1.1.2 Principales países productores a nivel mundial.....	4
1.1.3 Importancia de la malanga y principales usos	5
1.1.4 Composición química y nutricional	5
1.2 Técnicas y métodos para determinar la concentración de minerales de un cultivo	6
1.2.1 Técnicas destructivas.....	6
1.2.2 Técnicas no destructivas	6
1.3 Elementos de la espectroscopia Vis/NIR	7
1.4 Análisis quimiométrico de datos espectroscópicos Vis/NIR.....	10
1.5 Análisis de las investigaciones realizadas sobre el tema objeto de estudio	13
Capítulo II. Materiales y Métodos.....	15
2.1 Metodología para la selección de las muestras	15
2.2 Metodología para el cálculo de la muestra	15
2.3 Metodología para el análisis de minerales por la técnica de espectroscopia de absorción atómica	16
2.4 Metodología para la determinación de los espectros de reflectancia.....	17
2.5 Metodología para el procesamiento de los resultados	19
Capítulo III. Resultados y Discusión	20
3.1 Determinación de los minerales y su concentración en los tres clones de malanga en estudio	20
3.2 Variabilidad de los espectros de reflectancia Vis/NIR en diferentes longitudes de onda	22
3.3 Correlación de la concentración de minerales de los clones de malanga en estudio, con las lecturas de reflectancia espectral Vis/NIR en diferentes longitudes de onda	24
Conclusiones	31
Recomendaciones.....	32
Referencias Bibliográficas.....	33

Introducción



Introducción

La producción agrícola mundial está diversificándose cada vez más, debido a la búsqueda de alternativas potenciales que involucren la producción de alimentos de alto valor nutricional y de bajos costos. La introducción de especies altamente productivas y que no requieren de inversiones altas sería la solución, ante la saturación del mercado de productos tradicionales (Zapata y Velásques, 2013).

La malanga es una planta cultivada por sus cormos (camotes) que se utilizan en la alimentación humana, animal y para diferentes usos industriales. Es un tubérculo rico en nutrientes y valioso en los países de clima tropical y subtropical. Forma parte de la dieta diaria de millones de personas alrededor del mundo, constituyendo un alimento esencialmente energético debido al contenido de almidón, fibra dietaria, vitaminas y minerales. Debido a sus valores nutricionales y sus cualidades digestivas es un cultivo a tomar en cuenta en la dieta de hospitales, hogares y círculos infantiles (Espinosa, 2003).

En Cuba, su cultivo data de la época precolombina, en la que nuestros aborígenes la consumían y se utiliza tradicionalmente en la dieta infantil y para alimentar a cualquier tipo de enfermo, especialmente a los que padecen de úlceras gástricas y a los convalecientes.

La concentración de los minerales en los productos agrícolas juega un papel fundamental en la etapa poscosecha, según (Herrera *et al.*, 2008; González, 2010), ya que a mayores concentraciones de hierro, calcio y sodio, la vida de almacenamiento se hace más larga.

La determinación de las concentraciones de minerales en los tubérculos ha ido evolucionando según las exigencias del mercado; las mediciones instrumentales se han preferido sobre las evaluaciones sensoriales tanto por los investigadores como por la propia industria, ya que dichas mediciones reducen la variabilidad entre los individuos, son más precisas y pueden proporcionar un lenguaje común entre los investigadores, la industria y los consumidores (Flores, 2009).

La medición de la concentración de minerales en la malanga se realiza habitualmente mediante métodos químicos, lo que conlleva una considerable cantidad de trabajo manual, tiempo, recursos y además se trata de métodos destructivos. Es por ello que se hace importante encontrar métodos más rápidos que los tradicionales para analizar estas concentraciones.

El análisis por espectroscopia Vis/NIR tiene muchas características que lo hacen atractivo: es rápido, fácil de usar y de naturaleza no destructiva. Su característica fundamental es que es capaz de reflejar en el espectro las transiciones vibracionales de las moléculas de los constituyentes químicos presentes en la muestra a estudio, tales como O-H, N-H y C-H. La radiación Vis/NIR cubre el rango del espectro electromagnético con longitud de onda entre 400 y 2500 nm.

La aplicación de la espectroscopia Vis/NIR en la realización de medidas no destructivas se ha investigado en numerosos productos alimentarios. Sin embargo, la bibliografía disponible sobre su aplicación en Cuba es limitada y a saber, en los estudios de la malanga no existen experiencias anteriores.

Esta técnica, es hoy en día, una de las alternativas más adecuadas para hacer frente a las exigencias de calidad en productos agrícolas, ya que combina rapidez y precisión en la medida, con una gran versatilidad, sencillez de presentación de la muestra, velocidad de recogida de datos (espectros), bajo costo y es una técnica limpia que contribuye a la conservación del medio ambiente. Además el espectro recoge tanto la información química como la física lo que permite determinar ambos tipos de propiedades a partir de un único análisis por lo cual planteamos el siguiente problema científico.

Problema científico

¿Cómo correlacionar los métodos de laboratorio convencionales para la predicción de minerales en clones de malanga morada, que son difíciles, costosos, demandan tiempo y recursos, con la técnica de espectroscopia de reflectancia Vis/NIR?

Hipótesis

La combinación de métodos convencionales de análisis químicos y espectroscópicos Vis/NIR, permitirá el desarrollo de modelos matemáticos que correlacionen la reflectancia espectral con las concentraciones de los minerales de tres clones de malanga morada.

Objeto de estudio

Malanga morada

Objetivo general

Determinar la concentración de minerales en tres clones de malanga morada mediante el uso de la técnica de espectroscopia Vis/NIR, para la obtención de resultados más precisos con menor gasto de recursos y tiempo.

Objetivos específicos

1. Determinar en condiciones de laboratorio la concentración de minerales en tres clones de malanga morada.
2. Obtener mediante la técnica de espectroscopia Vis/NIR la variabilidad de los espectros de reflectancia en diferentes longitudes de onda.
3. Correlacionar mediante modelos matemáticos las concentraciones de minerales en los clones de malanga morada, con las lecturas de reflectancia espectral Vis/NIR.

Capítulo I



Capítulo I. Revisión bibliográfica

1.1 Características generales del cultivo de la malanga

La malanga es uno de los primeros cultivos utilizados por el hombre. Se conocen con este nombre las especies comestibles de la familia Aráceas pertenecientes a los géneros *Colocasia* y *Xanthosoma*, el primero, es un cultivo muy antiguo y expandido en el Viejo Mundo e introducido en América por los colonizadores europeos, y el segundo es de origen americano y fue cultivado por los indios de las Antillas y el resto del continente antes del descubrimiento (López, 1995).

Es una planta herbácea que no tiene tallo aéreo sino un cormo o tallo principal subterráneo corto, del que brotan ramificaciones secundarias, laterales, horizontales, engrosadas, comestibles y que se les conoce como cormelos. Los cormelos tienen una corteza de color marrón oscuro y la pulpa es blanca o amarilla según la variedad y tienen nudos de donde nacen las yemas. En su base, las hojas forman un pseudo tallo cilíndrico corto; los pecíolos son largos y acanalados; la lámina es grande y sagitada; las hojas salen con inflorescencias, que tienen forma de espádice, la duración del ciclo de crecimiento es de 8 a 9 meses; durante los seis primeros meses se desarrollan cormos y hojas (Dávila, 2011).

1.1.2 Principales países productores a nivel mundial

La producción mundial de malanga según (FAO, 2014) fue de 4 000 000 t, y las zonas de producción más importantes son la central y occidental de África Tropical, América Central y Oceanía como se muestra en la Figura 1. Destacándose en la región de América Central los países de Costa Rica, Nicaragua, Ecuador y República Dominicana.



Figura 1. Producción de malanga a nivel mundial

1.1.3 Importancia de la malanga y principales usos

Este tubérculo contiene grandes cantidades de fibra dietética, la cual ayuda a regular y acelerar el proceso digestivo y a disminuir el colesterol en el cuerpo. Además, la digestión de la malanga requiere una cantidad menor de ácidos estomacales en comparación con otros tubérculos, lo cual ayuda a disminuir la sensación de ardor en el pecho y la garganta, asociados con la enfermedad de reflujo gastroesofágico. Asimismo, su contenido de sodio es muy bajo y no posee colesterol, por lo cual incluirla en la dieta diaria, constituye una excelente manera para evitar el riesgo de adquirir enfermedades cardíacas, presión sanguínea alta o problemas de sobrepeso (Chamizo, 2014).

Puede ser preparada y consumida de muchas maneras. Por lo general se utiliza cocida para acompañar platos principales y especialmente en la cocina cubana, es habitual comerla con mojo. También se puede utilizar para preparar harina, cremas, frituras, puré o en hojuelas fritas como reemplazo de las papas chips (Qualitradex, 2013).

1.1.4 Composición química y nutricional

La malanga tiene un alto contenido de tiamina, riboflavina, vitamina C y hierro. Es un excelente alimento por su contenido de proteína del producto húmedo que es de 1.7 a 2.5% (Martínes y González, 2007). Es una planta conocida por más de 3 generaciones, la parte comestible es el tallo subterráneo, rizoma, y es un cultivo resistente en épocas de sequía.

Revisando los valores nutricionales (Tabla 1) de la malanga, se observa que los rizomas se pueden considerar como un alimento esencialmente energético, los rizomas cocidos de malanga en 100 g tienen 142 calorías (Pacheco Varas *et al.*, 2009).

Los minerales son tan importantes como las vitaminas para lograr el mantenimiento del cuerpo en perfecto estado de salud (ZonaDiet, 2016). El organismo no puede fabricarlos y por tanto debe utilizar las fuentes exteriores de los mismos, como son los alimentos, los suplementos nutritivos, la respiración y la absorción a través de la piel, para poder asegurar un adecuado suministro de ellos. Después de la incorporación al organismo, los minerales no permanecen estáticos, sino que son transportados a todo el cuerpo y eliminados por excreción, al igual que cualquier otro constituyente dinámico.

Tabla 1. Composición nutricional por cada 100 g de porción comestible de tubérculo crudo fresco Malanga (*Colocasia esculenta*) (FAO, 2002)

Agua (g)	70,3
Proteínas (g)	2,0
Grasas (g)	0,1
Cenizas (g)	1,3
Energía (kcal)	114,0
Carbohidratos totales	26,3
Colesterol (mg)	0
Calcio (mg)	20,0
Fósforo (mg)	110,0
Hierro (mg)	2,4
Vitamina A (equiv.Total (µg)	6,0
Tiamina (mg)	0,11
Riboflavina (mg)	0,02
Niacina (mg)	0,8
Vitamina C (mg)	2,0

1.2 Técnicas y métodos para determinar la concentración de minerales de un cultivo

1.2.1 Técnicas destructivas

Las técnicas destructivas como lo indica su nombre, son pruebas que deforman al material o producto parcial o totalmente. Se identifican comúnmente con las siglas: PD, pruebas destructivas; y se consideran sinónimos a: ensayos destructivos (ED), inspecciones destructivas y exámenes destructivos.

Los atributos internos de las frutas se determinan generalmente con métodos analíticos destructivos como los análisis químicos, la refractometría, el uso de penetrómetros y texturómetros, en muestras representativas por lote, pero su efectividad puede verse limitada por la alta variabilidad en la calidad interna, entre piezas del producto de una misma especie o variedad (González, 2012).

1.2.2 Técnicas no destructivas

Se denomina técnicas no destructivas a cualquier tipo de prueba practicada a un material o producto que no altere de forma permanente sus propiedades físicas, químicas, mecánicas o dimensionales. Las técnicas no destructivas implican un daño imperceptible o nulo. Los diferentes métodos de técnicas no destructivas se

basan en la aplicación de fenómenos físicos tales como ondas electromagnéticas, acústicas, elásticas, emisión de partículas subatómicas, capilaridad, absorción y cualquier tipo de prueba que no implique un daño considerable a la muestra examinada (Lñíguez, 2007).

1.3 Elementos de la espectroscopia Vis/NIR

El descubrimiento de la región espectral de infrarrojo cercano se atribuye a Sir William Herschel, cuando en 1800 haciendo pasar la luz solar por un prisma tomó la temperatura de la región contigua a la zona rojiza del espectro visible. El termómetro demostró la existencia de una forma de luz invisible más allá del color rojo. El desarrollo y aplicación de métodos espectroscópicos para la resolución de problemas analíticos se demoró algunos años, debido a las características espectrales de lo que se conoce hoy en día como región NIR (Near InfraRed). No fue hasta 1881 cuando Abney y Festing documentaron los primeros espectros NIR de líquidos orgánicos en el intervalo espectral de 700 a 1200 nm. Las primeras aplicaciones analíticas se desarrollaron en la década de los 50 en el siglo XX, como consecuencia de la aparición de los primeros espectrofotómetros comerciales. En 1954, Wilbur Kaye, presentó su trabajo en el cual se registraron espectros de diferentes líquidos orgánicos entre 700 y 3500 nm, asignando los grupos funcionales de la molécula a las diferentes bandas (Peguero, 2010).

El primer impulso importante no fue hasta la década de los 60, cuando Karl Norris empezó a usar esta técnica para el estudio de matrices complejas de origen vegetal. Sus trabajos se orientaron en el campo agroalimentario e impulsaron el interés por la espectroscopia NIR. Los avances en el campo de la electrónica y la óptica proporcionaron, a partir del año 1970, la aparición de nuevos instrumentos que permitirían el registro de espectros completos, con una mayor rapidez y reproducibilidad (Malley, 1998).

Hoy en día la espectroscopia en el Infrarrojo Cercano, NIRS, es una técnica analítica usada en la determinación de atributos de índole cualitativo y cuantitativo aplicada a una gran variedad de sectores productivos, y una alternativa a los análisis tradicionales de laboratorio para el control de calidad de alimentos (Naes *et al.*, 2002).

La tecnología NIR se basa en la emisión de un haz de luz sobre la muestra a analizar, la cual en función de su composición, o mejor aún, de la naturaleza de los enlaces presentes en sus moléculas, fundamentalmente de aquellos de tipo –CH, –NH y –OH, interaccionará con ellos absorbiendo una determinada cantidad de radiación electromagnética en el rango del infrarrojo cercano, de 780 a 2500 nm (Shenk y Westerhaus, 1995).

Las bandas más frecuentes en NIR son debidas a enlaces que contienen átomos con diferencias de peso molecular importantes, de manera que se aumentan la anarmonicidad del enlace. Algunos ejemplos son C-H, N-H, O-H o S-H como se puede observar en la Figura 2.

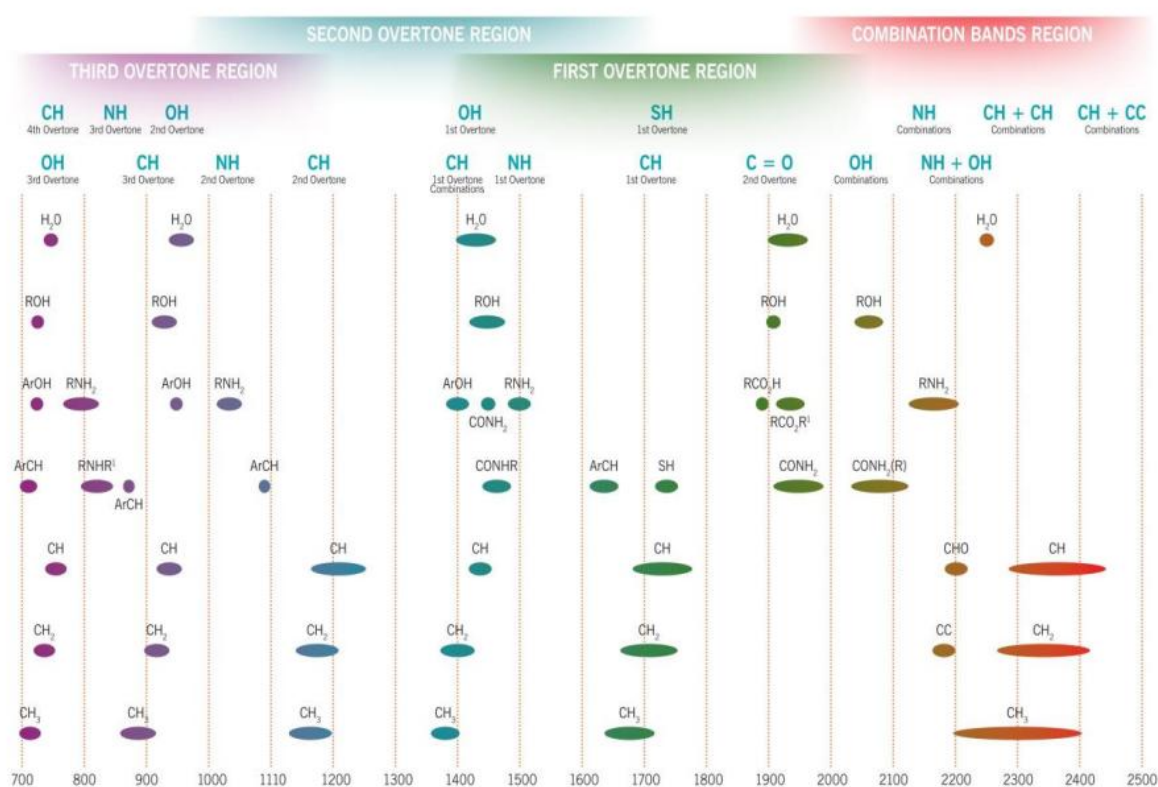


Figura 2. Asignación de bandas NIR a grupos orgánicos

La región del infrarrojo comprende el intervalo espectral de 780-10⁶ nm. Según el fenómeno espectroscópico que provoca la absorción de energía por parte de la materia, podemos dividir esta región en tres zonas: 1) infrarrojo cercano 780-2500 nm (NIR), 2) medio 2500-4*10⁴ nm (MIR) y 3) lejano 4*10⁴ -10⁶ (FIR).

La absorción en el infrarrojo lejano se debe a las rotaciones moleculares, mientras que en el medio proviene de las vibraciones moleculares fundamentales. En el

infrarrojo cercano se debe a los armónicos y bandas de combinación de las vibraciones fundamentales de las moléculas (Flores, 2009).

Una característica de la zona de infrarrojo cercano es que las interacciones entre moléculas, como puentes de hidrógeno, entre otras, afectan al espectro NIR, por lo que también incorpora información sobre la estructura cristalina de las sustancias.

Los instrumentos NIR permiten registrar el espectro, tanto de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. La versatilidad en cuanto al tipo de producto y atributo a medir es una de las características de la tecnología NIR. La variabilidad en la presentación de la muestra conlleva que exista una gran variedad de accesorios para presentar la muestra al instrumento. En función de la naturaleza y tipo de producto puede ser más apropiado un modo de análisis u otro (Camacho, 2013).

La Figura 3 muestra a cuatro modos principales de análisis NIR: transmitancia, reflectancia, transflectancia, e interactancia (Flores, 2009). La ubicación de los detectores con respecto a la muestra determinará si el equipo trabaja en transmitancia, reflectancia, o combinaciones de éstas.

En transmitancia, la radiación NIR atraviesa la muestra, interactuando en su camino con las moléculas que la componen, siendo una parte absorbida por ellas. La energía que no es absorbida pasa de largo y es cuantificada por los detectores ubicados detrás de la muestra. El uso más común de este sistema es para analizar sólidos de baja densidad, muestras líquidas y semilíquidas.

En reflectancia, el haz de luz se difunde por la muestra irradiada, la radiación penetra en ella (normalmente unos mm), interactuando con las partículas y siendo selectivamente absorbida. La energía que no se absorbe es reflejada y puede ser cuantificada por detectores situados en el mismo plano que la muestra. Este sistema es el más común para muestras sólidas y semisólidas, que forman una barrera difícil de atravesar en transmitancia.

La transflectancia o doble transmisión es una combinación de la transmisión y la reflexión, desarrollada por Technicon para el equipo InfraAlyser. La luz es transmitida a través de la muestra (generalmente líquidos), ésta se dispersa llegando hasta el fondo de la cubeta, el cual tiene un material totalmente reflectante (aluminio u oro) y regresa al detector que se encuentra en paralelo con la muestra, en modo reflectancia.

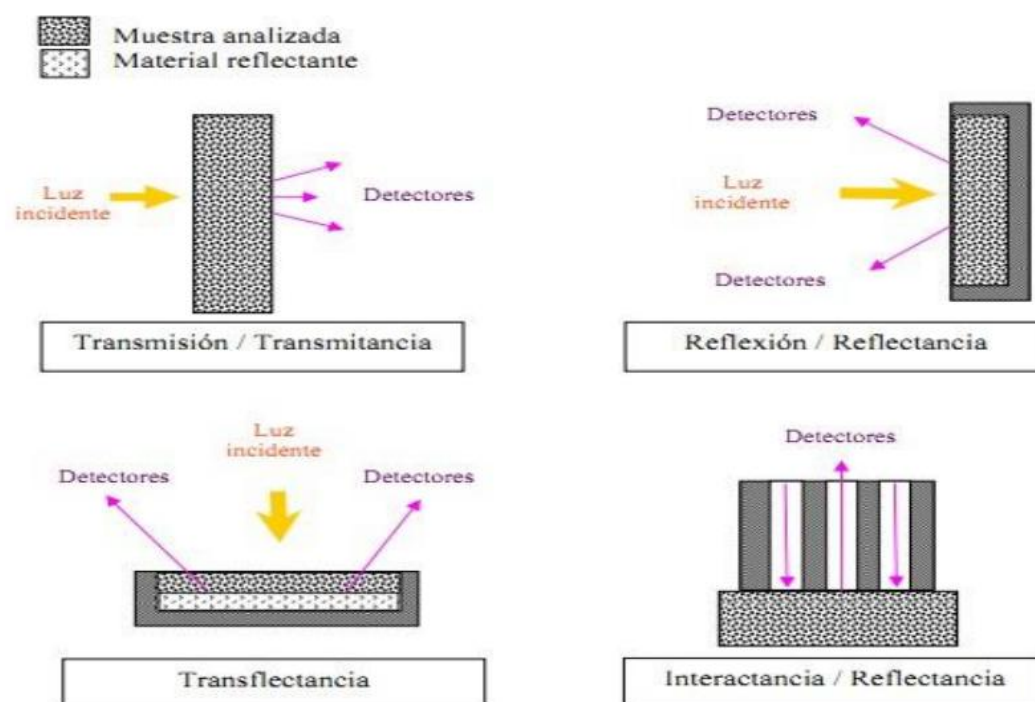


Figura 3. Formas de análisis NIR de los productos agroalimentarios

La interactancia fue desarrollada por Karl Norris para estudiar plantas vivas y tejidos humanos (NC-ISO 1842, 2001). El modo de actuación consiste en que sondas de fibra óptica concéntricas se disponen de tal modo que el exterior de la mismas es por donde se ilumina la muestra y el interior de la sonda por el que se devuelve la energía reflejada de la muestra. Para la recogida del espectro NIR, la sonda debe estar en contacto con la superficie de la muestra.

1.4 Análisis quimiométrico de datos espectroscópicos Vis/NIR

La espectroscopia Vis/NIR es una técnica ampliamente usada como método de análisis cuantitativo y cualitativo, para lo cual es necesario el desarrollo de modelos de predicción.

El modelo quimiométrico relaciona la información espectral de las muestras que constituyen el colectivo de aprendizaje con sus valores para el parámetro en estudio, proporcionados por un método de referencia. Una vez desarrollado el modelo, éste permite predecir el contenido de otras muestras de características similares a las incluidas en el grupo de entrenamiento o calibración.

El modelo puede ser bastante complejo, dado que el espectro recogido en la zona del infrarrojo cercano es altamente variable, y contiene información físico-química

de la muestra. Cada espectro Vis/NIR contiene una importante cantidad de información, en muchos casos redundante, con superposición de bandas de absorción a lo largo de todo el espectro, lo que dificulta en muchos casos la extracción de información. Ello implica que en la región Vis/NIR sea difícil encontrar longitudes de onda específicas, y que sea necesario recurrir a métodos de calibración multivariantes, es decir, basados en la combinación de las absorbancias a varias longitudes de onda (Naes *et al.*, 2002).

Para extraer la información química relevante de cada muestra es necesario recurrir al uso de pre-tratamientos de la señal espectral, que permiten separar la información meramente química de las variaciones de origen físico (textura, tamaño, geometría de las partículas, etc.).

Los pre-tratamientos más tradicionalmente utilizados son la derivación, y los tratamientos de corrección del efecto “scatter” o radiación dispersa denominados corrección multiplicativa del efecto del scatter, Standard Normal Variate (SNV) y Detrend (DT).

Después de los pre-tratamientos de la señal espectral, los siguientes pasos están orientados a desarrollar una ecuación de calibración capaz de predecir parámetros de calidad de otras muestras con características similares a las incluidas en el colectivo de aprendizaje.

Un buen método de calibración debe satisfacer una serie de requerimientos. En primer lugar, los modelos matemáticos aplicados deben realizar una estimación eficiente y, por otro lado, resolver el problema de colinealidad, que es bastante acusada cuando se trabaja con información espectroscópica NIRS, provocando la inestabilidad de las predicciones. A su vez, los datos de referencia de las muestras obtenidos por laboratorio deben ser lo más precisos posibles, ya que los resultados obtenidos por un método secundario como NIRS tendrán una precisión similar al del método de análisis convencional usado como referencia y que dio origen a la calibración.

Disponer de un colectivo de calibración que aporte variabilidad, es tal vez uno de los factores más importantes en el desarrollo de ecuaciones NIRS. La variabilidad, en lo posible debe ser tanto espectral como física y química, similar a la que se espera posteriormente encontrar en el análisis de rutina diario de nuevas muestras.

La selección de muestras para constituir el colectivo de calibración puede ser realizada a través del uso de herramientas matemáticas diseñadas para la estructuración de la población y la selección de muestras representativas del colectivo.

Estos procedimientos previos se realizan para definir el colectivo de calibración, ya sea para la construcción de ecuaciones de calibración (análisis cuantitativo) como para modelos de clasificación (análisis cualitativo).

Para el desarrollo de una calibración existen diferentes métodos de regresión, siendo los más utilizados en las aplicaciones cuantitativas NIRS la Regresión Lineal Múltiple (RLM o MLR), la Regresión por Componentes Principales (RCP o PCR), la Regresión mediante Mínimos Cuadrados Parciales (RMCP o PLS) y la Regresión mediante Mínimos Cuadrados Parciales Modificada (RMCPM o MPLS), siendo éstas dos últimas las más empleadas en aplicaciones agroalimentarias.

El método de regresión MPLS es una variante del PLS y aporta la ventaja de la estandarización, es decir, que los residuos NIR a cada longitud de onda, son divididos por la desviación estándar de los residuales a esa longitud de onda, antes de calcular el siguiente factor. Se dice que este método es a menudo más estable y preciso que el algoritmo PLS, siendo el número de factores de la regresión seleccionado por validación cruzada. La validación cruzada es un algoritmo que selecciona diferentes colectivos de calibración y validación dentro de una población específica. El procedimiento consiste en dividir el colectivo de calibración en grupos (dependiendo del número de muestras). Cada grupo de validación es predicho una vez con la ecuación desarrollada a partir del resto de grupos. El procedimiento se repite hasta que todas las muestras hayan sido predichas una vez. Este procedimiento además previene el sobreajuste del modelo. Los errores de la misma son evaluados mediante el estadístico Error Típico de Validación Cruzada (ETVC) que es similar al Error Típico de Predicción (ETP).

El ETP es el estadístico más empleado para estimar la capacidad de predicción de una ecuación de calibración NIRS, entendido también como la desviación típica de las diferencias, para un colectivo de validación, entre el valor determinado mediante el método de referencia y el valor estimado mediante el análisis NIRS.

1.5 Análisis de las investigaciones realizadas sobre el tema objeto de estudio

La determinación no destructiva de la calidad interna de la muestra es un objetivo prioritario en las investigaciones más recientes. La espectroscopia es una técnica ampliamente usada como método de análisis cuantitativo y cualitativo, para lo cual es necesario el desarrollo de modelos de predicción (Nicasia *et al.*, 2011).

Es a partir de los años ochenta, y sobre todo en los noventa, cuando esta tecnología ha experimentado un mayor desarrollo y sus aplicaciones se han extendido a nuevos campos, gracias a la labor investigadora llevada a cabo en diferentes países (McClure, 2003). Definida como una técnica no destructiva alternativa a los métodos tradicionales de análisis, la espectroscopia es una técnica, rápida, de gran precisión y exactitud, siempre que se sigan los procedimientos adecuados para generar los modelos de predicción requeridos (Martens y Naes, 1989). Es por ello que es una técnica muy utilizada y se ha hecho obligatorio e imprescindible su estudio por profesionales e investigadores.

El análisis espectroscópico ha crecido en popularidad debido a su capacidad de proporcionar rápidamente una información cualitativa y cuantitativa de muchos productos. Las características no invasivas ni destructivas de esta técnica, la hacen una nueva herramienta para la garantía de la calidad de línea (Silva y Valverde, 2010). Es por ello que es una técnica muy utilizada y se ha hecho obligatorio e imprescindible su estudio por profesionales e investigadores.

En el sector de productos agrícolas, la espectroscopia ha sido empleada con el fin de desarrollar modelos de predicción de parámetros de calidad interna como el contenido en minerales, sólidos solubles totales, acidez, firmeza, contenido en sacarosa, fructosa, sorbitol, clorofila A, ácido málico, etc., en diferentes alimentos, como recogen los distintos trabajos de revisión publicados (Nicolai *et al.*, 2007; Saranwong y Kawano, 2007).

Así mismo, dicha tecnología ha sido aplicada con el objeto de determinar fecha de recolección, evolución de la calidad en campo y en poscosecha, genotipo, variedad, defectos internos, presencia de hongos y levaduras, entre otros (Saranwong *et al.*, 2004; Peirs *et al.*, 2005; Delwiche *et al.*, 2008)

Actualmente, la utilización de la tecnología NIR a medidas no destructivas de la calidad de tubérculos está en desarrollo. Los instrumentos disponibles

comercialmente para estas aplicaciones son pocos y de tecnología constructiva diversa, requiriéndose la evaluación científica de modelos predictivos para la medida de los parámetros más importantes de la calidad interna de estos.

Según (Valcárcel, 2009) la espectroscopia es una técnica prometedora para la predicción de la composición de sustancias químicas de diversa naturaleza implicadas en la calidad interna. Además de tratarse de una técnica rápida y no destructiva que permite predecir en campo con un error razonable, por lo que es muy útil para realizar una primera preselección cuando se trabaja con un número elevado de muestras.

(González, 2012) desarrolló modelos NIR precisos y robustos destinados a la determinación de los principales parámetros de calidad interna (contenido de sólidos solubles y en azúcares reductores, pH, acidez titular, contenidos en ácido tartárico, ácido málico, y en potasio) de uvas de vinificación durante su maduración en campo, en el momento de cosecha y en su recepción en bodega, utilizando el racimo como forma de presentación de muestra a los instrumentos, con el fin de permitir a los agricultores y bodegueros, el uso rutinario de la tecnología NIR en la industria vitivinícola para predecir con mayor precisión el momento óptimo de vendimia y la calidad inicial de las uvas a su llegada a la industria, garantizando así la más alta calidad posible tanto de la uva como del vino a elaborar.

Capítulo II



Capítulo II. Materiales y Métodos

2.1 Metodología para la selección de las muestras

El presente trabajo de investigación se desarrolló en el Departamento de Ingeniería Agrícola de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas (UCLV), en el período comprendido de septiembre 2015 a junio del 2016. Se seleccionaron clones de malanga “morada” para dar cumplimiento a los objetivos ya que este es un cultivar de origen cubano. Las muestras seleccionadas como población inicial fueron cosechadas por el Instituto de Investigaciones de Viandas Tropicales (INIVIT), institución científica perteneciente al Ministerio de la Agricultura (MINAG) ubicada en el municipio de Santo Domingo de la provincia Villa Clara; dedicada por más de 45 años a la investigación, desarrollo y producción de semillas en viandas tropicales y fruta bomba. Es además, el centro responsabilizado en la conservación, ampliación y caracterización de los recursos fitogenéticos de todas las especies de raíces, rizomas, tubérculos tropicales, plátanos y bananos. Se subdividieron en subgrupos de acuerdo al tipo de clon y para su análisis se trasladaron a los laboratorios de la Facultad de Ciencias Agropecuarias perteneciente a la UCLV por el método convencional utilizado en el laboratorio químico del CIAP.

2.2 Metodología para el cálculo de la muestra

Para el cálculo de la muestra se realizó un pre-experimento con un total de 20 muestras de malanga tomadas al azar, calculándose la media y la varianza de las variables analizadas, y luego mediante la siguiente ecuación citada por (Carballo y Prado, 1980) se calculó la muestra, con un error de la media de 0,05 y un nivel de confianza del 95%.

$$n = (t^2 \cdot \sigma^2) / \Delta^2 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Dónde:

n - tamaño de la muestra

t^2 - criterio de Student

σ^2 - varianza

Δ^2 - error de la media

2.3 Metodología para el análisis de minerales por la técnica de espectroscopia de absorción atómica

Para la determinación de los análisis realizados en el laboratorio se utilizó la técnica de absorción atómica la cual se basa en la destrucción de la materia orgánica por vía seca hasta lograr la digestión de la muestra para posteriormente solvatar los residuos con ácido nítrico diluido.

La determinación de la concentración de los minerales por la técnica de absorción atómica se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito por (Márquez, 2009):

- ✓ Se realiza el pesaje de crisoles vacíos (utilizando para ello la balanza analítica)
- ✓ Se vierten 2 g de muestra húmeda en cada crisol
- ✓ Poner en la estufa los crisoles a 105°C durante 24 horas para secar la muestra
- ✓ Se realiza nuevamente el pesaje a los crisoles con la muestra seca y se determina el peso de la muestra
- ✓ Poner los crisoles en la mufla a 550°C durante 5 horas
- ✓ Luego se disuelven las cenizas en 20 ml de HCL 1:1
- ✓ Poner en la plancha de calentamiento hasta que disminuya el volumen de la disolución
- ✓ Se filtran y se enrazan a 100 ml de H₂O destilada
- ✓ Mediante el espectrofotómetro de absorción atómica utilizando la lámpara de cada mineral se lee cada muestra

Luego mediante la siguiente ecuación se determina la concentración de minerales en cada muestra:

$$\frac{Lectura \times 100}{Peso Seco} = (ppm) \quad \text{(Ecuación 2)}$$

2.4 Metodología para la determinación de los espectros de reflectancia

Para el análisis de las muestras, se configuran los espectros Vis/NIR de reflectancia, como se observa en la Figura 4. Se compone de un espectrofotómetro de red de diodos (corona plus distancia VIS/NIR Zeiss, Jena, Alemania) y un OMK500-H cabezal de medición conectado a un haz de fibra óptica.

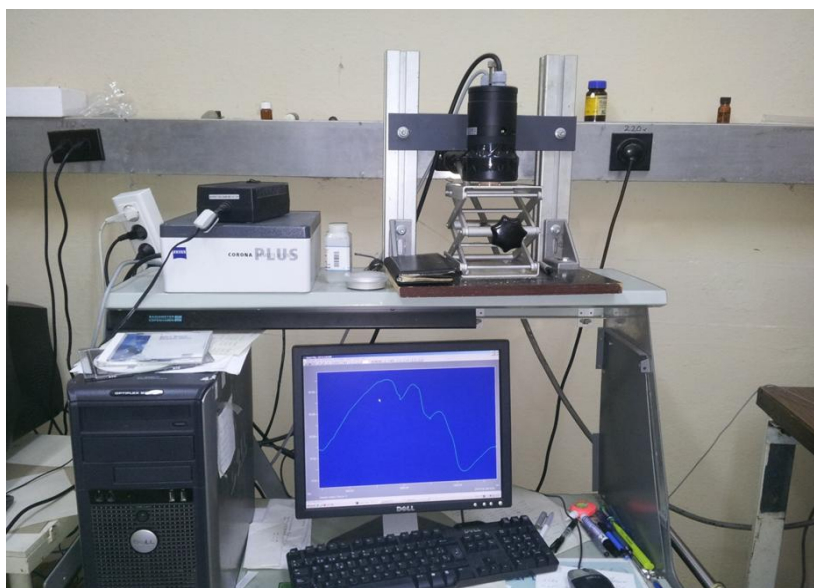


Figura 4. Espectrofotómetro de red de diodos conectado a una pc.

La medición 500-H OMK ha sido diseñada para la medición de dispersión densa y para muestras relativamente heterogéneas en el modo de reflectancia difusa. Es especialmente adecuado para muestras on-line, la medición de la reflectancia difusa con variación continua y una distancia entre la cabeza de medición y la superficie de la muestra. Las especificaciones del OMK 500-H-NIR cabezal de la medición se resumen en la Tabla 2 (Peguero, 2010). Contiene una lámpara halógena de 10 W, alimentado por una fuente de alimentación de 5 V a través de un cable eléctrico. Un sistema proporciona iluminación óptica de la muestra a 0° en un haz casi paralelo. En el cabezal de medición del color, 15 fibras ópticas individuales están dispuestas de manera uniforme en un anillo de observación de la muestra a 45° .

Tabla 2. Datos técnicos del OMK 500-H-NIR cabezal de la medición

OMK 500 cabezal de medición	Propiedades
Componentes	
Rango espectral	270...1702 nm
Tiempo de medición de la muestra	< 2 s
Rango de la medida	380-1702 nm
% de ruido	$\Delta R < 0.04 \% R$
Sensibilidad variante a la distancia	$X \pm 1 \text{ mm } dR < 0.2 \%$
Tiempo de la integración para la desviación de la balanza llena	< 100 ms
Fuente ligera lámpara de halógeno	5V, 10W,
Estabilizada	
Vida de la lámpara aprox.	3 000 horas
Conector de fibra	2x Zeiss-conector
Vista geométrica	15 x 24 ° circular bajo 45°
Ángulo iluminado	0°
Tamaño de la mancha	aprox. 20 mm
La longitud de fibra óptica	1 m ... 10 m
Peso	1.3 Kg
Dimensiones	100 mm x 100 mm x 197 mm (Lx A x H)
Protección de acercamiento	IP 55

Las fibras se encuentran agrupadas por una guía de luz que está conectado al espectrofotómetro. Además la conexión de guía de luz para el canal de medición se encuentra en la parte frontal del instrumento. El ordenador (PC) está conectado al espectrofotómetro a través de un Ethernet interfaz.

La configuración mínima se determina por el software utilizado (Aspect-plus suministrada por Carl Zeiss Jena). No hay operaciones en que se requiera de otro dispositivo, ya que el control se maneja a través del software, en la PC. Varios paquetes de software están disponibles para este sistema de medición.

Todos los espectros se obtuvieron utilizando los mismos ajustes del instrumento: medida en el modo de reflexión, longitud de onda 379 - 1700 nm. Los tiempos de integración fueron: para el Vis (143,5 ms) y los NIR (200 ms). Una pequeña

cantidad de la muestra (aproximadamente 15 g) se colocó en una placa de Petri de 10 mm de profundidad y 35 mm de diámetro. Cada placa de Petri con aproximadamente 15 g de la muestra se coloca debajo del sensor en el centro del punto de coordinación. Luego se tomaron tres espectros de reflectancia sobre la zona central de la placa de Petri, a una rotación de la muestra de aproximadamente 120°. Los tres espectros de cada muestra se promediaron para obtener un espectro promedio por muestra.

2.5 Metodología para el procesamiento de los resultados

Cada lectura del espectro se guardó como un archivo independiente en formato (csv) y, a continuación fueron transportados para el Excel. Para realizar estos procesamientos estadísticos se utilizó el software Matlab 7.9, el cual es una herramienta integral de análisis de datos para Estadística Exploratoria, Análisis Multivariado, Clasificación, Predicción y Diseño de Experimentos.

En cada uno de los clones se correlacionaron la concentración de los minerales, con la reflectancia espectral de las diferentes muestras por medio del modelo de regresión PLS (Mínimos Cuadrados Parciales). La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) parte de la premisa de que la información espectral es función de unas pocas teniendo en cuenta para el cálculo de dichas variables no solo la información espectral sino además el valor de referencia del parámetro medido para cada muestra. Las regresiones PLS tratan de encontrar variables latentes que maximicen la varianza explicada por las variables de predicción (X, en este caso los espectros NIR) que es relevante para predecir la variable respuesta (Y, para nosotros cada una de las variables analíticas medidas).

El método de pre-tratamiento espectral utilizado fue el de Corrección de Señal Multiplicativa (MSC), Primera Derivada de Savitzky – Golay, Suavizado y Centrado medio, con el fin de mejorar la capacidad de predicción de los modelos construidos. Los modelos de regresión PLS fueron evaluados con la técnica de validación cruzada (Leave One Out), para optimizar la complejidad del mismo.

Capítulo III



Capítulo III. Resultados y Discusión

3.1 Determinación de los minerales y su concentración en los tres clones de malanga en estudio

En las Tablas 3, 4 y 5 se muestran los análisis estadísticos de las concentraciones de los minerales obtenidos en los clones de malanga morada 204, 206 y 207 de cada muestra analizada, utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 3. Análisis estadístico de los minerales en el clon 204.

SET	ED	Ca	Mg	Mn	Cu	Na	K	Fe	Zn
ppm									
CAL	Mín	7.4	8.6	3.7	1.7	1.1	72.1	22.8	9.1
	Máx	11.8	19.5	17.5	9.6	3.6	120.2	43	41.3
	Media	9.8	13.5	10.8	5.9	2.1	103.8	30.7	23.4
	DE	1.1	3.3	4.4	2.3	0.6	15.4	6.8	8.1
	CV (%)	11.47	24.66	41.33	38.77	31.07	14.87	22.19	34.57
VAL	Mín	8.8	11	7.3	2.2	1.2	111.7	25.8	20.9
	Máx	10.7	19.4	16.9	9.5	3.5	120.1	37.8	26
	Media	9.8	13.7	12.5	5.4	2.3	115.2	30.2	23.5
	DE	0.6	3.7	3.9	2.9	0.7	3.4	5	2
	CV (%)	5.99	26.77	31.03	53.44	32.24	2.91	16.46	8.47

Leyenda:

CAL- Calibración; **VAL-** Validación; **ED-** Estadísticos descriptivos

Tabla 4. Análisis estadístico de los minerales en el clon 206.

SET	ED	Ca	Mg	Mn	Cu	Na	K	Fe	Zn
ppm									
CAL	Mín	7	8.8	6.6	3.4	1.7	137.6	24.2	9.5
	Máx	19.2	28.8	24.3	15.6	14.1	193.5	93.5	30.4
	Media	11.5	14.9	12.8	8.1	4.7	167.2	49.3	15.4
	DE	3.4	6.5	6.3	3.4	3.6	19.3	22.4	5.4
	CV (%)	29.7	43.71	49.38	41.96	76.13	11.53	45.34	35.17
VAL	Mín	9.8	9.6	6.6	6.4	3	152	27	12.3
	Máx	12.4	24.9	23.7	15.6	14.1	190.8	63.9	18.1
	Media	11.5	17.1	16.5	10.3	7.6	175.3	51.2	14.8
	DE	1	6.6	7.1	4.3	5.2	16	16.1	2.6
	CV (%)	8.35	38.40	42.93	41.73	68.40	9.12	31.53	17.89

Leyenda:

CAL- Calibración; **VAL-** Validación; **ED-** Estadísticos descriptivos

Tabla 5. Análisis estadístico de los minerales en el clon 207.

SET	ED	Ca	Mg	Mn	Cu	Na	K	Fe	Zn
ppm									
CAL	Mín	6	9.1	4.1	2.4	0.8	123	37.5	11.8
	Máx	16.7	18.7	25.2	11	14.8	171.1	89.9	43.6
	Media	10.3	13.9	15.9	6.4	7.6	145.5	60.2	24.3
	DE	3.6	2.4	8.5	2.5	4	16.7	21.8	9.4
	CV (%)	34.50	17.57	53.69	38.41	52.24	11.50	36.27	38.74
VAL	Mín	6.8	12.9	6.3	3.6	4.3	123	36.2	17
	Máx	13.2	18.6	23.6	9.4	11.3	162.5	89.8	43.6
	Media	11.1	15	17.2	7	8	139.4	66	31.7
	DE	2.7	2.3	7.4	2.3	2.8	16	21.4	11.1
	CV (%)	24.77	15.51	42.72	32.06	35.37	11.51	32.51	35.06

Leyenda:

CAL- Calibración; **VAL-** Validación; **ED-** Estadísticos descriptivos

Como se puede apreciar en las Tablas 6 y 7 no se observan diferencias significativas entre los tres clones analizados en relación a las concentraciones de calcio, magnesio, manganeso y cobre. En relación a las concentraciones de sodio, cinc, hierro y potasio el p-valor entre los distintos clones da un resultado menor que 0.05, de lo cual se interpreta que si hubo diferencias estadísticas entre ellos.

Tabla 6. Resumen de las comparaciones estadísticas de los minerales por clones analizados en el set de calibración.

Minerales/Clon	204	206	207	E.E (ȳ)±
Ca	9.8a	11.5a	10.3a	0.001
Mg	13.5a	14.9a	13.9a	0.001
Mn	10.8a	12.8a	15.9a	0.001
Cu	5.9a	8.1a	6.4a	0.001
Na	2.1b	4.7a	7.6a	0.001
K	103.8c	167.2a	125.5b	0.001
Fe	30.7b	49.3a	60.2a	0.001
Zn	23.4a	15.4b	24.3a	0.001

*** Medias con letras no comunes en la misma fila difieren para Scheffe ($p \leq 0.05$)**

Leyenda- Ca – Calcio; Mg – Magnesio; Mn – Manganeso; Na – Sodio; Zn – Cinc; Cu – Cobre; Fe – Hierro; K - Potasio

Tabla 7. Resumen de las comparaciones estadísticas de los minerales por clones analizados en el set de validación.

Minerales/Clon	204	206	207	E.E (ȳ)±
Ca	9.8a	11.5a	11.1a	0.001
Mg	13.7a	17.1a	15a	0.001
Mn	12.5a	16.5a	17.2a	0.001
Cu	5.4a	10.3a	7a	0.001
Na	2.3b	7.6a	8a	0.001
K	115.2c	175.3a	139.4b	0.001
Fe	30.2b	51.2a	66a	0.001
Zn	23.5a	14.8b	31.7a	0.001

* Medias con letras no comunes en la misma fila difieren para Scheffe ($p \leq 0.05$)

Leyenda- Ca – Calcio; Mg – Magnesio; Mn – Manganese; Na – Sodio; Zn – Zinc; Cu – Cobre; Fe – Hierro; K - Potasio

3.2 Variabilidad de los espectros de reflectancia Vis/NIR en diferentes longitudes de onda

En las Figuras 5, 6 y 7 se muestran una representación gráfica de los espectros de reflectancia de los clones de malanga sin cáscara y rallada, en función del rango de longitud de onda en la región Vis/NIR.

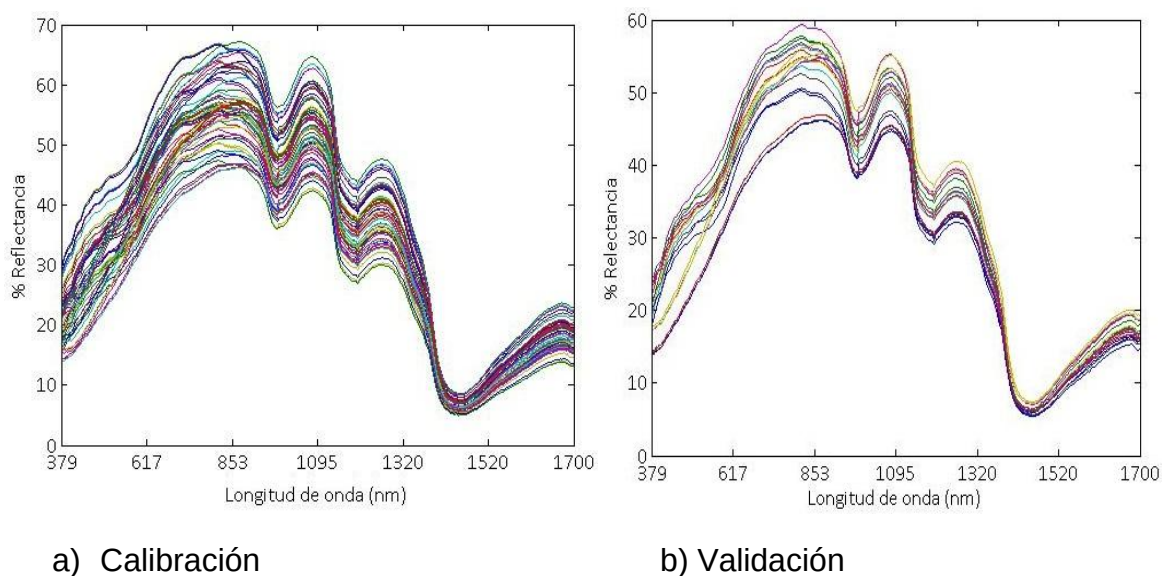


Figura 5. Curvas promedio del espectrofotómetro en el clon 204.

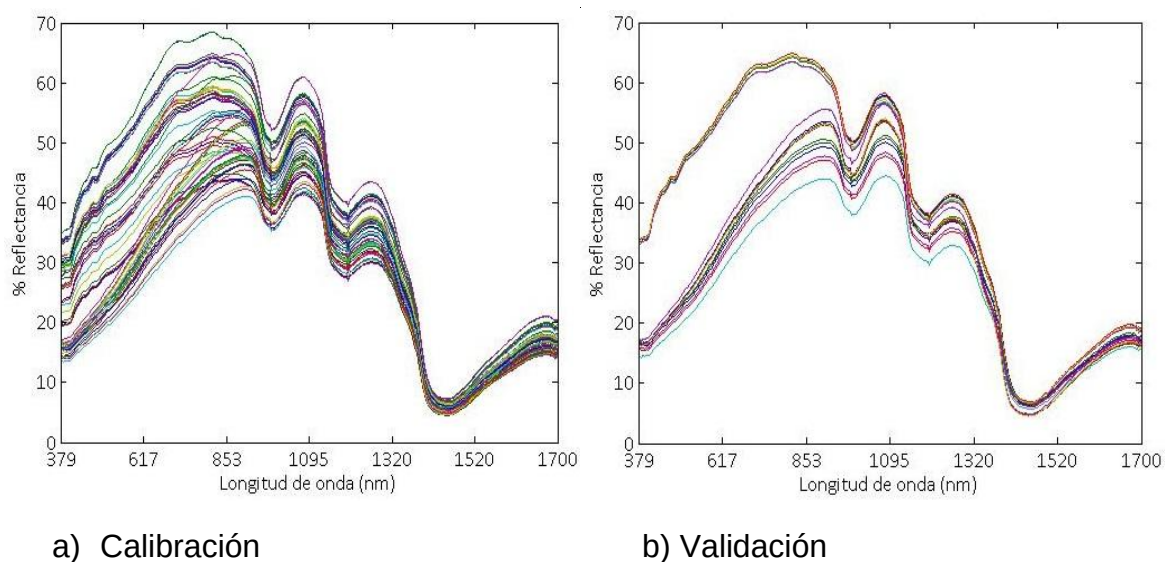


Figura 6. Curvas promedio del espectrofotómetro en el clon 206

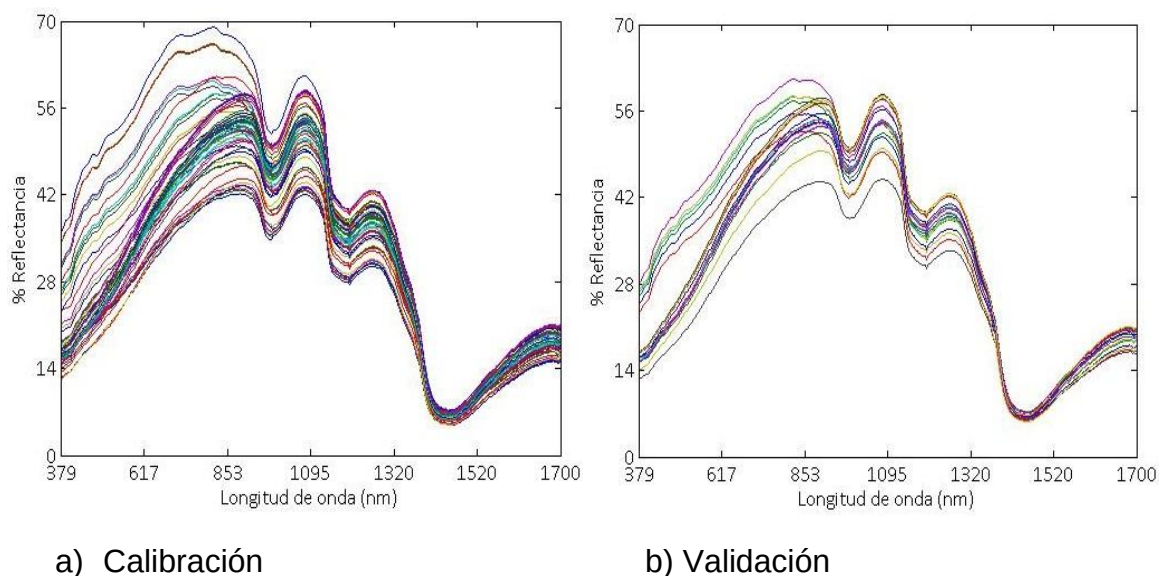


Figura 7. Curvas promedio del espectrofotómetro en el clon 207

Se observó que en la región visible del espectro (380 – 780 nm) la reflectancia tiende a ir incrementándose considerablemente hasta aproximadamente los 780 nm. Por otra parte en la región NIR (780 – 1685 nm), se observó una mayor variabilidad de estos espectros, dado que hubo un pico de decrecimiento alrededor de los 965 nm, para posteriormente incrementarse hacia los 1095 nm, luego decrecer hacia los 1216 nm aproximadamente. Luego sobre los 1293 nm vuelve a incrementarse para luego tener un pico importante decreciente en los 1424 nm aproximadamente donde se observa el % de reflectancia más bajo de todo el espectro en los tres clones de malanga morada analizados.

Los picos de reflectancia observados en la región NIR pueden deberse fundamentalmente a los enlaces O-H, C-H y N-H. Esto coincide con lo reportado por Nicola et al. (2007), respecto a que los espectros están dominados por las bandas de absorción del agua, así como por enlaces -OH, fundamentalmente en las longitudes de onda 760 nm y 970 nm. Los picos de decrecimiento observados en el espectro se deben fundamentalmente a las moléculas de H₂O presentes en las longitudes de ondas mencionadas anteriormente según lo descrito por (Peguero, 2010).

3.3 Correlación de la concentración de minerales de los clones de malanga en estudio, con las lecturas de reflectancia espectral Vis/NIR en diferentes longitudes de onda

En las Figuras 8 y 9 se muestran los modelos PLS que permitieron comparar la precisión de la predicción Vis/NIR de la concentración de minerales en el clon 204 de malanga morada. Se observó una predicción superior al 70% en las concentraciones de calcio, magnesio, manganeso, cobre, hierro y sodio. En los casos del hierro y el manganeso se observó una predicción muy buena del 92% y del 99% respectivamente.

El manganeso, además resultó ser mejor modelo en base al coeficiente R² determinado. Sin embargo el potasio y el cinc presentaron valores relativamente bajos en relación al coeficiente de determinación de la calibración 50 y 62% respectivamente.

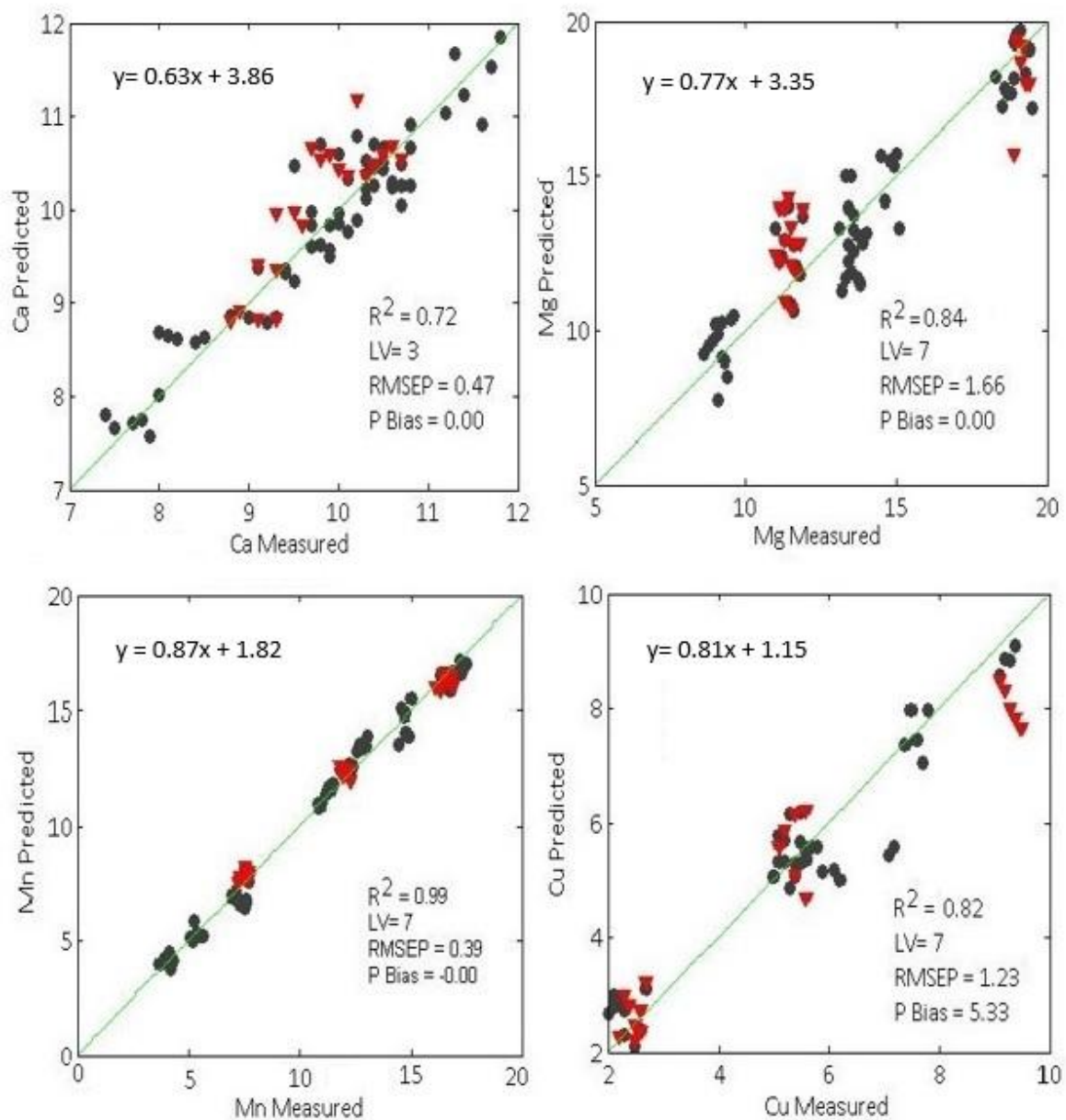


Figura 8. Correlación estadística de las concentraciones de calcio, magnesio, manganeso, cobre y la reflectancia espectral Vis/NIR.

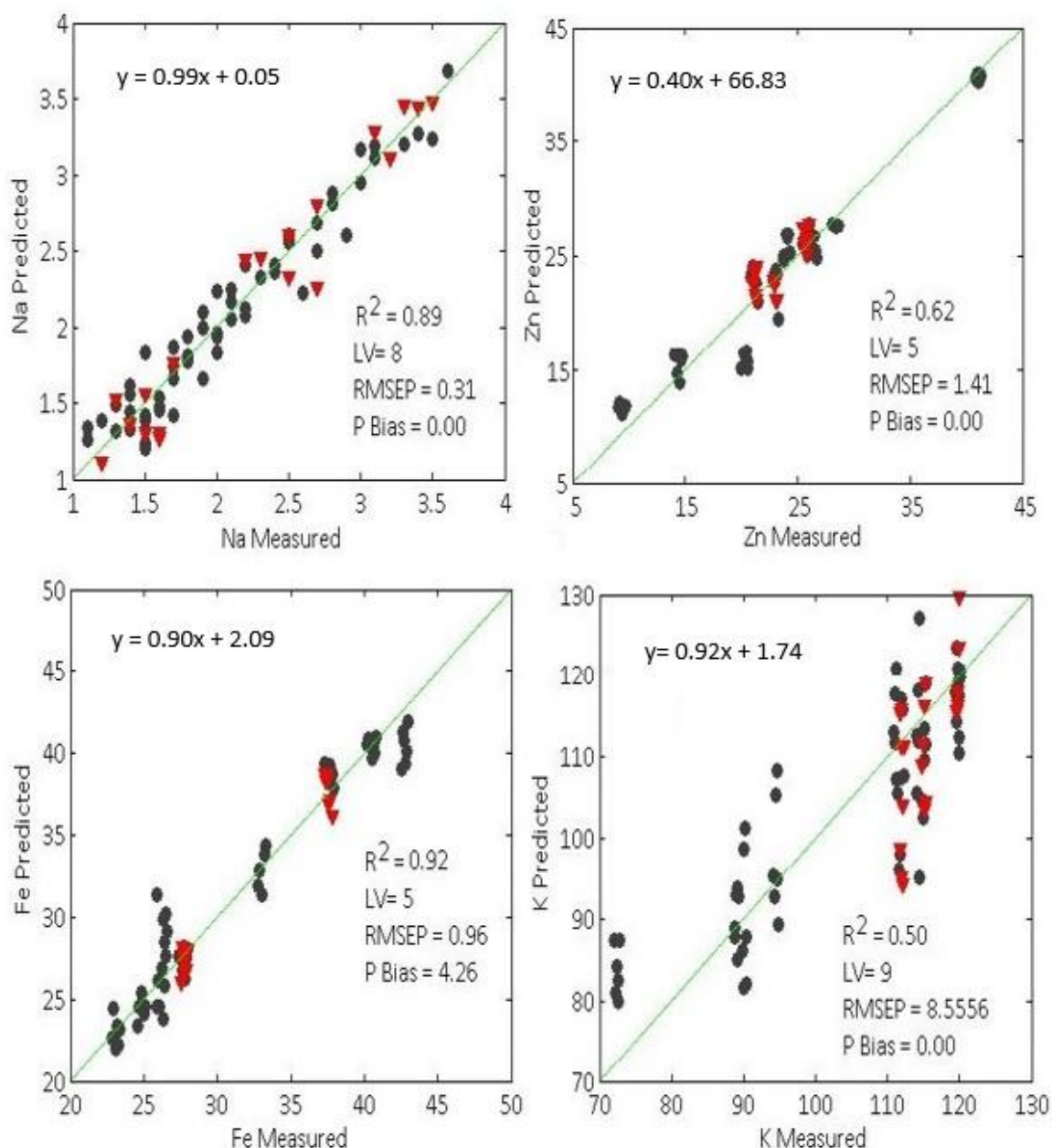


Figura 9. Correlación estadística de las concentraciones de sodio, cinc, hierro, potasio y la reflectancia espectral Vis/NIR.

En las Figuras 10 y 11 se muestran los modelos PLS que permitieron comparar la precisión de la predicción Vis/NIR de la concentración de minerales en el clon 206 de malanga morada.

Los modelos PLS para la predicción Vis/NIR en el clon de malanga morada 206 mostraron un coeficiente R^2 superior a 0.80, excepto en la concentración de calcio que es del 70%, no obstante este valor de correlación es muy bueno para

productos agrícolas según lo descrito por (Hiukka, 1998; Hummel *et al.*, 2001; Garrido *et al.*, 2003; Frando, 2009).

El manganeso, resultó ser mejor modelo en base al coeficiente de predicción R^2 de 0.99, estos resultados están en correspondencia con los obtenidos en el clon 204 de malanga morada.

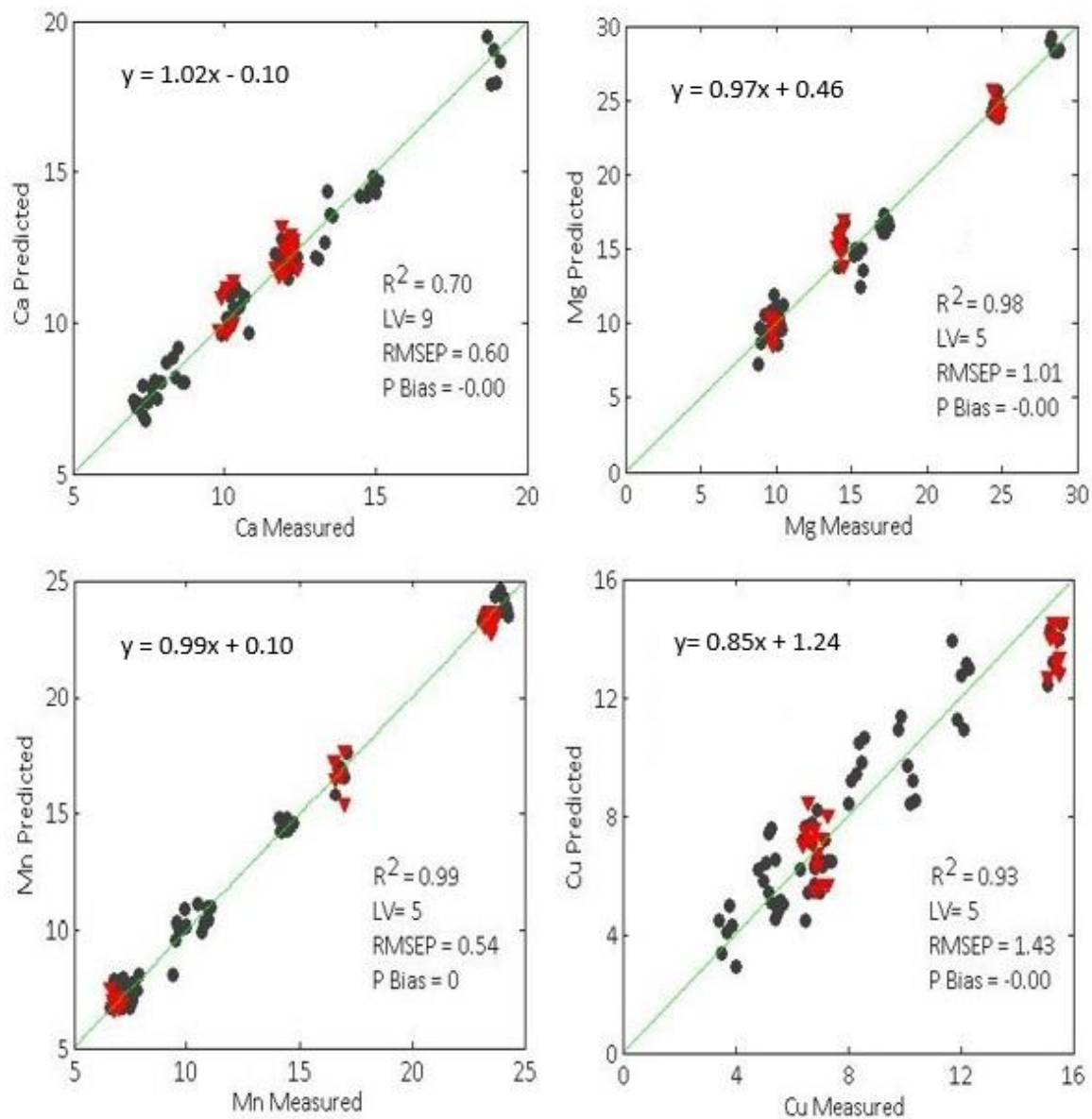


Figura 10. Correlación estadística de las concentraciones de calcio, magnesio, manganeso, cobre y la reflectancia espectral Vis/NIR.

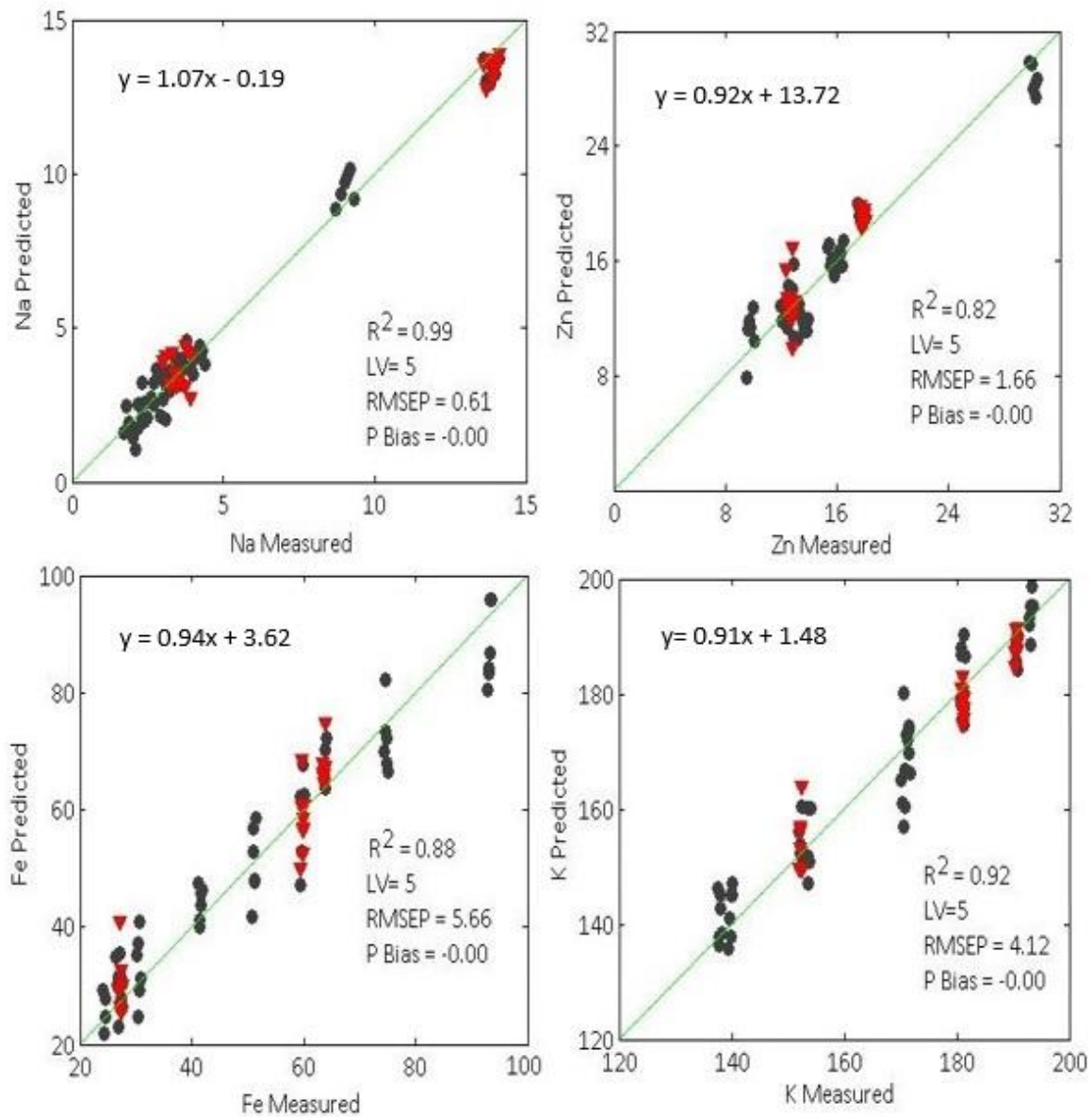


Figura 11. Correlación estadística de las concentraciones de sodio, cinc, hierro, potasio y la reflectancia espectral Vis/NIR.

Por el contrario la predicción en el clon 207 de malanga morada mostró un coeficiente R^2 superior a 0.90 en todos los minerales analizados, excepto en la concentración de cobre que fue de 0.81 (Figuras 12 y 13).

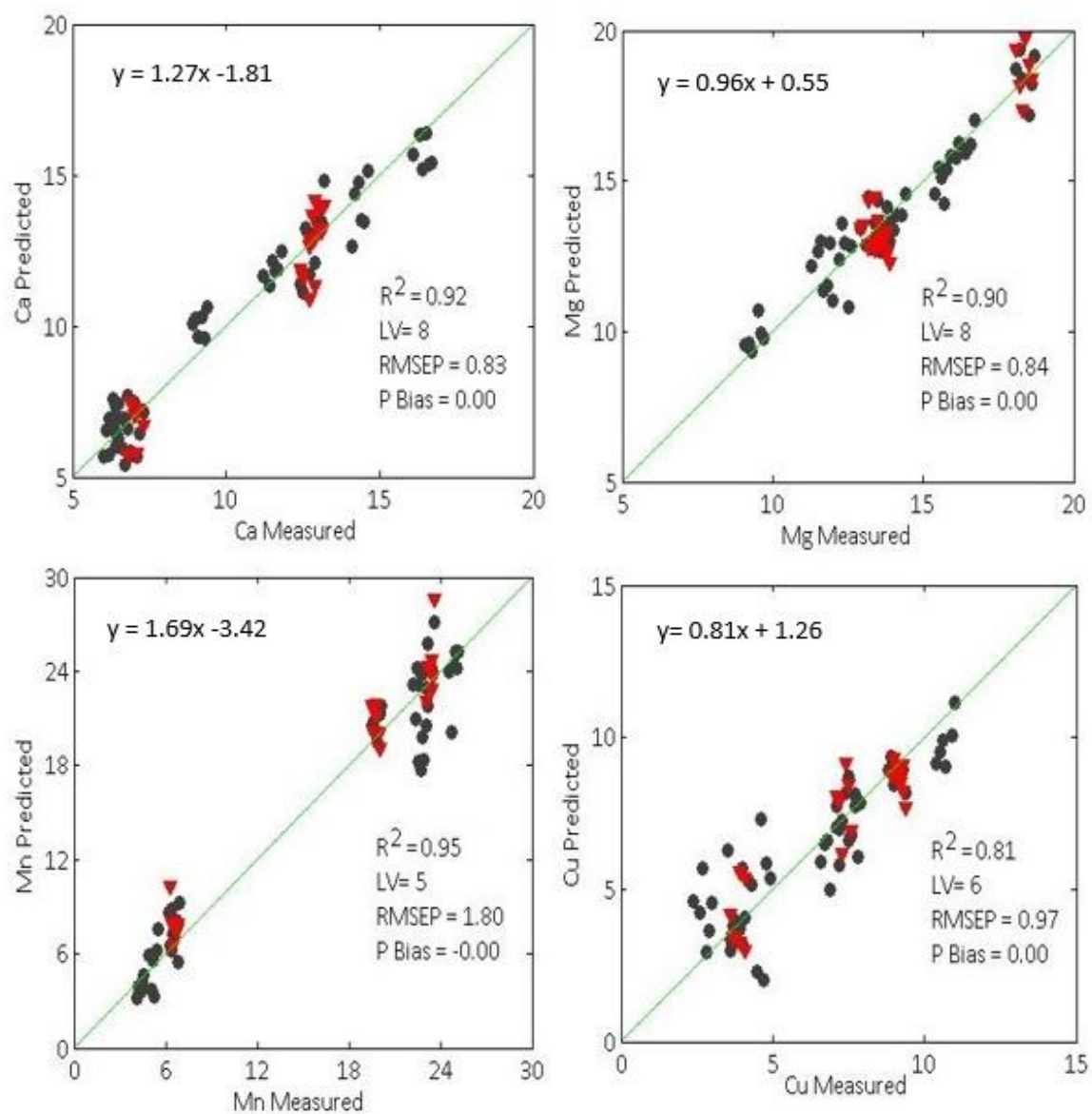


Figura 12. Correlación estadística de las concentraciones de calcio, magnesio, manganeso, cobre y la reflectancia espectral Vis/NIR.

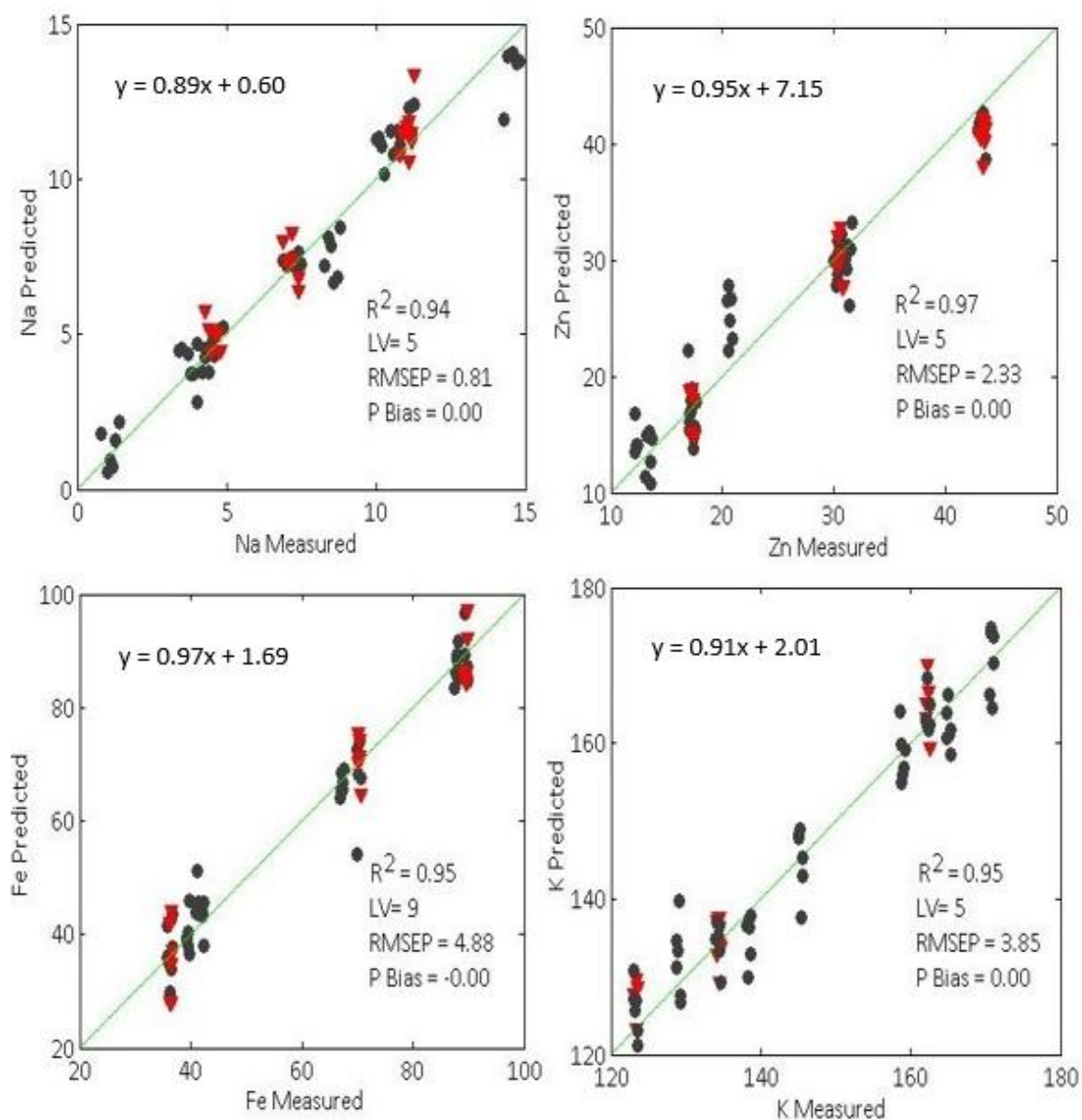


Figura 13. Correlación estadística de las concentraciones de sodio, cinc, hierro, potasio y la reflectancia espectral Vis/NIR.

En correspondencia con lo planteado por Wold *et al.* (2001) cuando se utiliza PLS se asume que el sistema o proceso investigado está influenciado solo por unas pocas variables subyacentes (LV), y que hay parte de X que contiene información que no está relacionada con la matriz Y, que pueden constituir ruido u otros factores. A su vez, (Labbé *et al.*, 2008) considera la propuesta de algunas soluciones para abordar este problema, entre las se encuentran las transformaciones y técnicas de selección de variables, dado que a pesar de todas las ventajas que presenta PLS sobre otros métodos este no tiene un buen desempeño cuando se trabaja con datos no lineales.

Conclusiones



Conclusiones

1. En los tres clones de malanga morada analizados se observaron diferencias significativas en las concentraciones de sodio, potasio, hierro y cinc, siendo el clon 204 el que presentó una menor concentración de minerales.
2. En cada uno de los clones evaluados se identificaron las regiones espectrales más influyentes, observándose los mayores valores de reflectancia hacia los 800 nm de la región Vis en los tres clones de malanga morada.
3. Las correlaciones entre las concentraciones de los minerales y la variabilidad de la reflectancia espectral por medio del método de regresión PLS, mostró muy buenos resultados en los tres clones analizados, destacándose el clon 207 y el mineral manganeso.

Recomendaciones



Recomendaciones

1. Ampliar el rango de análisis de esta investigación para la determinación cuantitativa y no destructiva Vis/NIR en otros clones de malanga.
2. Utilizar la técnica de espectroscopia Vis/NIR para determinar los restantes parámetros químicos en malangas y otros tubérculos.

Referencias Bibliográficas



Referencias Bibliográficas

- LÑIGUEZ, G.: *Clasificación mediante técnicas no destructivas y evaluación de las propiedades mecánicas de la madera aserrada de coníferas de gran escuadría para uso estructural*, Tesis Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, 2007.
- CAMACHO, T.: *Uso de la reflectancia difusa NIR en la determinación de características físicas y químicas de un Oxisol. Carimagua -Meta*, 131pp., Tesis presentada como requisito parcial para optar el título de: Doctor en Ciencias Agropecuarias-Área Agraria, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Agronomía. Escuela de Posgrado, Bogotá, Colombia, 2013.
- CARBALLO, M.; L. PRADO. *Bioestadística*, Ed. Ed. Pueblo y educación, 24, Ciudad de La Habana, 1980.
- CHAMIZO, M.: *Prevención de las pudriciones secas de Xanthosoma sagittifolium (L.) Scott por Sclerotium rolfsii (Sacc) mediante productos de origen natural*, 89pp., Tesis Lic. Química, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Santa Clara, Cuba, 2014.
- DÁVILA, A.: *Las pudriciones secas de la malanga (Xanthosoma y Colocasia). Etiología y sintomatología* 54pp., Tesis Ingeniería Agronómica, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Santa Clara, Cuba, 2011.
- DELWICHE, S.; W. MEKWATANAKARN; C. Y. WANG. "Soluble solids and simple sugars measurement in intact mango using near infrared spectroscopy. ", *HortTechnology*, Ed., 410-416, 2008.
- ESPINOSA, E.: *Estudio de pudriciones secas en el cultivo de la malanga (Xanthosoma spp y Colocasia esculenta (Schott)*, 61pp., Tesis Ingeniería Agronómica, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Santa Clara, Cuba, 2003.
- FAO: *Tabla de Composición de Alimentos de América Latina*, [en línea] Disponible en: <http://www.tabladealimentos.org> [Consulta].2002
- : *Producción de malanga a nivel mundial* [en línea] Disponible en: www.fao.org/statistics/databases/es [Consulta].2014
- FLORES, K. U.: *Determinación no destructiva de parámetros de calidad de frutas y hortalizas mediante espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano*, 183pp., Tesis Universidad de Córdoba, Córdoba, 2009.
- FRANDO: *Técnicas No Destructivas NTD* [en línea], *Innovaciones en técnicas no destructivas*, vol. no. Disponible en: http://www.frando.cl/index_archivos/Tecnicas_NDT.htm.
- GARRIDO, A.; M. D. PÉREZ; J. E. GUERRERO; A. GÓMEZ: "Avances en la utilización de la tecnología NIRS. Aplicaciones en producción animal". En, pp., 2003.
- GONZÁLEZ, I. A.: *Caracterización química del color de diferentes variedades de guayaba (Psidium guajava L.) colombiana.*, 84pp., Tesis Deartamento de química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C, 2010.
- GONZÁLEZ, V.: *Determinación no destructiva de parámetros de calidad en uvas, racimos y mostos mediante espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano.*, 194pp., , 194pp., Tesis Universidad de Córdoba, Córdoba, 2012.
- HERRERA, B.; D. MARTÍNEZ; G. CASTILLO; P. BARRIENTOS; L. COLINAS; M. PÉREZ; M. AGUILAR: "Concentración nutrimental en hoja, cáscara y pulpa de aguacate CV. 'Fuerte' por efecto de aspersiones foliares de nitrato de calcio", *Agricultura Técnica en México*, 34(3): 2008.

- HIUKKA, R.: "A multivariate approach to the analysis of pine needle samples using NIR", *Elsevier Science Ltd*: pp. 395-401, 1998.
- HUMMEL, J. W.; K. A. SUDDUTH; S. E. HOLLINGER: "Soil moisture and organic matter prediction of surface and subsurface soils using an NIR soil sensor", *Elsevier Science Ltd*: pp. 149-165, 2001.
- LABBÉ, E.; N. ANDRE; M. JEONG; H. CHO: "Enhanced discrimination and calibration of biomass NIR spectral data using non-linear kernel methods. *Bioresource Technology*": 2008.
- LÓPEZ, M. E.: *Raíces y tubérculos*, Ed., 98, Ciudad de la Habana, Cuba, 1995.
- MALLEY, D. F.: "Near-infrared spectroscopy as a potential method for routine sediment analysis to improve rapidity and efficiency", 37(6-7): 181-188, 1998.
- MÁRQUEZ, M.: *Manual de prácticas del espectrofotómetro de absorción atómica GBC 932 AA* 186pp., Tesis Facultad de Ciencias Químicas. Química Industrial UNIVERSIDAD VERACRUZANA Orizaba, 2009.
- MARTENS, H.; T. NAES. *Multivariate Calibration*, Ed., Chichester, UK., 1989.
- MARTÍNEZ, E.; M. GONZÁLEZ. *Instructivo técnico del cultivo de la Malanga Género Xanthosoma*, Ed., 2007.
- MCCLURE, W. F.: "years of near infrared technology: 1800-2003", *J. Near Infrared Spectrosc.* 11, 487-518.: 2003.
- NAES, T.; T. ISAKSSON; T. FEARN; T. DAVIES. *Guide to Multivariate Calibration and Classification NIR*, Ed., 2002.
- NICASIA, P.; J. C. MACHADO; S. P. FACHINELLO; D. L. GALARCA; M. S. BETEMPS: *Pear quality characteristics by Vis / NIR spectroscopy*, Tesis Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2011.
- NICOLAI, B. M.; K. BEULLENS; A. BOBELYN; W. PEIRS. "Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review." *Postharvest Biol. Technol.*, Ed., 99-118., 2007.
- PACHECO VARAS, L. H.; L. H. PACHECO VARAS; R. R. PISCULLA ASTUDILLO: *Proyecto de inversión para la exportación del producto agrícola no tradicional malanga hacia el mercado español*, 129pp., Tesis Tesis de Grado previa la obtención del título de: Ingeniería Comercial con Especialización en: Marketing Finanzas, Escuela Superior Politécnica del Litoral. Facultad de Economía y Negocios, Guayaquil Ecuador, 2009.
- PEGUERO, A.: *La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados*, 272pp., Tesis Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, 2010.
- PEIRS, A.; A. SCHENK; B. M. NICOLAI: "Effect of natural variability among apples on the accuracy of VIS-NIR calibration models for optimal harvest date predictions.", *Postharvest Biol. Technol.*": 1-13, 2005.
- QUALITRADEX: *Nutrición*, [en línea] Disponible en: http://www.qualitradex.com/es/version_espanol.html [Consulta: 2 de octubre].2013
- SARANWONG, S.; S. KAWANO. "Applications to agricultural and marine products: Fruits and vegetables", In *Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology*, Ed., 219- 242, 2007.
- SARANWONG, S.; J. SORNSRIVICHAI; S. KAWANO. "Prediction of ripe-stage eating quality of mango fruit from its harvest quality measured nondestructively by near-infrared spectroscopy" *Postharvest Biol. Technol.*, Ed., 137- 145, 2004.

- SHENK, J.; M. WESTERHAUS: *"The application of near infrared reflectance Spectroscopy (NIRS) to forage analysis*, Tesis, 1995.
- SILVA, P.; E. VALVERDE: "Validación de la metodología de cuantificación del magnesio por espectroscopia de absorción atómica de llama en la canasta básica de Costa Rica", *Rev Costarr Salud Pública*, 19 N.º 1: 36-41, 2010.
- VALCÁRCEL, M.: *Optimización del proceso de evaluación y selección de germoplasma de tomate por características de calidad organoléptica: uso de la tecnología NIR y sensores electrónicos.*, Ed. Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales, 44, 2009.
- ZAPATA, J.; C. VELÁSQUES: *Estudio de la producción y comercialización de la Malanga: estrategias de incentivos para la producción en el país y consumo en la ciudad de Guayaquil*, 158pp., Tesis Unidad de Posgrado. Maestría en Administración de Empresas, Universidad Politécnica Salesiana, Guayaquil, Ecuador, 2013.
- ZONADIET: *Los minerales y su importancia en la alimentación*, [en línea] Disponible en: <http://www.zonadiet.com/nutricion/minerales.htm> [Consulta: 18 de enero].2016