

Calibración multivariante de metanol y alcoholes superiores en rones cubanos oscuros a partir de mediciones UV-visible

Estrella Patricia Zayas-Ruiz^{1*}, Magdalena Lorenzo-Izquierdo², Felipe Orestes Fragoso-Concepción¹, Dany Daniel Scott-del Sol³

1. Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” (CUJAE). Facultad de Ingeniería Química. Calle 114 No. 11901 e/ Ciclovía y Rotonda, Marianao, La Habana, Cuba.
*estrella@quimica.cujae.edu.cu
2. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (Icidca). Via Banca 804 y Carretera Central. San Miguel del Padrón, La Habana, Cuba.
3. Empresa Importadora y Exportadora de la Química (Quimimpex). Ave. 57 No. 4437. Puentes Grandes, La Habana, Cuba.

RESUMEN

Las bebidas alcohólicas destiladas presentan un alto riesgo de contaminarse con metanol y algunos alcoholes superiores. En Cuba se realiza un riguroso control de calidad a los rones para determinar si se encuentran dentro de las normas requeridas por la industria. En el trabajo se obtuvieron modelos de calibración para la predicción de concentración de metanol y alcoholes superiores en rones cubanos a partir de mediciones espectroscópicas en el ultravioleta visible empleando la quimiometría. Se trabajó con rones oscuros empleando el software cubano Quimiometrix para el desarrollo de los modelos de calibración multivariada. Se emplearon para la calibración: la regresión por componentes principales (PCR) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Los resultados más importantes del trabajo son los modelos de calibración con un buen ajuste obtenidos para determinar la concentración de metanol y alcoholes superiores de forma indirecta a partir del espectro UV-visible. Los mejores modelos se obtuvieron empleando la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Para la calibración de metanol el mejor modelo fue el obtenido con cinco factores con un RMSECV de 0.0647 y para la suma de alcoholes superiores el mejor modelo fue el de ocho factores con un REMSCV de 0.0578.

Palabras clave: rones, metanol, alcoholes superiores, quimiometría, regresión multivariante.

ABSTRACT

Distilled alcoholic beverages present a high risk of being contaminated with methanol and some higher alcohols. In Cuba a rigorous quality control is carried out on rums to determine if they are within the standards required by industry. The paper deals with obtaining calibration models for the prediction of methanol and higher alcohols concentrations in Cuban rums from spectroscopic measurements in the visible ultraviolet together with the use of Chemometrics. Dark rums were used and the Cuban software Quimiometrix was employed for the development of multivariate calibration models. Principal components regression (PCR) and partial least squares regression (PLS) were the techniques used for calibration. The most important results of the paper are that calibration models can be obtained with a good adjustment to determine the concentration of methanol and higher alcohols indirectly from the UV-visible spectrum. The best models were obtained using partial least squares regression. For methanol calibration the best model was obtained with 5 factors with a RMSECV of 0.0647 and for the sum of higher alcohols the best model was that of 8 factors with a REMSCV of 0.0578.

Key words: rums, methanol, higher alcohols, multivariate regression, chemometrics.

INTRODUCCIÓN

La quimiometría es fundamental cuando se pretende estimar la concentración de cualquier especie química, como la del metanol y la de alcoholes superiores, de forma indirecta a partir de espectros, ya sea ultravioleta visible (UV- visible) como en la zona infrarroja media o cercana. Para ello se utilizan métodos de calibración como: la regresión por componentes principales (PCR), la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), máquinas de soporte vectorial para regresión (SVR) y técnicas de minería de datos en general. En las industrias roneras las determinaciones de metanol y alcoholes superiores son engorrosas e imprecisas pues no se cuenta con cromatógrafo de gases en sus laboratorios, y se realizan mediante el análisis químico tradicional. Por esta razón un modelo multivariante, para determinar las concentraciones de metanol y alcoholes superiores, elaborado a partir de espectros UV-visible, sería de gran utilidad pues se podría obtener la propiedad difícilmente medible a partir de otra fácil de medir como el espectro y este equipo se encuentra en el laboratorio de control de calidad de las industrias productoras de ron. El uso del modelo multivariante da la posibilidad de estimar la concentración de metanol y alcoholes superiores de forma rápida y además permite a los productores garantizar la calidad de sus rones y evita el envío a laboratorios especializados de sus productos, economizando la cantidad de análisis a realizar y el costo que esto implica.

Existen numerosos trabajos que utilizan la calibración multivariable, por ejemplo Reach *et al.* recientemente obtuvieron modelos de calibración para la determinación de azúcares totales en bebidas a partir de soya mediante la espectroscopia infrarroja y quimiometría con muy buenos resultados (1).

El objetivo del trabajo es obtener modelos de calibración multivariante para la determinación de metanol y para la suma de alcoholes superiores (suma de las concentraciones de propanol, isobutanol, 2 metil 1 butanol y alcohol isoamilico) en rones cubanos a partir de espectros ultravioleta visible.

MATERIALES Y MÉTODOS

La determinación de la concentración de metanol y alcoholes superiores en rones se realizó por cromatografía de gases capilar según la norma NC 508:2011 (2) en el laboratorio del Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE). Las concentraciones están expresadas en gramos/100 litros de alcohol absoluto (AA) y constituyen la variable "Y" en los modelos multivariantes. Se midieron los espectros UV - visible a 11 muestras de rones cubanos oscuros. Para leer cada espectro se utilizó como blanco una solución al 50 % etanol - agua, como

referencia para obtener las 701 lecturas de absorbancia (variables "X") en cada espectro, ya que se leyó cada 1 nm desde 200 nm hasta 900 nm, en un Espectrómetro UV- VIS ULTROSPEC 2000 con cubetas de vidrio cuarzo de longitud 10 cm. Se realizó una lectura para cada muestra. La calibración multivariante se realizó con el software Quimiometrix v1.0 desarrollado por el Centro de Aplicaciones de Tecnologías de Avanzada (CENATAV) (3, 4). En los modelos de calibración Regresión por Componentes Principales (PCR) y Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-1) (5) se emplearon: el centrado de los datos, la validación cruzada dejando una muestra fuera, 0.95 % de nivel de confianza y las transformaciones aplicadas fueron: alisamiento por la media y por la fase móvil, corrección multiplicativa de dispersión (MSC). Se comenzó haciendo un modelo con los datos originales para 10 factores, se comprobó el error medio cuadrado de validación cruzada (RMSECV), que es una medida del error cometido en la calibración, también se comprobó la existencia de puntos atípicos y se trabajó con el propósito de obtener el mejor modelo, que siempre es el más sencillo el cual deberá tener el menor número de factores y el menor error posible para que ofrezca buenas predicciones y sea de fácil utilización.

En el análisis de la calidad del ajuste de los diferentes modelos se trabajó con diferentes opciones: gráficas y tabuladas, que facilitan la toma de decisiones de cuál modelo será mejor, entre las que se encuentran:

- Ajuste de las "Y": da una medida de la predicción realizada y se obtiene el RMSECV.
- Selección de factores del modelo: ofrece la variabilidad que expresa cada factor extraído durante la regresión.
- Detección de puntos atípicos: informa acerca de las muestras que son consideradas atípicas. Para su detección se utilizan los residuos estudentizados que se grafican respecto a las muestras y se consideran atípicas aquellas muestras con residuos entre -2.5 y 2.5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizó el trabajo de Zayas y colaboradores (6), con resultados de diferentes modelos de calibración de metanol en rones (claros y oscuros) a partir de espectros UV-visible, se decidió realizar el ajuste de modelos para los rones oscuros por separado. Como primer paso se analizó el poder de modelación de las variables espectrales que se muestra a continuación en la figura 1.

La línea recta indica el 70 % del poder de modelación y es por eso que se decidió trabajar las absorbancias hasta 470 nm ya que es la zona donde el espectro tiene mayor poder de modelación. Los

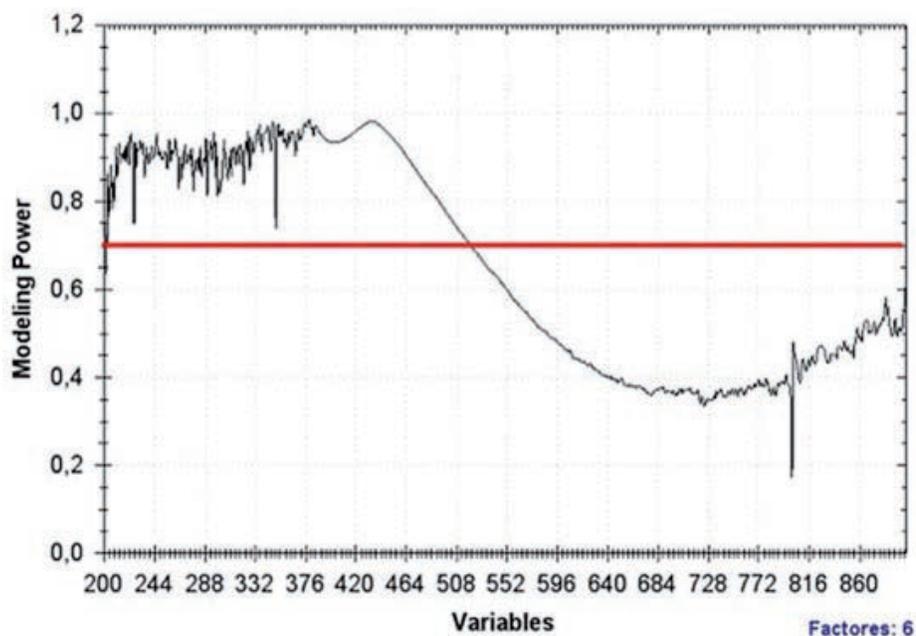


Figura 1. Poder de modelación del análisis de componentes.

Tabla 1. Modelos para la calibración de metanol

Factores	RMSECV	Puntos atípicos	Número de muestras
10	$8.156 \cdot 10^{-15}$	0	11
8	0.143	0	11
6	0.69	0	11

Tabla 2. Modelos para la calibración de alcoholes superiores

Factores	RMSECV	Puntos atípicos	Número de muestras
10	$2.968 \cdot 10^{-13}$	0	11
9	5.77	0	11
6	30.364	0	11

Tabla 3. Modelos para la calibración de metanol

Factores	RMSECV	Puntos atípicos	Número de muestras
10	0.00015	0	11
6	0.0199	0	11
5	0.0647	0	11
3	0.495	0	11

Tabla 4. Modelos para la calibración de alcoholes superiores

Factores	RMSECV	Puntos atípicos	Número de muestras
10	0,0098	0	11
8	0,0578	0	11
7	0,422	0	11
6	1,27	0	11
5	3,474	0	11
3	22,96	0	11

espectros se utilizaron sin realizarle transformación alguna, solamente el centrado de los datos, debido a que se obtuvieron los mejores modelos de esta forma. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Calibración por componentes principales (PCR)

El modelo obtenido por PCR para metanol no es bueno, como se muestra en la tabla 1, ya que solo con 10 factores, que sería el máximo número, es que se obtiene un error pequeño, pero cuando se reduce a 6 factores el error aumenta y la predicción por consiguiente, es muy pobre.

Para los alcoholes superiores el error aumenta considerablemente, como se muestra en la tabla 2, cuando se reducen factores por lo que solo se obtiene un buen modelo con el número máximo de factores.

Calibración por mínimos cuadrados parciales (PLS)

El modelo con el número máximo de factores (10), en la predicción de metanol, es el mejor (tabla 3), pero cuando se redujeron los factores se obtuvieron también buenos modelos con errores pequeños. El modelo obtenido con 5 factores tiene muy buen ajuste ya que el error es pequeño, la predicción es buena y se han reducido a la mitad el número de factores. Puede apreciarse como queda la línea de ajuste en las "Y" en las figuras 2 y 3 para los modelos de 10 y 5 factores, respectivamente.

Cuando se reducen los factores a 3 se observa una muy mala predicción, no es un buen modelo, sin embargo, este modelo es mucho mejor que el obtenido por PCR con 6 factores analizado anteriormente y que se muestra en la tabla 1.

El análisis anterior permite decir que sería conveniente construir modelos de regresión

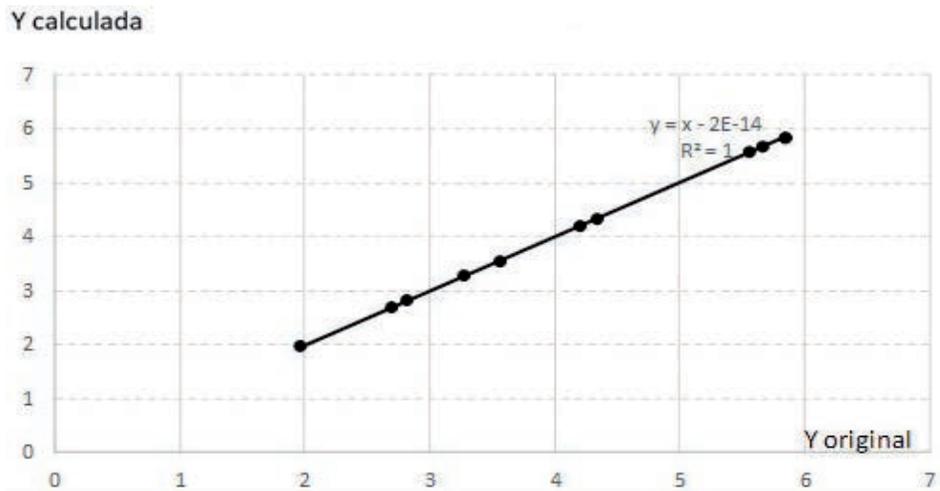


Figura 2. Ajuste en las “Y” para 10 factores.

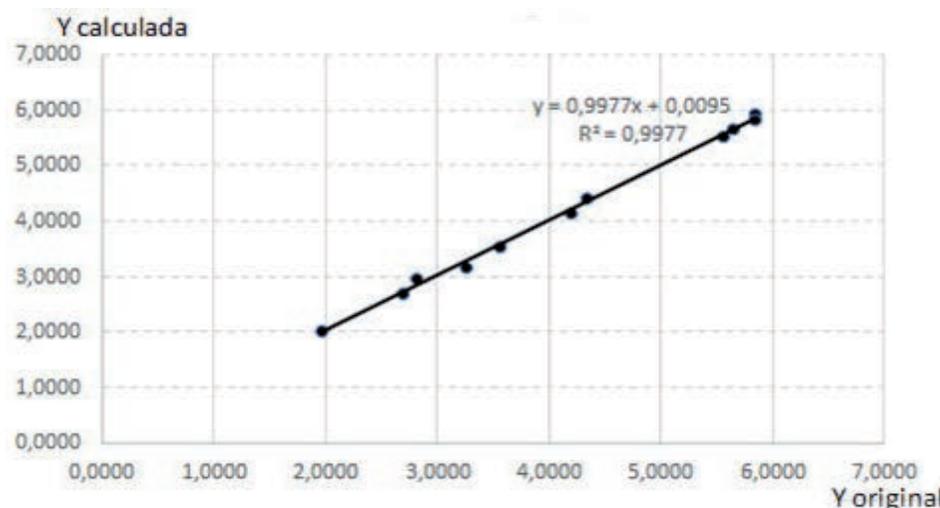


Figura 3. Ajuste en las “Y” para 5 factores.

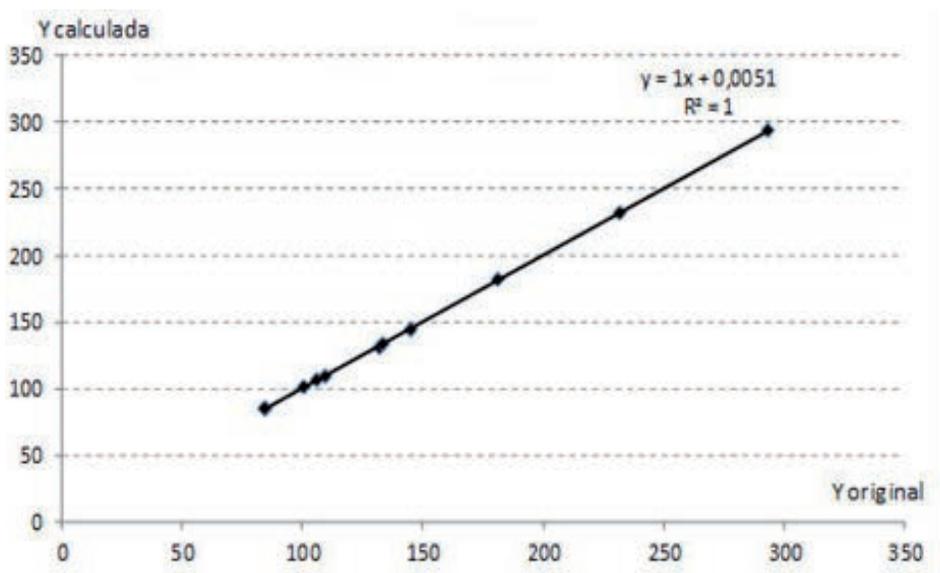


Figura 4. Ajuste en las “Y” para el modelo con 10 factores.

multivariante, cuando se use la espectroscopía UV-visible, para rones oscuros y claros por separado pues aumenta la precisión en la predicción de la concentración de metanol.

En el trabajo de Zayas *et al.* (6), los mejores modelos para el metanol se obtuvieron aplicando máquinas de soporte vectorial (SVM) que son mucho más complicados que los obtenidos en este trabajo, además los modelos PCR y PLS tuvieron una menor calidad de ajuste r que los obtenidos con los rones oscuros.

En el caso de los alcoholes superiores es bueno el modelo con 10 factores (tabla 4) ya que la predicción es muy buena como se muestra en la figura 4, sin embargo pueden llegar a reducirse los factores a 8 y el error aún es pequeño lográndose también buenas predicciones.

Para alcoholes superiores no se habían obtenido resultados aceptables en trabajos anteriores (6 y 7), donde se realizó la regresión utilizando muestras de rones claros y oscuros conjuntamente. Resulta por tanto más conveniente hacer los modelos separados para rones claros y rones oscuros.

CONCLUSIONES

Se obtuvo modelos para la calibración de metanol y alcoholes superiores en rones cubanos oscuros a partir de mediciones del espectro ultravioleta visible.

- El mejor modelo para estimar la concentración de metanol fue el obtenido por regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) con 5 factores y un REMSCV de 0.0647.
- Para estimar la concentración de la suma de alcoholes superiores el mejor modelo fue el obtenido por PLS con 8 factores y un REMSCV de 0.0578.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de

Azúcar, en particular al Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE) por su apoyo en la experimentación necesaria para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rech, A.M., Weiler, F.H. & Ferrão, M.F. Determination of Total Sugar Content in Soy-Based Drinks Using Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Food Analytical Methods*. July 2018, Vol11, Issue 7, pp 1986–1993. 2018
 2. NC-508." Bebidas alcohólicas-Determinación de componentes volátiles mayoritarios en bebidas alcohólicas destiladas, aguardientes y alcohol etílico por cromatografía gas-líquido". Oficina Nacional de Normalización.pp.1-14. 2011.
 3. Talavera, I.; *et. al.* Centro de Aplicaciones de Tecnologías de Avanzada (CENATAV). *Quimiometrix*. [CD-ROM] Versión 1.0, La Habana, Cuba: 2013.
 4. Talavera, I.; *et. al.* "Quimiometrix II, una plataforma automatizada para el procesamiento multivariante de datos químicos y bioquímicos". *Revista Cubana de Química*. 25(3), pp. 257-265. septiembre-diciembre, 2013.
 5. Bustio, L.Arquitectura hardware-software para acelerar el entrenamiento de SVM. Tesis de maestría del área de ciencias computacionales en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica. Tonantzintla, México, marzo 2010.
 6. Zayas, E.; *et. al.* "Modelos de calibración multivariada para la determinación de metanol en rones cubanos a partir de espectroscopía UV- visible". *Memorias Diversificación 2017. XIV Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados*. La Habana. 2017.
 7. Zayas, E.; *et. al.* "Modelos de calibración multivariada para la determinación de metanol en rones cubanos a partir de espectroscopía UV- visible". *Revista ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*. Cuba. 51 (3) pp. 46-49, sept.-dic., 2017.
-