

Application Note AN-NIR-130

Análisis multiparamétrico del lúpulo mediante espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS)

Determinación rápida de ácidos alfa, ácidos beta, contenido de cohumulona, contenido total de aceite, HSI y humedad.

La calidad del lúpulo y sus pellets es vital en toda la cadena de suministro cervecera. Los métodos tradicionales de control de calidad (p. ej., titulación y HPLC) son muy precisos y ampliamente aceptados. Sin embargo, requieren mucho tiempo y mano de obra, además de reactivos químicos que no solo generan costos constantes de material, sino que también requieren una manipulación cuidadosa y una eliminación adecuada. La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS) ofrece una alternativa convincente cuando no se requiere una precisión ultraalta. Permite el análisis rápido de múltiples parámetros en un minuto sin usar productos químicos. Esta nota de aplicación describe la configuración de medición y los resultados del análisis de cohumulona, aceites de lúpulo y contenido de humedad, el índice de almacenamiento del lúpulo (HSI) y la acidez del lúpulo con NIRS.

EQUIPO EXPERIMENTAL

Se analizaron más de 500 muestras de lúpulo fresco y pellets de lúpulo molido en un analizador NIR sólido OMNIS (Figura 1). Las muestras se anadieron a un recipiente de muestra OMNIS y se analizaron en modo de reflexión difusa. Para incluir la variedad de la muestra, esta se rotó durante la medición para obtener espectros de diferentes ubicaciones. Los espectros promediados automáticamente se utilizaron para el desarrollo del modelo. La adquisición de espectros, el desarrollo del modelo y la validación se realizaron con el software OMNIS.

Los valores de referencia para los ácidos alfa se obtuvieron utilizando diversos métodos oficiales, como EBC 7.4, EBC 7.5 y EBC 7.7. El contenido de aceites totales y ácidos beta se determinó utilizando EBC 7.4, mientras que EBC 7.7 se empleó para el análisis de cohumulona. El contenido de humedad y el índice de almacenamiento del lúpulo (HSI) se midieron utilizando un analizador de humedad halógeno y un fotómetro UV-VIS, respectivamente.



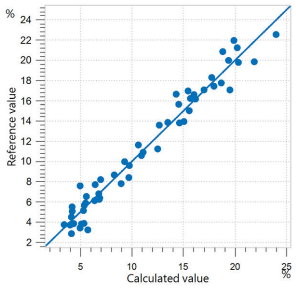
Figure 1. OMNIS NIR Analyzer Solid.

RESULTADO

Los espectros NIR obtenidos (Figura 2) se utilizaron para crear modelos de predicción para los diferentes parámetros de referencia. Se empleó un conjunto de validación externa para verificar el rendimiento predictivo de los modelos calculados si se disponía de suficientes muestras. En caso contrario, se realizó una validación cruzada interna.

Los diagramas de correlación que muestran la relación entre la predicción NIR y los valores de referencia se muestran en las Figuras 3-12, junto con las respectivas figuras de mérito (FOM). Para el parámetro de ácido alfa, con datos de referencia obtenidos según EBC 7.5, se creó un modelo que abarca todo el rango (2,40-21,74%). Además, se creó un modelo solo para el rango inferior (2,43-4,26%) para destacar la posibilidad de reducir el error de predicción mediante la creación de submodelos para rangos de concentración más estrechos.

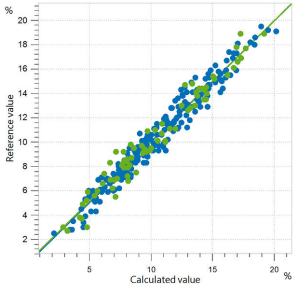
Resultado ácido alfa (EBC 7.4) en lúpulo fresco



Figures of Merit	Value
R2	0.964
Standard Error of Calibration	0.85%
Standard Error of Cross-Validation	1.14%

Figura 3. Diagrama de correlación y sus respectivos FORMs para la predicción del contenido de ácido alfa en lúpulo según la norma EBC 7.4 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid. Los puntos azules representan muestras de calibración.

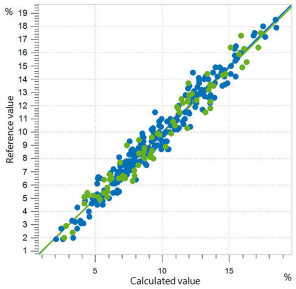
Resultado ácido alfa (EBC 7,5) en lúpulo fresco



Figures of Merit	Value
R2	0.960
Standard Error of Calibration	0.68%
Standard Error of Cross-Validation	0.74%
Standard Error of Prediction	0.80%

Figura 4. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del contenido de ácido alfa en lúpulo fresco según la norma EBC 7.5 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid. Los puntos azules representan muestras de calibración y los puntos verdes representan muestras utilizadas para validar el modelo.

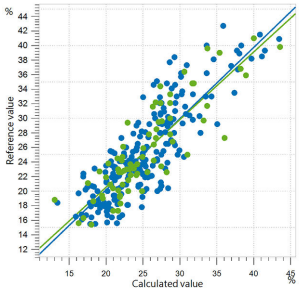
Resultado ácido alfa (EBC 7,7) en lúpulo fresco



Figures of Merit	Value
R2	0.955
Standard Error of Calibration	0.69%
Standard Error of Cross-Validation	0.73%
Standard Error of Prediction	0.81%

Figura 5. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del contenido de ácido alfa en lúpulo fresco según la norma EBC 7.7 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid. Los puntos azules representan muestras de calibración y los puntos verdes representan muestras utilizadas para validar el modelo.

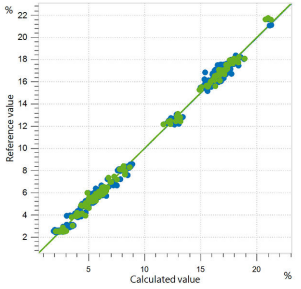
Resultado de cohumulona en lúpulo fresco



Figures of Merit	Value
R2	0.726
Standard Error of Calibration	3.01%
Standard Error of Cross-Validation	3.29%
Standard Error of Prediction	3.27%

Figura 6. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del contenido de cohumulona en lúpulo fresco según la norma EBC 7.7 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid. Los puntos azules representan muestras de calibración y los puntos verdes representan muestras utilizadas para validar el modelo.

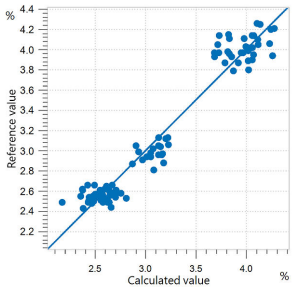
Resultado de ácido alfa (EBC 7.5) en pellets de lúpulo molido: rango completo de concentración



Figures of Merit	Value
R2	0.997
Standard Error of Calibration	0.32%
Standard Error of Cross-Validation	0.35%
Standard Error of Prediction	0.32%

Figura 7. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del contenido de ácido alfa en pellets de lúpulo molido según la norma EBC 7.5 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid en todo el rango de concentración (2,40-21,74%). Los puntos azules representan muestras de calibración y los puntos verdes, muestras utilizadas para validar el modelo.

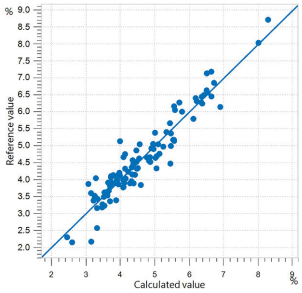
Resultado ácido alfa (EBC 7.5) en pellets de lúpulo molido – rango de concentración más bajo



Figures of Merit	Value
R2	0.948
Standard Error of Calibration	0.09%
Standard Error of Cross-Validation	0.15%

Figura 8. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del contenido de ácido alfa en pellets de lúpulo molido según la norma EBC 7.5 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid en un rango de concentración inferior (2,43–4,26%). Los puntos azules representan muestras de calibración.

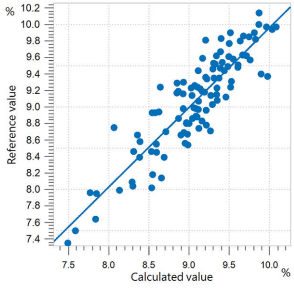
Resultado del ácido beta en pellets de lúpulo molido



Figures of Merit	Value
R2	0.907
Standard Error of Calibration	0.34%
Standard Error of Cross-Validation	0.37%

Figura 9. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del contenido de ácido beta en pellets de lúpulo molido según la norma EBC 7.4 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid. Los puntos azules representan muestras de calibración.

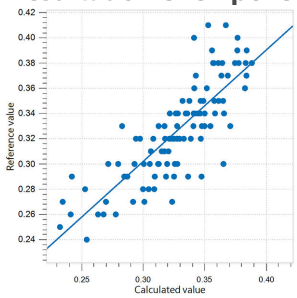
Resultado del contenido total de aceite en pellets de lúpulo molido



Figures of Merit	Value
R2	0.793
Standard Error of Calibration	0.22%
Standard Error of Cross-Validation	0.27%

Figura 10. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del contenido total de aceite en pellets de lúpulo molido según la norma EBC 7.4 utilizando un analizador OMNIS NIR Solid. Los puntos azules representan muestras de calibración.

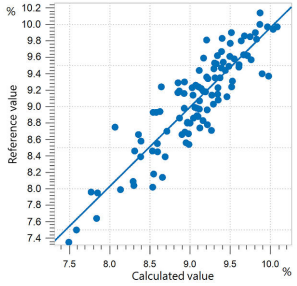
Resultado HSI en pellets de lúpulo molido



Figures of Merit	Value
R2	0.669
Standard Error of Calibration	0.015%
Standard Error of Cross-Validation	0.022%

Figura 11. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción del índice de almacenamiento de lúpulo en pellets de lúpulo molido utilizando un analizador NIR OMNIS Solid. Los puntos azules representan muestras de calibración. Los valores de referencia se obtuvieron con un fotómetro UV-VIS.

Humedad resultante en pellets de lúpulo molido



Figures of Merit	Value
R2	0.793
Standard Error of Calibration	0.22%
Standard Error of Cross-Validation	0.27%

Figura 12. Diagrama de correlación y los respectivos FOM para la predicción de la humedad en pellets de lúpulo molido mediante un analizador NIR OMNIS. Los puntos azules representan muestras de calibración. Los valores de referencia se obtuvieron con un analizador de humedad halógeno.

CONCLUSIÓN

Esta nota de aplicación demuestra la viabilidad del uso de la espectroscopía NIR para el análisis de lúpulo recién cosechado y pellets de lúpulo molido, con el fin de determinar la cohumulona, la humedad, el contenido total de aceite, el HSI y los ácidos alfa y beta.

Usando como ejemplo los ácidos alfa, se destacó la diferencia entre un modelo de predicción que abarca todo el rango de concentración y un modelo específico para un rango más estrecho. Este último redujo el error de predicción a la mitad. Los usuarios pueden aplicar este enfoque para maximizar la precisión. En el software OMNIS, ambos modelos pueden combinarse para realizar automáticamente la siguiente secuencia. Primero, se estima la concentración de ácido alfa utilizando el modelo de rango amplio; luego, se realiza una predicción más precisa utilizando el modelo de rango restringido.

Dado que las mediciones NIRS son rápidas y no requieren productos químicos, el método ofrece un ahorro significativo de tiempo y costes, como se muestra en la Tabla 1.
Además, la simplicidad del análisis y la disponibilidad de un instrumento precalibrado, utilizando la precalibración, lúpulos, sólido (6.06008.022), facilitan la implementación y la aplicación de la espectroscopia NIR con OMNIS NIRS.

Tabla 1. Visión general del esfuerzo en tiempo y costos para el análisis de diferentes parámetros en lúpulo mediante métodos tradicionales y espectroscopia NIR.

Parámetro	Método	Tiempo estimado (con preparación de la muestra)	Costos estimados (productos químicos, consumibles)
Ácidos alfa	Titulación	50 min	$5
Ácidos beta	HPLC	25 min	$10
Cohumulona	HPLC	(part of beta acid analysis)	(part of beta acid analysis)
Contenido total de aceite	Destilación al vapor	190 min	$5
HSI	UV-VIS	45 min	$5
Humedad	Secador halógeno	7 min	$0
Todos los parámetros	Espectroscopia NIR	2 min	$0

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de Patricios 1456
1266 Buenos Aires
info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



OMNIS NIR Analyzer Solid

Espectrómetro del infrarrojo cercano para el análisis de muestras de materia sólida y muestras viscosas.

Desarrollado y producido de conformidad con las normas de calidad suizas, el OMNIS NIR Analyzer es la solución de espectroscopía del infrarrojo cercano (NIRS) para realizar análisis de rutina en toda la cadena de producción. La aplicación de las tecnologías más avanzadas y la integración en el moderno OMNIS Software se reflejan en la velocidad, la manejabilidad y el uso flexible de este espectrómetro NIR.

Visión conjunta de las ventajas del OMNIS NIR Analyzer Solid:

- Medidas de muestras de materia sólida y muestras viscosas en menos de 10 segundos
- Medidas automatizadas en múltiples posiciones que permiten obtener resultados reproducibles, incluso con muestras no homogéneas
- Sencilla integración en un sistema de automatización o vinculación con tecnologías de análisis adicionales (titulación)
- Permite usar numerosos recipientes de muestras



Soporte pequeño OMNIS NIR, 60 mm

Soporte pequeno para recipiente de muestras pequeno OMNIS NIR de 60 mm (6.07402.210).

Permite el posicionamiento inequívoco del recipiente de muestras y la rotación del recipiente de muestras.



Placa pequeña OMNIS NIR, 60 mm

Recipiente de muestras pequeno para la adquisición de espectro de polvos y granulados en reflexión en diferentes puntos de muestra.
El fondo de vidrio está hecho de resistente Gorilla® Glass.
Compatibles con:

- Soporte pequeno OMNIS NIR, 60 mm (6.07402.200)

OMNIS
A WHOLE NEW LEVEL OF PERFORMANCE

Licencia "Stand-Alone" de OMNIS

Habilita el modo "Stand-Alone" del software OMNIS en un ordenador con WindowsTM.

Características:

- Se incluye una licencia de los aparatos OMNIS.
- Debe activarse en el portal de licencias de Metrohm.

OMNIS
A WHOLE NEW LEVEL OF PERFORMANCE

Licencia de software de Quant Development

Licencia de software para la creación y edición de modelos de cuantificación en una instalación de OMNIS Software "Stand-Alone".



Precalibración, lúpulo, sólido

Precalibración OMNIS para la determinación de la humedad, el índice de almacenamiento de lúpulo (HSI) y el contenido de ácido alfa y ácido beta en lúpulo mediante la espectroscopía NIR.