

## Química analítica de procesos: Aplicaciones de la espectrometría de absorción en el infrarrojo cercano al análisis de biocombustibles y al análisis de alimentos

M.T. Jimaré Benito, Catalina Bosch Ojeda y Fuensanta Sánchez Rojas\*

**Resumen:** Este trabajo resume los adelantos tecnológicos en el área de la espectrofotometría de absorción en el infrarrojo cercano (NIR) así como sus aplicaciones dentro de la tecnología alimentaria y en el análisis de los biocombustibles.

**Palabras clave:** Espectrometría de absorción, Infrarrojo Cercano, Química Analítica de Procesos, Aplicaciones, Revisión.

**Abstract:** This paper summarized the technological advances in near infrared absorption spectrometry area and its applications on the alimentary technology and biofuels analysis.

**Keywords:** Absorption spectrometry, Near Infrared, Process Analytical Chemistry, Applications, Review.

### Introducción

Las técnicas ópticas tienen una gran influencia económica en la industria y pueden utilizarse para el control de procesos químicos y su monitorización a tiempo real. La espectrometría de absorción ha sido, desde hace tiempo, un apoyo en las industrias de refinado, petroquímica, química fina, materiales y farmacéutica.<sup>[1]</sup>

Hoy día, dada la importancia adquirida por la química analítica de procesos a todos los niveles, las técnicas ópticas han llegado a ser partes críticas desde un enfoque polifacético que incluye avances en términos de calidad, cantidad, alto nivel de especialización, reducción del gasto y mejora del rendimiento.

La capacidad de evaluar los procesos para su control a tiempo real y por lo tanto la capacidad para mantener las condiciones óptimas de operación es un requisito fundamental.

Las mejoras conseguidas en la sensibilidad y rapidez y el aumento del campo de aplicación dentro de la línea de fabricación han sido posibles principalmente por el advenimiento de fibras ópticas, láseres, y otras fuentes de luz mejores, nuevos detectores ópticos, y avances en la tecnología de computadoras.

La espectroscopia de NIR es menos útil para identificación que la de infrarrojo medio, y más útil para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan agrupaciones funcionales con hidrógenos unidos a carbonos, nitrógenos y oxígenos.

Haciendo un poco de historia, la espectroscopia se remonta a 1666, cuando Newton pasó luz del sol a través de un prisma para exhibir una gama de colores. Posteriormente, en 1814, los estudios de Fraunhofer sobre el espectro del sol revelaron una gran cantidad de líneas finas y oscuras (discontinuidades) en el espectro. En 1848, Foucault observó que una llama con iones del sodio absorbe la luz amarilla procedente de un arco eléctrico situado detrás de ella. Estas observaciones fueron comprobadas por Kirchoff (1859) cuando explicó las líneas de Fraunhofer por interacción de elementos en la atmósfera más fría del sol, que absorbe el espectro continuo emitido por

el interior caliente del sol. El descubrimiento de la región infrarroja tuvo lugar en 1800, cuando Herschel, usando un simple termómetro, encontró que el calor radiante del espectro era más grande fuera del espectro visible, cerca del extremo rojo. Tyndall, estudiando las características de la absorción del calor de varios gases, desarrolló un aparato muy similar a los analizadores infrarrojos no dispersivos convencionales (NDIR), con una fuente de energía infrarroja, una célula de absorción, y un detector de calor.

La instrumentación analítica infrarroja alrededor de los años 30 tuvo un avance importante por progresos en el campo de la electrónica y en dicha época se desarrollan los detectores de alta sensibilidad y selectividad del tipo Luft. A finales de la Segunda Guerra Mundial, más de 400 analizadores infrarrojo de procesos funcionaban en las plantas alemanas de petróleo.

Los esfuerzos recientes para el desarrollo de sensores infrarrojos se han centrado en usos militares que utilizan los detectores infrarrojos de respuesta rápida y alta sensibilidad en misiles guiados, detección de misiles, y sistemas de control de fuego. Los detectores infrarrojos también se utilizan para los dispositivos antirrobo. Los detectores infrarrojos típicos incluyen termo-pilas, células fotovoltaicas, células fotoconductoras, células de Golay, sensores infrarrojos en estado sólido, y detectores neumáticos.

Los analizadores infrarrojo de procesos dedicados a análisis cuantitativo son dispositivos diseñados para supervisar un solo componente "dominante" en una corriente de varios componentes. Se selecciona una longitud de onda de sensibilización, para la cual el componente de interés (analito), absorbe fuertemente en infrarrojo y los componentes del fondo son transparentes.

Los analizadores infrarrojo de procesos que no utilizan prismas o rejillas se definen como analizadores infrarrojo no dispersivos (NDIR) y se pueden encontrar con muchas configuraciones de sistemas ópticos: doble haz, haz simple, detectores selectivos, detectores de banda ancha, filtros ópticos, etc. Por ejemplo, el sistema de doble haz consiste en una fuente infrarroja policromática, una celda de absorción, una celda de referencia, filtros ópticos y un detector de infrarrojo diferencial. La energía infrarroja pasa a través del filtro óptico, el cual limita la radiación a la longitud de onda analítica. Cuando la radiación pasa a través de la celda de la muestra (de absorción) va al detector. La radiación del haz de referencia, limitada también por el filtro óptico, pasa a través de la celda de referencia hacia el detector. El detector compara las energías infrarrojas de los dos haces. Cuando el analito está en la celda de la muestra, la energía infrarroja es absorbida (a



M. T. Jimaré



C. Bosch



F. Sánchez

\*Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga

C-e: [fsanchezr@uma.es](mailto:fsanchezr@uma.es)

Recibido: 13/12/2007. Aceptado: 03/09/2008.

## Química analítica de procesos: aplicaciones de la espectrometría de absorción en el infrarrojo cercano...

la longitud de onda analítica) de forma proporcional a la concentración del mismo, siguiendo la Ley de Beer-Lambert. Por otro lado, el sistema de haz simple consta de un cortador del haz para dos filtros ópticos que rotan: uno con la transmisión máxima a la longitud de onda analítica, y otro con la longitud de onda de referencia. El detector tiene una respuesta de banda ancha y compara las transmisiones de energía infrarroja a la longitud de onda seleccionada.

Los analizadores infrarrojo de procesos se usan para el control de procesos, supervisión de aire ambiental (protección de personal/planta), sistemas de calidad del agua, medidas de calidad del aire, conservación de energía (control de combustión), etcétera.

Los analizadores de infrarrojo, típicamente, se han utilizado para control de un componente "clave"  nicamente, dentro de una corriente multicomponente. Las señales analíticas se usan para el control de procesos y el rango de aplicaciones va desde aplicaciones a gases y líquidos, hasta monitorización de sólidos y películas.

### Diseño de Instrumentos NIR *on-line*

La instrumentación NIR de procesos debe hacer medidas fiables, precisas y rápidas en un entorno *on-line*. El entorno *on-line* presenta una variedad de dificultades, incluyendo polvo y suciedad, altas temperaturas, atmósferas peligrosas, cambios en la composición y presentación de la muestra, y operaciones nuevas.

Muchos tipos de instrumentos NIR comerciales son útiles para mediciones de procesos. Los más usados son los fotómetros de longitud de onda fija, los cuales usan unas longitudes de onda fijas de energía NIR. Los espectrofotómetros pueden usar el espectro NIR completo para la realización de las medidas.

Los fotómetros son generalmente más baratos, fáciles de usar y más adaptados para las condiciones de procesos que los espectrofotómetros, pero son menos versátiles y poderosos para realizar medidas difíciles en sistemas complejos.

Normalmente, los instrumentos NIR usan una metodología de transmisión para muestras transparentes, incluyendo la mayoría de los líquidos y gases. En transmisión, la radiación NIR pasa a través de la muestra y luego se detecta. Para muestras opacas, incluyendo la mayoría de sólidos, se usa la geometría de reflectancia. En esta geometría, los instrumentos detectan la radiación reflejada por la muestra.

#### Fotómetros

La mayoría de los instrumentos de procesos NIR encuentran los requerimientos del entorno de procesos usando un diseño de filtro fijo. La figura 1 muestra un diseño genérico para instrumentos NIR de procesos por transmisión y reflectancia.

Los analizadores producen radiación NIR con una bombilla halógena de cuarzo. La radiación no es peligrosa y no calienta la muestra. La radiación pasa por dos filtros de interferencia óptica de longitud de onda fija, montados en una rueda de filtros que gira. Los filtros se seleccionan para que pase la radiación NIR a una longitud de onda específica necesaria para la medida. La rotación de la rueda de filtros corta la radiación en pulsos para cada una de las longitudes de onda seleccionadas por los filtros de interferencias. Cada rotación de la rueda produce una medida. La rueda típicamente gira

entre 10 y 30 veces por segundo, así la medida es actualizada rápidamente. De la rueda de filtros, la radiación pasa a través de la celda de muestras hacia el detector. Un dispositivo electrónico amplifica la señal del detector y la envía al procesador, el cual utiliza la señal de cada longitud de onda NIR para calcular y mostrar la concentración. El procesador puede ser localizado remotamente para mayor comodidad en la monitorización de la medida NIR, o para evitar condiciones de proceso extremas. Los instrumentos NIR de procesos usan la transmitancia o reflectancia de al menos dos longitudes de onda NIR para hacer una medida.

En la técnica de medición más simple, una longitud de onda, denominada de medida, es seleccionada en el máximo de absorción del constituyente que se mide. La otra longitud de onda, llamada de referencia, es elegida donde la absorción del analito sea mínima. El instrumento usa como base de medida la relación de transmitancia entre las longitudes de onda de medida y de referencia. Las longitudes de onda son escogidas para que la relación de transmitancia referencia/medida con la concentración del constituyente a medir sea lineal.

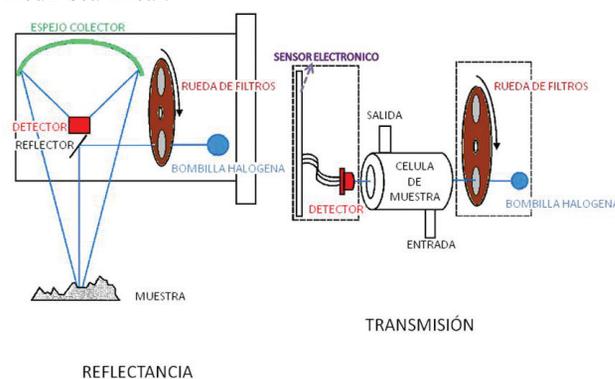


Figura 1. Fotómetros NIR de Reflectancia y Transmisión *on-line*.

#### Espectrofotómetros

Los espectrofotómetros usan una variedad de métodos para producir los espectros de radiación NIR, incluyendo rejillas de difracción, detectores con dispositivo de diodos, fuentes de radiación con diodos de emisión infrarroja (IRED), y filtros de interferencia óptica de longitud de onda variable.

Los instrumentos basados en rejilla pueden ser utilizados en todo el espectro NIR, dotándolos de una inmensa versatilidad y poder para medidas difíciles. No obstante, suelen ser caros, relativamente frágiles, y menos tolerantes a variaciones en la presentación de la muestra.

Los instrumentos de dispositivos de diodos y basados en IRED están empezando a utilizarse. No tienen partes móviles, sino que se limitan, en la actualidad, a longitudes de onda por debajo de 1600 a 1800 nm debido a los detectores y fuentes disponibles.

Los instrumentos de espectro completo usan, típicamente, la transmitancia o reflectancia de muchas longitudes de onda para calcular las medidas deseadas. Los cálculos apropiados y las longitudes de onda se determinan por una gran variedad de métodos matemáticos conocidos como quimiométricos. Los métodos quimiométricos desarrollan una medida óptima usando técnicas estadísticas sofisticadas para analizar los espectros de muchas muestras. Los métodos quimiométricos estándar incluyen regresión lineal múltiple (MLR), regresión de componentes principales (PCR) y mínimos cuadrados parciales

(PLS). Los detalles de los análisis quimiométricos están más allá de este trabajo y se pueden encontrar en textos estándares.

Un instrumento de espectro completo, usando técnicas quimiométricas y muchas longitudes de onda, a menudo puede hacer medidas difíciles en complejas corrientes de procesos y aplicaciones.

### Fibra Óptica

En medidas de transmisión, las fibras ópticas se usan a menudo para transmitir radiación NIR hacia y desde la muestra, permitiendo a los instrumentos NIR estar ubicados a distancia en un ambiente no agresivo.

Un multiplexor de fibra óptica se puede usar para transmitir radiación desde diferentes lugares a un solo instrumento, permitiendo que dicho instrumento pueda utilizarse para varias mediciones diferentes.

Las fibras ópticas se usan raramente en geometrías de reflectancia, ya que la fibra captura sólo una pequeña fracción de la radiación reflejada por la muestra.

Muchos instrumentos de espectro completo usan fibra óptica, así los instrumentos relativamente caros y frágiles pueden situarse en ambientes no agresivos. Los multiplexores de fibra óptica se utilizan a menudo para minimizar el número de caros instrumentos de espectro completo necesarios en una instalación. No obstante, en ausencia de consideraciones especiales, generalmente un instrumento con fibra óptica es, ligeramente, menos preciso y estable que sin ella, debido a la menor cantidad de radiación transmitida a través de las fibras. Los fotómetros rara vez usan sistemas de fibra óptica, ya que los fotómetros generalmente son bastante robustos para trabajar on-line, y porque el precio de un sistema de fibra óptica es comparable con el del fotómetro.

### Espectroscopia NIR en el Control de Procesos

En los métodos espectrofotométricos implantados en control de procesos, la radiación se conduce a la muestra mediante sondas de fibra óptica, las cuales tendrán diferentes diseños según su función. Estas sondas pueden ser insertadas directamente en la línea de proceso, o pueden llegar a una celda de flujo por la que se hace pasar parte de la muestra desviada de la línea de producción.<sup>[1,2]</sup>

Con el uso de multiplexores se pueden dirigir diferentes sondas a distintos puntos de la producción.<sup>[3]</sup>

Además, la utilización de las fibras ópticas permite que tanto el instrumento como el operador puedan estar lejos del ambiente agresivo de la planta de producción.<sup>[4]</sup>

En líneas generales, las mediciones en el NIR pueden realizarse teniendo en cuenta la radiación transmitida/absorbida (medidas por transmisión), la radiación reflejada (reflectancia difusa, reflectancia total interna) o ambas a la vez (transflectancia).

Los esquemas del comportamiento de la radiación en cada caso se muestran en la figura 2, donde "S" representa la muestra,  $P_0$  es la potencia de radiación incidente,  $P_T$  la transmitida y  $P_R$  la reflejada.

La diferencia básica entre las diferentes medidas NIR es la disposición de la muestra en la medida espectroscópica (figura 3).

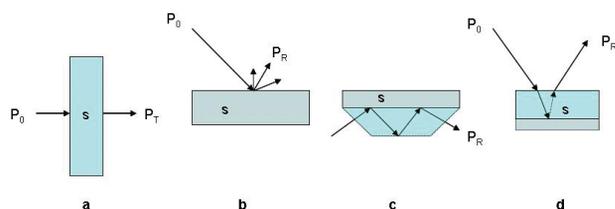


Figura 2. Tipos de medida en la región NIR: (a) Transmisión, (b) Reflectancia difusa, (c) Reflectancia total interna, (d) Transflectancia.

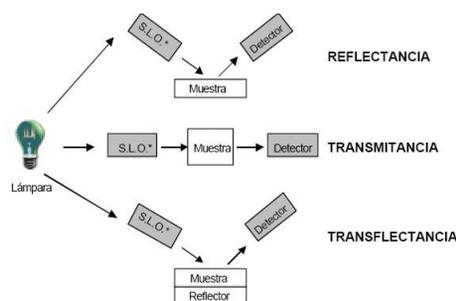


Figura 3. Diseños instrumentales en espectroscopia NIR (S.L.O = Selector de longitud de onda).

### Instrumentos Portátiles

McClure hace una revisión de la tecnología NIR que empieza en 1800 hasta 2003.<sup>[5]</sup> En ella, se observa la evolución de dicha tecnología, en la que se encuentra uno de los primeros instrumentos portátiles (figura 4). Los espectrómetros portátiles se diseñan para realizar trabajos en campo. En la actualidad están ya disponibles incluso espectrómetros IR de transformada de Fourier (FT-IR) portátiles. Estos compactos instrumentos han sido desarrollados para usarse en campo, para llevar la espectroscopia FT-IR fuera del laboratorio de análisis convencional. Están hechos para sobrevivir en ambientes difíciles y para operar con poco o ningún entrenamiento del usuario, lo cual los hace ideales para el monitoreo en tiempo real en industria petroquímica, análisis de alimentos y aplicaciones de minería. Un ejemplo reciente es el empleo de analizadores NIR portátiles para determinar la calidad del maíz, basados en el principio de transmisión difusa.<sup>[6]</sup>



Figura 4. Cari 14, primer espectrómetro comercial UV/vis/NIR. Se comenzó a comercializar en 1954.

### Aplicaciones

La espectroscopia NIR presenta un enorme potencial para la caracterización de una gran variedad de productos de forma instantánea. La base de esta tecnología reside en la creación de un modelo matemático que relacione los valores espectrales (datos de absorbancia NIR) con los parámetros cuantitativos y cualitativos de interés. Una vez desarrollado este modelo, se pueden realizar estimaciones de estos parámetros a partir de sus espectros NIR. La técnica está ampliamente

extendida en el mundo de la industria relacionada con diferentes áreas de aplicación. Las aplicaciones de NIR son tan numerosas que existe una revista exclusiva dedicada a esta tecnología, por lo que, a modo de ejemplo, se tratarán las áreas de "Control Medioambiental" centrado en los biocombustibles e "Industria Alimentaria".

La seguridad en la disponibilidad de la energía necesaria para mantener y expandir la calidad de vida actual, es seguramente, el tema que hoy domina el espacio de las decisiones estratégicas de la política mundial. Además, como destino inexorable, algunos de los caminos vinculan esa temática con el medio ambiente y también con la alimentación, al entrar en el escenario la discusión sobre el posible destino alternativo de la tierra agrícola, para producir combustibles (biocombustibles).

Así, debido a la importancia actual del biocombustible como derivado de la biomasa (organismos recientemente vivos o sus desechos metabólicos), y su implicación con el medioambiente (y la industria alimentaria en cuanto uso en su producción de la tierra agrícola, residuos orgánicos, etc), el estudio de control medioambiental se centra en esta área.

### Control Medioambiental

Las emisiones de partículas carbonaceas (sobre todo CO<sub>2</sub>) y de metales pesados (materiales de baja reflectancia) afectan a las propiedades ópticas de la atmósfera y consecuentemente de los suelos donde se acumulan las partículas. Las emisiones de gases de efecto invernadero han aumentado en los últimos años en la gran mayoría de países europeos y se prevé que sigan haciéndolo en el futuro. Aunque muchos países europeos han adoptado programas nacionales para reducir las emisiones, algunos de ellos seguirán teniendo dificultades para cumplir con los objetivos de Kyoto. La mayoría de estos gases de efecto invernadero, proceden del consumo de energía, y los combustibles más usados son petróleo, carbón y derivados de ambos, además hay que considerar que de estas emisiones, uno de los máximos causantes es el tráfico, que introduce las partículas de las emisiones en el ambiente urbano. Por ello se estudia el uso de carburantes y combustibles con menos emisiones de partículas perjudiciales para el medioambiente, la salud, y en general, que supongan una menor contaminación. En este punto aparecen los biocombustibles como posible alternativa.

NIRS se ha usado extensamente en el análisis de lignocelulosas para predicción de la composición química de la biomasa como alimento para reactores de biocombustibles. Las ecuaciones usadas para la calibración fueron desarrolladas por PLS. Como resultado se obtiene un análisis rápido tanto en investigación como en industria.<sup>[7]</sup>

Los contaminantes orgánicos de aguas residuales, tales como gasolina y fuel, se miden usando un filtro acusto-óptico basado en NIRS. Esta medición se describe en un artículo publicado por Eilert y col. en 1995.<sup>[8]</sup>

La propiedad más importante en los biocombustibles es el poder calorífico. Éste está influenciado por la humedad y el contenido de impurezas, así como de la composición química de la biomasa seca.

De este modo, se han empleado NIRS y PLS para determinar humedad, contenido de impurezas y valor calorífico en muestras de astillas y trozos de madera.<sup>[9,10]</sup> La precisión de predicción se encuentra en el intervalo de 95,4 al 99,8%. El

estudio ilustra la posibilidad de usar la técnica NIR en combinación con la calibración multivariante para predecir las propiedades importantes de los biocombustibles e interpretar los modelos. Este concepto puede ser aplicado para predicción *on-line* en procesos para estandarizar los biocombustibles y la producción de los mismos.

### Biogás

NIRS es una tecnología analítica de procesos (PAT) conveniente para el control de procesos de digestión anaeróbica (AD). Los ácidos grasos volátiles (VFA) son los más importantes de los ácidos orgánicos intermedios en la degradación de diversas sustancias orgánicas complejas y heterogéneas, que dan lugar a biogás.

En los últimos años, las plantas de biogás basadas en estiércol (MBBP) han ido ganando importancia, debido a las numerosas ventajas ecológicas.<sup>[11]</sup> Los procesos son similares a los que se han conocido en tratamientos anaeróbicos de aguas residuales y lodos. Como consecuencia de los avances técnicos y permanente aumento de los precios de la energía no renovable, MBBP's se han vuelto más económicamente razonable. En lo que respecta a los gastos de inversión, volumen y complejidad de reactores, etc, estas plantas (centralizadas) son comparables con pequeñas plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR).

Los procesos de conversión de biomasa, a menudo implican la manipulación de lodos biológicos heterogéneos complejos, por ejemplo, la producción de biogás, basada en lodos de estiércol líquido, residuos orgánicos y/o plantas de ensilaje.<sup>[12]</sup> Basándose en un espectrómetro NIR estándar, se pasa un flujo a través de una celda de muestra, y al sistema completo se denomina TENIRS (Sensor de NIR de Transflectancia Integrada). TENIRS es un sistema que cumple la mayoría de requisitos en las aplicaciones en escala de laboratorio. Más allá de las aplicaciones de laboratorio, tiene también la capacidad de una PAT en las plantas de conversión de biomasa. NIRS, combinada con herramientas quimiométricas, completan las especificaciones básicas para un sensor *on-line*.

Holm-Niesen y col.<sup>[13]</sup> desarrollan un procedimiento que puede monitorizar y optimizar los procesos AD de forma *on-line* o *at-line*, para controlar los parámetros altamente variables como el contenido en VFA, amoníaco, sólidos totales (TS), nitrógeno total o carbono total. Los resultados muestran que los productos intermedios en el proceso de fermentación anaeróbica pueden cuantificarse directamente utilizando NIRS. El sistema TENIRS es una nueva opción para control, a tiempo real, *at-line/on-line*, de operaciones de fermentación de biogás.

El uso de sensores electrónicos de gas y NIRS para monitorizar la dinámica de un proceso de biogás, se evaluó mediante el análisis de datos multivariantes.<sup>[14]</sup>

Con el fin de mejorar la productividad de un digestor anaeróbico, aumentando la masa microbiótica en el reactor, es necesaria la predicción de los cambios en la biomasa. Con este propósito, se estudian las posibilidades de utilizar NIRS para controlar la densidad de metanógenos (generadores de metano) en un proceso de biogás.<sup>[15]</sup> Los resultados indicaron que dentro del rango de la densidad de los metanógenos y de la concentración de ácido acético utilizado en este estudio, es

posible el seguimiento de estas variables simultáneamente en digestores anaeróbicos alimentados con sustrato puro.

También se lleva a cabo una amplia experimentación y evaluación de los distintos métodos de muestreo de lodos biológicos muy heterogéneos con el fin de optimizar los resultados mediante muestras representativas con PAT. Los métodos analíticos investigados son NIR *at-line* y análisis de imágenes para monitorización de un proceso de AD bioenergética industrial. La caracterización del producto y del proceso supone, necesariamente, una calibración quimiométrica multivariante de predicción (PLS). El objetivo general es el desarrollo de sistemas de muestreo/PAT para control de procesos *at-line/on-line* en sectores agroindustriales. Las mediciones incluyen tres parámetros del proceso: sólidos totales, sólidos volátiles y demanda química de oxígeno.<sup>[16]</sup>

En otro estudio, un digestor anaerobio se alimentó con la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales (RSU o MSW = municipal solid waste) y vigilado intermitentemente durante dos años con NIRS *on-line* y parámetros químicos tradicionales analizados *off-line*.<sup>[17,18]</sup> Puede seguirse la dinámica, debida a cambios en la composición del sustrato (C:N) y en las condiciones de operación, utilizando análisis de componentes principales de los espectros NIR obtenidos. Además, las perturbaciones del proceso, tales como fallos en la agitación o la formación de espuma, se detectaron fácilmente con los espectros NIR. La respuesta sobre los cambios en el fluido del digestor es reproducible y puede ser detectada en 2,5 minutos, que pueden considerarse como control en tiempo real.

#### Bioetanol y Biodiesel

El bioetanol y el biodiésel son los principales biocarburantes utilizados en el sector del transporte en todo el mundo.

Desde la caracterización del contenido de aceite de soja y otros cultivos, a la cuantificación de los niveles de los principales parámetros de procesamiento de biocombustible y el análisis de la calidad del producto final, el uso de NIRS está aumentando rápidamente en la creciente industria de los biocarburantes.

El principal objetivo del trabajo de Holm-Nielsen y col.<sup>[19]</sup> es el de investigar la posibilidad de medir la cantidad de glicerol y VFA en fermentación anaeróbica de lodos biológicos por NIR *on-line*. Los VFA se pueden acumular durante el proceso de AD y su aumento refleja directamente el comportamiento del proceso y/o desequilibrios. Varios estudios han señalado que, además del control del proceso, los VFA también contribuirán a una mejor comprensión de la AD. Un segundo objetivo es obtener conocimientos sobre el efecto de diferentes desequilibrios en el proceso de AD, provocada por la adición de glicerol. Se ha estudiado también, el nivel de concentración de glicerol añadido, y cómo equilibrar o gestionar el proceso cuando éste incluye subproductos con glicerol de los procesos de la refinería de biodiesel.

El biodiesel se produce, mayormente, por reacciones de transesterificación de aceites vegetales, grasas animales o aceites residuales, con alcohol (como metanol) en presencia de catalizadores (como hidróxido sódico o metóxido). La presencia de contaminantes (impurezas), puede ser la causa de muchos problemas, por lo que la medida de la calidad del biodiesel es muy importante.

En un reciente estudio se determina el contenido de agua y

metanol por NIRS en muestras de biodiesel industrial y a escala de laboratorio. Se lleva a cabo un análisis cualitativo de los espectros por análisis de componentes principales y se usa PLS para desarrollar modelos de calibración entre los espectros y los datos analíticos.<sup>[20]</sup> Los resultados indican que el uso de NIRS, en combinación con la calibración multivariante, es una técnica prometedora para el aseguramiento de la calidad del biodiesel a ambas escalas, industrial y laboratorio.

Para preparar y mantener las condiciones óptimas de biodegradación de agua residual descargada de un proceso de producción de combustible biodiesel (BDF) con transesterificación de catálisis alcalina, se investigan métodos simples y rápidos para medir, en aguas residuales, la concentración de aceite (fuente de carbono de microorganismos) y urea (fuente de nitrógeno) y el contenido en sólidos (indicador de la inhibición).<sup>[21]</sup> Se investigaron dos métodos no destructivos. Primero, se midieron las propiedades del agua residual del BDF, tales como conductividad eléctrica y densidad, y se analizaron los valores con una regresión lineal múltiple. La relación C/N del agua residual del BDF se tuvo que ajustar para preparar las condiciones óptimas para el crecimiento de los microorganismos en el proceso de tratamiento del agua residual. Para la medición rápida, no destructiva y simultánea de los constituyentes del agua residual, se utilizó NIRS.

También, se ha estudiado la capacidad de NIR para cuantificar el porcentaje de volumen de agua en etanol. Para que el etanol sea un buen combustible, el agua debe ser eliminada en el proceso de destilación. Los resultados del experimento confirman la viabilidad de la espectroscopia NIR para predecir contenidos de humedad a niveles bajos, con precisión y efectividad, particularmente cuando las concentraciones de etanol son de 90% o más.<sup>[22]</sup>

#### La Industria Alimentaria

La espectroscopia VIS/NIR se utiliza con frecuencia en alimentos, bebidas, y en la industria de lácteos, para análisis *in situ* no destructivos de los cultivos, materias primas, materiales en procesos, y productos terminados. Los científicos también están utilizando la espectroscopia VIS/NIR para elaborar productos nutricionalmente mejorados. NIRS ha sido reconocida como una valiosa herramienta de control de calidad de la harina, cereales e industria de forraje, desde mediados de los años 60, pero la aplicación de la técnica dentro de la industria alimentaria ha ido aumentando en el decenio de los 80.

En un artículo publicado por Scotter<sup>[23]</sup> se proporciona una breve base teórica y una discusión de las técnicas, especialmente matemáticas, esenciales para el desarrollo de las aplicaciones *off-line* hasta la implementación *on-line*, ampliamente usada en la industria alimentaria. En la tabla 1 se muestran ejemplos de los procesos en línea de alimentos que en la actualidad emplean la tecnología de sensores NIR.

El objetivo del artículo realizado por Bellón y col.,<sup>[24]</sup> es presentar unas líneas generales para la elección de una tecnología, de acuerdo con el tipo de problema, y de su uso en dos casos específicos. El primer ejemplo que describen estos autores en dicho artículo, es el sistema más adecuado para la cuantificación de los azúcares en una mezcla líquida. Se utiliza espectroscopia FT-IR para detectar fructosa y glucosa en procesos de fermentación con errores estándar de predicción de 2,4 g/l en fructosa y 3,6 g/l en glucosa. El segundo ejemplo describe una sólida herramienta para control de productos a alta velocidad

## Química analítica de procesos: aplicaciones de la espectrometría de absorción en el infrarrojo cercano...

Tabla 1. Análisis de alimentos con NIR

Producto	Parámetros y/o Componentes
Cerveza	Transmitancia
Vino	Densidad, características del mosto
Licor de la molienda del maíz húmedo	Contenido de alcohol
	Proteínas
	Reflectancia
Leche en polvo seco	Grasa, humedad
Harina (molienda final)	Proteínas, humedad y pureza
Harina	Control con retroalimentación de adición de gluten
Pre-triturado de semillas de girasol	Optimización de proteínas después de extracción del aceite
Productos del pescado	Carbohidratos y humedad
Mantequilla	Humedad

(Figura 5): NIR, junto con fibras ópticas es capaz de detectar azúcar en la fruta, a razón de tres frutas por segundo.

Las aplicaciones de la tecnología NIR al análisis de alimentos son muy importantes y numerosas, de tal forma que existen libros publicados que recogen solo este aspecto de dicha tecnología. Un ejemplo de estas publicaciones es "Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology" editado por Yukihiko Ozaki.<sup>[25]</sup> Casi enciclopédico en su cobertura, esta publicación ofrece al lector casi todo lo que necesita saber para comenzar a utilizar la espectroscopia infrarroja cercana y sus aplicaciones al análisis de los alimentos. Asimismo, también se han publicado importantes revisiones bibliográficas.<sup>[26–29]</sup>

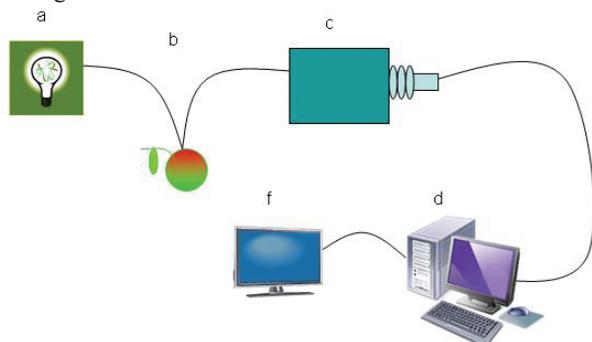


Figura 5. Diagrama esquemático de un dispositivo NIR: (a) Fuente; (b) Fibras ópticas en contacto con la fruta; (c) Monocromador; (d) Detector; (e) Ordenador; (f) Monitor.

Hoyer ha presentado una descripción general del uso del NIR para la industria alimentaria<sup>[30]</sup> y Singh Sahni y col.<sup>[31]</sup> describen la utilización de NIR *in-line*, usando fibra óptica, para la monitorización de procesos en la industria de los alimentos.

El análisis de agua por NIRS, fue el primer éxito de la aplicación de esta tecnología rápida, desarrollada a lo largo de los últimos 30 años, hasta convertirse en un método habitual para muchos productos agrícolas y constituyentes de los alimentos. Hoy en día, la tecnología NIRS ofrece muchas ventajas debido a su rapidez, permite mediciones más frecuentes en todas las etapas, desde la compra de materias primas y componentes hasta el control de los productos acabados. Los métodos NIRS son especialmente apropiados para el uso *in-line*. No obstante, los dos grandes picos y dominantes, entre 1440 y 1930 nm en el espectro NIR, debidos al agua, son responsables de algunas complicaciones típicas en este análisis. Los efectos de los puentes de hidrógeno y de la temperatura de la muestra afectan a la fiabilidad de los resultados NIRS.<sup>[32]</sup>

En los alimentos tales como leche, pera, patata y carne, donde el contenido en agua está cerca del 70–90%, aparecen las bandas de absorción en longitudes de onda similares a las de agua

pura. Además, estas muestras de alimentos presentan la absorción más fuerte en el rango 1400–1410 nm, que se observa también en las muestras de agua pura. Por otra parte, alimentos con bajo contenido de agua, como soja, trigo, arroz y harina, tienen un patrón diferente de los alimentos con alto contenido en agua. En particular, el grupo asociado con agua libre parece desaparecer en alimentos secos, a excepción de una traza de absorción detectable en la harina de soja, próxima a 1430 nm.

Brotherton y Berding<sup>[33]</sup> revisan las aplicaciones NIR en la industria de la molienda y Osborne<sup>[34]</sup> revisa los desarrollos más recientes sobre las aplicaciones de la tecnología NIR en cereales.

Una visión general de las aplicaciones de espectroscopia IR en control de productos y procesos, muestra la importancia de esta técnica en la industria lechera.<sup>[35]</sup> Para asegurar el buen funcionamiento de las técnicas IR se ha de incluir un sistema de vigilancia y estas tareas pueden ser realizadas de manera eficiente dentro de una red. El método espectroscópico más importante utilizado en la industria lechera es la espectroscopia de infrarrojo medio (MIR) y cercano (NIR). Las razones de su importancia son: a) el método es rápido, fiable y da resultados precisos; b) no se necesita casi ninguna preparación de la muestra; c) es posible determinar concentraciones de diferentes constituyentes simultáneamente; d) el método es barato; e) los análisis se pueden realizar en la línea del proceso; f) el método es ecológico.

Hoy en día, las aplicaciones NIRS en la industria lechera son: a) contenido de agua en la leche en polvo. Se determina directamente después del proceso de secado-pulverización. Con esta información, se puede regular el concentrado en la torre de secado; b) contenido de agua en la mantequilla. Se mide al final de la máquina que hace la mantequilla. Esto se puede hacer para controlar la separación por prensado, que influye en el contenido de agua del producto; c) Formación de coágulos durante el proceso de elaboración de queso. Utiliza fibra óptica; d) contenido de materia seca de cuajada.

Turza y col.<sup>[36]</sup> realizan la monitorización *on-line*, utilizando fibras ópticas en modo transmitancia, de fluidos procedentes del rumen de vacas lecheras. El rumen de las vacas puede considerarse como un gran fermentador en el que las macromoléculas de los alimentos se consumen y se convierten por la acción de los microorganismos en ácido acético, ácido propiónico, etc. Estos componentes son precursores en la producción de la leche en las vacas lecheras. Con el objeto de mantener una alta calidad y cantidad de leche, el metabolismo en el rumen debe estar bien controlado, siendo la composición de los fluidos procedentes del mismo un indicador importante de dicho metabolismo.

Wold y col. usaron la espectroscopia NIT (transmitancia en el infrarrojo cercano) para determinar el contenido medio de materia grasa del salmón Atlántico. El salmón se capturó y una vez muerto y desangrado se conservó en hielo, y posteriormente las muestras se cortaron en cilindros. Los espectros NIT se midieron en el rango de 850 a 1048 nm de longitud de onda, con un ancho de banda fijo en 6 nm. Las muestras con piel intacta se orientaron con la piel mirando hacia la luz incidente y se mantuvieron entre 4 y 6 °C durante todo el ciclo de medición. Se obtuvo una buena correlación entre el contenido medio en materia grasa del salmón y la medida de los espectros de transmisión en los músculos de pescado con piel intacta y escamas. Este método es rápido y no destructivo.<sup>[37]</sup>

Downey utilizó NIRS en salmón fresco a través de la piel para determinar la humedad y su contenido de materias grasas. Analiz , para cada salmón, seis puntos de la muestra ventral y otros seis puntos de la cara dorsal. Registr  los espectros con un espectrofotómetro de barrido con una sonda de fibra óptica en interacción con la superficie y un módulo detector de transmitancia en longitudes de onda de 400 a 1100 nm, en intervalos de 2 nm. La mejor calibración se obtuvo por el tratamiento de mínimos cuadrados parciales de la primera derivada de los espectros. El método debe de ser útil para optimizar el contenido de grasa y humedad del salmón de piscifactoría.<sup>[38]</sup>

La espectroscopia NIT la usaron Lovasz y col.<sup>[39]</sup> para la determinación de varios parámetros de calidad de las manzanas. Los parámetros estudiados por espectrometría NIR de transmisión en las manzanas fueron: la firmeza, pH,  cidez total, materia seca y sólidos insolubles en alcohol. Los espectros NIR de onda corta se adquirieron sobre el rango de longitud de onda de 800 a 1100 nm. Los datos se procesaron utilizando un paquete de software quimiométrico, que incluía entre otros PLS. Los resultados del NIT para cada parámetro (excepto para la  cidez total) fueron similares a los obtenidos utilizando los métodos estándar de referencia, mientras que Ventura y col.<sup>[40]</sup>, Zude y col.<sup>[41]</sup> y Xiaobo y col.<sup>[42]</sup> examinan el contenido de sólidos solubles como parámetro de calidad de las manzanas y Temma y col.<sup>[43]</sup> miden el contenido de azúcar con un instrumento portátil. Hernández y col.<sup>[44]</sup> realizan estudios similares, pero aplicados a la calidad de las mandarinas.

En la tabla 2 se expone un resumen de las aplicaciones NIR más importantes al análisis de alimentos, mientras que en la tabla 3 se recoge, de forma similar a la anterior, algunas de las aplicaciones más representativas al análisis de bebidas y productos relacionados.

Tabla 2.- Análisis de alimentos por NIR

**Leguminosas, cereales, harina, almidones y derivados**

Muestra	Comentarios	Ref.
Levadura	Contenido de trehalosa	45
Trigo	Análisis rutinarios para control de calidad	46
Trigo	Predicción de las características de la molienda	47
Harinas de origen animal	Identificación de especies animales	48
Maíz	Evaluación del contenido de carotenos	49
Maíz	Contenido de humedad	50
Maíz	Composición de maíz de ensilaje entero y húmedo	51
Legumbres	Predicción de trazas minerales	52
Semillas de girasol	Predicción no-destructiva de la composición química	53
Arroz	Evaluación de parámetros de calidad	54 55
Trigo y sus derivados	Evaluación de la calidad en una planta de producción	56
Harinas de trigo	Clasificación y detección de adulteraciones	57 58
Granos de cereales	Rápida detección de la contaminación por insectos	59

... Continuación Tabla 2.- Análisis de alimentos por NIR

**Leguminosas, cereales, harina, almidones y derivados**

Muestra	Comentarios	Ref.
Granos de cereales	Control de calidad de granos almacenados	60
Pasta	Evaluación de tratamientos térmicos en la elaboración de las pastas frescas	61
Pasta	Características de la pasta fermentada a partir del trigo	62
Pasta	Control del proceso de fabricación con un equipo portátil	63
Trigo	Cambios en el contenido de proteínas durante la maduración	64

**Lácteos**

Muestra	Comentarios	Ref.
Leche	Determinación de grasa, proteínas totales y lactosa	65
Leche	Evaluación de la calidad para el diagnóstico de enfermedades y la identificación de especies patógenas	66
Leche	Monitorización <i>on-line</i> de la calidad	67
Leche en polvo	Cuantificación simultánea de algunos adulterantes (almidón, sacarosa o suero de leche)	68
Leche en polvo	Adulteración con proteínas vegetales de soja, guisante y trigo	69
Yogur	Espectroscopia VIS/NIR y el análisis de componentes principales para distinguir variedades y medir su calidad	70 71
Cuajada	NIRS de reflectancia difusa para análisis rápido durante el proceso de elaboración de queso cheddar.	72
Queso	Comparación dos métodos: NIR y espectroscopia ATR FT-IR	73
Queso	Determinación del contenido de humedad, grasa y sales inorgánicas	74
Queso; Requesón	Determinación del contenido de proteínas y sólidos totales	75
Queso sufu	Análisis de los componentes del queso de producción china	76
Queso Cheddar	Predicción de la madurez y los atributos sensoriales del queso, elaborados en distintas condiciones	77
Cuajada	Evaluación de la cuajada en la fabricación de queso	78
Leche de oveja Manchega	Determinación automática de fracciones de proteínas	79
Leche de vaca	Determinación automática de fracciones de proteínas	80
Mantequilla	Uso de modelos multivariantes para predecir el contenido en materia grasa con el fin de obtener un método rápido que pueda detectar la adulteración de las grasas	81

## Química analítica de procesos: aplicaciones de la espectrometría de absorción en el infrarrojo cercano...

... Continuación Tabla 2.- Análisis de alimentos por NIR

## Productos cárnicos

Muestra	Comentarios	Ref.
Músculo	Empleo de la tecnología VIS y NIR para identificar y autenticar carne de diferentes especies	82
Carne de vaca	Análisis <i>in-line</i> utilizando un instrumento NIR de diodos en fila sobre una cinta transportadora	83
Carne de vaca	Predicción no-destructiva de parámetros de calidad	84
Carne y derivados	Medición en línea de la calidad de productos cárnicos no homogeneizados	85
Grasa subcutánea	Contenido de ácidos grasos en la grasa subcutánea de cerdos ibéricos	86
Carne de cerdo y ternera	Contenido de grasa intramuscular	87
Carne de cerdo	Predicción de parámetros relacionados con la calidad de la carne	88 89 90
Carcasas de aves de corral	Clasificación <i>on-line</i> de la calidad de las carcasas con un espectrofotómetro portátil, combinando VIS y NIR con un sistema de fibra óptica doble	91
Carcasas de pollo	Para predecir la composición química y discriminar entre carcasas con diferentes genotipos	92
Carcasas	Estudio de la contaminación por ingesta de heces	93
Carne cruda	Análisis rápido con NIR para determinar la composición	94
Productos de charcutería	Determinación rápida de constituyentes por espectroscopia NIT	95
Carne de vacuno congelada	Contenido en grasa, humedad y proteínas	96
Carne bovina	Diferenciación de tipos y predicción de fracciones químicas para mejorar la raza	97
Carne de cordero	Detección de la ternura, el tiempo después de muerto y los cambios en el contenido de agua	98

... Continuación Tabla 2.- Análisis de alimentos por NIR

## Pescado

Muestra	Comentarios	Ref.
Muestras de pescado	Determinación de ácidos grasos libres y control de calidad	99
Atún	Determinación de la humedad, grasa total y proteínas	100
Surimi	Verificación del tratamiento térmico adecuado en la elaboración de productos alimenticios derivados del pescado	101
Piensos	Discriminación entre productos derivados procedentes de espaldas de pescado y de huesos de otros tipos de animales	102
Bacalao seco salado	Determinación de la composición química de alimentos altamente heterogéneos y otros bio-materiales	103
Aceites de pescado	Determinación del contenido de humedad y ácidos grasos libres	104

... Continuación Tabla 2.- Análisis de alimentos por NIR

## Verduras y frutas

Muestra	Comentarios	Ref.
Distintas clases	Determinación del contenido de sólidos solubles y materia seca	105
Tomates y sus productos	Determinación del contenido de sólidos totales y sólidos solubles y carotenos	106
Tomates	Contenido de sólidos solubles para control de calidad	107
Tomates	Contaminación por fungicidas sobre la superficie	108 109
Guisante verde	Determinación de la madurez	110
Patatas	Contenido de carbohidratos	111
Manzanas Mandarinas	Medidas de transmisión sobre manzanas en movimiento a alta velocidad mediante dos sistemas NIR diferentes y medidas usando tres modos diferentes para obtener la calidad de mandarinas de forma no-destructiva	112 113
Manzanas	Estudio centrado en establecer el tiempo de conservación almacenadas en frío, teniendo en cuenta su procedencia	114
Sandías	Determinación del contenido total de azúcar y su relación con la madurez de las mismas	115
Albaricoques y cerezas	Contenido de sólidos solubles como parámetro de calidad y su relación con el almacenamiento	116 117
Naranjas	Identificación de distintas variedades	118
Naranjas	Determinación del contenido de sólidos solubles	119
Mango	Determinación de los parámetros relacionados con la calidad	120- 123
Melocotones	Procedimiento no-destructivo para clasificarlos según su grado de madurez	124
Frutos del bosque	Discriminación de distintas variedades	125
Kivis	Contenido de materia seca y sólidos solubles	126
Purés de fresa y frambuesa	Detección y cuantificación de la adulteración con manzanas	127
Fruta	Establecimiento de la calidad de la fruta por análisis de imagen NIR	128 129

... Continuación Tabla 2.- Análisis de alimentos por NIR

## Aceite, grasa, azúcar y otros

Muestra	Comentarios	Ref.
Azúcar de caña en muestras heterogéneas	Desarrollo de un dispositivo en línea para el análisis de grandes cantidades de muestra	130- 132
Jarabe de azúcar	Evaluación y monitorización <i>on-line</i> durante la manufactura	133
Miel	Detección de adulteraciones con jarabes de remolacha y maíz con alto contenido de fructosa	134
Aceite de linaza	Comparación de las espectroscopias UV, IR y Raman, como técnicas de medición para estudios de procesos de isomerización posicional con dobles enlaces	135

... Continuación Tabla 2.- Análisis de alimentos por NIR

**Aceite, grasa, azúcar y otros**

Muestra	Comentarios	Ref.
Azúcar de caña en muestras heterogéneas	Desarrollo de un dispositivo en línea para el análisis de grandes cantidades de muestra	130-132
Jarabe de azúcar	Evaluación y monitorización <i>on-line</i> durante la manufactura	133
Miel	Detección de adulteraciones con jarabes de remolacha y maíz con alto contenido de fructosa	134
Aceite de linaza	Comparación de las espectroscopias UV, IR y Raman, como técnicas de medición para estudios de procesos de isomerización posicional con dobles enlaces	135
Cacahuetes	Composición de ácidos grasos y contenido de aceite	136
Aceite de oliva virgen	Monitorización de carotenos y clorofila	137
Polvo seco de yema de huevo	Reflectancia NIR para predecir la composición química	138

Tabla 3.- Análisis de bebidas por NIR

**Bebidas alcohólicas**

Muestra	Comentarios	Ref.
30 muestras de bebidas alcohólicas	Determinación de etanol	139
Varios tipos	NIR <i>in-line</i> para la determinación de alcohol y extractos	140
Productos destilados de uva	Detección de adulteraciones con jarabes de remolacha y maíz con alto contenido de fructosa	141
Vinagre de arroz	Predicción de las concentraciones de etanol y ácido acético en el caldo de cultivo de la fermentación	142
Vinagre producido en La Rioja	Estudio del proceso de fermentación mediante medidas <i>on-line</i> NIR y clasificación del vinagre teniendo en cuenta la materia prima y el proceso de elaboración	143-144
Destilados	NIR para clasificarlas y verificar posibles adulteraciones	145
Vino tinto	Quimiometría y NIR/VIS para el control de la fermentación	146-149
Vinos blancos comerciales	Estudio para discriminar los vinos procedentes de diferentes tipos de uva	150
Uvas	Determinación de la madurez, variedad y origen para la elaboración de vinos blancos	151

... Continuación Tabla 3.- Análisis de bebidas por NIR

**Cerveza, malta y cebada**

Muestra	Comentarios	Ref.
Cebada y malta	Determinación de 10 componentes diferentes para la rápida evaluación de la calidad del malteado	152
Cerveza	Medida NIR <i>in-line</i> de los componentes principales	153

... Continuación Tabla 3.- Análisis de bebidas por NIR

**Zumos**

Muestra	Comentarios	Ref.
Distintos tipos	Análisis rápido de zumo de fruta usando espectroscopia IR	154
Zumos de tomate	Estimación de la composición, determinando humedad, azúcares, ácidos, proteínas y sales	155
Zumos de frutas	Discriminación de diferentes variedades de los mismos en función de la procedencia de la fruta usada en su elaboración	156

La espectroscopia de transmisión en NIR (NIT) la describe Zahn como una "herramienta poderosa para control rápido de procesos y productos en cervecerías y casas de malta".<sup>[157]</sup> Recientemente, Cozzolino y col.<sup>[158]</sup> han realizado una revisión bibliográfica muy interesante sobre la utilización de la tecnología NIR en la industria del vino. En un último trabajo de estos autores se describe el análisis de elementos en vinos usando NIR y PLS.<sup>[159]</sup>

El objetivo de una investigación previa a las anteriores, efectuada por Nazarov y col.,<sup>[160]</sup> fue determinar si NIR, podría ser integrada en aplicaciones de viñedos y bodegas. Usaron un espectrómetro NIR portátil para la recolección de espectros (en el rango de 1100 a 2300 nm) de vino de uva y productos del vino. Estos espectros se compararon con los valores obtenidos por las metodologías estándar de referencia. El modelo de calibración utilizado fue un análisis de regresión parcial con validación cruzada. Los resultados demuestran la capacidad NIR como instrumento de análisis para la industria de la uva y el vino.

Por otro lado, el zumo de fruta como parte importante en la industria de bebidas está en crecimiento con el rápido desarrollo de las técnicas de procesamiento de alimentos. Muchos y diferentes tipos de frutas se transforman en zumos, aunque el zumo de naranja es uno de los más importantes. Tanto el zumo puro como las bebidas con diferentes concentraciones de zumo de naranja son demandados en el mercado. Debido a la pérdida de algunos nutrientes en el proceso de preparación del zumo de naranja natural, y otros zumos más baratos, con frecuencia se añaden azúcares, ácidos, colorantes, agua y otros aditivos, para ajustar el sabor y el color, con lo que aparece el problema de la adulteración. Los ácidos orgánicos, incluidos los ácidos cítrico y tartárico, contenidos en el zumo de fruta se pueden utilizar como "huellas digitales" que representan las características en cada uno de los zumos de frutas.

En este contexto, la espectroscopia VIS y NIR pueden utilizarse para la detección rápida de ambos ácidos en zumo de naranja.<sup>[161]</sup> También resultan de interés otros parámetros como el pH y el contenido de sólidos disueltos, para cuya medida se ha propuesto el uso de NIR.<sup>[162]</sup>

Yan ha revisado recientemente el empleo de la espectroscopia NIR junto con el análisis de componentes principales para la evaluación de la composición del té y de sus propiedades sensoriales.<sup>[163]</sup> Chen y col.<sup>[164]</sup> y He y col.<sup>[165,166]</sup> utilizan NIR para la identificación rápida de distintas variedades de té y para la determinación del contenido de sólidos solubles, respectivamente. Esteban-Díez y col.<sup>[167,168]</sup> determinan cuatro de los principales componentes del café.

**Conclusiones**

Los análisis químicos tradicionales de concentraciones de constituyentes son demasiado lentos, por ello, para controlar adecuadamente los procesos es necesario contar con la infor-

mación adecuada en el momento ("just in time"). En general, la espectroscopia NIR, ofrece la posibilidad de cumplir la tarea casi simultánea con el proceso de producción (*on-line*). Por otra parte, permite la medición de la cantidad de interés directamente en la línea del proceso (medición *in-line*).

El empleo de NIR ha aumentado de forma significativa en los últimos años en la moderna industria de los biocombustibles. Dicho aumento puede atribuirse directamente a la facilidad de funcionamiento, combinado con la naturaleza no destructiva y fiable de la técnica.

El control de la calidad de los alimentos incluyendo las bebidas es una de las cuestiones más importantes en la actualidad. La atención prestada a la determinación de la autenticidad de los alimentos y la detección de la adulteración es cada vez mayor. En este sentido las adulteraciones de productos alimenticios tienen gran importancia a nivel tanto de los consumidores como de las industrias, ya sea en el proceso de producción o a partir de las materias primas.

### Bibliografía

- [1] D. Coombs, G. Poulter, A. I. Thomson, *Spectros. Europe*, **1998**, *10*, 10–14.
- [2] B. A. Kirsch, J. P. Chauvel, D. P. Denton, S. V. Lange, D. R. Lafavor, R. A. Bredeweg, W. K. Winnet, J. L. Dinario, *Process Contr. Qual.*, **1996**, *8*, 75–83.
- [3] B. D. Mindel, *Process Contr. Qual.*, **1997**, *9*, 173–178.
- [4] R. Mackison, S. J. Brinkworrrth, R. M. Belchamber, R. E. Aries, D. J. Cutler, C. Deeley, H. M. Mould, *Appl. Spectrosc.*, **1992**, *46*, 1020–1024.
- [5] W. F. McClure, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 487–518.
- [6] C. Qiu, J. Li, *Chinese J. Scientific Instrument*, **2007**, *28*, 420–422.
- [7] M. A. Sanderson, F. Agblevor, M. Collins, D. K. Johnson, *Biomass and Bioenergy*, **1996**, *11*, 365–370.
- [8] A. J. Eilert, W. J. Danley, X. Wang, *Adv. Instrum. Control*, **1995**, *50*, 87–95.
- [9] T. A. Lestander, C. Rhén, *Analyst*, **2005**, *130*, 1182–1189.
- [10] T. Lillhonga, P. Geladi, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *544*, 177–183.
- [11] J. Wiese, M. Haeck, *Water Sci. Technol.* **2006**, *54*, 1–8.
- [12] H. Andree M. Dolud, T. Hügle, "TENIRS – NIR analysis of heterogeneous bioslurries", Baltic Biorefinery Symposium 26–28 May, 2005, Aalborg University Esbjerg, 141–148.
- [13] J. B. Holm-Nielsen, H. Andree, H. Lindorfer, K. H. Esbensen, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 123–135.
- [14] A. Nordberg, M. Hansson, I. Sundh, E. Nordkvist, H. Carlsson, B. Mathisen, *Water Sci. Technol.*, **2000**, *41*, 1–8.
- [15] Y. Zhang, Z. Zhang, N. Sugiura, T. Maekawa, *Biomass and Bioenergy*, **2002**, *22*, 489–495.
- [16] J. B. Holm-Nielsen, C. K. Dahl, K. H. Esbensen, *Chemo-metrics and Intelligent Lab. Sys.*, **2006**, *83*, 114–126.
- [17] M. Hansson, Å. Nordberg, I. Sundh, B. Mathisen, *Water Sci. Technol.*, **2002**, *45*, 255–260.
- [18] M. Hansson, Å. Nordberg, B. Mathisen, *Water Sci. Technol.*, **2003**, *48*, 9–13.
- [19] J. B. Holm-Nielsen, C. J. Lomborg, P. Oleskowiez-Popiel, K. H. Esbensen, *Biotechnol. Bioeng.*, **2007**, D.O.I. 10.1002/bit.21571.
- [20] P. Felizardo, P. Baptista, M. Sousa Uva, J. C. Menezes, M. J. Neiva Correia, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 97–105.
- [21] K. Suehara, K. Owari, J. Kohda, Y. Nakano, T. Yano, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 89–96.
- [22] J. Beauchaine, J. Briggs, *Spectroscopy*, **2007**, *22*, 40–44.
- [23] C. Scotter, *Food Control*, **1990**, *1*, 142–149.
- [24] V. Bellon, J. L. Vigneau, F. Sévila, *Food Control*, **1994**, *5*, 21–27.
- [25] Y. Ozaki, W. F. McClure, A. A. Christy, *Near-Infrared Spectrosc. Food Sci. Technol.*, **2006**, Wiley, ISBN: 9780471672012.
- [26] P. C. Williams, S. G. Stevenson, *Trends Food Sci. Technol.*, **1990**, *1*, 44–48.
- [27] B. G. Osborne, "Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis"; *Encyclopedia Anal. Chem.*, ISBN 0471 97670 9
- [28] L. M. Reid, C. P. O'Donnell, G. Downey, *Trends Food Sci. Technol.*, **2006**, *17*, 344–353.
- [29] H. Cen, Y. He, *Trends Food Sci. Technol.*, **2007**, *18*, 72–83.
- [30] H. Hoyer, *Process Contr. Qual.*, **1997**, *9*, 143–152.
- [31] N. S. Sahni, T. Isaksson, T. Næs, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 77–83.
- [32] H. Büning-Pfaue, *Food Chem.*, **2003**, *82*, 107–115.
- [33] G. A. Brotherton, N. Berding, *Proc. Conf. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.* **1995**(17th): 21–29.
- [34] B. G. Osborne, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2006**, *14*, 93–101.
- [35] E. Wüst, L. Rudzik, *J. Mol. Structure*, **2003**, 661–662, 291–298.
- [36] S. Turza, J. Y. Chen, Y. Terazawa, N. Takusari, M. Amari, S. Kawano, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2002**, *10*, 111–120.
- [37] J. P. Wold, T. Jakobsen, L. Krane, *J. Food Sci.*, **1996**, *61*, 74–77.
- [38] G. Downey, *Food Chem.*, **1996**, *55*, 305–311.
- [39] T. Lovasz, P. Meresz, A. Salgo, *J. Near-infrared Spectrosc.*, **1994**, *2*, 213–221.
- [40] M. Ventura, A. de Jager, H. de Putter, F. P. M. M. Roelofs, *Postharvest Biol. Technol.*, **1998**, *14*, 21–27.
- [41] M. Zude, B. Herold, J. Roger, V. Bellon-Maurel, S. Landahl, *J. Food Eng.*, **2006**, *77*, 254–260.
- [42] Z. Xiaobo, L. Yanxiao, Z. Jiewen, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 153–159.
- [43] T. Temma, K. Hanamatsu, F. Shinoki, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2002**, *10*, 77–83.
- [44] A. Hernández Gómez, Y. He, A. García Pereira, *J. Food Eng.*, **2006**, *77*, 313–319.
- [45] N. Moonsamy, F. Mochaba, M. Majara, E. S. C. O'Connor-Cox, B. C. Axcell, *J. Inst. Brew.*, **1995**, *101*, 203–206.
- [46] D. Bertrand, B. Novales, M.F. Devaux, P. Robert, J. Abecassis, *Proc. Int. Conf. Near-infrared Spectrosc.*, *7th*; Davies, Anthony M. C. (Ed.), Williams, Phil C. (Ed.), **1996**, 430–435.
- [47] J. Blazek, O. Jirsa, M. Hruskova, *Czech J. Food Sci.*, **2005**, *23*, 145–151.
- [48] M. J. De la Haba, A. Garrido-Varo, D. C. Pérez-Marín, J. E. Guerrero, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 237–245.
- [49] O. V. Brenna, N. Berardo, *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, *52*, 5577–5582.
- [50] R. Welle, W. Greten, T. Müller, G. Weber, H. Wehrmann, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 69–75.
- [51] D. Cozzolino, A. Fassio, E. Fernández, E. Restaino, A. La Manna, *Animal Feed Sci. Technol.*, **2006**, *129*, 329–336.
- [52] D. Cozzolino, A. Moron, *Animal Feed Sci. Technol.*, **2004**, *111*, 161–173.
- [53] A. Fassio, D. Cozzolino, *Ind. Crops Prod.*, **2004**, *20*, 321–329.
- [54] W. Srisawas, V. K. Jindal, W. Thanapase, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 333–340.
- [55] R. Rittiron, S. Saranwong, S. Kawano, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 133–139.
- [56] M. Sissons, B. Osborne, S. Sissons, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2006**, *14*, 17–25.

- [57] M. Cocchi, M. Corbellini, G. Foca, M. Lucisano, M. A. Pagani, L. Tassi, A. Ulrici, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *544*, 100–107.
- [58] M. Cocchi, C. Durante, G. Foca, A. Marchetti, L. Tassi, A. Ulrici, *Talanta*, **2006**, *68*, 1505–1511.
- [59] J. Chambers, C. Ridgway, *Near-infrared Spectrosc.: Future Waves, Proc. Int. Conf. Near-infrared Spectrosc.*, 7th; Davies, Anthony M. C. (Ed.), Williams, Phil C. (Ed.), **1996**, 484–489.
- [60] J. A. Cassells, R. Reuss, B. G. Osborne, I. J. Wesley, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 161–167.
- [61] S. Zardetto, *Food Control*, **2005**, *16*, 249–256.
- [62] O. Jirsa, M. Hruskova, *Czech J. Food Sci.*, **2005**, *23*, 184–189.
- [63] M. Kumagai, N. Matsuura, H. Li, N. Ohisa, T. Amano, N. Ogawa, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 127–131.
- [64] S. Gergely, A. Salg , *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 49–58.
- [65] R. Tsenkova, S. Atasnassova, K. Itoh, Y. Ozaki, K. Toyoda, *J. Anim. Sci.*, **2000**, *78*, 515–522.
- [66] R. Tsenkova, S. Atasnassova, H. Morita, K. Ikuta, K. Toyoda, I. K. Iordanova, E. Hakogi, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2006**, *14*, 363–370.
- [67] S. Kawamura, M. Kawasaki, H. Nakatsuji, M. Natsuga, *Sens. Instrumen. Food Qual.*, **2007**, *1*, 37–43.
- [68] A. Borin, M. Fl res Ferr o, C. Mello, D. A. Maretto, R. J. Poppi, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *579*, 25–32.
- [69] A. Maraboli, T. M. Piera Cattaneo, R. Giangiacomo, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2002**, *10*, 63–69.
- [70] Y. He, S. Feng, X. Deng, X. Li, *Food Res. Int.*, **2006**, *39*, 645–650.
- [71] Y. Shao, Y. He, S. Feng, *Food Res. Int.*, **2007**, *40*, 835–841.
- [72] S. J. Lee, I. J. Jeon, L. H. Harbers, *J. Food Sci.*, **1997**, *62*, 53–56.
- [73] D. H. McQueen, R. Wilson, A. Kinnunen, E. P. Jensen, *Talanta*, **1995**, *42*, 2007–2015.
- [74] C. Blazquez, G. Downey, C. O'Donnell, D. O'Callaghan, V. Howard, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 149–157.
- [75] A. Sultaneh, H. Rohm, *Int. J. Dairy Technol.*, **2007**, *60*, 241–244.
- [76] C. Lu, D. Han, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 139–145.
- [77] G. Downey, E. Sheehen, C. Delahunty, D. O'Callaghan, T. Guinee, V. Howard, *Int. Dairy J.*, **2005**, *15*, 701–709.
- [78] S. J. Lee, I. J. Jeon, L. H. Harbers, *J. Food Sci.*, **1997**, *62*, 53–56.
- [79] J. J. Pascual, P. Molina, R. Puchades, *Near-infrared Spectrosc.: Future Waves, Proc. Int. Conf. Near-infrared Spectrosc.*, 7th; Davies, Anthony M. C. (Ed.), Williams, Phil C. (Ed.), **1996**, 559–564.
- [80] R. Jankovs , K. Sustov , *Czech J. Food Sci.*, **2003**, *21*, 123–128.
- [81] P. C. M. Heussen, H. G. Janssen, I. B. M. Samwel, J. P. M. Van Duynhoven, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, *595*, 176–181.
- [82] D. Cozzolino, I. Murray, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **2004**, *37*, 447–452.
- [83] K. I. Hildrum, B. N. Nilsen, F. Westad, N. M. Wahlgren, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 367–376.
- [84] C. E. Byrne, G. Downey, D. J. Troy, D. J. Buckley, *Meat Sci.*, **1998**, *49*, 399–409.
- [85] C. Borggaard, J. H. Thorup, *Near-infrared Spectrosc.: Future Waves, Proc. Int. Conf. Near-infrared Spectrosc.*, 7th; Davies, Anthony M. C. (Ed.), Williams, Phil C. (Ed.), **1996**, 81–85.
- [86] J. García-Olmo, E. De Pedro, A. Garrido-Varo, A. Jimenez, J. Salas, M. Santolalla, *CIHEAM - Options Mediterraennes, Ser A*, **2000**, *41*, 191–195.
- [87] M. Prevolnik, M. Candek-Potokar, D. Skorjanc, S. Velikonja-Bolta, M. Skrlep, T. Znidarsic, D. Babnik, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 77–85.
- [88] G. H. Geesink, F. H. Schreutelkamp, R. Frankhuizen, H. W. Vedder, N. M. Faber, R. W. Kranen, M. A. Gerritzen, *Meat Sci.*, **2003**, *65*, 661–668.
- [89] B. Savenije, G. H. Geesink, J. G. P. Van der Palen, G. Hemke, *Meat Sci.*, **2006**, *73*, 181–184.
- [90] A. H. Hoving-Bolink, H. W. Vedder, J. W. M. Merks, W. J. H. de Klein, H. G. M. Reimert, R. Frankhuizen, W. H. A. M. Van den Broek, E. Lambooi, *Meat Sci.*, **2005**, *69*, 417–423.
- [91] Y. R. Chen, R. W. Huffman, B. Park, M. Nguyen, *Appl. Spectrosc.*, **1996**, *50*, 910–916.
- [92] R. M. McDevitt, A. J. Gavin, S. Andr s, I. Murray, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 109–117.
- [93] K. C. Lawrence, W. R. Windham, B. Park, R. J. Buhr, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 269–281.
- [94] M. King-Brink, Z. Defreitas, J. G. Sebranek, *Near-infrared Spectrosc.: Future Waves, Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectrosc.*, 7th; Davies, Anthony M. C. (Ed.), Williams, Phil C. (Ed.), **1996**, 142–148.
- [95] C. Song, R. Otto, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* **1995**, *201*, 226–229.
- [96] G. Togersen, J. F. Arnesen, B. N. Nilsen, K. I. Hildrum, *Meat Sci.*, **2003**, *63*, 515–523.
- [97] D. Alomar, C. Gallo, M. Castañeda, R. Fuchslocher, *Meat Sci.*, **2003**, *63*, 441–450.
- [98] V. A. McGlone, C. E. Devine, R. W. Wells, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 277–285.
- [99] Y. Li, G. Laycock, W. Fernets, *Near-infrared Spectrosc.: Future Waves, Proc. Int. Conf. Near-infrared Spectrosc.*, 7th; Davies, Anthony M. C. (Ed.), Williams, Phil C. (Ed.), **1996**, 475–478.
- [100] K. Khodabux, M.S.S. L'Omelette, S. Jhaumeer-Laulloo, P. Ramasami, P. Rondeau, *Food Chem.*, **2007**, *102*, 669–675.
- [101] M. Uddin, E. Okazaki, M.U. Ahmad, Y. Fukuda, M. Tanaka, *Food Control*, **2006**, *17*, 660–664.
- [102] M. J. De la Haba, J. A. Fernández Pierna, O. Fumiere, A. Garrido-Varo, J. E. Guerrero, D. C. Perez-Marín, P. Dardenne, V. Baeten, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 81–88.
- [103] J. P. Wold, I. Johansen, K.H. Haugholt, J. Tschudi, J. Thiemann, V. H. Segtnan, B. Narum, E. Wold, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2006**, *14*, 59–66.
- [104] D. Cozzolino, I. Murray, A. Chree, J. R. Scaife, *LWT*, **2005**, *38*, 821–828.
- [105] K. B. Walsh, M. Golic, C. V. Greensill, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 141–148.
- [106] A. M. K. Pedro, M. M. C. Ferreira, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 2505–2511.
- [107] Y. Shao, Y. He, A. H. Gómez, A. G. Pereir, Z. Qiu, Y. Zhang, *J. Food Eng.*, **2007**, *81*, 672–678.
- [108] S. Saranwong, S. Kawano, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 169–175.
- [109] N. Khuriyati, T. Matsuoka, S. Kawano, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 391–395.
- [110] R. Chalucova, G. Krivoshiev, M. Mukarev, V. Kalinov, C. Scotter, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **2000**, *33*, 489–498.

- [111] J. Y. Chen, Y. Miao, H. Zhang, R. Matsunaga, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 311–314.
- [112] V. A. McGlone, P. J. Martinsen, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 37–43.
- [113] V. A. McGlone, D. G. Fraser, R. B. Jordan, R. K nnemeyer, *J. Near Spectrosc.*, **2003**, *11*, 323–332.
- [114] C. Camps, P. Guillermin, J. C. Mauget, D. Bertrand, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 169–177.
- [115] A. T. Abebe, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2006**, *14*, 67–70.
- [116] M. Manley, E. Joubert, L. Myburgh, E. Lotz, M. Kidd, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2007**, *15*, 179–188.
- [117] P. Carlini, R. Massantini, F. Mencarelli, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5236–5242.
- [118] H. Cen, Y. He, M. Huang, *Eur. Food Res. Technol.*, **2007**, *225*, 699–705.
- [119] J. A. Cayuela, *Postharvest Biol. Technol.*, **2007**, accepted 3 June 2007.
- [120] Z. Schmilovitch, A. Mizrach, A. Hoffman, H. Egozi, Y. Fuchs, *Postharvest Biol. Technol.*, **2000**, *19*, 245–252.
- [121] S. Saranwong, J. Sornsrivichai, S. Kawano, *Postharvest Biol. Technol.*, **2004**, *31*, 137–145.
- [122] S. Saranwong, J. Sornsrivichai, S. Kawano, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 175–181.
- [123] S. Saranwong, J. Sornsrivichai, S. Kawano, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 283–293.
- [124] G. Carlomagno, L. Capozzo, G. Attolico, A. Distanto, *Infrared Phys. Technol.*, **2004**, *46*, 23–29.
- [125] X. Li, Y. He, H. Fang, *J. Food Eng.*, **2007**, *81*, 357–363.
- [126] V. A. McGlone, R. B. Jordan, R. Seelye, P. J. Martinsen, *Postharvest Biol. Technol.*, **2002**, *26*, 191–198.
- [127] L. Contal, V. León, G. Downey, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2002**, *10*, 289–299.
- [128] R. L. Long, K. B. Walsh, C. V. Greensill, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 177–186.
- [129] A. Peirs, N. Scheerlinck, J. De Baerdemaeker, B. M. Nicolai, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 379–389.
- [130] N. Berding, G. A. Brotherton, *NIR News*, **1996**, *7*, 14–16.
- [131] N. Berding, G. A. Brotherton, *Sugarcane: Res. Effic. Sustainable Prod.*, **1996**, 19–23, 57–58.
- [132] J. Tewari, R. Mehrotra, J. Irudayaraj, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 351–356.
- [133] R. L. Jones, G. Parkin, C. W. C. Harvey, *Proc. Sugar Process. Res. Conf.*, **1994**, 224–243.
- [134] J. D. Keely, C. Petisco, G. Downey, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2006**, *14*, 139–146.
- [135] B. Chmielarz, K. Bajdor, A. Labudzinska, Z. Klukowska-Majewska, *J. Mol. Struct.*, **1995**, *348*, 313–316.
- [136] G. Fox, A. Cruickshank, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 287–291.
- [137] A. Jiménez Márquez, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 219–226.
- [138] A. D. Zotte, P. Berzaghi, L. M. Jansson, I. Andrighetto, *Animal Feed Sci. Technol.*, **2006**, *128*, 108–121.
- [139] F. W. J. Van den Berg, W. A. Van Osenbruggen, A. K. Smilde, *Process Contr. Qual.*, **1997**, *9*, 51–57.
- [140] C. H. Stokes, J. K. Blazier, "In-line measurement of alcohol and extract comparing near-infrared versus density/sound velocity," *Monogr. Eur. Brew. Conv.*, **1993**, *20*, 73–80.
- [141] R. G. Damberg, A. Kambouris, I. L. Francis, M. Gishen, *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, *50*, 3079–3084.
- [142] T. Yano, T. Aimi, Y. Nakano, M. Tamai, *J. Fermentation Bioeng.*, **1997**, *84*, 461–465.
- [143] D. Garrido-Vidal, I. Esteban-Diez, N. Pérez-del-Notario, J. González-S iz, C. Pizarro, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 15–27.
- [144] M. J. S iz-Abajo, J. M. González-S iz, C. Pizarro, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 207–219.
- [145] M. J. C. Pontes, S. R. B. Santos, M. C. U. Araújo, L. F. Almeida, R. A. C. Lima, E. N. Gai o, U. T. C. P. Souto, *Food Res. Inter.*, **2006**, *39*, 182–189.
- [146] D. Cozzolino, M. J. Kwiatkowski, M. Parker, W. U. Cynkar, R. G. Damberg, M. Gishen, M. J. Herderich, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *513*, 73–80.
- [147] D. Cozzolino, M. Parker, R. G. Damberg, M. Herderich, M. Gishen, *Biochem. Bioeng.*, **2006**, *95*, 1101–1107.
- [148] D. Cozzolino, W. U. Cynkar, R. G. Damberg, L. Janik, M. Gishen, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 213–223.
- [149] D. Cozzolino, M. B. Esler, R. G. Damberg, W. U. Cynkar, D. R. Boehm, I. L. Francis, M. Gishen, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 105–111.
- [150] D. Cozzolino, H. E. Smyth, M. Gishen, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, *51*, 7703–7708.
- [151] I. Arana, C. Jar n, S. Arazuri, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 349–357.
- [152] Y. Li, G. Laycock, W. Fernets, *Near-infrared Spectrosc.: Future Waves, Proc. Int. Conf. Near-infrared Spectrosc.*, *7th*; Davies, Anthony M. C. (Ed.), Williams, Phil C. (Ed.), **1996**, 475–478.
- [153] P. B. Petersen, J. K. Andersen, J. T. Johansen, E. H. Roegel, *Monogr. Eur. Brew. Conv.*, **1993**, *20*, 56–72.
- [154] M. Meurens, W. Li, M. Foulon, V. Acha, *Cerevisia*, **1995**, *20*, 33–36.
- [155] A. M. Goula, K. G. Adamopoulos, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2003**, *11*, 123–136.
- [156] H. Cen, Y. Bao, Y. He, *Appl. Optics*, **2006**, *45*, 7679–7683.
- [157] T. Zahn, *Monogr. Eur. Brew. Conv.*, **1993**, *20*, 23–31.
- [158] D. Cozzolino, R. G. Damberg, L. Janik, W. U. Cynkar, M. Gishen, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2006**, *14*, 279–289.
- [159] D. Cozzolino, M. J. Kwiatkowski, R. G. Damberg, W. U. Cynkar, L. J. Janik, G. Skouroumounis, M. Gishen, *Talanta*, **2007**, Accepted 29 June 2007.
- [160] I. Nazarov, R. L. Wample, O. Kaye, A. O. Santos, K. Goulart, *Information and Technology for Sustainable Fruit and Vegetable Production FRUTIC 05*, **2005**, 355–362.
- [161] H. Cen, Y. Bao, Y. He, D. Sun, *J. Food Eng.*, **2007**, *82*, 253–260.
- [162] H. Cen, Y. He, M. Huang, *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, *54*, 7437–7443.
- [163] S. H. Yan, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 313–325.
- [164] Q. Chen, J. Zhao, H. Zhang, L. Muhua, M. Fang, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2005**, *13*, 327–332.
- [165] Y. He, X. Li, X. Deng, *J. Food Eng.*, **2007**, *79*, 1238–1242.
- [166] X. Li, Y. He, C. Wu, D. W. Sun, *J. Food Eng.*, **2007**, *82*, 316–323.
- [167] I. Esteban-Diez, J. M. González-S iz, C. Pizarro, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2004**, *12*, 287–297.
- [168] C. Pizarro, I. Esteban-Diez, J. M. González-S iz, M. Forina, *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, *55*, 7477–7488.