

Determinación de la calidad de frutas mediante técnicas no destructivas: transmisión VIS-NIR, imagen espectral, resonancia magnética

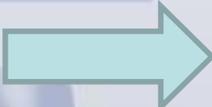
Ruiz-Altisent, M.



margarita.ruiz.altisent@upm.es

La tracción del mercado hacia la innovación, en agro-alimentación

- **Procesado**, incl. manejo: capacidad/productividad y coste accesible
- **Logística, estrategias de transporte** costes bajos, huella de carbono, calidad del producto
- **Los consumidores**, su capacidad para pagar más por calidad



Cualquier innovación tendrá que ser diseñada en este contexto.

Control de la calidad de productos y procesos

- Evaluación de proveedores
- Clasificación en calidades normativas y no-normativas
- Control de partidas en expedición; mercado
- Control de vida comercial
-

Atributos buscados y técnicas

- Externos: Color, forma, tamaño, ausencia de defectos **Espectrometría VIS, Visión artificial, imagen espectral**
- Internos: Textura: firmeza, crujientez, jugosidad, sabor, aroma y ausencia de defectos internos **Mecánicas, incl. respuesta sónica, Espectrometría VIS/NIR, tomografía /imagen RX, resonancia NMR**
- *Frescor, seguridad, valor nutritivo, sistemas de producción, autenticidad, facilidad de consumo, aspectos éticos....*



El foco está en las propiedades electromagnéticas

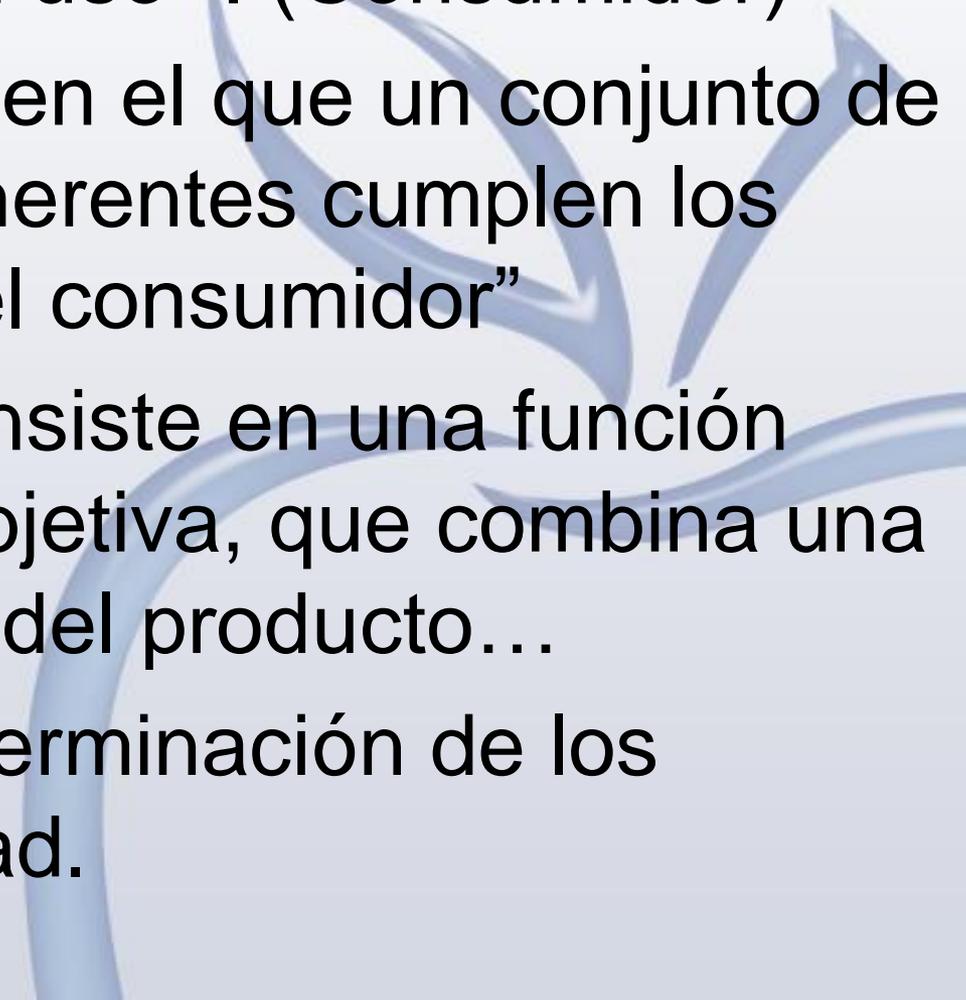
- El potencial más alto, asimismo ya una realidad innovativa
- Ventajas:
 - Capacidad y especificidad altas
 - Se combinan sensores con gran ventaja
 - Ya contamos con modelización matemática potente (quimiometría)
 - Calibración, robustez, validación
 - Presentación objeto-sensor flexible
 - Sensado preciso de la variabilidad espacial
 - Capacidad de instalación en línea (medidas muy rápidas)

Calidad normativa

- **Normativa, EU, aspectos básicos, DO**
- <http://legislacionfh.comercio.es/es-ES/paginas/calidadynormalizacion.aspx>
- 56 normas para frutas y hortalizas frescas, 28 normas para frutos secos y fruta desecada; 1 norma de calidad para patata de siembra;
- Acuerdos productores-distribuidores-mercados
- Para el **productor**
- Para el **consumidor**:
 - que corresponda a lo que espera ... siempre (?) educación?
 - que sea consistente



Calidad



- “Adecuación a su uso” . (Consumidor)
 - ISO 9000: “grado en el que un conjunto de características inherentes cumplen los requerimientos del consumidor”
 - En la práctica, consiste en una función matemática, o subjetiva, que combina una serie de atributos del producto...
-  Objetivo: la determinación de los atributos de calidad.

Preferencias del consumidor

Según varios estudios se compran las frutas por:

- **Precio, origen y atributos de calidad**
- **Consistencia** en la calidad: su falta elimina los productos en el mercado.
- **La consciencia / inteligencia por la calidad está en ascenso**
- **La selección informada en la compra**
- Múltiples investigaciones han contribuido a describir y medir los atributos de calidad de las frutas (por ejemplo, para manzana y melocotón ISAFRUIT EU).

Referencias principales

- Tres / cuatro revisiones (*review*) muy conocidas y citadas:
- Nicolai et al 2007 Non-destructive measurement...NIR spectroscopy
- Ruiz-Altisent et al 2010 Sensors for product characterization.....
- Nicolai et al.2016 Non-destructive measurement of fruit.....
- El Masry et al. 2012 Principales and applications... hyperspectral imaging

Aproximación

- **Principales técnicas ND = no-destructivas sensores:** las técnicas genéricas como resultado de la investigación fundamental orientada: **espectroscópicas, mecánicas, químicas**
- **Su potencial innovador corto – medio plazo**
- **Las tecnologías ya adoptadas,** comerciales, y su aplicabilidad en la industria.
- Se mencionan algunas otras técnicas en estadios más iniciales de desarrollo.

Técnicas a nuestro alcance

- Técnicas ópticas:
 - espectroscopia : VIS/NIR, TRS: de resolución temporal, o SRS espacial;
 - Imagen: multispectral e hiperespectral
- Técnicas mecánicas: respuesta mecánica al impacto; respuesta acústica=análisis vibratorio;

Técnicas a nuestro alcance -2

- RX: radiografía y tomografía computerizada
- Resonancia magnética nuclear: RMN y MRI (imagen)
- (Cromatografía de gases, espectrometría de masas)
- Sensores de gases

Técnicas ópticas

- **La espectrometría Visible (VIS) y en Infrarrojo cercano (NIR):** los sólidos opacos, los biológicos, remiten una respuesta a la luz incidente en reflectancia difusa: fuente emite un espectro, es parcialmente absorbido, y refleja un espectro transformado. Ese espectro es la respuesta específica susceptible de ser analizada. Son espectros poco específicos:



El color

- Signo más obvio del estado de maduración
- La referencia física es el espectro óptico de reflectancia
- La percepción (humana) del color es menos específica que en los animales, (desarrollo muy temprano en nuestros ancestros (homínidos primitivos), y
- se combina con un conocimiento muy alto sobre: especies, variedades, desarrollo de la maduración y el aprecio de la calidad y salubridad de las distintas frutas
- Se aprecian relaciones importantes entre el color y otros **ATRIBUTOS DE CALIDAD**

Técnicas ópticas

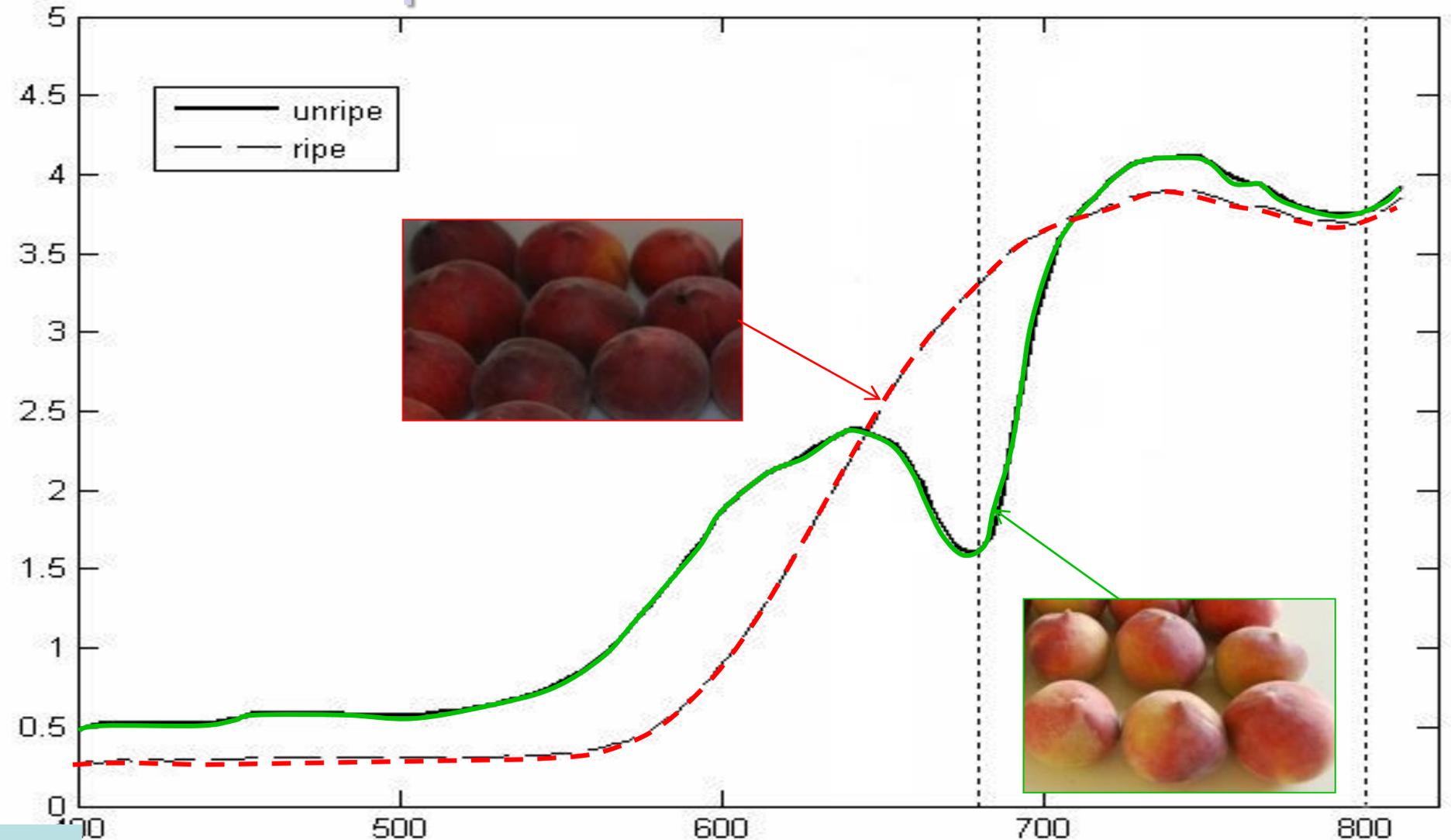
Melocotón Richlady 5 fechas de cosecha



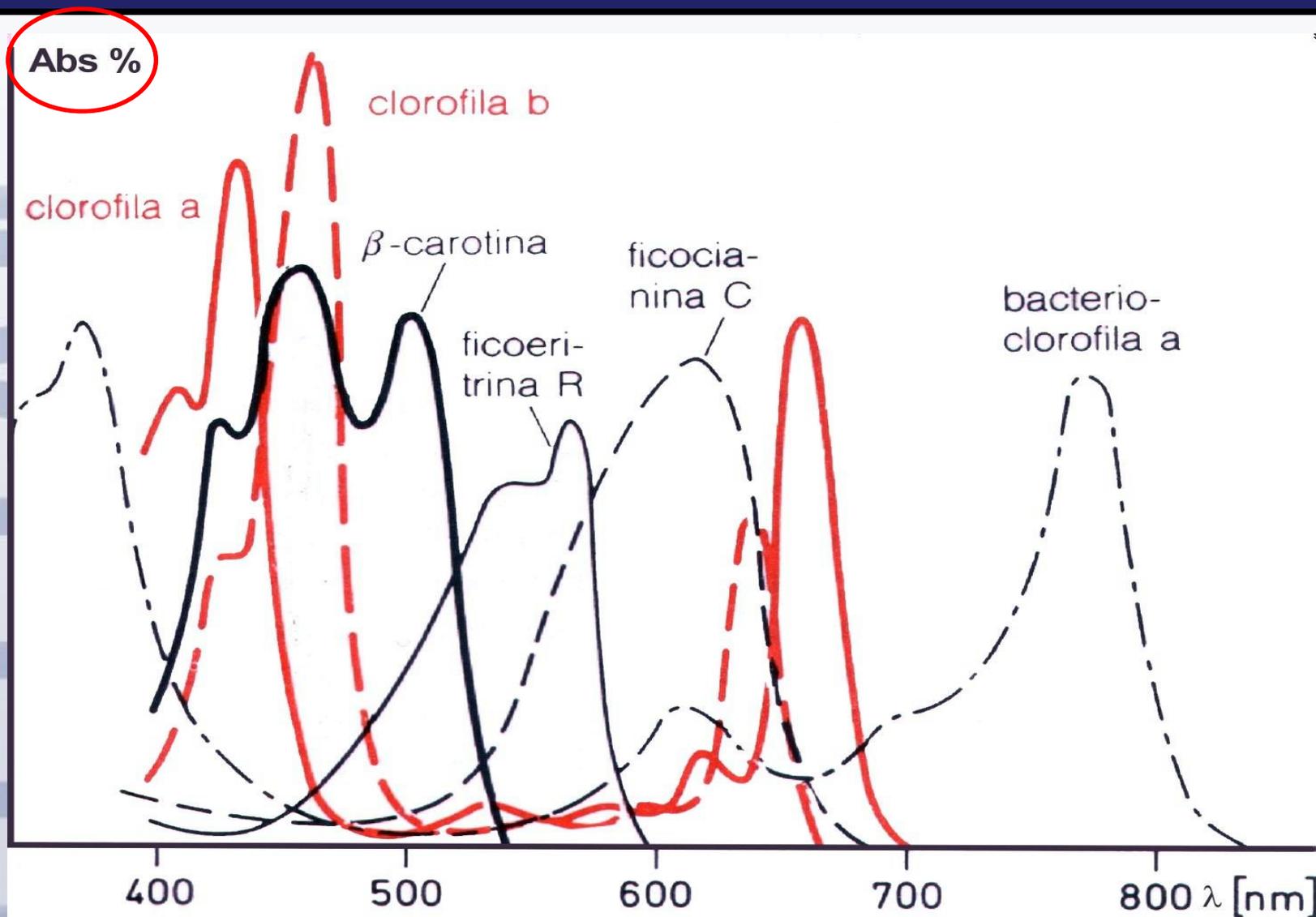
1. Inmature
2. Harvest maturity
3. Market ripeness
4. For home ripening
5. Ripe and ready

Técnicas ópticas

Espectros de reflectancia



Técnicas óptica. Espectros de abs de pigmentos



Técnicas ópticas

Cómo apreciamos el color

- **Colorimetría** : la física de la medida del color y sus relaciones con la **apreciación visual humana** del color
- **Parámetros tri-estimulares** constituyen el sistema más simple para analizar/explicar/componer el color instrumental (sistema que no es completamente “real”) ... y requiere la base de datos del espectro.

Técnicas ópticas

Medida “objetiva” del color

Coordenadas de color normalizadas:

$$X = (1/\sum L_\lambda y_\lambda) \sum L_\lambda x_\lambda R_\lambda$$
$$Y = (1/\sum L_\lambda y_\lambda) \sum L_\lambda y_\lambda R_\lambda$$
$$Z = (1/\sum L_\lambda y_\lambda) \sum L_\lambda z_\lambda R_\lambda$$

- CIE XYZ 1931
- CIE L*a*b* 1976:

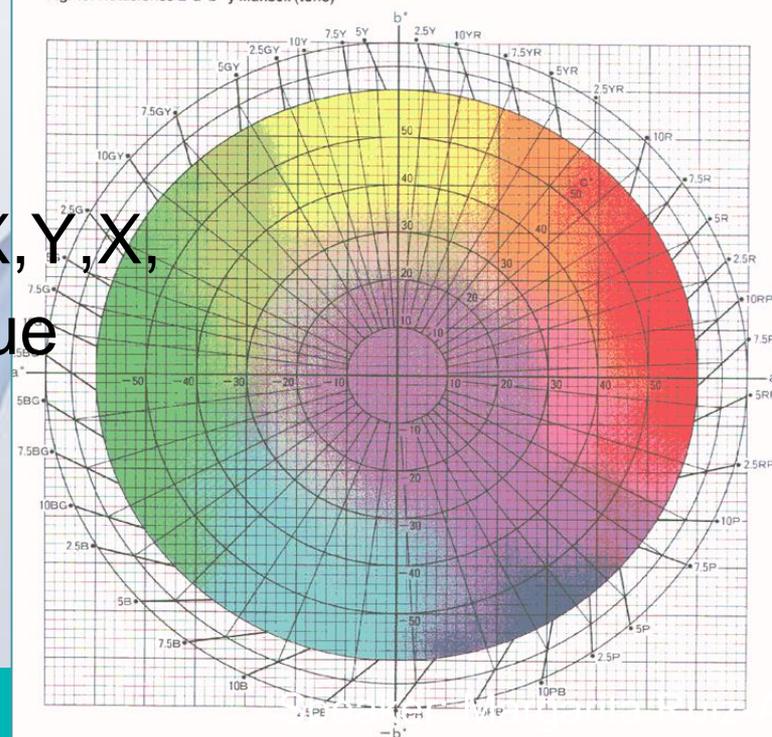
(transformación no-líneal de X, Y, Z, describen todos los colores que

El ojo humano es capaz de percibir.

En materiales tanto sólidos

como líquidos.

Fig. 15: Notaciones L*a*b* y Munsell (tono)

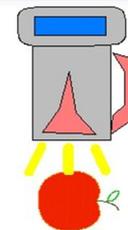


Técnicas ópticas

Medida “objetiva” del color

Vemos los colores con sensores sofisticados

- El ojo humano posee tres tipos de sensores, que son sensibles principalmente a tres áreas del espectro visible (VIS):
- Los humanos **no somos sensibles al NIR**: luz infrarroja cercana.
- Respecto de las frutas, los animales que se alimentan de ellas, y sobre todo los simios, de los que procedemos, desarrollaron una sensibilidad a los colores que es lógicamente parecida a la humana, durante los millones de años de su evolución

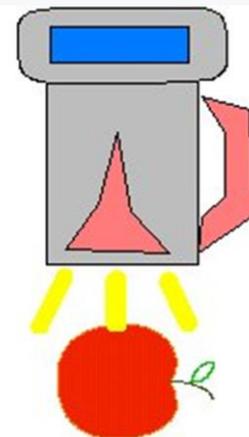


Técnicas ópticas

Medida “objetiva” del color

Vemos los colores con sensores sofisticados

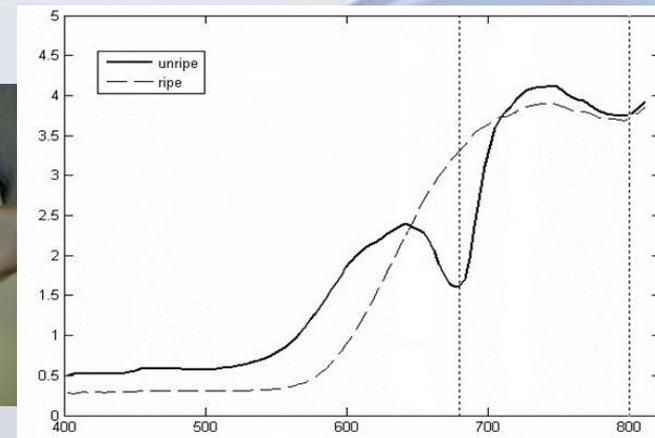
- El ojo humano posee tres tipos de sensores, sensibles principalmente a tres áreas del espectro visible (VIS):
- Los humanos **no somos sensibles al NIR**: luz infrarroja cercana.
- Los animales que se alimentan de frutas, sobre todo los simios, desarrollaron una sensibilidad a los colores que les dio ventaja selectiva, lógicamente parecida a la humana, durante los millones de años de su evolución y de los vegetales que comían...



Técnicas ópticas

Medida instrumental del color

- Referida a la visión humana
- Mapas o cartas de color
- Colorímetros visuales, que pueden ser aditivos o sustractivos
- Colorímetros tri-estimulares (tres bandas amplias en el VIS)
- **Espectrofotómetros** (muchas bandas estrechas, en rangos UV, VIS, NIR y MIR).



Courtesy TAGRALIA

Equipos manuales – *Hand held*

- VIS y NIR Minolta



Aún se usan
(muy) poco en la
industria



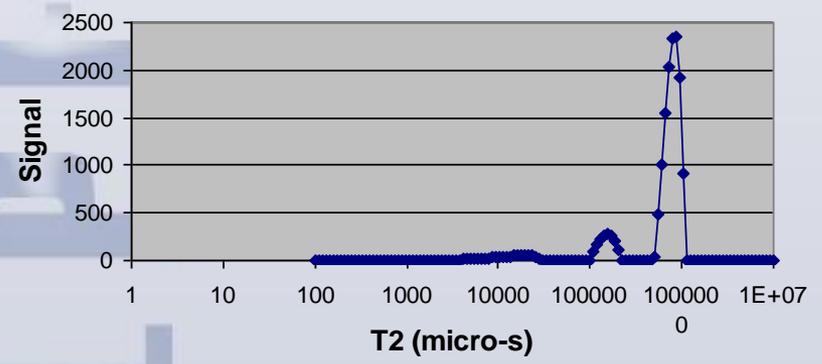
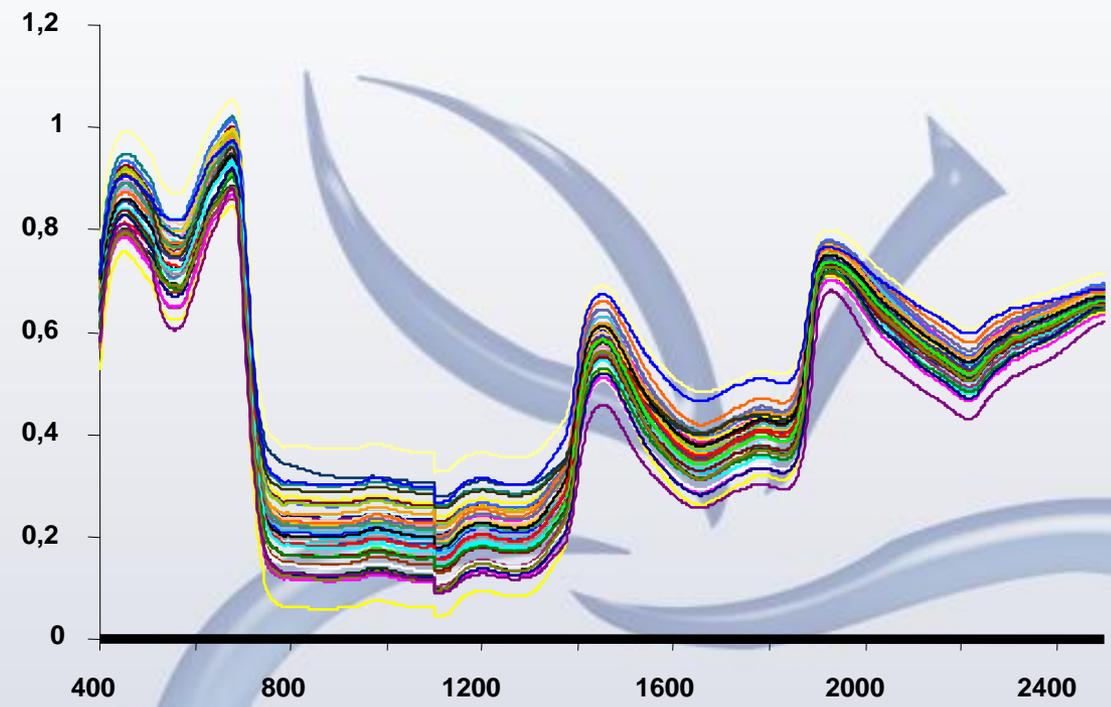
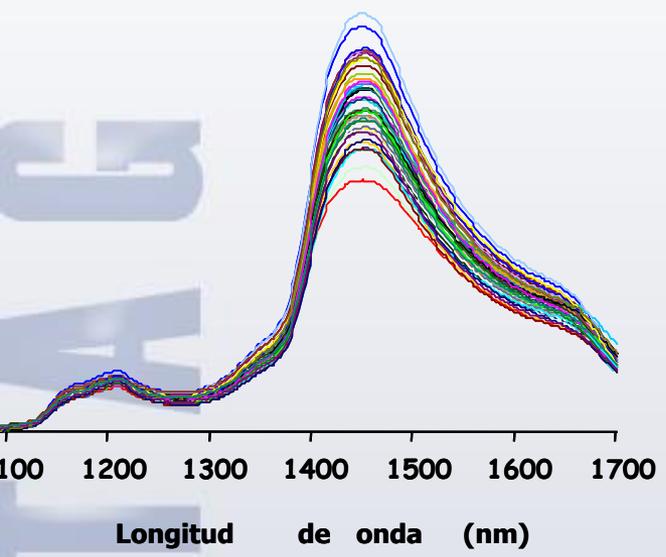
Equipos manuales – Interactancia NIR

- Manuales: VIS y NIR



- Pellenc
- Brimrose
- LPF-TAGRALIA

Variabilidad, pre-procesado y modelos ... de atributos



Importante

- Zona del espectro ... en relación con la aplicación
- Tamaño del vector: número n de datos espectrales \longrightarrow más $n1$ datos de referencia
- Energía \longrightarrow penetración
- Tiempo de adquisición \longrightarrow cap. de uso
- Robustez de los modelos - \longrightarrow fiabilidad
- Precio \longrightarrow viabilidad económica
-

Transmission VIS-NIR



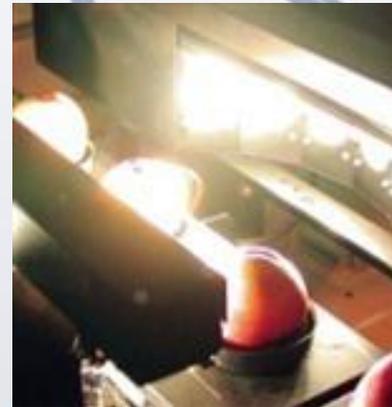
- SACMI-SAMMO
- AWETA



Nombre – Inst
(se puede incluir logo institucion
junto logo cyted)

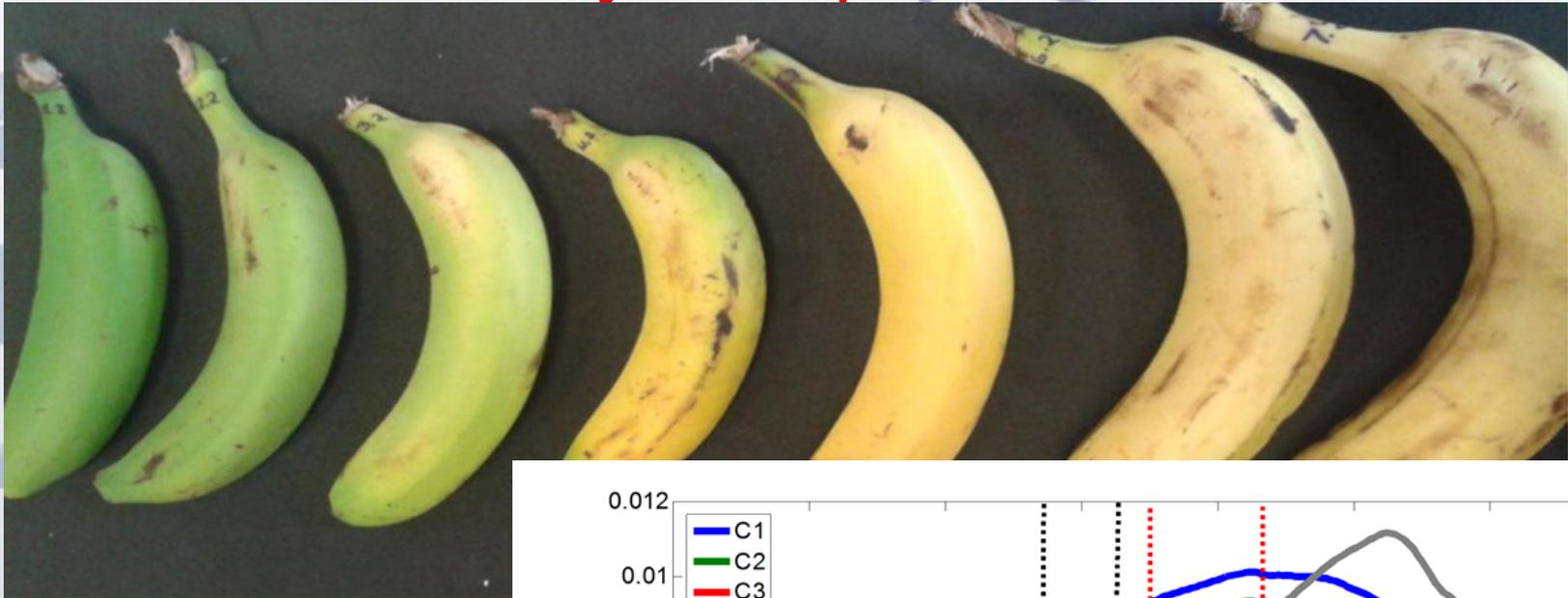
Hasta aquí: medidas globalizadas o medias de fruto

- Se obtiene un valor medio, representativo de la calidad de cada unidad.



La tercera dimensión: pixel a pixel - Imagen multi- espectral

- nuestra visión y el espectrómetro



Espectros medios de
cada clase de
madurez

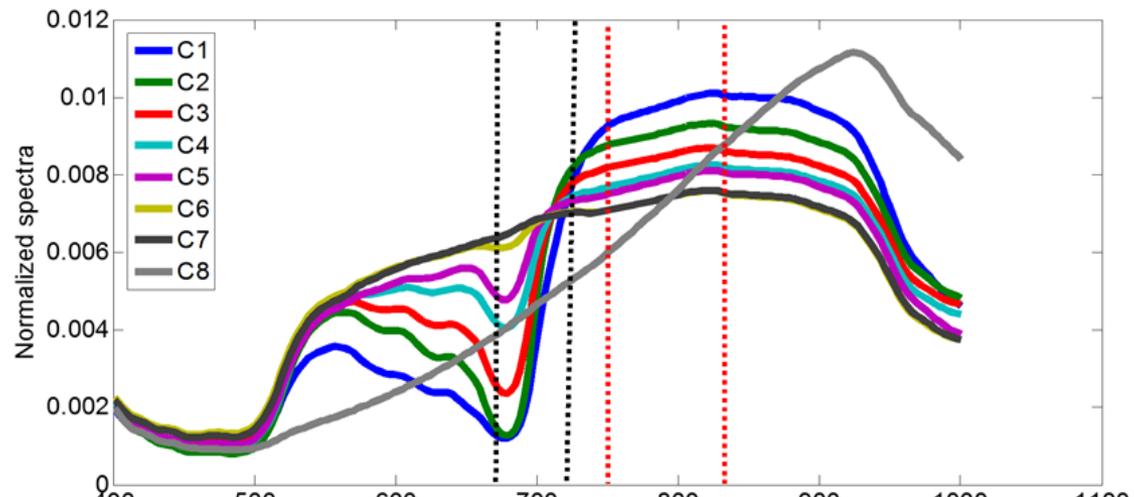
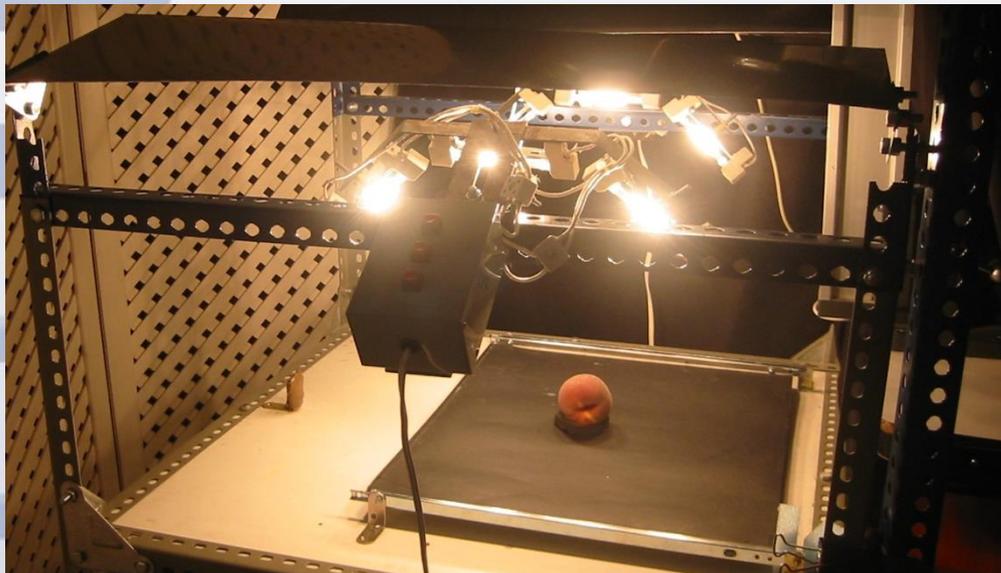
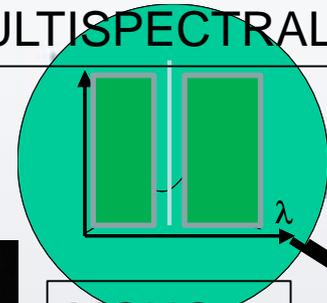


Imagen un dato de respuesta para cada pixel matriz tri-dimensional

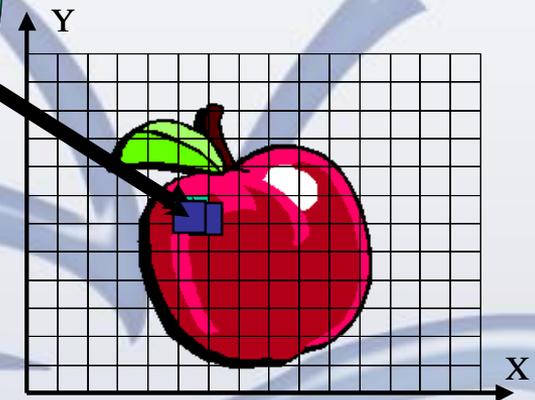
Acquisition unit: camera:
Grey levels conventional BW
RGB or RGBI: multispectral



MULTISPECTRAL



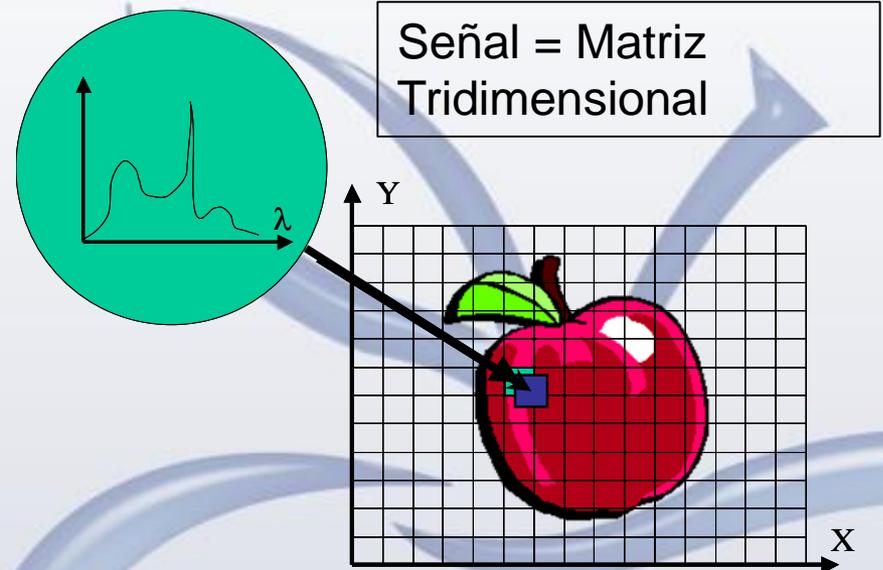
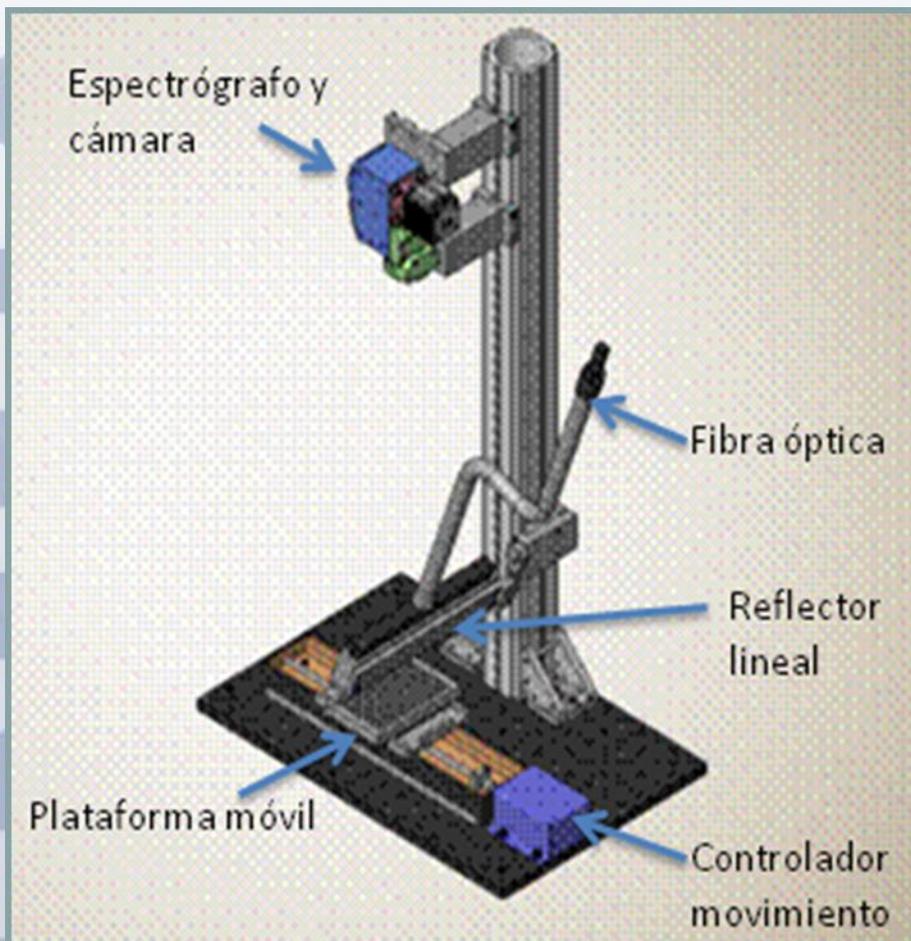
MONO



Bidimensional (intensity
–position) matrix for
each wavelength Tri-
dimensional

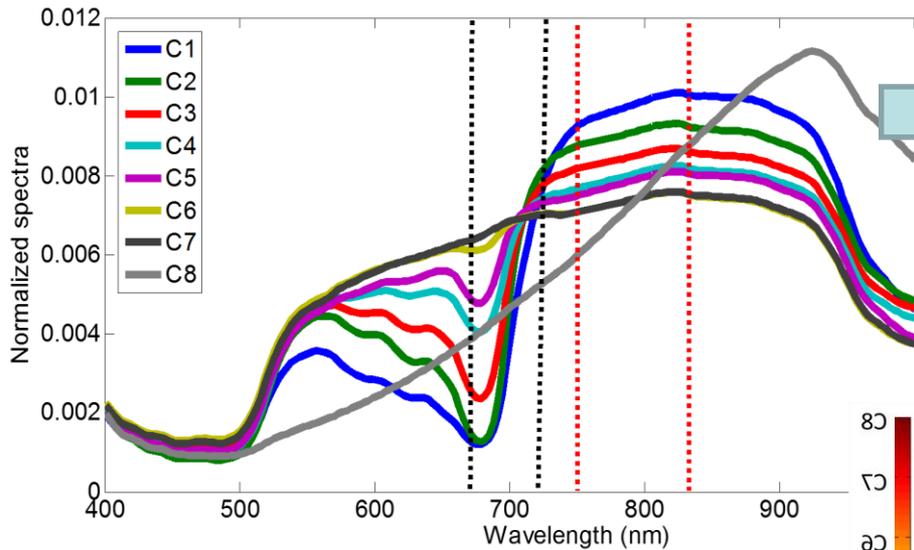
- De cada pixel:
- 1: un valor de gris;
 - 2: 3- 5 valores en el espectro, 3-5 filtros
 - 3: TODOS los valores del espectro de reflectancia : DE CADA PIXEL

Técnicas ópticas imagen cámara hiper-espectral



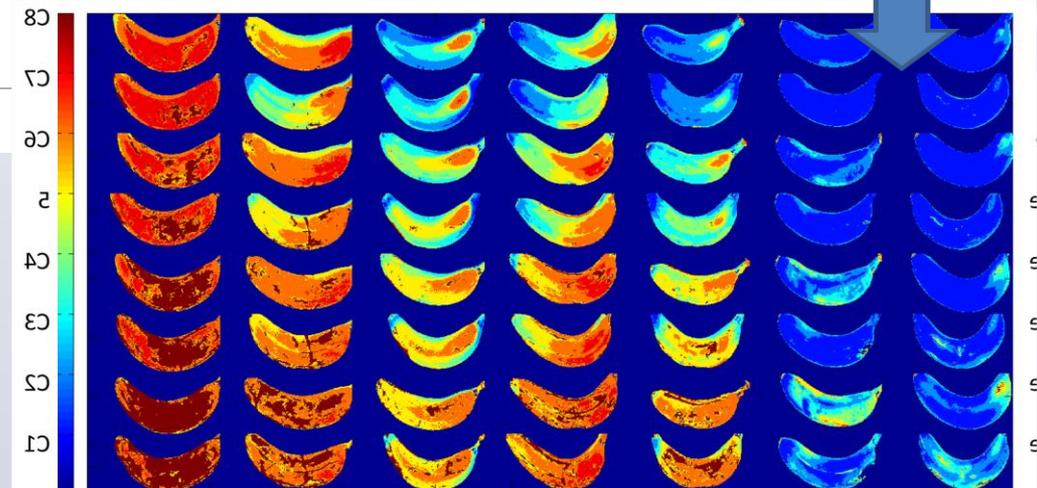
Procedimientos quimiométricos (que permiten seleccionar varios “canales” o longitudes de onda) o utilizar TODAS las zonas del espectro.
MUCHAS APLICACIONES. Máximo potencial en agro-alimentación.

Técnicas ópticas imagen hiperespectral



- Análisis de clusters=grupos de los píxeles
- Asignación de cada píxel los cluster de más alta probabilidad

Imagen virtual (para la máquina)



Courtesy TAGRALIA

La tercera dimensión: pixel a pixel – VER: Tipos de pixeles

- nuestra visión y el espectrómetro



Se pueden promediar = Una sola zona de lectura

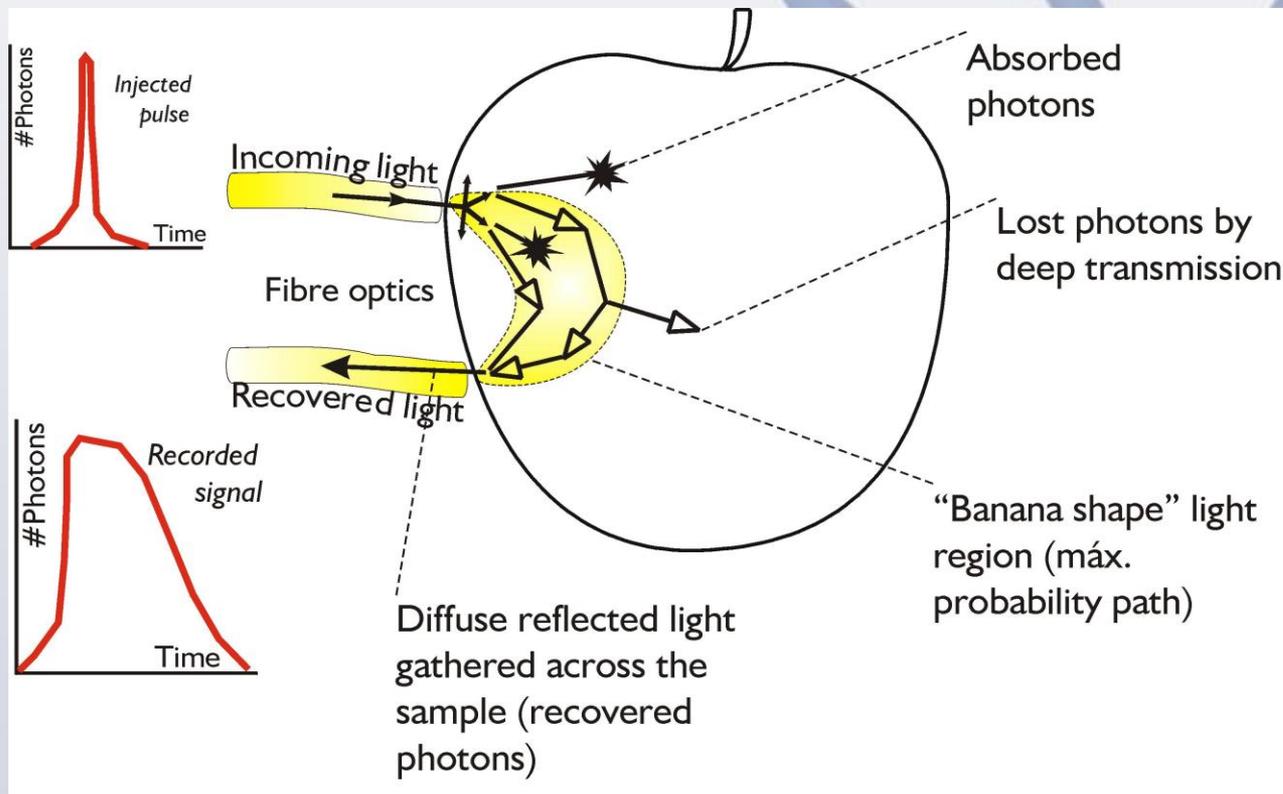
Se pueden agrupar ----- EJEMPLO:

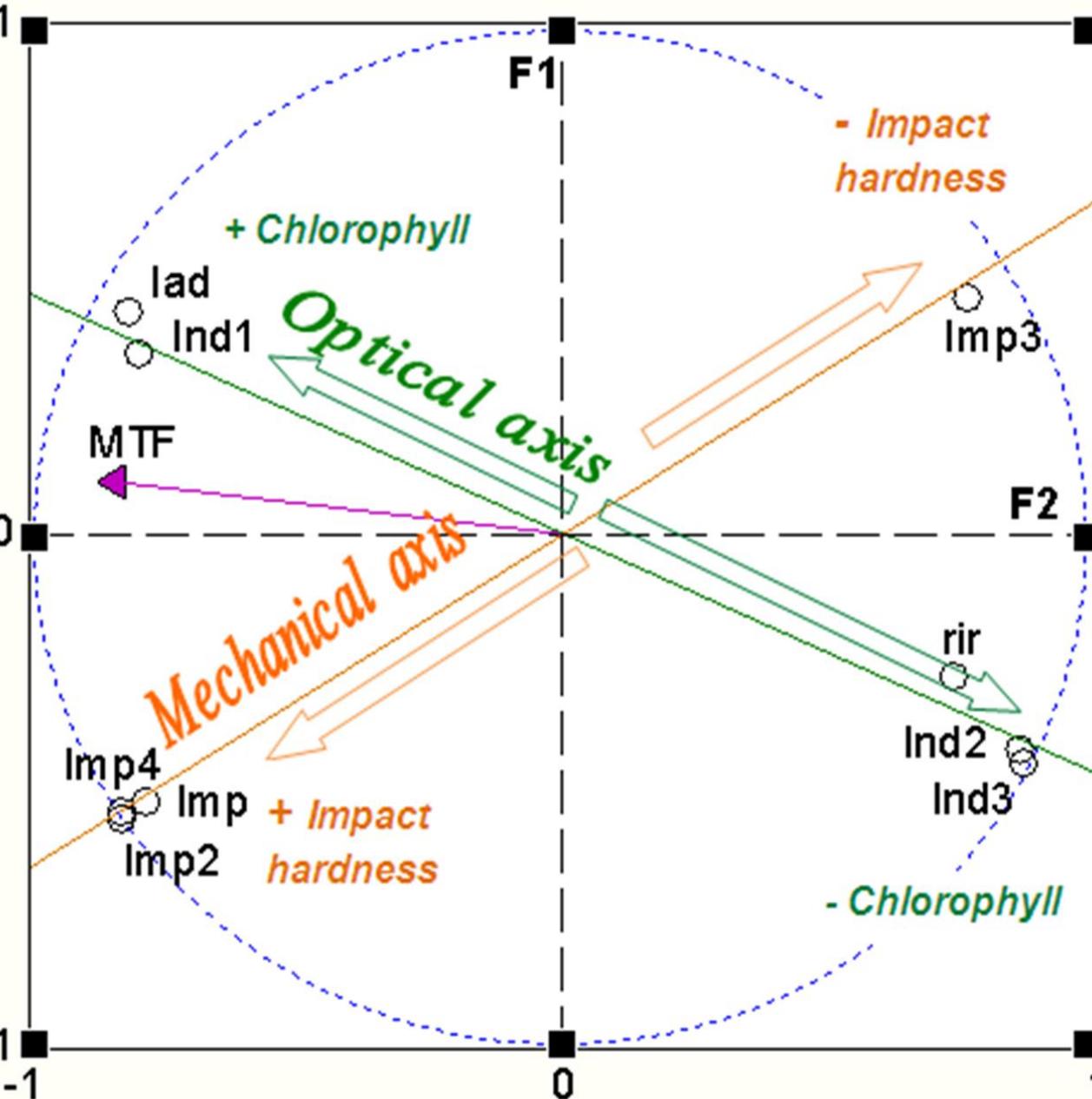
Técnicas ópticas Cuánto penetra la luz?



Técnicas ópticas TRS y SRS: time-resolved - space resolved

Fotón a fotón





PCA: Análisis de componentes principales: se muestran dos ejes:

- 1: óptico: de + a - clorofila
- 2: mecánico: de + a - firmeza

Ambos ejes resultan bastante independientes (70%) pero ved que -imp corresponde (hacia la derecha) - clorofila

ANÁLISIS DE DATOS

Quimiometría

- Técnicas estadísticas apropiadas para la obtención de resultados de enormes matrices de muchos datos altamente correlacionados.
- PCA: análisis de componentes principales: las variables originales se proyectan sobre variables “latentes” (compuestas) no correlacionadas entre sí.
- PCR: regresión CP: regresión que incluye solo los componentes de interés

ANÁLISIS DE DATOS

Quimiometría

- PLS: (Partial Least Squares) variables latentes calculadas sobre las covarianzas entre los datos espectrales y los componentes de interés
- Si el objetivo es clasificar (= agrupar el producto en clases según el atributo de interés) utilizamos procedimientos , también basados en PCA, como análisis discriminante, árboles (lógicos)...



Técnicas –instrumentación
innovación = penetración en la
empresa, tema de coloquio

Equipos ee instrumentos, por su lugar de uso

- Laboratorios de calidad: Institutos e industrias
 - En producción y
 - en comercialización y distribución
- Agentes normativos:
 - ensayos obligatorios o no



En plantas procesadoras:

- Podemos tener medidas junto a la línea
- **On-line** :medidas sistemáticas de muestras, muestreo en un concepto by-pass conc
- **In-line** : los sensores caracterizan todos los frutos que pasan por la línea, uno por uno, y los clasifican
-
- **Agricultura de precisión- Logística**

EJEMPLO PRÁCTICO

Margarita Ruiz Altisent

Profesora Emérita Universidad Politécnica de Madrid

LPF-TAGRALIA

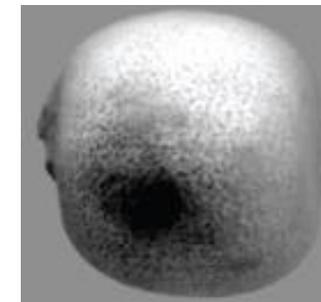
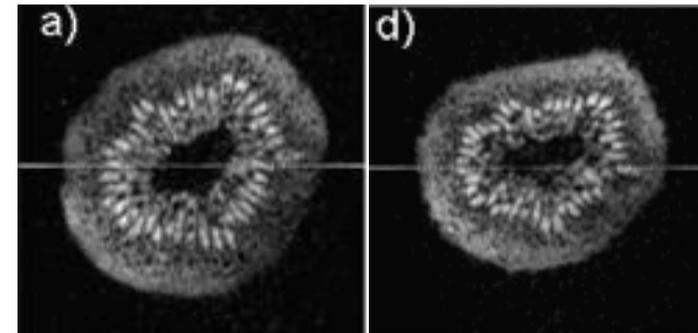
Febrero 2018

Curso Post-Cosecha Valencia

Técnicas mecánicas

Ejemplo del KIWI

La **firmeza de la pulpa** es el parámetro que más afecta a la calidad en el almacenamiento y comercialización del kiwi



Técnicas mecánicas

Ejemplo del KIWI

Como índices de calidad se emplean la resistencia media al **penetrómetro** (8 mm. de diámetro) que debe estar comprendida idealmente entre 20 y 25 N = 2 y 2,5 kg para un fruto con madurez óptima de consumo, el **índice refractométrico** debe estar por encima del 9,5 por ciento, **y la materia seca** superior al 15 por ciento.

(Residuo seco se relaciona con contenido en sólidos totales!
Y se ha demostrado que se puede determinar con NIR)

(OECD 2008) y por el Reglamento (CE) N° 1673/2004 de la Comisión, de 24 de septiembre de 2004 por el que se establece la norma de comercialización aplicable a los kiwis. DOL 25/09/2004, núm. 300)

<https://frutales.files.wordpress.com/2011/01/k-09-experiencia-sobre-materia-seca-en-kiwi.pdf>

Técnicas mecánicas

Ejemplo del KIWI

Estimación de la firmeza

– Métodos destructivos

→ Penetromía

– Métodos **no destructivos mecánicos y electromagnéticos**

- IMPACTO ([Slaughter et al, 2009](#)).
- RMN ([Taglienti et al., 2009](#))
- Espectroscopía de reflectancia difusa en el dominio del tiempo ([Valero et al., 2004](#))
TRS
- **Imagen hiperespectral** ([Lü and Tang, 2012](#))
- multiespectral

RMI

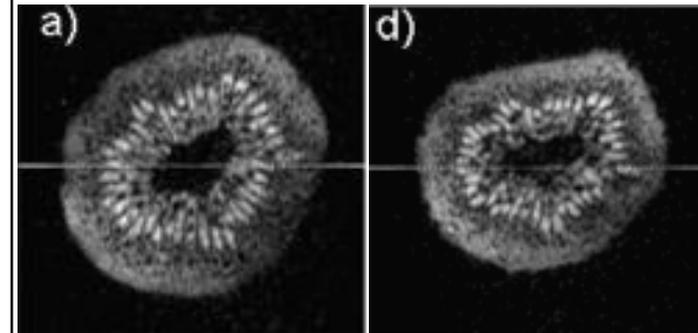
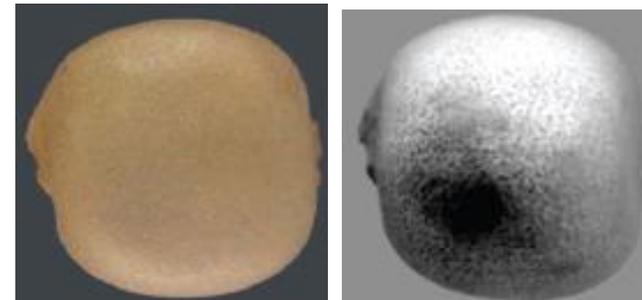
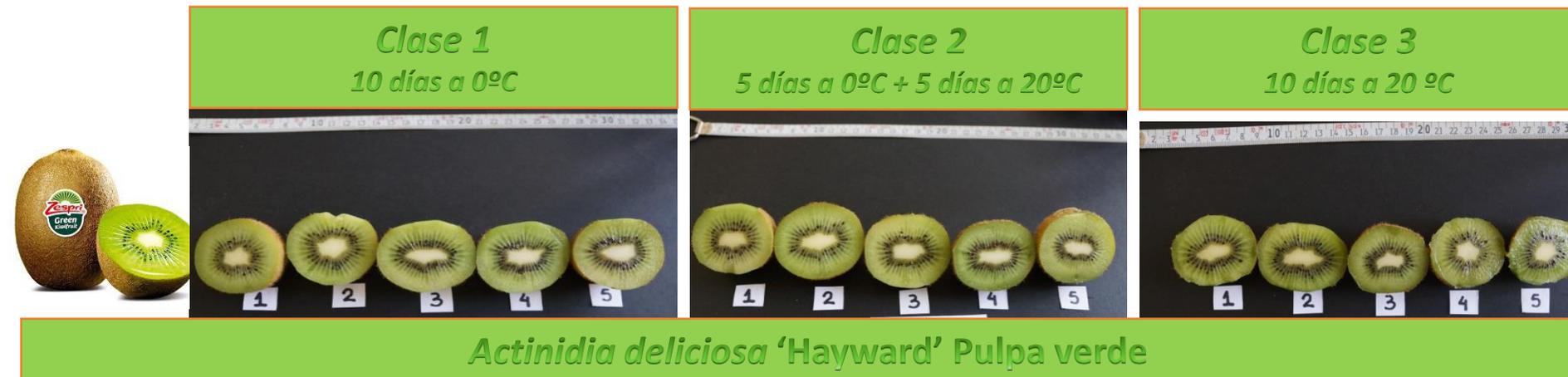
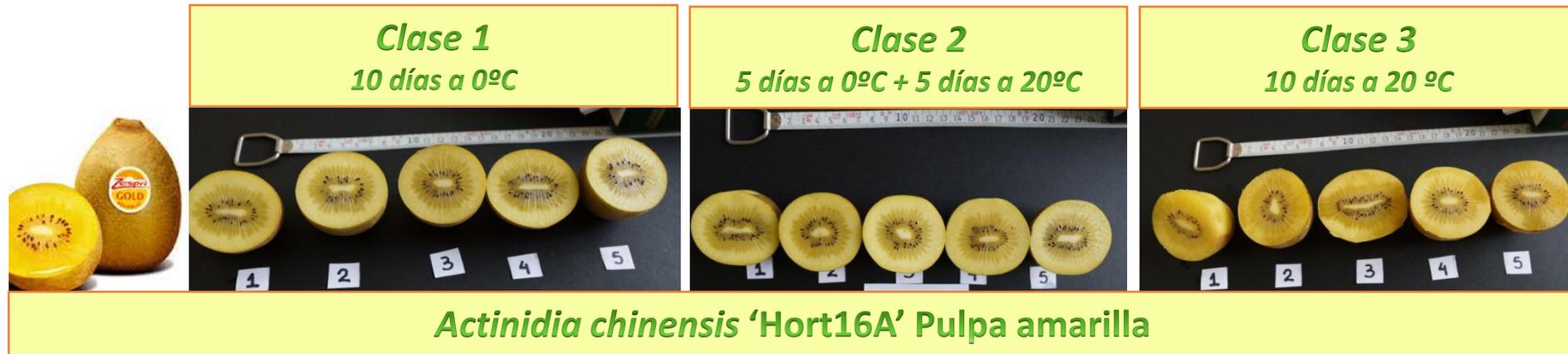


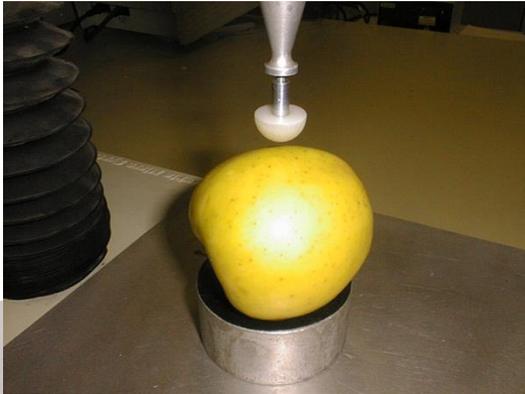
Imagen: RG, IR



Material vegetal- EJEMPLO



Determinaciones de referencia - EJEMPLO



**MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAYOS
TEXTURE ANALYSER TA-XT2**

COMPRESIÓN CUASI ESTÁTICA CON BOLA

- ✓ Bola $\varnothing 20\text{mm}$
- ✓ Deformación 2mm \rightarrow no destructivo
- ✓ 2 medidas/fruto
- ✓ Fuerza máxima (F_B) en N

TEST NORMALIZADO MT

- ✓ Sonda de $\varnothing 8\text{mm}$
- ✓ Penetración 8 mm \rightarrow destructivo
- ✓ 2 medidas/fruto
- ✓ Firmeza de la pulpa \rightarrow fuerza máx. de penetración (F_{MT}) en N

SÓLIDOS SOLUBLES:

- ✓ Refractómetro digital Atago PR-101
- ✓ 1 medida/fruto
- ✓ $^{\circ}\text{Brix}$

Determinaciones no destructivas

Ejemplo



IMPACTADOR LATERAL

LPF-TAGRALIA

- ✓ 2 medidas/fruto
- ✓ F_1 → fuerza máxima de impacto en N



**ACOUSTIC FIRMNESS SENSOR
AWETA**

- ✓ 2 medidas/fruto
- ✓ F_0 → primera frecuencia resonante en Hz

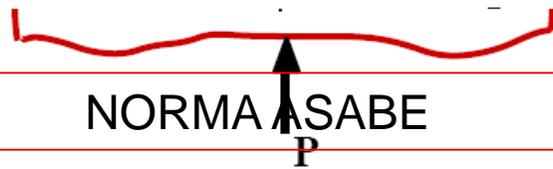
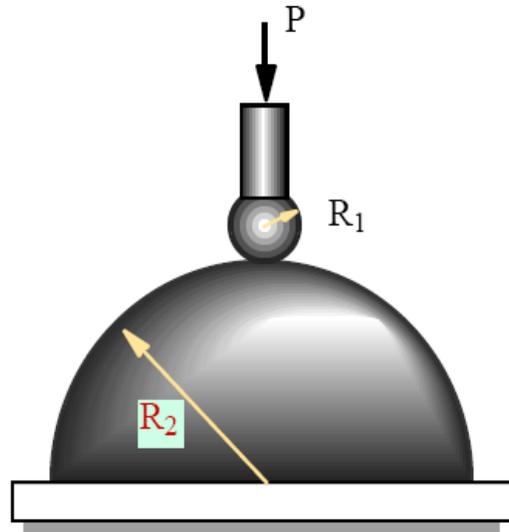


**CÁMARA HIPERESPECTRAL
HYPERSPEC™ VIS-NIR**

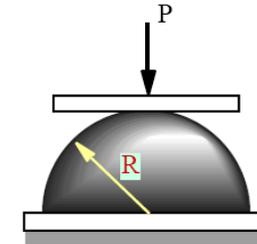
<http://www.youtube.com/watch?v=iXPs8uX2buw>

Contacto estático

Spherical Plunger:

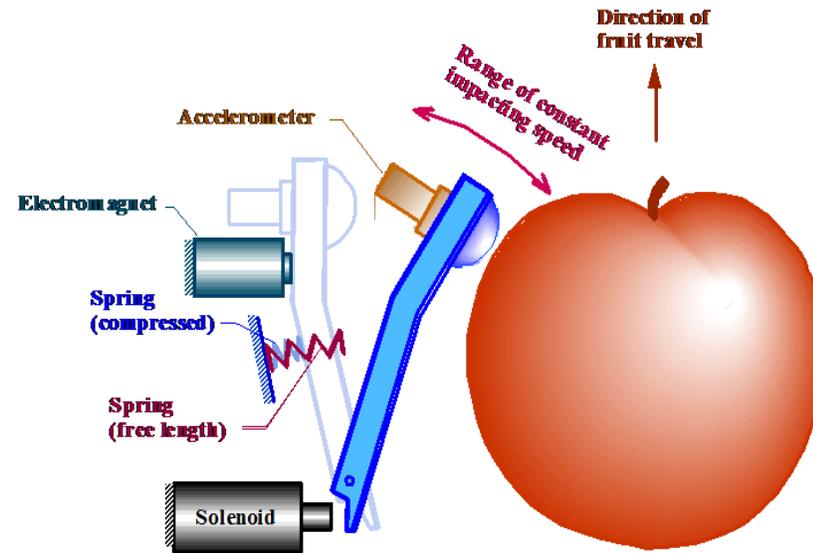


Flat plates:



Contacto dinámico respuesta a impacto

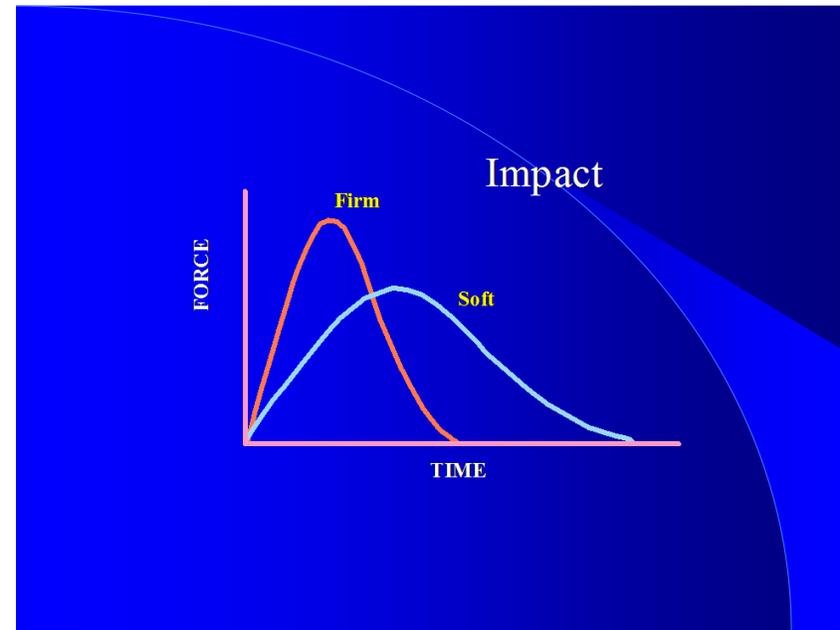
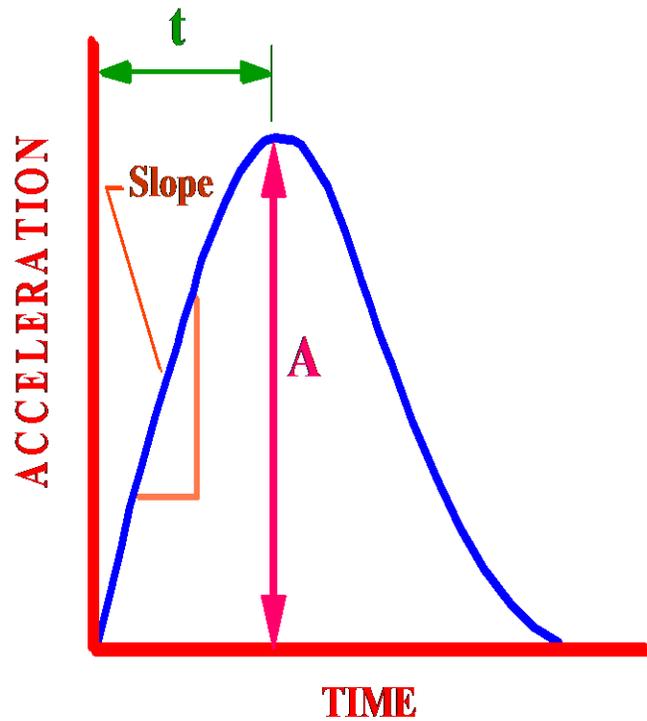
a) mecánica



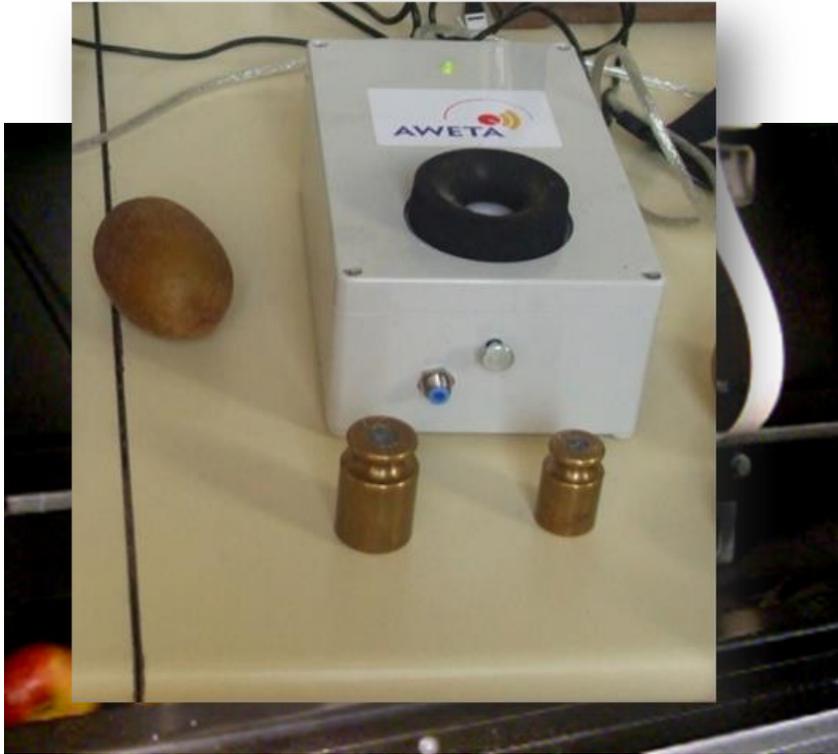
Low-mass impact sensor for sensing fruit firmness
(Schematic diagram)

Respuesta al impacto

Impact Acceleration History



Contacto dinámico respuesta a impacto b) acústica



AS AWETA

Imagen hiperespectral

- ✓ Cámara de tipo CCD (Andor Luca)
- ✓ Espectrógrafo Headwall Photonics
Hyperspec™ VIS-NIR
- ✓ 400-1000 nm.
- ✓ Las imágenes de los kiwis se barren
para adquirir su mayor dimensión →
ancho 70 mm
- ✓ Resolución espectral de 3,19 nm
- ✓ Normalización para evitar el efecto de la
convexidad del fruto
- ✓ 2 medidas/fruto



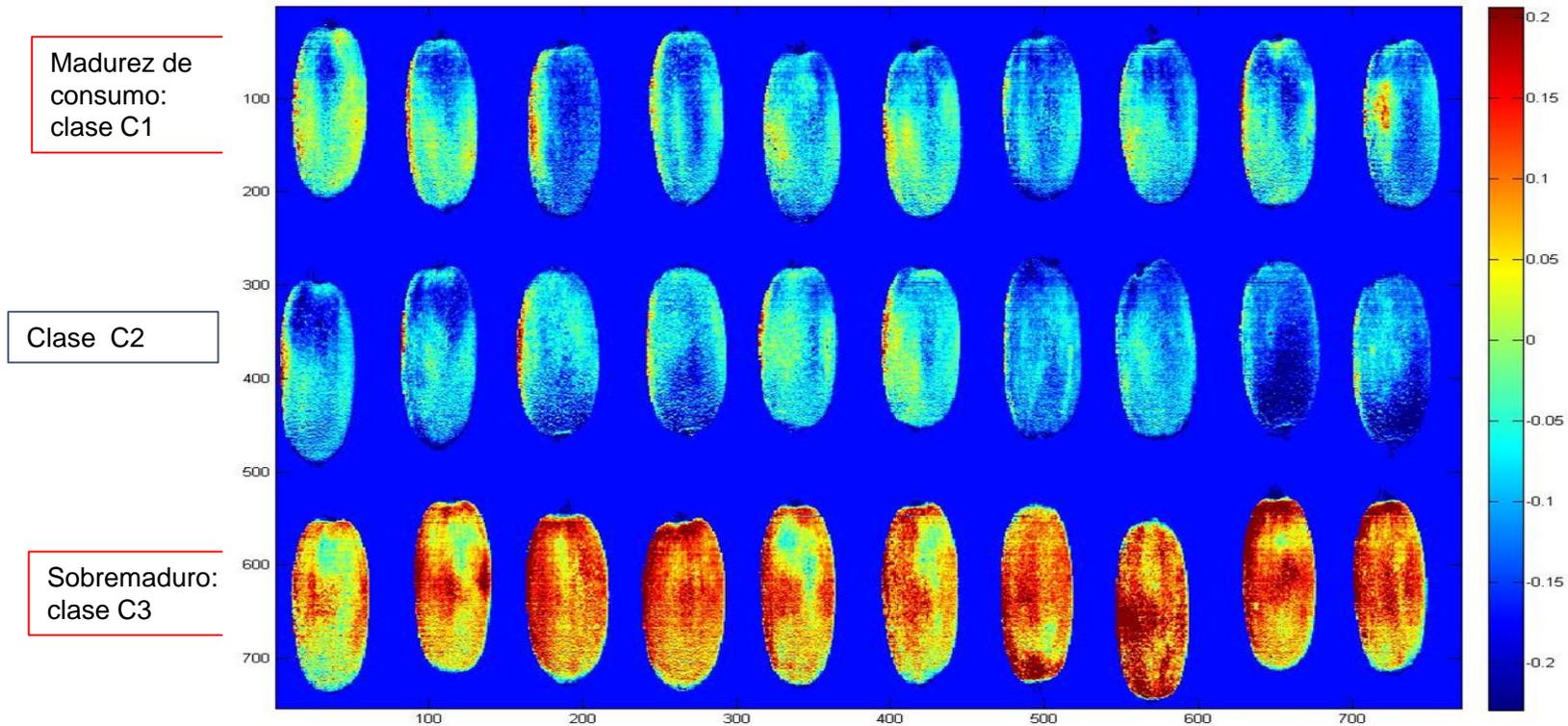
**CÁMARA HIPERESPECTRAL
HYPERSPEC™ VIS-NIR**

Resultados - Clases

Cultivar	Categoría de firmeza	$F_{MT} \pm DT$ (N), n=10	$^{\circ}Brix \pm DT$, n=5	
'Hort16A' 	C1	Madurez de consumo – hacia sobremadurez	5,7 ±0,7	17,4±0,4
	C2		5,2 ±0,6	17,5±0,4
	C3	Sobremaduros	1,6 ±0,2	17,5±0,4
'Hayward' 	C1	Madurez de consumo – hacia sobremadurez	5,4±0,9	14,1±0,9
	C2		4,8±1,1	14,6±0,7
	C3	Sobremaduros	1,7±0,3	14,6±0,8

Firmness category	C1 Unripe	C2 Near ripe	C3 Eating ripe	C4 Near over-ripe	C5 Over-ripe
'Hort16A'	20,0–15,0	11,0–10,0	7,9–7,0	6,0–4,4	<4,0
'Hayward'	12,0–10,0	9,9–8,0	7,9–6,0	5,9–4,0	<4,0

Imagen artificial según modelo PLS-DA para las tres categorías



	Madurez de consumo (C1)	Sobremaduros (C3)
Madurez de consumo (C1)	9475	699
Sobremaduros (C3)	735	9511

92,98 % de espectros, bien clasificados

- EJEMPLO Se corrobora en kiwi una correlación positiva y significativa entre las variables **Fuerza_{máx} (impactador) y Frecuencia res_{máx} (AWETA) con la Fuerza_{máx} (comp)** registrada en el ensayo de referencia 'compresión con bola', y con los valores medios de **Fuerza_{máx} MT**
- La **imagen hiperespectral permite estimar la variabilidad** de madurez de los frutos dentro de cada lote, su clasificación en calidades, y en especial separación de sobremaduros (incluso en zonas de cada fruto).
- Esta metodología permite la identificación de las bandas del espectro electromagnético más relevantes para definir un posible **equipo de visión multispectral,**

**Gracias por vuestra
atención**

Margarita.ruiz.Altisent@upm.es

Universidad Politécnica de Madrid