

Trasferibilità di calibrazioni per il monitoraggio on-line della produzione di caramello

Mauro Ghioni* Sergio Selmi*
Giuseppe Ferrari** Giovanni Campolongo**

* *Sicna - Società Italiana Coloranti Naturali e Affini S.r.l., Vicolo Madonna 9, 20020 Cassina
Nuova di Bollate (MI)Italy*

** *BÜCHI Italia S.r.l., Strada 4 - Pal. A4, 20090 Assago (MI)Italy*

Sommario

La ricerca riguarda un'applicazione della Spettroscopia nel Vicino Infrarosso come sistema per monitorare il processo di produzione industriale del caramello. Il caramello si produce miscelando carboidrati come glucosio e saccarosio durante un trattamento termico a temperatura e pressione controllate. Il risultato dell'operazione è un prodotto caratterizzato da una colorazione bruno scuro specifica per gli utilizzi cui deve poi essere destinato e regolabile variando i due parametri di processo controllati. Il metodo di riferimento utilizzato per determinare oggettivamente se, al termine del processo, il prodotto ha la colorazione adeguata, prevede l'analisi tramite colorimetro di una parte del prodotto stesso diluito in acqua. Attualmente, presso l'azienda produttrice di coloranti naturali SICNA, è stata sperimentata con successo una metodica basata, invece, sulla Spettroscopia NIR, che ha consentito, tramite una sonda a fibre ottiche collegata a uno spettrometro FT-NIR, di monitorare l'andamento del processo direttamente sulla linea di produzione. In questo studio, relativo a una nuova fase della sperimentazione, si è valutato se fosse possibile trasferire le calibrazioni sviluppate su una prima linea di produzione su una nuova linea, garantendo la stessa accuratezza nell'analisi.

Abstract

The research is about Near-Infrared Spectroscopy as a technique to monitor the industrial process of caramel production. The caramel is produced mixing carbohydrates like glucose and sucrose during a heating treatment with temperature and pressure conditions monitored. The result is a product characterized by a target brown colour that is different according to specific utilizations. The target colour is adjustable by modifying the temperature or the pressure of the heating treatment. The method to assess objectively if the

product has the correct brown colour involves the use of a colorimeter on a sample of the same products diluted in water. Now SICNA, a natural dyes producer, has already experimented with success a new technique based on NIR Spectroscopy that makes it possible to monitor the production process on-line by using a fiber-optic probe connected to a FT-NIR Spectrometer. This study is about a new step of the research: it has been tested if the calibrations developed for the first production line could be transferred to a new production line, keeping the same accuracy for the analysis results.

Introduzione

La possibilità di monitorare e quindi ottimizzare in tempo reale un processo di produzione industriale consente a un'azienda di raggiungere due obiettivi: ottenere risultati di qualità superiore ed evitare le perdite economiche dovute a produzioni malriuscite, che nella maggior parte dei casi non sono neanche più riutilizzabili. Questa ricerca riguarda l'applicazione della Spettroscopia nel Vicino Infrarosso (NIR Spectroscopy), come sistema per monitorare on-line il processo di produzione industriale di un additivo alimentare quale è il caramello⁽¹⁾. Nello specifico è stata valutata la possibilità di trasferire la calibrazione già sviluppata per effettuare questo tipo di controllo su una linea produttiva a una nuova linea, senza perdite in termini di accuratezza dei risultati ottenibili dalla determinazione analitica.

Descrizione dell'applicazione

Il caramello si produce miscelando carboidrati come glucosio e saccarosio in un tank, durante un trattamento termico a temperatura e pressione controllate. Il risultato dell'operazione è un prodotto caratterizzato da una precisa tonalità di bruno scuro, specifica per gli utilizzi cui deve poi essere destinato e regolabile variando i due parametri di processo controllati. Il metodo di riferimento normalmente utilizzato per determinare oggettivamente se, al termine del processo, il prodotto ha la tonalità specifica prevista, prevede di effettuare in laboratorio l'analisi tramite colorimetro di una parte del prodotto stesso. Questa metodica è attuabile solo al termine del processo e richiede comunque almeno il tempo necessario per portare il campione da analizzare a temperatura ambiente. Lo svantaggio principale di questa metodica, oltre al tempo richiesto per la determinazione analitica, è quello di essere effettuata solo al termine del processo, a produzione ormai avvenuta e quindi senza poter più intervenire per applicare eventuali misure correttive. Il processo di produzione viene normalmente regolato sulla base dell'esperienza maturata, nel tempo, da tecnici esperti.

Attualmente, presso l'azienda produttrice di coloranti naturali SICNA, è stata invece sperimentata con successo una metodica basata sulla Spettroscopia NIR. Questa tecnica, calibrata sulla base dei dati di riferimento ottenuti col colorimetro, consente, tramite una sonda a fibre ottiche collegata a uno spettrometro FT-NIR per analisi on-line, di monitorare l'andamento del processo direttamente sulla linea di produzione.



Figura 1. Spettrometro Büchi NIRFlex N-419



Figura 2. Sonda per analisi in trasmittanza

Materiali e metodi

Come già fatto precedentemente su un'analogia linea di produzione del caramello, il tank utilizzato per la produzione è stato modificato per inserirvi una sonda a fibre ottiche in acciaio inox. La sonda utilizzata possiede una finestra di lettura in zaffiro e lavora in trasmittanza con un passo di lettura pari a 1 mm (Fig. 1). Lo spettrometro adoperato è lo stesso utilizzato per la prima linea: il Büchi FT-NIRFlex N-419 (Fig. 2), combinato con il modulo Büchi N-420 che gestisce in automatico il monitoraggio on-line del processo produttivo. Lo spettrometro lavora nel range $4.000-10.000\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione pari a 12 cm^{-1} . Una coppia di monofibre da 30 mt sono state usate per collegare lo spettrometro alla sonda inserita nel tank. Per poter lavorare con un unico spettrometro sia sulla nuova linea che su quella già esistente nello stesso momento, le fibre ottiche prima di arrivare allo spettrometro stesso sono collegate a un Multiplexer che consente al sistema di leggere in modo alternato i dati provenienti dalle due sonde diverse. Le analisi di riferimento sono state effettuate secondo una metodica che prevede l'analisi dell'assorbanza registrata tramite colorimetro a 610 nm di un campione di prodotto portato prima a temperatura ambiente e quindi diluito 1/100 in acqua.

Gli spettri NIR registrati, insieme alle misure di riferimento ottenute, sono stati utilizzati per elaborare calibrazioni di tipo quantitativo, utilizzando un software chemometrico dedicato, il Büchi NIRCal 4.21. L'hardware e il software del sistema sono entrambi prodotti dalla Büchi Labortechnik AG (Svizzera).

Risultati e discussione

La sperimentazione prevedeva di verificare il comportamento della curva di calibrazione originale impiegata per effettuare il monitoraggio on-line della linea di produzione già esistente, una volta trasferita anche sulla seconda linea. La calibrazione originale era stata creata utilizzando gli spettri NIR di 77 campioni di caramello, acquisiti al termine del processo produttivo e l'elaborazione era stata poi sviluppata contro i valori di riferimento di assorbanza a 610 nm letti con il colorimetro (Fig. 3). I dati relativi a 2/3 dei campioni sono stati usati per calibrare il modello e 1/3 rimanente è stato utilizzato per la sua validazione. Il software chemometrico ha individuato come pretrattamento degli spettri ottimale per questa calibrazione una normalizzazione.

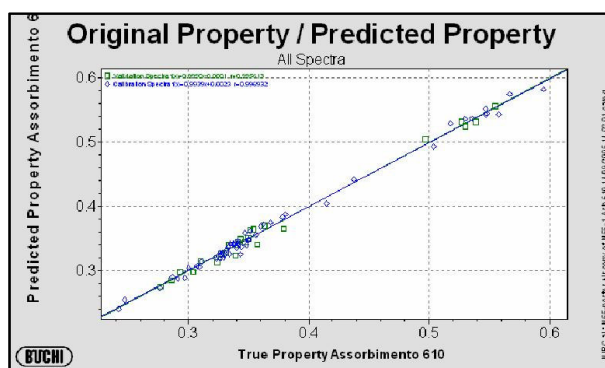


Figura 4. Retta di regressione originale dei valori di Assorbanza a 610 nm stimati dal NIR (Predicted Property) Vs Valori di riferimento determinati tramite colorimetro (Original Property).

Per effettuare il trasferimento, la curva originale è stata implementata aggiungendo nuovi campioni di caramello della nuova linea, per una quantità pari a circa il 10% di quelli già in essa presenti e appartenenti alla prima linea di produzione (Fig. 5-6). La calibrazione è stata quindi ricalcolata dopo l'implementazione dei nuovi campioni (Fig. 3). Il confronto fra le prestazioni della curva prima e dopo essere stata trasferita sulla nuova linea di produzione è presentato nella tabella 1.

Tabella 1. Risultati della calibrazione ottenuta dopo il trasferimento

Set	N. campioni	Range (Ass. 610 nm)	Coeff. Repr. (C-SET/ V-SET)	SEC/ SEP
Originale	77	0.242 - 0.595	0.99/ 0.99	0.007/ 0.008
Nuova linea	84	0.242 - 0.595	0.99/ 0.99	0.007/ 0.008

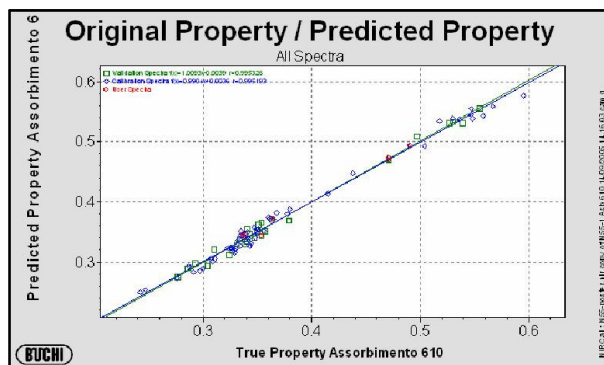


Figura 3. Retta di regressione dei Valori Assorbanza a 610 nm stimati dal NIR (Predicted Property) Vs Valori di riferimento determinati tramite colorimetro (Original Property). In rosso sono i nuovi campioni inseriti.

Conclusioni

L'identità tra i risultati ottenuti in termini di errore standard del set di calibrazione (SEC Standard Error of Calibration), errore standard del set di validazione (SEP Standard Error of Prediction), coefficiente di regressione in calibrazione e coefficiente di regressione in validazione dimostra che la sperimentazione ha avuto un esito positivo. Si può quindi affermare che utilizzando il sistema NIR descritto per il monitoraggio on-line della produzione di caramello è possibile trasferire rapidamente le calibrazioni ottenute su una linea di processo a un'altra. Questo conferma che la spettroscopia NIR, per l'applicazione considerata, non solo è applicabile con ottimi risultati, ma le calibrazioni sviluppate sono anche facilmente trasferibili, senza quindi il bisogno di rielaborare da capo una calibrazione per ogni singola linea di processo monitorata.

Bibliografia

1. G. Ferrari, M. Ferri, M. Ghioni, S. Selmi "On-Line Determination of the Target Brown Colour in Caramel with Near InfraRed Spectroscopy", 12th International Conference on Near-InfraRed Spectroscopy, Conference Handbook, p. 126-127, 2005.

Transferability of calibrations developed to monitor on-line the production of caramel