




**Universidad Nacional de Río Negro**

**Sede Atlántica**

**Licenciatura en Nutrición**



**Desarrollo de un método rápido y no destructivo para  
detectar adulteración en polvo de almendras mediante  
espectroscopia infrarroja y análisis quimiométrico**

**Autora:** Mariana Soledad Rivera

**Director:** Dr. Pedro Martin

**Co-director:** Ing. Miguel José Morón Rivera

**Asesor externo:** Dra. Daniela Ortiz

**Trabajo Final de Carrera**

**Viedma, 2026**

## AGRADECIMIENTOS

*“Todos nacen como originales, pero muchos mueren como fotocopias”*

San Carlo Acutis

Hace unos años me di cuenta por qué no podía encontrar plenitud en lo que hacía, por qué sentía que el camino que estaba transitando no me llevaba a ningún lugar y me dejaba agotada mentalmente, sin ganas ni fuerzas. Todavía no había llegado a conocerme lo suficiente como para descubrir quién era. Fue esa búsqueda profunda, iluminada por Dios, la que me ayudo a descubrir mi identidad y el sentido que podía darle a mi vida.

Este trabajo, es mucho más que el fin de una trayectoria académica. Es el resultado de un largo camino recorrido, de esfuerzo, renunciaciones, de empezar de cero, que inició el día que descubrí aquello que debía hacer con mi vida, aquello que me apasionaba, lo que era parte de mí.

Por eso, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que me acompañaron en esta decisión, que me alentaron y motivaron, de una u otra forma, para no bajar los brazos.

Especialmente agradezco a mis directores Pedro Martín y Miguel Morón por haberme dado la posibilidad de realizar esta tesina, por su apoyo constante, su paciencia y orientación, y por su compromiso y dedicación en el trabajo, para que pudiera concretar esta tarea con prontitud.

A quienes forman parte del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y del Laboratorio de Tecnología de Alimentos y Biotecnología, de la UNRN, donde estuve desarrollando el presente trabajo, por haberme recibido tan cálidamente, y por su gran predisposición y generosidad al compartir su espacio conmigo.

A Daniela Ortiz y Silvana Azcarate por sus consejos y asesoría en el uso del programa utilizado durante el desarrollo de este trabajo y por los conocimientos estadísticos y quimiométricos que me brindaron.

A todos los profesores que tuve a lo largo de la carrera, que me transmitieron su amor y compromiso por la profesión, por sus enseñanzas y dedicación.

A la Universidad Nacional de Río Negro por haberme dado la posibilidad de acceder a la educación pública y gratuita, ofreciéndome un lugar donde poder formarme.

A mis compañeros, que fueron parte de este proceso, por cada experiencia compartida.

A mis amigos, que estuvieron desde el primer momento, acompañándome y animándome en este cambio de rumbo, y que permanecen siempre cerca, a pesar de la distancia.

A mis tíos, que viven en Carmen de Patagones, que me recibieron en su casa con gran generosidad y amor cuando llegue, mientras encontraba un lugar donde vivir. Por el reencuentro y la posibilidad de compartir este tiempo con ellos. Por estar siempre disponibles y atentos a lo que pudiera necesitar.

A mi novio, que formó gran parte de este camino, por todo el amor y paciencia que me regala cada día, por acompañarme durante estos años de cursadas y largas horas de estudio, y por haberme ayudado a adaptarme con mayor facilidad a una nueva ciudad.

A mi familia, y especialmente a mi mamá, mi papá, mi hermano y mi abuela, que pese a sorprenderse con mi decisión, siempre me apoyaron y acompañaron en cada etapa. Por allanarme el camino, porque gracias a ellos, fue posible sostener la vida en este lugar, sobre todo en los momentos en los que conseguir trabajo no resultó fácil. Porque gran parte de lo que soy se los debo a ellos, a sus enseñanzas, consejos, entrega y sobre todo a su ejemplo de vida y al amor incondicional que me brindaron siempre.

A quienes ya han partido, pero que han estado presentes de una u otra manera a lo largo de toda mi vida, dejando su huella grabada en mi corazón. Por el amor que me han dado y porque aún hoy permanecen vivos en cada uno de mis recuerdos.

Finalmente, agradezco a Dios y a María, por su presencia en mi vida, por ser mi sostén y guiarme en cada paso. Por transformar mi corazón con su amor y su gracia, y darle sentido a mi vida. Por ser el alimento que nutre mi alma, llenándome de fe, esperanza y fortaleza, para mantenerme firme en mi camino.

## RESUMEN

El polvo de almendras es un ingrediente ampliamente utilizado en la elaboración de alimentos libres de gluten y productos de alto valor nutricional debido a su elevado contenido de lípidos, proteínas, fibra y minerales. Sin embargo, su alto valor comercial lo convierte en una matriz susceptible a prácticas de adulteración mediante la incorporación de materias primas de menor costo, tales como harinas de cereales, almidones u otros frutos secos. Estas adulteraciones pueden afectar la calidad nutricional del producto y representar un riesgo para consumidores con alergias o restricciones dietarias. En este contexto, resulta necesario contar con metodologías analíticas rápidas y confiables que permitan verificar la genuinidad de este tipo de productos. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la capacidad de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) combinada con herramientas quimiométricas para la detección y cuantificación de adulteraciones en polvo de almendras. Para ello, se prepararon mezclas adulteradas utilizando polvo de maní, harina de trigo, harina de avena y almidón como matrices adulterantes. Los espectros FTIR obtenidos fueron analizados mediante métodos multivariados, incluyendo análisis de componentes principales (PCA), modelos de clasificación (PLS-DA y SIMCA) y modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Los resultados obtenidos evidenciaron que los modelos desarrollados permitieron diferenciar muestras puras de muestras adulteradas y estimar el nivel de adulteración con adecuados niveles de ajuste y capacidad predictiva. Asimismo, la aplicación de estos modelos a muestras comerciales permitió identificar posibles casos de adulteración, resultados que fueron consistentes con los obtenidos mediante una prueba química basada en la tinción con Lugol. En conjunto, los resultados demuestran que la combinación de espectroscopía FTIR y análisis quimiométrico constituye una herramienta rápida, simple y no destructiva para el control de calidad y la verificación de la genuinidad en matrices alimentarias.

**Palabras claves:** Polvo de almendras; espectroscopía FTIR; adulteración; quimiometría; genuinidad.

## SUMMARY

Almond powder is widely used as an ingredient in gluten-free foods and high-value nutritional products due to its high content of lipids, proteins, fiber, and minerals. However, its high commercial value makes it susceptible to adulteration practices through the addition of lower-cost raw materials such as cereal flours, starches, or other nuts. These adulterations may affect the nutritional quality of the product and represent a potential risk for consumers with allergies or specific dietary restrictions. In this context, the development of rapid and reliable analytical methods to verify the authenticity of such products is essential. The aim of this study was to evaluate the potential of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy combined with chemometric tools for the detection and quantification of adulteration in almond powder. For this purpose, adulterated mixtures were prepared using peanut powder, wheat flour, oat flour, and starch as adulterant matrices. The obtained FTIR spectra were analyzed using multivariate methods, including Principal Component Analysis (PCA), classification models such as PLS-DA and SIMCA, and Partial Least Squares regression (PLS). The results showed that the developed models allowed the differentiation between pure and adulterated samples and enabled the estimation of adulteration levels with good calibration and predictive performance. Furthermore, the application of these models to commercial samples allowed the identification of potential adulteration cases, which were consistent with the results obtained through a simple chemical test based on Lugol staining. Overall, the results demonstrate that the combination of FTIR spectroscopy and chemometric analysis represents a rapid, simple, and non-destructive approach for quality control and authenticity assessment in food matrices.

**Keywords:** Almond powder; FTIR spectroscopy; Chemometric; adulteration; Food authenticity.

# ÍNDICE GENERAL

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1 Objetivo general .....	5
2.2 Objetivos específicos .....	5
2.3 Hipótesis .....	5
<b>3. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>6</b>
3.1 Antecedentes .....	7
3.3 Bases teóricas.....	9
3.3.1 Aspectos generales de las almendras .....	9
3.3.2 Aspectos generales de la adulteración .....	11
3.3.3 Aspectos generales de los adulterantes .....	12
3.3.4 Espectroscopía infrarroja .....	14
3.3.5 Análisis quimiométrico .....	16
3.3.6 Prueba de Lugol .....	16
3.3.7 Método de Soxhlet.....	17
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
4.1 Técnicas de recolección y procesamiento de datos.....	19
4.1.1 Obtención del polvo de almendras.....	19
4.1.2 Determinación del rendimiento, porcentaje de humedad y contenido graso del polvo de almendras .....	21
4.1.3 Control de almidón en muestras genuinas.....	22
4.1.4 Preparación de las muestras de almendras adulteradas .....	22
4.2 Adquisición de datos espectrales .....	25
4.3 Procesamiento y análisis de datos .....	26

4.3.1	Análisis de clasificación .....	27
4.3.2	Análisis de regresión .....	28
4.4	Validación de los modelos .....	29
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>30</b>
5.1	Rendimiento y composición del polvo de almendras .....	31
5.2	Análisis espectral del polvo de almendras y sus adulterantes .....	32
5.3	Análisis quimiométrico de los datos.....	34
5.3.1	Análisis de componentes principales (PCA) .....	34
5.3.2	Análisis de clasificación .....	34
5.3.3	Análisis de regresión .....	37
5.4	Validación de los modelos con muestras desconocidas .....	40
5.4.1	Caracterización de muestras comerciales .....	40
5.4.2	Predicción de muestras comerciales con modelos de clasificación.....	43
5.4.3	Predicción de muestras comerciales con modelos de regresión.....	44
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>46</b>
<b>7.</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>48</b>
	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>50</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Aspecto general del almendro.....	11
Figura 2: Etapas del proceso de obtención del polvo de almendras.....	20
Figura 3: Etapas del proceso de obtención del polvo de maní .....	20
Figura 4: Determinación del contenido lipídico.....	21
Figura 5: Procedimiento de preparación de muestras adulteradas.....	22
Figura 6: Preparación de la muestra para la obtención del espectro.....	25
Figura 7: Obtención de los espectros FTIR.....	26
Figura 8: Resultados de la prueba de Lugol para muestras puras .....	32
Figura 9: Espectros FTIR de las muestras de polvo de almendras puras y sus adulterantes .....	33
Figura 10: Análisis PCA para las muestras de polvo de almendras adulteradas .....	34
Figura 11: Concentración de adulterante nominal vs. predicha (columna izquierda) y región elíptica de confianza (columna derecha), obtenidas del análisis PLS.....	39
Figura 12: Resultados de la prueba de Lugol para las muestras comerciales .....	40
Figura 13: Aspecto de las muestras comerciales .....	41
Figura 14: Espectros FTIR de las muestras comerciales .....	42

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición de las muestras adulteradas de polvo de almendras .....	23
Tabla 2: Índices de clasificación correspondientes a los conjuntos de calibración y predicción del modelo PLS-DA .....	35
Tabla 3: Matriz de confusión del modelo PLS-DA .....	35
Tabla 4: Índices de clasificación correspondientes a los conjuntos de calibración y predicción de los modelos SIMCA para cada clase.....	36
Tabla 5: Matriz de confusión de los modelos SIMCA para cada clase .....	37
Tabla 6: Parámetros estadísticos del modelo de regresión obtenido para los diferentes adulterantes .....	38
Tabla 7: Resultados de predicción obtenidos por cada modelo para las muestras comerciales .....	43
Tabla 8: Resultados de predicción obtenidos por cada modelo PLS para las muestras comerciales.....	45



## 1. INTRODUCCIÓN

La adulteración de alimentos constituye una de las principales amenazas para la seguridad alimentaria, al modificar intencional o accidentalmente la composición de los productos, afectando su inocuidad, calidad nutricional y la salud del consumidor (Shi et al., 2025). Este fenómeno puede ser motivado por razones económicas, mediante el reemplazo o adición de ingredientes más baratos, o bien ser accidental, derivado de la falta de control y de prácticas inadecuadas durante la producción, transporte o almacenamiento. En Argentina, la adulteración ha sido reportada en diversos productos, como aceite de oliva, leche, miel, café y jugos de frutas, siendo la causa principal el factor económico (Capelluto, 2022). En este contexto, los polvos a base de frutos secos, y en particular el polvo de almendras, han adquirido relevancia como alternativas a las harinas convencionales de trigo, avena, cebada y centeno, especialmente para personas con celiaquía, alergias o sensibilidad al gluten. Este producto se utiliza ampliamente en panadería, confitería y otros alimentos procesados, y su demanda ha incrementado la producción de frutos secos en regiones como los valles Inferior y Medio de la provincia de Río Negro (Esteki et al., 2017; Villegas Nigra, 2021). El polvo de almendras se caracteriza por su alto contenido de proteínas, fibra y minerales, lo que le confiere un elevado valor nutricional (Lorente Mento, 2019). Sin embargo, su alto costo comercial lo hace susceptible a distintos tipos de adulteración. Entre los adulterantes más comunes se incluyen harinas más económicas, polvo de damasco, maní, avena o derivados de avellana. La adición de damasco generalmente no implica un riesgo para la salud, pero sí disminuye el valor nutricional del producto, mientras que, la presencia de maní representa un riesgo grave para personas alérgicas, pudiendo provocar reacciones potencialmente mortales, como un shock anafiláctico. Por otra parte, la avena o productos derivados del gluten constituyen un riesgo para individuos con celiaquía o sensibilidad al gluten (Saez, 2019; Campmajó et al., 2020; Faqeerzada et al., 2020a; Haji et al., 2023; Netto et al., 2023). Estas características subrayan la importancia de garantizar la autenticidad y seguridad del polvo de almendras en el mercado.

La detección de adulterantes en matrices alimentarias ha sido abordada mediante diversas técnicas analíticas, que varían según el tipo de adulterante. Entre ellas se incluyen métodos cromatográficos, espectroscópicos, físico-químicos y moleculares (Haji et al., 2023). En polvo de almendras, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección por fluorescencia ha demostrado ser eficaz para cuantificar adulteración con maní o avellanas (Campmajó et al., 2020). No obstante, este método requiere grandes volúmenes de disolventes, equipamiento costoso y personal altamente capacitado, limitando su aplicación práctica (Esteki et al., 2017). En contraste, la espectroscopía infrarroja combinada con técnicas quimiométricas ha surgido como una alternativa prometedora y ha sido empleada en diferentes matrices alimentarias (Folli et al., 2022). Así, esta metodología mostró alta precisión para identificar adulterantes de maní y damasco, así como para diferenciar polvo de almendra auténtica de otras adulteradas con yuca, maní o mezclas de harinas más económicas (Faqeerzada et al., 2020a; Netto et al., 2023). Entre sus ventajas se destacan la rapidez, bajo costo, mínima preparación de muestra y carácter no destructivo, lo que la hace especialmente adecuada para aplicaciones rutinarias en control de calidad. A pesar de su potencial, los avances en Argentina para la detección de adulterantes en polvo de almendras son todavía limitados. En consecuencia, el desarrollo y la validación de metodologías analíticas confiables que integren espectroscopía infrarroja y análisis quimiométricos permiten generar herramientas analíticas sencillas, rápidas, de bajo costo y no destructivas. Esto permite identificar de manera práctica, posibles adulterantes y verificar la calidad de los productos que llegan al consumidor, lo cual es crucial para garantizar la genuinidad, calidad e inocuidad del polvo de almendras, proteger la salud de los consumidores y asegurar que los productos comercializados cumplan con la normativa vigente.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

Evaluar la capacidad de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) combinada con análisis multivariado como herramienta analítica para detectar adulterantes en polvo de almendras.

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Preparar muestras de polvo de almendras a partir de materias primas genuinas proporcionadas por productores locales.
2. Elaborar muestras adulteradas mediante la adición controlada de polvo de maní, harina de trigo, harina de avena, y almidón de maíz en diferentes porcentajes.
3. Analizar las muestras de polvo genuinas y adulteradas mediante espectroscopía FTIR.
4. Desarrollar un modelo analítico-quimiométrico, basado en análisis multivariado de los espectros obtenidos, que permita detectar y clasificar adulteraciones en polvos de almendras.
5. Evaluar la eficacia del modelo desarrollado aplicándolo a muestras comerciales de polvos de almendras adquiridos en el mercado local.

### **2.3 Hipótesis**

La combinación de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el análisis multivariado permite identificar de manera confiable la presencia de adulterantes en polvos de almendras, constituyendo una herramienta efectiva para verificar su genuinidad.



**3**

**MARCO TEÓRICO**

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Antecedentes

En el trabajo de Ndlovu et al. (2022), titulado “*Destructive and rapid non-invasive methods used to detect adulteration of dried powdered horticultural products: A review*”, se realizó una recopilación de información acerca de las técnicas empleadas en la detección de adulterantes. Su objetivo fue verificar la autenticidad de productos hortícolas en polvo, que incluyen especies y hierbas, frutas y verduras, bebidas calientes y productos medicinales en polvo. Para ello, analizaron los métodos convencionales más utilizados, como electroforesis, cromatografía líquida y de gases y ensayo inmunológico ligado a enzimas (ELISA); así como técnicas espectroscópicas infrarrojas, como espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman. En relación a los métodos convencionales, éstos suelen ser destructivos, caros, inespecíficos, requieren personal altamente calificado e insumen mucho tiempo, trabajo y la adquisición continua de productos químicos, así como la generación de desechos químicos, perjudiciales para el medio ambiente. La electroforesis capilar y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se han empleado para detectar adulterantes en polvos de tomate, ajo, cebolla, productos de cacao y café. Por otro lado, la HPLC con detector UV y de fluorescencia, en conjunto con métodos quimiométricos, fue utilizada para identificar y cuantificar la presencia de polvo de maní y avellana en el polvo de almendras. La cromatografía de gases (CG) combinada con espectroscopía de masas permitió distinguir entre el café tostado y mezclas adulteradas con cebada tostada, mientras que, al combinar la CG con métodos de análisis multivariado, se pudo identificar hueso de damasco como adulterante del polvo de almendra. En cuanto a las técnicas espectroscópicas, la espectroscopía NIR, en conjunto con análisis quimiométricos, ha resultado efectiva en la detección y cuantificación de adulterantes presentes en café, así como entre harina pura de plátano verde de aquellas adulteradas con harina de trigo, y en la identificación de colorante Sudán I en muestras de chile en polvo. Las técnicas FTIR, combinadas también con análisis quimiométricos, permitieron detectar adulterantes en muestras de azafrán, identificar almidón de maíz en cebolla en polvo, y cebada en café

tostado y molido, con una precisión de predicción del 100 % en la mayoría de los casos. Además, la espectroscopía Raman ha sido utilizada para identificar el colorante Sudán en muestras de pimentón y chile en polvo.

Por otro lado, Faqueerzada et al. (2020a), en su trabajo titulado “*Non-targeted detection of adulterants in almond powder using spectroscopic techniques combined with chemometrics*”, desarrollaron un modelo de detección no dirigida con el objetivo de identificar adulterantes en distintas variedades de polvo de almendra. Los espectros de las muestras puras y adulteradas fueron obtenidos utilizando dos técnicas espectroscópicas: FTNIR (infrarrojo cercano) y FTIR (infrarrojo medio); combinadas con métodos de clasificación de una sola clase: OCPLS (basado en PLS) y DD-SIMCA (basado en PCA), donde calcularon la sensibilidad, especificidad y exactitud total. Los resultados mostraron que los modelos no dirigidos, obtenidos por OCPLS presentaron altos niveles de sensibilidad y una precisión global elevada, tanto para espectros FTNIR como FTIR. A su vez, los datos de los espectros FTIR mostraron mayor precisión y robustez que los del FTNIR, atribuido posiblemente a la presencia de bandas fundamentales más intensas y estructuralmente selectivas arrojadas por el primer método.

Por otro lado, Netto et al. (2023), en su trabajo titulado “*Authenticity of almond flour using handheld near infrared instruments and one class classifiers*” han utilizado la espectroscopía NIR combinada con modelos de clasificación de una sola clase, para diferenciar el polvo de almendras auténtico de aquél adulterado con harina de yuca, avena en polvo, maní en polvo y una mezcla de harinas económicas. Los espectros se obtuvieron utilizando tres espectrómetros NIR portátiles y uno FTNIR de laboratorio. Dichos datos se combinaron con métodos quimiométricos de clasificación de una sola clase (SIMCA, DD-SIMCA y OCPLS), que clasifican a las muestras como auténticas o adulteradas. Al igual que ocurrió con Faqueerzada et al. (2020a), los modelos de clasificación presentaron una alta sensibilidad, pero tuvieron errores cuando la adulteración fue menor al 5 %. En cuanto a los métodos de clasificación, DD-SIMCA fue el más robusto, y el equipo FTNIR de laboratorio fue el que tuvo un mayor desempeño global, comparado con los equipos NIR portátiles. Los modelos de

regresión PLS obtenidos, mostraron un bajo error de predicción, un ajuste adecuado, superior a 0,90, y no se detectó sesgo significativo. Confirmaron a su vez, que el límite de detección fue más preciso a partir del 5 % de adulteración. Estos resultados confirmaron la eficacia de utilizar técnicas espectroscópicas combinadas con análisis quimiométricos, para identificar distintos adulterantes en muestras de polvo de almendras, así como de otras matrices alimentarias, de forma rápida, económica y no destructiva.

### **3.3 Bases teóricas**

#### **3.3.1 Aspectos generales de las almendras**

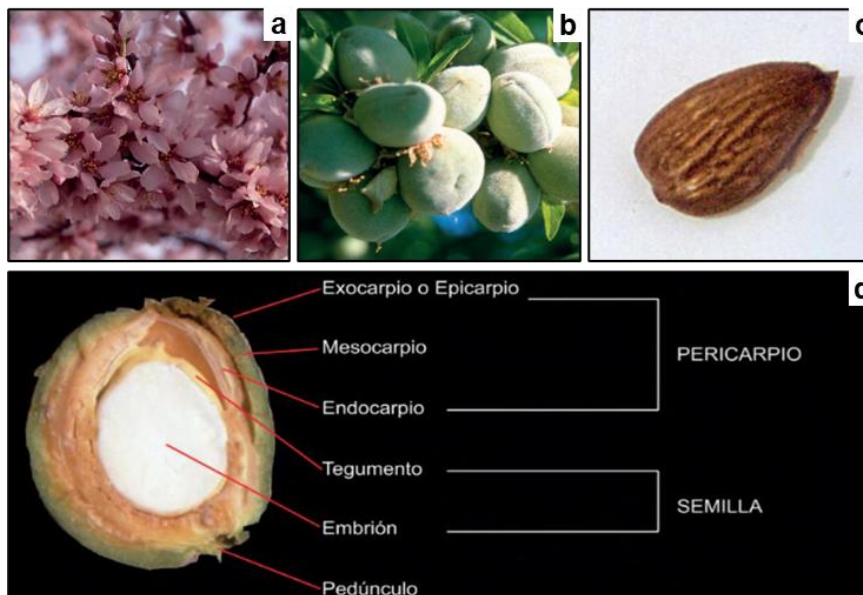
El almendro, *Prunus dulcis*, es una especie arbórea caducifolia, perteneciente a la familia Rosaceae. Sus hojas son simples, lanceoladas y aserradas en el borde. Presenta flores blancas a rosadas, con 5 sépalos y 5 pétalos. El fruto es una especie de drupa, tomentosa, de forma ovoide, color verde-grisácea. Se seca y se cae al madurar, abriéndose y dejando expuesto el endocarpo leñoso (cáscara externa), que contiene en su interior la semilla comestible, que se conoce como almendra (Figura 1). Éstas tienen forma ovalada y aplanada, con un extremo afilado y el otro redondeado, rodeadas por un tegumento, envoltura rugosa y estriada de color marrón, cuyo sabor es aromático y dulce. Es una especie originaria del Centro y Suroeste de Asia y fue introducida en nuestro país hacia finales del siglo XIX. La mayor producción de almendras en Argentina, se centra en las provincias de Mendoza, La Rioja y San Juan. Sin embargo, en los últimos años, los cultivos de almendros han aumentado en otras regiones como Río Negro y Neuquén (Beltrán Sanahuja et al., 2021; Recachuck, 2024). En las regiones del Valle Inferior y Valle Medio de la provincia de Río Negro, la creciente demanda de este producto se ha reflejado también en un incremento de la producción de frutos secos en general (Villegas Nigra, 2021).

La almendra se encuentra dentro del grupo de los frutos secos. Es un alimento de alto valor nutricional, con un bajo porcentaje de agua en su constitución. Presenta entre el 10 y 35% de proteínas, entre el 2 y 12% de carbohidratos, con un 10% de fibra, y entre un 46 y 64% de grasas. Dicha composición puede variar en función de las condiciones de cultivo, las prácticas

agrícolas utilizadas y el origen geográfico. En cuanto a las grasas, las almendras contienen una elevada cantidad de ácidos grasos insaturados, entre los cuales, el ácido oleico (omega 9) y linoleico (omega 6) constituyen el 80 a 90% del total, mientras que el resto corresponde a ácidos grasos saturados. Por otro lado, también aporta algunos minerales como calcio, magnesio, potasio y fósforo; tocoferoles (vitamina E) y polifenoles, con sus conocidas propiedades antioxidantes; y fitoesteroles, que contribuyen a regular los niveles de colesterol sérico (Lorente Mento, 2019; Beltrán Sanahuja et al., 2021). Las almendras suelen incorporarse en la alimentación de diversas maneras. Pueden consumirse solas, frescas o tostadas; naturales, dulces o saladas; y también pueden formar parte de distintas preparaciones, enteras o procesadas como polvo de almendra, muy utilizado en productos de panadería (Recachuck, 2024).

En los últimos años, el consumo de polvo de almendras ha aumentado significativamente, al considerarse una alternativa a las harinas convencionales de trigo, avena, cebada y centeno, siendo especialmente relevante para personas con celiaquía, alergias o sensibilidad al gluten. Este polvo se utiliza ampliamente en productos de panadería, confitería y otros alimentos procesados (Esteki et al., 2017). Sin embargo, debido a su elevado costo comercial, es susceptible a diversos tipos de adulteración, como la adición o sustitución por harinas más económicas, comprometiendo su calidad e inocuidad, y representando un riesgo para personas alérgicas o con restricciones dietéticas específicas (Haji et al., 2023). Entre los adulterantes más comunes podemos encontrar el polvo de maní, que posee una composición química similar y resulta más económico. En este caso, la presencia de maní representa un riesgo grave para personas alérgicas, pudiendo provocar un shock anafiláctico potencialmente mortal. Otros adulterantes registrados incluyen productos derivados de la avellana, algunos almidones o avena, siendo esta última un riesgo para personas con intolerancia al gluten o celiaquía (Saez, 2019; Campmajó et al., 2020; Faqeerzada et al., 2020a; Netto et al., 2023).

**Figura 1:** Aspecto general del almendro



*Nota.* La figura muestra en **a**: flores hermafroditas, **b**: fruto en drupa, **c**: semilla (almendra) envuelta por el tegumento, **d**: esquema del fruto. Fuente: adaptado de Muncharaz Pou (2017).

### 3.3.2 Aspectos generales de la adulteración

La adulteración de alimentos se define como la alteración o modificación de productos alimenticios, ya sea de manera intencional o accidental, afectando tanto su inocuidad como la seguridad alimentaria y la salud de quienes los consumen. Los motivos más frecuentes de adulteración son de índole económica y suelen ocurrir principalmente durante la producción de los alimentos, mediante el reemplazo, sustracción o adición de componentes por alternativas más rentables. Por su parte, la adulteración accidental puede deberse a la falta de control, negligencia o desconocimiento, e implica la incorporación involuntaria de sustancias extrañas durante la fabricación, transporte o almacenamiento de los alimentos (Shi et al., 2025). Según lo establecido en el capítulo I del Código Alimentario Argentino (CAA, 2025a), un alimento adulterado es aquel que “ha sido privado, en forma parcial o total, de sus elementos útiles o característicos, reemplazándolos o no por otros inertes o extraños; que ha sido adicionado de aditivos no autorizados o sometidos a tratamientos de cualquier naturaleza para disimular u ocultar alteraciones, deficiente calidad de materias primas o defectos de elaboración”. En Argentina, los productos alimenticios más frecuentemente estudiados por

adulteración incluyen aceite de oliva, leche, miel, café, azafrán y algunos jugos de frutas, siendo la principal causa la motivación económica, así como la elevada demanda que presentan estos productos por parte de la población (Capelluto, 2022).

En contraste con lo expuesto anteriormente, un alimento genuino es aquel que “respondiendo a las especificaciones reglamentarias, no contenga sustancias no autorizadas ni agregados que configuren una adulteración y se expendan bajo la denominación y rotulados legales, sin indicaciones, signos o dibujos que puedan engañar respecto a su origen, naturaleza y calidad” (CAA, 2025a).

### **3.3.3 Aspectos generales de los adulterantes**

A continuación, se presentan las características más importantes, formas de consumo, composición química y riesgos asociados de diferentes adulterantes registrados en el polvo de almendras.

*Maní:* es un cultivo oleaginoso, perteneciente al grupo de las legumbres, altamente consumido a nivel mundial debido a su sabor, perfil nutricional y la mínima preparación que requiere para incorporarlo en la alimentación. Suelen consumirse tostados, enteros o parcialmente desgrasados, salados o dulces, en pasta o polvos (enteros o desgrasados). También se utilizan en diferentes preparaciones como panificados o productos de panadería, aderezos, bebidas vegetales, productos tipo queso o cuajada, entre otros. En cuanto a su composición nutricional, presentan una elevada concentración de grasas, entre un 40 y 60%, principalmente de ácidos grasos saturados, contienen entre 24 y 36% de proteínas y entre 10 y 23% de carbohidratos. Aportan minerales como el calcio, fósforo, magnesio y potasio, y vitaminas E y del complejo B. A su vez, son fuente de distintos compuestos activos como resveratrol, ácidos fenólicos y flavonoides, con potenciales beneficios para la salud (Montero Torres, 2020; El Idrissi et al., 2024).

Sin embargo, el maní es uno de los alérgenos más comunes en el mundo, afectando entre el 1 y 3% de la población occidental, con una mayor prevalencia en la población infantil. Su consumo desencadena una serie de reacciones adversas, llegando en algunos casos a producir anafilaxia, en personas genéticamente predispuestas. Las principales proteínas

causantes de la alergia al maní son Ara h1, Ara h2 y Ara h3, cuya presencia en el organismo de personas alérgicas genera una reacción de hipersensibilidad mediada por Inmunoglobulina E (IgE) específicas (Suárez, 2020).

*Harina de trigo:* es un cereal que se utiliza ampliamente en la elaboración de diversos productos alimenticios, como harinas, sémola, pan, pastas y cerveza, entre otros (Instituto Nacional de Semillas, 2023). Es una fuente significativa de hidratos de carbono, proteínas, en menor proporción, y posee una escasa cantidad de lípidos. Las variedades integrales o no refinadas aportan, además, fibra, vitaminas (como la E y del complejo B) y minerales como magnesio, zinc, hierro, fósforo y cobre. La mayoría de sus hidratos de carbono corresponde al almidón, un polisacárido de reserva formado por largas cadenas de glucosa que se organizan en dos estructuras: amilosa y amilopectina. Dicho almidón tiene la capacidad de formar geles, reteniendo humedad en los productos horneados (Olayo-Contreras et al., 2021; Pila et al., 2024). En cuanto a las proteínas, el trigo contiene prolaminas, principalmente gliadina y glutenina, que representan entre el 70 y 80% del total proteico. Estas proteínas son insolubles en agua y soluciones salinas diluidas y forman el gluten, responsable de propiedades fisicoquímicas esenciales en los productos de trigo, como elasticidad y resistencia. Al mezclar la harina con agua, el gluten genera una red cohesiva, viscosa y elástica capaz de retener el gas producido durante la fermentación, lo que resulta en una miga esponjosa y aireada. Las prolaminas que constituyen el gluten también se encuentran en otros cereales, como avena, cebada y centeno (Astiz et al., 2022; Wieser et al., 2023).

En el organismo humano, el gluten se digiere más lentamente, permaneciendo más tiempo en el intestino. Esto ha contribuido a la creciente prevalencia de enfermedades asociadas a su consumo, como la celiaquía, la alergia al trigo y la sensibilidad al gluten no celíaca (Vaquero et al., 2015; Cacace, 2022; García-Calvo et al., 2024). Para las personas que padecen alguna de estas patologías, resulta indispensable seguir una dieta estricta libre de gluten, con el fin de evitar síntomas asociados y prevenir complicaciones futuras, lo que implica excluir alimentos elaborados con trigo, avena, cebada o centeno (García-Calvo et al., 2024).

*Avena*: es un cereal ampliamente consumido en el mundo. Suele consumirse como granos integrales, copos de avena, avena triturada o polvo de avena. También se emplea como ingrediente en la preparación de diversos productos de panadería, panificados, galletas, tortas o budines, entre otros. En comparación con otros tipos de cereales, la avena contiene una mayor proporción de proteínas y lípidos y una menor cantidad de carbohidratos. Sin embargo, el almidón sigue siendo el componente mayoritario de la avena, entre un 27 y 50%, con un 13 a 30% de fibra dietética. Dentro de esta última, entre el 3 y 8% corresponde a  $\beta$ -glucano, un polisacárido que promueve la salud intestinal, cardiovascular y metabólica. Por otro lado, contiene entre un 5 y 12% de grasas, aportando ácidos grasos insaturados y en menor medida ácidos grasos saturados, y entre un 9 y 17% de proteínas. En cuanto a las proteínas, presenta principalmente globulinas y en menor proporción prolaminas. También aportan minerales como el calcio, fósforo, hierro y zinc, y vitaminas E, C y del complejo B, así como diferentes compuestos bioactivos, entre los que se encuentran los polifenoles, flavonoides y fitoesteroles, con funciones antioxidantes, antiinflamatorias y antiaterogénicas (Kim et al., 2021; Alemayehu et al., 2023). Si bien, son varios los beneficios de consumir este alimento, debido a la presencia de prolaminas, puede convertirse en un riesgo alimentario para personas intolerantes o alérgicas, como se mencionó en el caso del trigo.

*Almidón de maíz*: es estructuralmente similar al almidón presente en el trigo, diferenciándose en la proporción de amilosa y amilopectina. Sin embargo, dependiendo de la fuente de la cual se extraiga el almidón, pueden presentar diferentes propiedades fisicoquímicas. Se lo considera un producto económico y suele emplearse en la industria alimentaria con el fin de espesar, emulsionar, formar geles, estabilizar diversos productos, entre otros usos. La semilla de maíz, puede contener entre un 60 y 75% de almidón (Rashwan et al., 2024).

### **3.3.4 Espectroscopía infrarroja**

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica sencilla, rápida y de bajo costo que requiere una mínima cantidad de muestra, y al combinarla con análisis quimiométricos, ha resultado eficaz para comprobar la genuinidad de medicamentos y de diferentes matrices alimentarias. Este método se basa en la interacción entre la radiación electromagnética, en la región del

infrarrojo, con la muestra. Cuando las moléculas de la muestra absorben la radiación, los enlaces químicos que unen sus diferentes átomos comienzan a vibrar, produciendo estiramientos o acortamientos de los enlaces o generando la apertura o cierre de los ángulos de dichos enlaces (flexión). Debido a que cada molécula o grupo funcional absorbe la energía en diferentes longitudes de onda y vibra de una manera específica, se genera un espectro característico, lo que permite identificar los distintos compuestos presentes en la muestra analizada (Orsini & Aparicio, 2021; Ahmad et al., 2022).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utiliza la región del IR medio ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Para realizar una medida, la muestra es colocada en el espectrómetro, que emite la radiación IR. Ésta atraviesa la muestra, donde parte de la radiación va a ser absorbida por la misma y parte va a ser transmitida y detectada por un interferómetro. De esta manera, se genera un interferograma al cual se le aplica una operación matemática, denominada transformada de Fourier, para convertir dicha señal en un espectro de transmitancia/absorbancia en función del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). De esta manera, se pueden observar e identificar bandas características de los diferentes grupos funcionales que están presentes en la muestra (Orsini & Aparicio, 2021; Ahmad et al., 2022).

Existen diferentes técnicas utilizadas para adquirir el espectro: transmisión, reflectancia difusa (DRIFTS) y reflectancia total atenuada (ATR). En la espectroscopía IR de transmisión, el haz de luz atraviesa la muestra, que debe disolverse en bromuro de potasio (KBr) y prensarse en un soporte en forma de disco (pastilla). Este método no es eficaz para muestras que no son transparentes o no pueden disolverse correctamente. La técnica DRIFTS se utiliza para muestras en polvo o con superficies rugosas, que requieren escasa o nula preparación y no deben diluirse. Finalmente, el método ATR se basa en el fenómeno de la reflexión total interna, donde la radiación IR interactúa con la muestra mediante cristales de zinc-selenio, germanio, silicio o diamante. La muestra no requiere preparación previa, es colocada sobre el cristal y absorbe parte de la energía emitida, resultando en una onda IR atenuada (Huggias, 2017; Ahmad et al., 2022).

### 3.3.5 Análisis quimiométrico

La quimiometría es una herramienta que utiliza modelos estadísticos y matemáticos para extraer la mayor cantidad de información relevante a partir de un gran número de datos químicos, con el fin de facilitar la interpretación de los mismos y lograr una comprensión más eficiente del sistema bajo estudio (Much, 2021). El método más utilizado corresponde al análisis multivariado, el cual permite evaluar de forma simultánea numerosas variables. Según lo que se quiera analizar, se pueden obtener modelos descriptivos, que buscan comprender el comportamiento del sistema en base a sus propiedades químicas, y modelos predictivos, que se enfocan en predecir dichas propiedades en sistemas nuevos y desconocidos. En particular, cuando se estudian diferentes matrices alimentarias para detectar su autenticidad, suelen aplicarse análisis exploratorios de datos (ej. PCA), análisis de discriminación y clasificación (ej. SIMCA, PLS-DA) y análisis de regresión y predicción (ej. PLS, OPLS). Para llevar a cabo dichos análisis, la matriz de datos original debe someterse a un preprocesamiento, (ej. escalonamiento, centrado en la media, eliminación de outliers), con el objetivo de disminuir interferencias no deseadas, ruido instrumental, señales de dispersión, entre otras (Much, 2021; González-Domínguez et al., 2022).

### 3.3.6 Prueba de Lugol

Una forma sencilla y práctica de detectar almidón en una muestra, ya sea biológica o alimentaria, es mediante la prueba de Lugol. Ésta es una técnica cualitativa, basada en la interacción que se produce entre el yodo (presentes en el reactivo de Lugol) y la amilosa que constituye la molécula de almidón. El Lugol consiste en una solución de yoduro de potasio (KI), yodo ( $I_2$ ) y agua destilada. La amilosa presenta una estructura helicoidal, con espacios vacíos en su interior, lo que permite formar un complejo de inclusión al entrar en contacto con los iones de triyoduro ( $I_3^-$ ), generados en la solución. Dicha reacción produce un cambio de color hacia el azul, morado o negro, dependiendo de la proporción de amilosa, característica de cada molécula de almidón (Juárez, 2023).

### **3.3.7 Método de Soxhlet**

El método de Soxhlet es una técnica utilizada para extraer compuestos solubles en un disolvente particular de una matriz sólida, que pueden ser biológica o alimentaria. El procedimiento se lleva a cabo en un aparato Soxhlet que contiene un matraz, donde se coloca una pequeña cantidad de solvente, un extractor, donde se coloca la muestra sólida envuelta en un cartucho de celulosa de alta pureza, y un condensador, que sirve para enfriar el vapor del solvente generado por calentamiento. De esta forma, el solvente se calienta, el vapor asciende al condensador, donde se enfría y adquiere nuevamente estado líquido, el cual cae sobre la muestra, disolviendo los compuestos solubles presentes en la misma. En la cámara de extracción, el solvente se acumula hasta alcanzar un sifón, momento en el cual, el solvente junto con los compuestos disueltos, se vuelcan en el matraz, volviendo a comenzar el ciclo. Este procedimiento se repite múltiples veces, hasta obtener una cantidad suficiente de los compuestos que se buscaban extraer de la muestra (Dmitrienko et al., 2024).



## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

En base a la metodología planteada, el trabajo se ubicó dentro de una investigación experimental: Según Arias (2016), se trata de un proceso en el que un objeto o grupo de individuos es expuesto a determinadas condiciones, estímulos o tratamientos (variable independiente) con el fin de analizar los efectos o reacciones que se generan (variable dependiente). Este tipo de investigación es netamente explicativa, ya que busca entender el porqué de los hechos mediante el establecimiento de relaciones causa-efecto a través de la prueba de hipótesis. Los resultados y conclusiones obtenidos, representan el nivel más profundo del conocimiento.

### **4.1 Técnicas de recolección y procesamiento de datos**

#### **4.1.1 Obtención del polvo de almendras**

Las almendras empleadas para la obtención del polvo fueron proporcionadas por productores locales de la ciudad de Viedma, Río Negro. Los adulterantes seleccionados fueron maní, harina de trigo, harina de avena y almidón de maíz. La harina de trigo, de avena y el almidón de maíz fueron adquiridos en un mercado local junto con los maníes. Tanto las muestras de almendras como los adulterantes se conservaron refrigeradas en heladera hasta su procesamiento. Todos los reactivos químicos empleados en el presente trabajo fueron de grado analítico.

Se obtuvieron diferentes muestras de polvo de almendras, pertenecientes a distintas variedades, a partir de las semillas enteras. Las mismas se molieron con piel y sin piel. Para quitarles la piel, se realizó una inmersión en agua a 60°C por un tiempo de 30 minutos. Luego, se secaron en una estufa a 100 °C por 30 minutos y se procedió a su molienda utilizando un molino de cuchillas marca Zelian (Figura 2). Por otro lado, los frutos de maní se pelaron previamente en forma manual y luego se trituraron en un molinillo comercial de cuchillas marca Zelian hasta formar el polvo (Figura 3). Es importante mencionar que la variación en el tamaño de partícula de las muestras genera ruido en los datos espectrales, por lo tanto, para obtener partículas de tamaño similar tanto el polvo de almendra como los materiales adulterantes, fueron tamizados utilizando un tamiz de malla de 250 µm.

**Figura 2:** Etapas del proceso de obtención del polvo de almendras



*Nota.* La figura muestra en **a:** diferentes variedades de almendras, **b:** inmersión en agua a 60 °C, **c:** almendras peladas y secadas en estufa, **d y e:** molienda de las semillas, **f:** tamizado del polvo obtenido.

**Figura 3:** Etapas del proceso de obtención del polvo de maní



*Nota.* La figura muestra en **a:** maní con cáscara, **b:** pelado y remoción de la piel de forma manual, **c:** tamizado del polvo de maní obtenido por molienda.

#### 4.1.2 Determinación del rendimiento, porcentaje de humedad y contenido graso del polvo de almendras

Se calculó el rendimiento porcentual del polvo de almendras obtenido a partir de la semilla entera pelada y seca. A su vez, se determinó el porcentaje de humedad mediante el método gravimétrico por secado en estufa de aire a 105°C hasta peso constante, de acuerdo con el método de la Asociación de Químicos Analíticos Oficiales (AOAC INTERNACIONAL) 925.10. Asimismo, se determinó el contenido lipídico del polvo de almendras utilizando el método Soxhlet. Para ello, la muestra se sometió a una extracción con solvente mediante un extractor tipo Soxhlet, empleando hexano como disolvente. El solvente circuló durante 2 horas y fue posteriormente recuperado por destilación, mientras que la grasa extraída se cuantificó por diferencia de peso (Figura 4).

**Figura 4:** Determinación del contenido lipídico



*Nota.* La figura muestra en **a**: extractor Soxhlet en funcionamiento, **b**: se observa en detalle el matraz con el disolvente sobre la fuente de calor y el cartucho de celulosa con la muestra en su interior, dentro de la cámara de extracción.

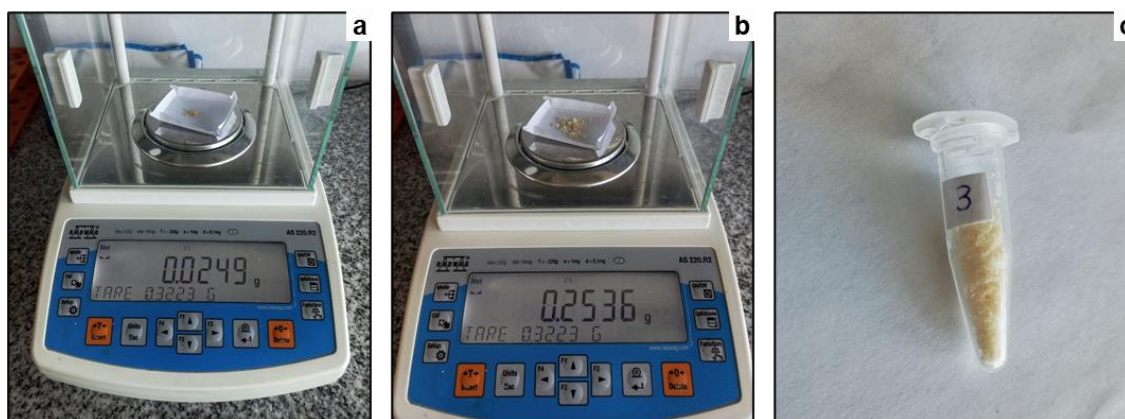
### 4.1.3 Control de almidón en muestras genuinas

Con el propósito de determinar posibles contaminaciones durante el proceso de obtención del polvo de almendras y como medida de control de calidad, se realizó una detección cualitativa de almidón mediante la prueba de Lugol. Este método colorimétrico se fundamenta en la interacción entre la amilosa y los iones de yodo, formando un complejo de color azul (Wang et al., 2024). El reactivo de Lugol se preparó disolviendo 5 g de yodo y 10 g de yoduro de potasio en 85 mL de agua destilada, obteniéndose una solución de color amarillo-marrón. Para el análisis, se aplicaron tres gotas de la solución preparada directamente sobre las muestras. Tras la aplicación del reactivo, se observó la muestra para identificar cambios en la coloración. La aparición de una tonalidad azul oscuro, violeta o negro es indicativo de la presencia de almidón.

### 4.1.4 Preparación de las muestras de almendras adulteradas

Se prepararon muestras de polvo de almendras adulteradas con cuatro tipos de adulterantes (maní, harina de trigo, avena y almidón de maíz) en diferentes concentraciones, de 0 a 30% (Figura 5). Se establecieron diez niveles de adulteración para el maní (5 - 7,5 - 10 - 12,5 - 15 - 17,5 - 20 - 22,5 - 25 - 30%) y nueve niveles para el resto de los adulterantes (7,5 - 10 - 12,5 - 15 - 17,5 - 20 - 22,5 - 25 - 30%). Por cada nivel, se elaboraron dos réplicas independientes (Tabla 1).

**Figura 5:** Procedimiento de preparación de muestras adulteradas



*Nota.* La figura muestra en **a**: cantidad de adulterante, **b**: adulterante más polvo de almendras, **c**: muestra adulterada.

**Tabla 1:** Composición de las muestras adulteradas de polvo de almendras.

Muestra	Polvo de almendras (g)	Maní (g)	Harina de trigo (g)	Avena (g)	Almidón de maíz (g)	% Adulteración
1	0,27	0,01	-	-	-	5,1
2	0,25	0,01	-	-	-	5,0
3	0,23	0,02	-	-	-	7,37
4	0,23	0,02	-	-	-	7,27
5	0,23	0,02	-	-	-	9,7
6	0,22	0,03	-	-	-	10,0
7	0,22	0,03	-	-	-	12,45
8	0,22	0,03	-	-	-	12,41
9	0,21	0,04	-	-	-	15,0
10	0,22	0,04	-	-	-	15,0
11	0,21	0,04	-	-	-	17,19
12	0,21	0,04	-	-	-	17,41
13	0,20	0,05	-	-	-	19,6
14	0,20	0,05	-	-	-	20,2
15	0,19	0,06	-	-	-	22,44
16	0,19	0,06	-	-	-	22,39
17	0,19	0,06	-	-	-	25,0
18	0,19	0,06	-	-	-	24,9
19	0,17	0,07	-	-	-	30,0
20	0,18	0,08	-	-	-	30,0
21	0,23	-	0,02	-	-	7,5
22	0,23	-	0,02	-	-	7,4
23	0,23	-	0,02	-	-	9,96
24	0,23	-	0,03	-	-	10,04
25	0,22	-	0,03	-	-	12,57
26	0,22	-	0,03	-	-	12,42
27	0,21	-	0,04	-	-	14,9
28	0,21	-	0,04	-	-	15,0
29	0,21	-	0,04	-	-	17,43
30	0,21	-	0,04	-	-	17,47
31	0,20	-	0,05	-	-	19,9
32	0,20	-	0,05	-	-	20,3
33	0,19	-	0,06	-	-	22,42
34	0,19	-	0,06	-	-	22,41

Continuación en la página 24

**Tabla 1:** Composición de las muestras adulteradas de polvo de almendras. Continuación.

Muestra	Polvo de almendras (g)	Maní (g)	Harina de trigo (g)	Avena (g)	Almidón de maíz (g)	% Adulteración
35	0,19	-	0,06	-	-	24,9
36	0,19	-	0,06	-	-	24,9
37	0,17	-	0,08	-	-	30,9
38	0,18	-	0,08	-	-	30,0
39	0,23	-	-	0,02	-	7,6
40	0,23	-	-	0,02	-	7,6
41	0,22	-	-	0,03	-	10,04
42	0,23	-	-	0,03	-	10
43	0,22	-	-	0,03	-	12,47
44	0,22	-	-	0,03	-	12,65
45	0,21	-	-	0,04	-	15,2
46	0,21	-	-	0,04	-	15,1
47	0,21	-	-	0,04	-	17,28
48	0,21	-	-	0,04	-	17,46
49	0,20	-	-	0,05	-	20,0
50	0,20	-	-	0,05	-	20,3
51	0,19	-	-	0,06	-	22,62
52	0,19	-	-	0,06	-	22,62
53	0,19	-	-	0,06	-	24,8
54	0,19	-	-	0,06	-	25,0
55	0,17	-	-	0,08	-	30,3
56	0,18	-	-	0,08	-	30,0
57	0,23	-	-	-	0,02	7,4
58	0,23	-	-	-	0,02	7,6
59	0,23	-	-	-	0,02	8,87
60	0,22	-	-	-	0,03	10,63
61	0,22	-	-	-	0,03	12,52
62	0,22	-	-	-	0,03	12,5
63	0,21	-	-	-	0,04	14,9
64	0,21	-	-	-	0,04	14,9
65	0,21	-	-	-	0,04	17,55
66	0,21	-	-	-	0,04	17,45
67	0,20	-	-	-	0,05	20,2
68	0,20	-	-	-	0,05	20,0

Continuación en página 25

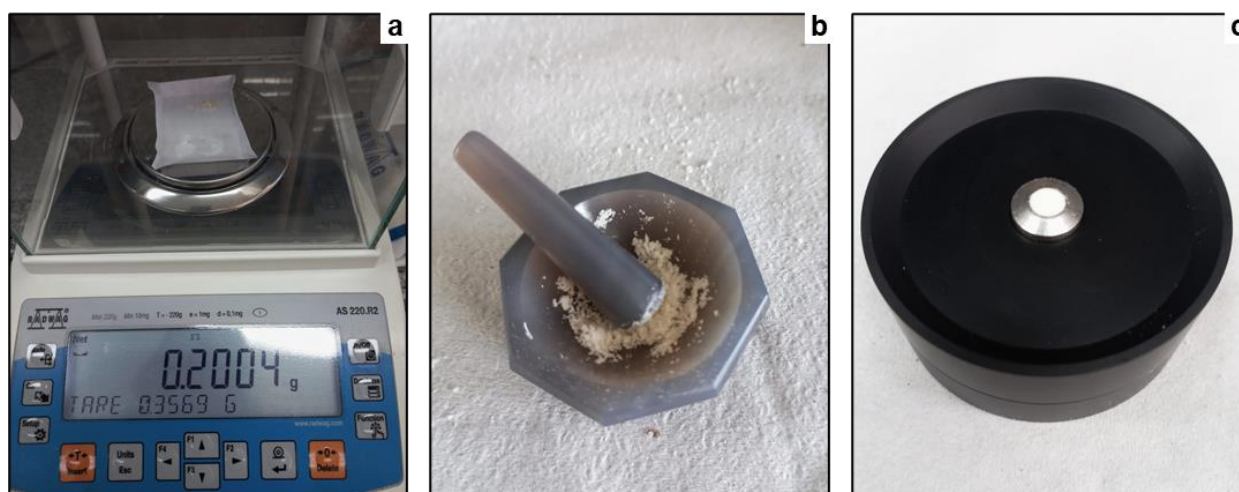
**Tabla 1:** Composición de las muestras adulteradas de polvo de almendras. Continuación.

Muestra	Polvo de almendras (g)	Maní (g)	Harina de trigo (g)	Avena (g)	Almidón de maíz (g)	% Adulteración
69	0,19	-	-	-	0,06	22,65
70	0,19	-	-	-	0,06	22,46
71	0,19	-	-	-	0,06	24,9
72	0,19	-	-	-	0,06	25,1
73	0,18	-	-	-	0,08	30,0
74	0,18	-	-	-	0,08	30,0

#### 4.2 Adquisición de datos espectrales

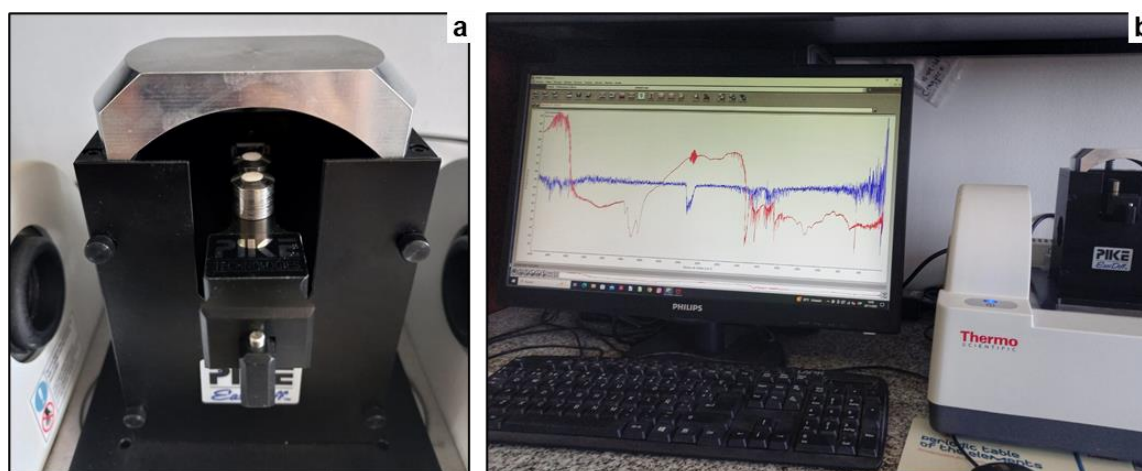
Los espectros infrarrojos de las muestras genuinas y las adulteradas fueron obtenidos utilizando un equipo de la marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS5, en modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS - Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Para esto, cada una de las muestras fue mezclada con KBr en una proporción 20:80 (20 mg de muestra y 80 mg de KBr) (Figura 6). Las medidas se tomaron en el rango  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y un total de 32 scans por muestra y la medición fue realizada por duplicado (Figura 7).

**Figura 6:** Preparación de la muestra para la obtención del espectro.



*Nota.* La figura muestra en **a**: pesaje de muestra más KBr, **b**: pulverización de la mezcla, **c**: porta muestra con la muestra a medir.

**Figura 7:** Obtención de los espectros FTIR.



*Nota.* La figura muestra en **a**: blanco (KBr) y muestra colocados en el espectrómetro FTIR, **b**: lectura del espectro con el software OMNIC.

#### 4.3 Procesamiento y análisis de datos

Los datos espectrales obtenidos fueron preprocesados mediante técnicas como corrección de línea base o centrado en la media (MC), normalización, eliminación de tendencia (Detrend), corrección de dispersión multiplicativa (MSC) y variable normal estándar (SNV), con el objetivo de corregir desplazamientos espectrales a causa de distintos componentes de las muestras y corregir variaciones en la línea de base.

Para reducir la variabilidad no informativa y mejorar la calidad de los modelos analíticos, se eliminaron del espectro, los números de onda correspondientes a las variaciones de dióxido de carbono ( $2280\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ ) y al extremo más alejado del mismo ( $3300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Posteriormente, se realizó un método exploratorio no supervisado, específicamente, un análisis de componentes principales (PCA), con el fin de reducir la dimensionalidad de los datos a un número mínimo de componentes y poder así, observar el comportamiento de las muestras, identificando diferencias entre muestras, posibles agrupaciones y valores atípicos. A su vez, el PCA brinda un sub-set de vectores, conocidos como *loadings*, que representan la variable de contribución de cada CP (componente principal) en particular. El valor absoluto que toma cada variable muestra cuánto influye la misma a la CP. Valores cercanos a cero indican poca contribución; cuando los valores son positivos significa que tienen una

correlación positiva con la CP y viceversa (Much, 2021). Por otro lado, se aplicaron métodos supervisados de reconocimiento de patrones como herramientas quimiométricas, con dos propósitos principales: detectar muestras puras de adulteradas (análisis de clasificación: cualitativo); y para identificar el porcentaje de adulteración en las mismas (análisis de regresión: cuantitativo).

Los análisis quimiométricos y el modelado de datos se llevaron a cabo en entorno MATLAB v.8.5.0 (The Mathworks Inc., Natick, MA), utilizando el paquete de algoritmos clasificación Toolbox para los análisis de clasificación, y el paquete de calibración multivariada I para los análisis de regresión. El mismo se encuentra disponible de forma gratuita en internet: <https://michem.unimib.it/download/matlab-toolboxes/classification-toolbox-for-matlab/>

#### **4.3.1 Análisis de clasificación**

Para el análisis de clasificación de las muestras, en primer lugar, se determinó si las muestras comerciales se encontraban adulteradas o no. La matriz que se utilizó en este análisis presentó 8 muestras puras de polvo de almendras obtenidas en el laboratorio y 16 muestras adulteradas seleccionadas al azar (cuatro por cada adulterante). El método que se empleó fue el análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) (Faqeerzada et al., 2020a). Se seleccionó el menor número de variables latentes (VL) que estimó el modelo. En este caso, el análisis presentó dos clases: muestras puras - muestras adulteradas.

Por otro lado, se realizó un análisis de clasificación con los cuatro tipos de adulterantes utilizados mediante el método de analogía de clases por modelado suave independiente (SIMCA) (Faqeerzada et al., 2020a). En este caso, se seleccionó el menor número de CPs y se evaluaron cuatro clases (adulteración con maní - trigo - avena - almidón). Dicho método analiza una clase a la vez, por lo que se generaron cuatro modelos diferentes, uno para cada clase de adulterantes. Para evaluar el desempeño de los modelos se tuvieron en cuenta los parámetros de sensibilidad ( $S^*$ ), que mide la capacidad del modelo para clasificar de forma correcta las muestras que pertenecen a una determinada clase; especificidad ( $SP^*$ ), que indica la capacidad que tiene una clase para no considerar como propias las muestras de las demás; y la precisión ( $PR^*$ ), que evalúa la capacidad para identificar predicciones erróneas

dentro de una clase. Estos índices pueden tomar valores entre 0 (no clasificación) y 1 (clasificación perfecta). A su vez, se tuvo en cuenta la matriz de confusión que permite comparar las predicciones respecto a la realidad, mostrando los errores y aciertos para cada clase. Los elementos que se encuentran en las diagonales de la matriz corresponden a la cantidad de muestras clasificadas correctamente, mientras que los elementos que no están en dichas diagonales contienen las muestras mal clasificadas (Faqueerzada et al., 2020b; Much, 2021).

\*Sensibilidad =  $(n^{\circ} \text{ muestras puras detectadas} / n^{\circ} \text{ total muestras puras}) \times 100$

\*Especificidad =  $(n^{\circ} \text{ muestras adulteradas detectada} / n^{\circ} \text{ total muestras adulteradas}) \times 100$

\*Precisión =  $(n^{\circ} \text{ muestras correctamente detectadas} / n^{\circ} \text{ total de muestras}) \times 100$

#### **4.3.2 Análisis de regresión**

Para obtener los modelos predictivos basados en técnicas de calibración multivariada, se empleó la regresión por cuadrados mínimos parciales (PLS) (Netto et al., 2023). Se realizó un modelo para cada tipo de adulterante. Del total de muestras, se seleccionó aleatoriamente un conjunto de calibración y otro de validación, en una relación 80:20, respectivamente, como se sugiere en Ciurczak et al. (2021). Se seleccionó el número de VL teniendo en cuenta la raíz del error cuadrático medio de la validación cruzada (RMSECV) (Much, 2021).

Para evaluar la calidad de los modelos, se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: el coeficiente de regresión ( $R^2$ ), que indica qué porcentaje de la variabilidad explica mejor el modelo, es decir, cuánto se ajustan los datos a la recta; el error cuadrático medio de predicción (RMSEP), que mide el error promedio al predecir; el error relativo porcentual de predicción (REP%), que permite comparar qué tan grande es el error respecto al valor real; y el límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ), que indican la concentración que puede predecir el modelo con precisión. A su vez, se evaluó la exactitud del método mediante un gráfico de concentración predicha en función de la concentración nominal (real), y la estimación de la elipse de confianza, la cual define una región en el plano de la concentración predicha vs. la nominal, donde se espera que se encuentren las muestras con

una probabilidad del 95%. Las muestras que se encuentren dentro de dicha región son consideradas consistentes con el modelo generado (Much, 2021; Netto et al., 2023).

#### **4.4 Validación de los modelos**

Todos los modelos finales construidos fueron validados mediante una validación cruzada (validación interna). Además, se realizó una validación externa, a fin de analizar las capacidades predictivas de cada modelo. En este caso, se utilizaron seis muestras de polvos de almendras comerciales adquiridas en el mercado local (PA 1, PA 2, PA 3, PA 4, PA 5 y PA 6), a fin de analizar las capacidades predictivas de cada modelo (validación externa). En los modelos de clasificación, se evaluó la matriz de pertenencia, que asigna cada muestra a una clase. Mientras que, en los modelos de regresión, se tuvieron en cuenta las concentraciones predichas para cada muestra.

Por otro lado, se sometió las muestras comerciales a la prueba de Lugol para identificar mediante una técnica rápida y visual si las mismas presentaron almidón en su composición.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

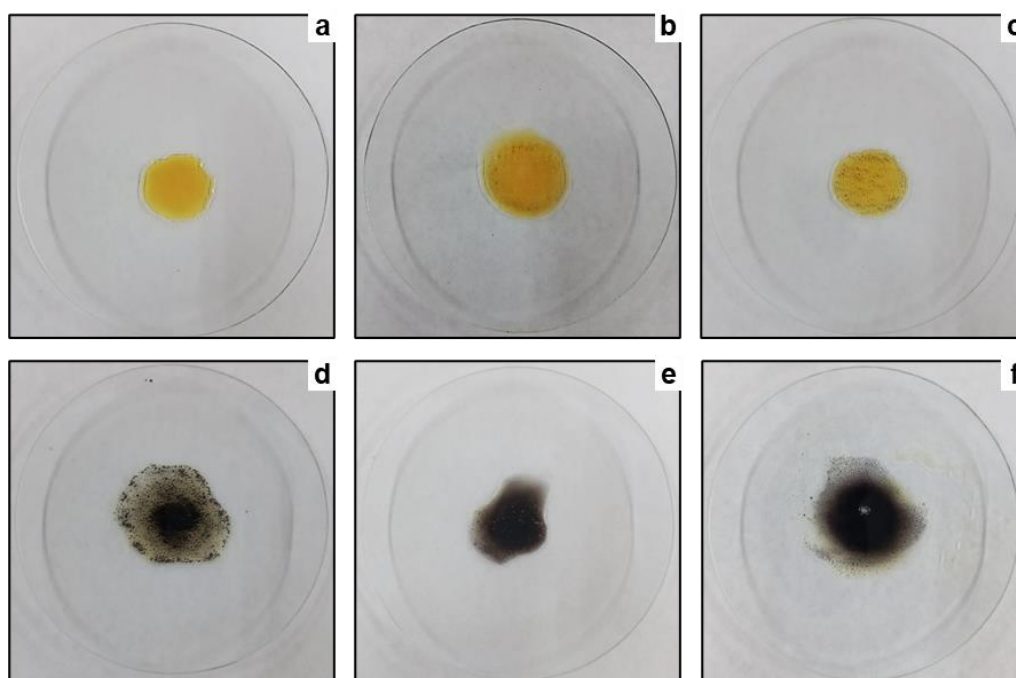
### 5.1 Rendimiento y composición del polvo de almendras

En función de la metodología planteada, se obtuvo el polvo de almendras molido y tamizado con un rendimiento del 38,1% p/p, calculado a partir de almendras enteras y peladas. Dicho valor debe interpretarse en el contexto del procedimiento aplicado, particularmente en relación con el control del tamaño de partícula. En procesos de molienda sin remoción de componentes, el rendimiento teórico tiende a aproximarse a la masa inicial, ya que no se producen transformaciones que impliquen pérdidas de materia más allá de aquellas de carácter operativo (Fellows, 2017). No obstante, en el presente estudio se incorporó una etapa de tamizado con malla de 250  $\mu\text{m}$ , por lo que el rendimiento obtenido no representa la totalidad del material procesado, sino exclusivamente la fracción fina que cumple con el criterio granulométrico establecido.

El contenido de humedad del polvo obtenido fue de 4,27%, similar al reportado por Kirkyol y Akköse (2023) para polvo de almendra comercial, lo que respalda la consistencia de la matriz obtenida, dado que la humedad constituye un parámetro de calidad crítico en este tipo de producto, al influir directamente en su estabilidad fisicoquímica y microbiológica, así como en su comportamiento durante el almacenamiento. Por su parte, el contenido de materia grasa fue de 58%, encontrándose dentro del rango establecido por Beltrán Sanahuja et al. (2021), evidenciando la representatividad de la materia prima empleada y su coherencia con la naturaleza lipídica de la almendra.

Por otro lado, mediante la prueba de Lugol, se pudo comprobar la ausencia de almidón en el polvo de almendras, ya que presentó un resultado negativo, reflejando, asimismo, que no hubo contaminación durante su procesamiento. El mismo resultado se obtuvo para el maní, mientras que para los otros adulterantes (harina de trigo, avena y almidón de maíz) el resultado fue positivo, presentando cambio de coloración ante la presencia de almidón, uno de los componentes principales de dichas matrices (Figura 8).

**Figura 8:** Resultados de la prueba de Lugol para muestras puras.



*Nota.* La figura muestra en **a**: blanco (reactivo de Lugol), **b**: polvo de almendras, **c**: maní, **d**: harina de trigo, **e**: avena, **f**: almidón de maíz.

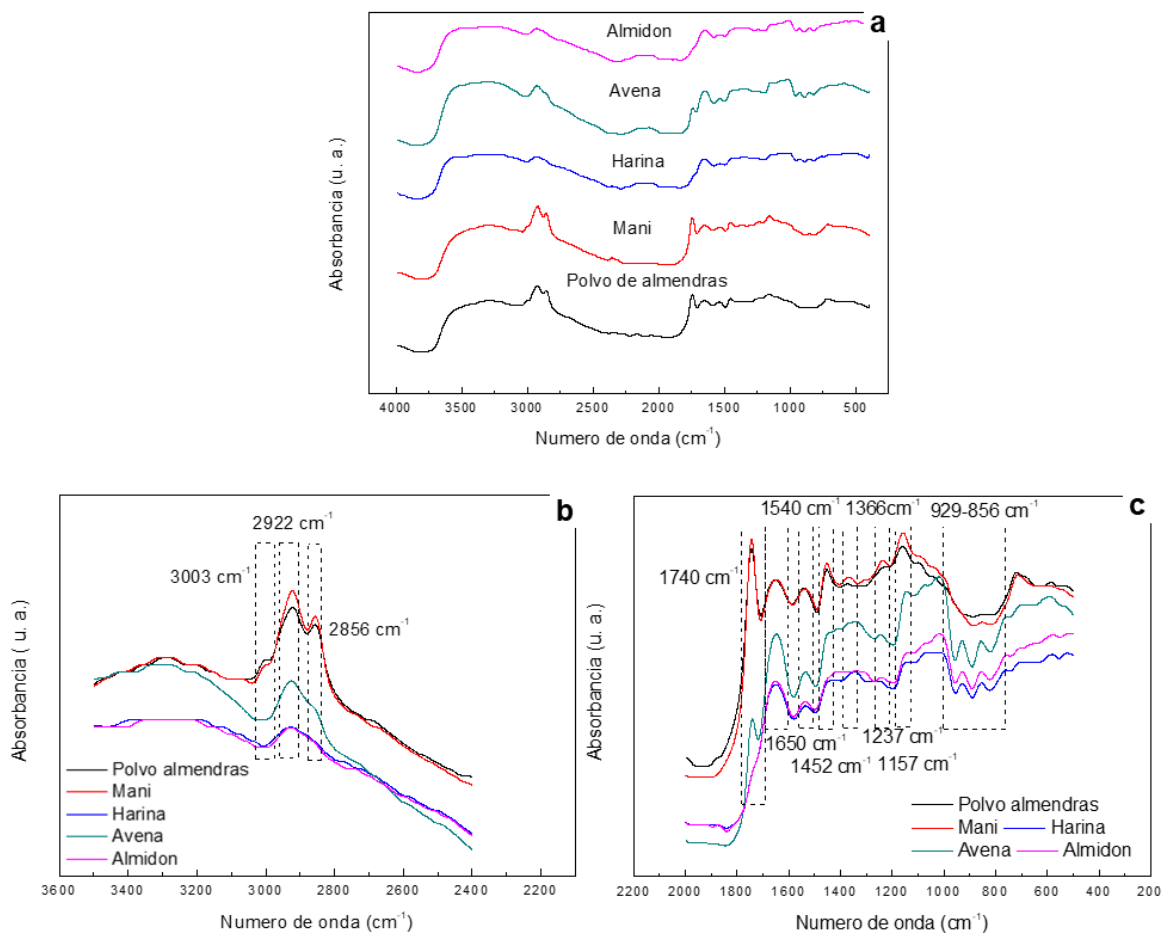
## 5.2 Análisis espectral del polvo de almendras y sus adulterantes

El análisis de los espectros FTIR obtenidos para el polvo de almendras y los distintos adulterantes estudiados permite identificar similitudes y diferencias relacionadas con la composición química de cada matriz (Figura 9). En la región de  $3500\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  se observa la presencia de bandas asociadas a vibraciones de estiramiento de grupos C–H alifáticos, particularmente aquellas observadas alrededor de  $2922\text{ cm}^{-1}$ ,  $2856\text{ cm}^{-1}$  y  $3003\text{ cm}^{-1}$ , evidencian la contribución de compuestos lipídicos, los cuales se encuentran principalmente en las muestras de almendra y maní.

Por otro lado, en la región comprendida entre  $2000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , se observan bandas que pueden asociarse tanto a la fracción lipídica, como la señal cercana a  $1740\text{ cm}^{-1}$  atribuida al grupo carbonilo de ésteres presentes en triglicéridos, como a la fracción proteica, evidenciada por las bandas correspondientes a Amida I y Amida II, alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1540\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Faqeerzada et al., 2020b). Asimismo, la presencia de señales en la región  $1030\text{--}780\text{ cm}^{-1}$  en las muestras de avena, harina y almidón, asociadas a vibraciones de

enlaces C–O y C–O–C características de polisacáridos, refleja el mayor contenido de carbohidratos en estas matrices (Faqeerzada et al., 2020a). De esta manera, las diferencias observadas en los perfiles espectrales permiten distinguir matrices ricas en lípidos, como el polvo de almendras y el maní, de aquellas caracterizadas principalmente por una mayor proporción de carbohidratos, como la avena, harina y almidón. En consecuencia, el análisis mediante espectroscopía FTIR constituye una herramienta útil para evidenciar posibles adulteraciones en polvo de almendras, ya que permite identificar variaciones en las bandas características asociadas a los principales componentes químicos presentes en estas matrices alimentarias.

**Figura 9:** Espectros FTIR de las muestras de polvo de almendras puras y sus adulterantes (absorbancia en función del número de onda).



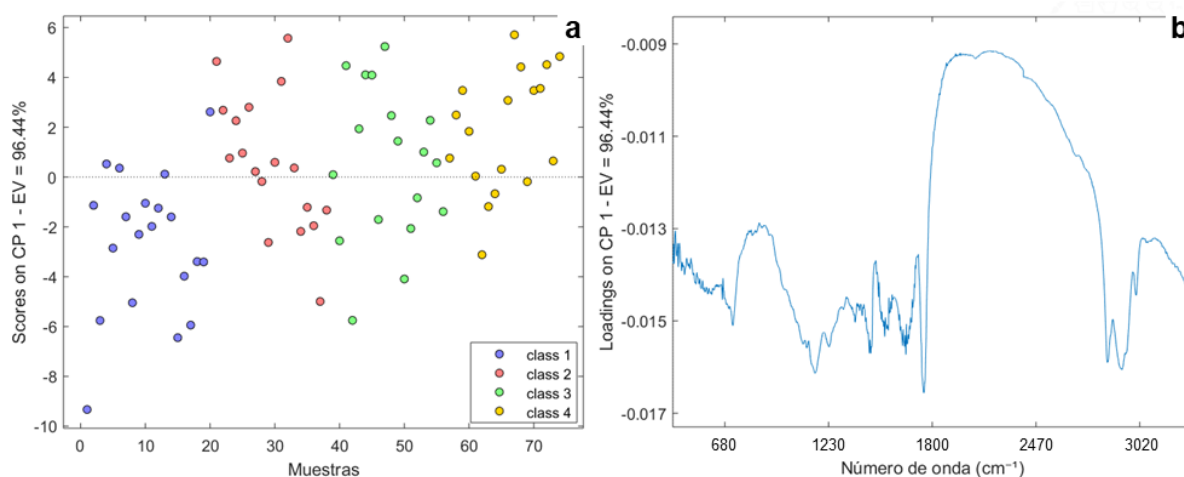
*Nota.* La figura muestra en **a**: espectro completo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , **b**: región del espectro de 3500 a 2400  $\text{cm}^{-1}$ , **c**: región del espectro de 2000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3 Análisis quimiométrico de los datos

#### 5.3.1 Análisis de componentes principales (PCA)

Se realizó un análisis de PCA para evaluar el comportamiento de las muestras de polvo de almendras adulteradas con los cuatro tipos de adulterantes. Las muestras tuvieron un preprocesamiento MC, con el objetivo de mejorar las señales instrumentales y se seleccionaron dos CP que alcanzaron una varianza explicada acumulada del 98,4%, con el mayor aporte de la primera CP que explicó el 96,4% (Figura 10a). Puede observarse a lo largo de la CP 1 una tendencia de las muestras a agruparse según el tipo de adulterante. En la Figura 10b se encuentran graficados los *loadings* para la CP 1, donde se puede observar que la mayor contribución se da entre los 1200 y 1800  $\text{cm}^{-1}$ , y alrededor de los 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Debido a que la CP 2 no aportó datos significativamente diferentes, no se muestra el gráfico de *scores* ni de *loadings* en función de la misma.

**Figura 10:** Análisis PCA para las muestras de polvo de almendras adulteradas.



*Nota.* La figura muestra en **a**: gráfico de *scores* según la CP 1 para las muestras adulteradas (clase 1: maní; clase 2: trigo; clase 3: avena; clase 4: almidón), **b**: gráfico de *loadings* según la CP 1.

#### 5.3.2 Análisis de clasificación

Se generó un modelo de clasificación PLS-DA para la discriminación de las muestras, en puras (clase 1) o adulteradas (clase 2), construido a partir de las muestras de polvo de almendras puras y de muestras que fueron adulteradas en concentraciones conocidas, por

distintos tipos de adulterantes, con el fin de asignar muestras de composición desconocida a las categorías previamente establecidas. Dicho modelo tuvo un preprocesamiento MC y se realizó utilizando 3 VL. El modelo construido presentó el 100 % de la varianza explicada. Los índices de clasificación se pueden observar en la Tabla 2, mientras que la matriz de confusión se puede observar en la Tabla 3, junto con el porcentaje de muestras correctamente clasificadas (NER%).

**Tabla 2:** Índices de clasificación correspondientes a los conjuntos de calibración y predicción del modelo PLS-DA.

	<i>Conjunto de calibración</i>				<i>Conjunto de predicción</i>			
	Er	S	SP	PR	Er	S	SP	PR
<b>Clase 1</b>	0,06	0,88	1,00	1,00	0,06	0,88	1,00	1,00
<b>Clase 2</b>		1,00	0,88	0,94		1,00	0,88	0,94

*Nota.* Er: tasa de error. S: sensibilidad. SP: especificidad. PR: precisión.

Los valores de sensibilidad, especificidad y precisión son elevados tanto para la clase 1 (muestras puras) como para la clase 2 (muestras adulteradas) y se encuentran en concordancia con los valores encontrados en la bibliografía para este tipo de análisis.

**Tabla 3:** Matriz de confusión del modelo PLS-DA.

Real/predicción	Clase 1	Clase 2	NER%
<b>Clase 1</b>	7	1	87,5
<b>Clase 2</b>	0	16	100

*Nota.* NER% = (n° muestras bien clasificadas / n° total de muestras) x100. Las celdas sombreadas contienen las muestras correctamente clasificadas.

De los resultados mostrados en la tabla 3 se puede observar que el modelo PLS-DA construido permite distinguir muestras adulteradas de muestras puras con una buena precisión, superior al 85% para las dos clases. Estos resultados se encuentran, de igual modo, en concordancia con los resultados obtenidos por Faqeerzada et al. (2020a) y Netto et al. (2023) donde se observan porcentajes de precisión del orden del 80-99%.

Por otro parte, para clasificar las muestras adulteradas con maní (clase 1), trigo (clase 2), avena (clase 3) y almidón (clase 4), se generó en primer lugar, un modelo mediante PLS-DA, pero el mismo no resultó consistente, dejando más del 20% de las muestras sin asignar a ninguna clase. Por este motivo, se decidió utilizar el modelo SIMCA para clasificar las muestras según el tipo de adulterante, ya que, en este caso, todas las muestras fueron asignadas a una clase. Debido a que SIMCA clasifica una clase a la vez, se obtuvieron cuatro modelos, uno para cada tipo de adulterante. Los cuatro modelos tuvieron un preprocesamiento MC, mientras que sólo la clase 2 se le adicionó un preprocesamiento SNV. Los resultados de los mismos se encuentran en la tabla 4. Como puede observarse en dicha tabla, el rendimiento de los modelos fue mayor en los conjuntos de calibración en relación a los valores obtenidos para los conjuntos de validación (predicción). Esto puede deberse a que el número de muestras utilizado para validar los modelos no fueron suficientemente representativas para comprobar el poder clasificatorio de los mismos.

**Tabla 4:** Índices de clasificación correspondientes a los conjuntos de calibración y predicción de los modelos SIMCA para cada clase.

	CP	Var Ex (%)	<i>Conjunto de calibración</i>				<i>Conjunto de predicción</i>			
			Er	S	SP	PR	Er	S	SP	PR
<b>Clase 1</b>	2	99	0,11	0,90	0,89	0,75	0,15	0,80	0,91	0,76
<b>Clase 2</b>	2	89	0	1,00	1,00	1,00	0,11	0,78	1,00	1,00
<b>Clase 3</b>	2	99	0,24	0,78	0,75	0,50	0,29	0,61	0,80	0,50
<b>Clase 4</b>	4	100	0	1,00	1,00	1,00	0,17	0,67	1,00	1,00

*Nota.* Clase 1: maní. Clase 2: trigo. Clase 3: avena. Clase 4: almidón. CP: n° de componentes principales. Var Ex (%): varianza explicada. Er: tasa de error. S: sensibilidad. SP: especificidad. PR: precisión.

En la Tabla 5 puede observarse la matriz de confusión junto con el porcentaje de muestras correctamente clasificadas (NER%) para los cuatro modelos. En general, el NER% fue superior al 60%, con el mayor porcentaje de muestras correctamente clasificadas para el modelo de maní (80%). En cada caso, los modelos resultaron ser más precisos al reconocer

muestras que no pertenecían a la clase analizada, como tales. En particular, los modelos de trigo (clase 2) y almidón (clase 4) presentaron un NER% del 100% para dicha clasificación.

**Tabla 5:** Matriz de confusión de los modelos SIMCA para cada clase.

Real/Pred	Clase 1	Clase ≠ 1	NER%
Clase 1	16	4	80
Clase ≠ 1	5	49	90,7

Real/Pred	Clase 2	Clase ≠ 2	NER%
Clase 2	14	4	77,8
Clase ≠ 2	0	56	100

Real/Pred	Clase 3	Clase ≠ 3	NER%
Clase 3	11	7	61,1
Clase ≠ 3	11	45	80,4

Real/Pred	Clase 4	Clase ≠ 4	NER%
Clase 4	12	6	66,7
Clase ≠ 4	0	56	100

*Nota.* Clase 1: maní. Clase 2: trigo. Clase 3: avena. Clase 4: almidón. NER% = (n° muestras bien clasificadas / n° total de muestras) x100. Las celdas sombreadas contienen las muestras correctamente clasificadas.

### 5.3.3 Análisis de regresión

Para determinar la cantidad de adulterante presente en las muestras, se construyeron cuatro modelos predictivos mediante análisis PLS, uno para cada tipo de adulterante. Los parámetros estadísticos obtenidos por cada modelo se detallan en la tabla 6. En todos los casos, los modelos obtuvieron un buen ajuste, con un R<sup>2</sup> mayor a 0,90. Sin embargo, el desempeño de cada modelo varió según el tipo de adulterante analizado, mostrando diferencias en la capacidad de predicción y la sensibilidad analítica. El modelo generado para maní fue el que presentó menor exactitud y sensibilidad, en relación a los otros tres modelos, con el mayor error de predicción (3,11), un elevado error relativo (19,39) y valores elevados tanto para el LOD como para el LOQ (7,48 y 10,83 respectivamente). Esto puede asociarse a la similitud que presenta el maní, en su composición química, con la almendra, volviéndolo más difícil para ser detectado por el modelo, como se observó en el trabajo de Netto et al. (2023). Sin embargo, estos resultados difieren cuando se analizan las muestras usando espectroscopía NIRS, ya que, el modelo para maní resultó ser el más sensible (datos no publicados). El modelo más robusto y exacto fue aquel que analizó las muestras adulteradas

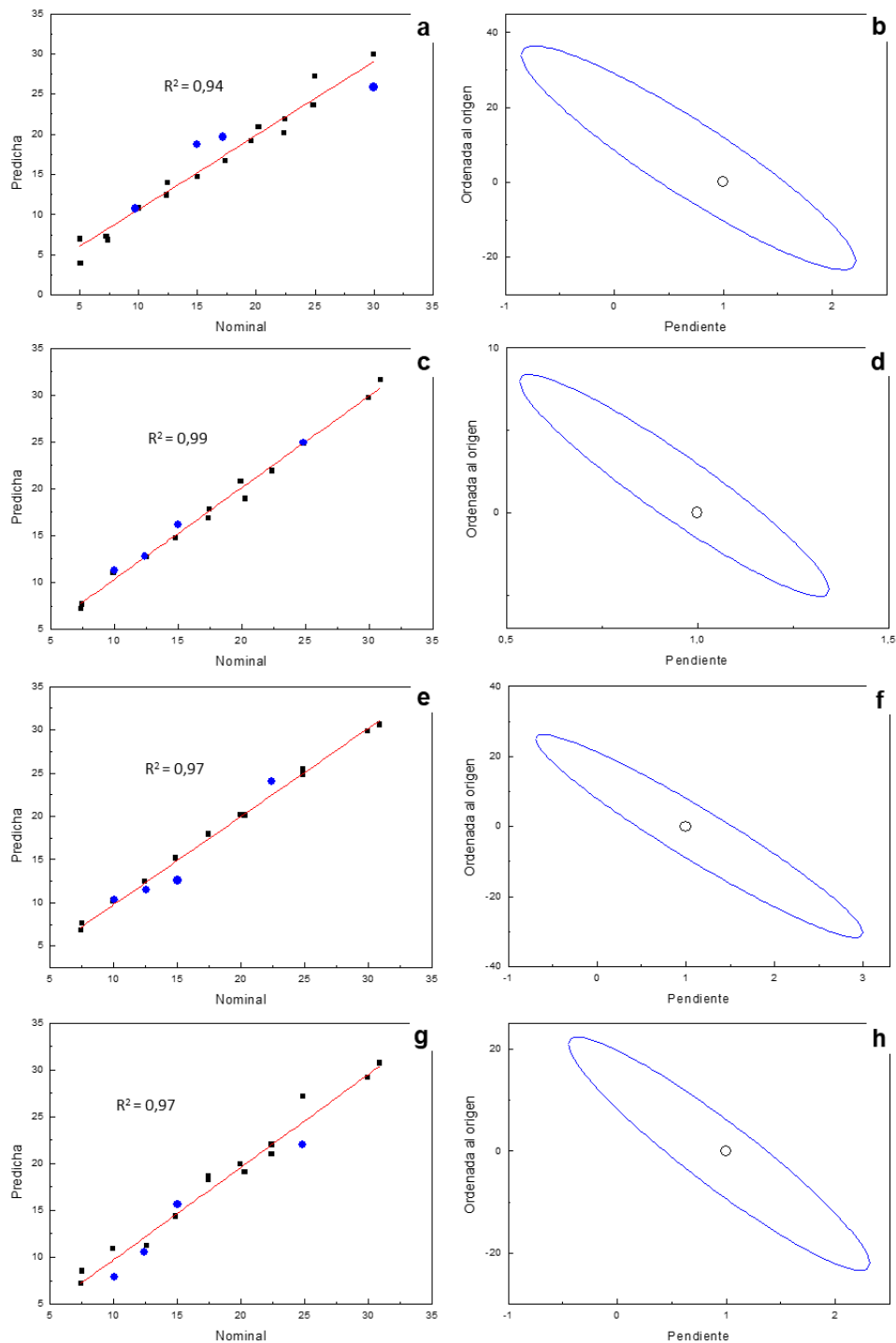
con trigo, con el  $R^2$  más elevado (0,99) y el error de predicción y error relativo más bajos (0,87 y 4,73 respectivamente). Esto puede estar relacionado a las diferencias en el contenido de proteínas y almidón, lo que facilita la discriminación por parte del modelo. A su vez, el modelo que presentó una mayor sensibilidad en la detección y cuantificación del porcentaje de adulteración fue el modelo correspondiente a la avena. Así, todos los resultados mostrados en la Tabla 6 se encuentran en concordancia con los obtenidos tanto por Faqeerzada et al., 2020a como Netto et al. (2023) al analizar polvo de almendras adulteradas con adulterantes similares a los reportados en este trabajo. Por otro lado, en la Figura 11 se presentan los gráficos correspondientes a la concentración nominal, es decir la concentración real establecida en el laboratorio, en función de la concentración predicha por los modelos, así como la región elíptica de confianza para los distintos tipos de adulterantes. Es importante destacar que, los puntos ideales 1 y 0 para pendiente y ordenada al origen, respectivamente, se encuentran incluidos dentro de la región de confianza de cada elipse, para un nivel del 95 %, para todos los modelos construidos, demostrando la exactitud alcanzada para cada uno de los modelos desarrollados.

**Tabla 6:** Parámetros estadísticos del modelo de regresión obtenido para los diferentes adulterantes.

Adulterante	Pretratamiento	VL	RMSECV	Validación				
				$R^2$	RMSEP	REP%	LOD	LOQ
Maní	MC, MSC, Detrend	4	4,64	0,94	3,11	19,39	2,49 - 3,61	7,48 - 10,83
Trigo	MC, Detrend	4	1,89	0,99	0,87	4,73	1,56 - 2,25	4,69 - 6,74
Avena	MC, Detrend	4	1,03	0,97	1,58	8,50	0,90 - 1,29	2,69 - 3,86
Almidón	MC, Detrend	3	2,05	0,97	2,04	11,08	2,68 - 3,40	8,03 - 10,21

*Nota.* MC: centrado a la media, MSC: corrección de dispersión multiplicativa, Detrend: eliminación de tendencia. LOD y LOQ: Los valores separados por un guion hacen referencia al valor mínimo y máximo.

**Figura 11:** Concentración de adulterante nominal vs. predicha (columna izquierda) y región elíptica de confianza (columna derecha), obtenidas del análisis PLS.



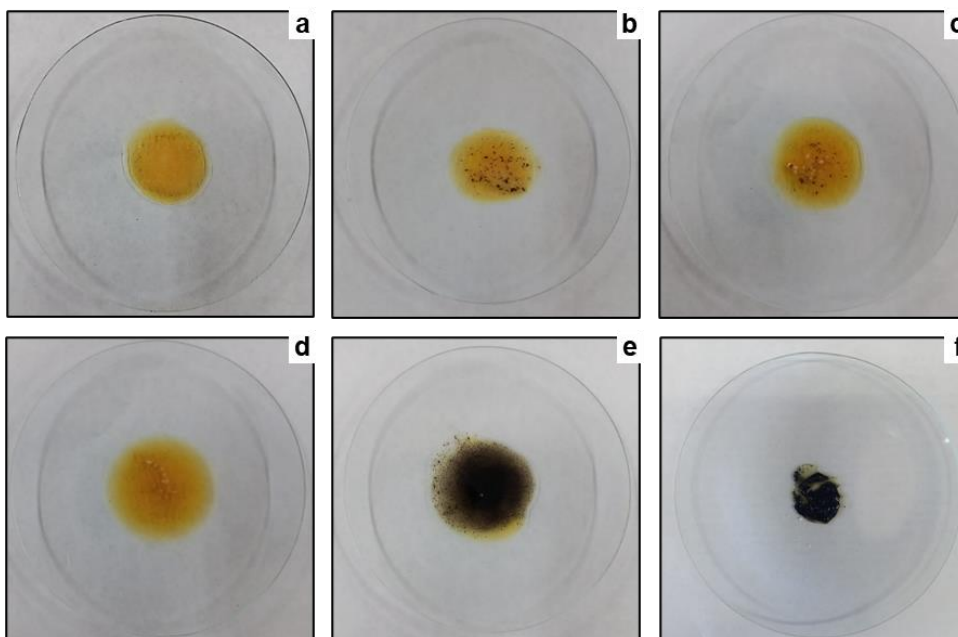
*Nota.* La figura muestra en **a y b**: modelo predictivo para maní, **c y d**: modelo predictivo para trigo, **e y f**: modelo predictivo para avena, **g y h**: modelo predictivo para almidón. Columna izquierda: los cuadrados negros representan el conjunto de calibración y los puntos azules el de validación.

## 5.4 Validación de los modelos con muestras desconocidas

### 5.4.1 Caracterización de muestras comerciales

Para la validación de los modelos construidos, se adquirieron 6 muestras comerciales a las cuales se las sometió a la prueba de Lugol para comprobar si alguna de ellas podía contener la presencia de almidón. Se observó que las muestras PA 5 y PA 6 tuvieron cambio de coloración al entrar en contacto con el reactivo de Lugol, por lo que se sugiere que las mismas probablemente se encuentren adulteradas (Figura 12). Dichas muestras a su vez, presentaron un aspecto físico diferente a simple vista, comparado con el resto de las muestras comerciales (Figura 13). Otro factor que remarcó la diferencia entre muestras fue su valor económico. Mientras que las muestras correspondientes a PA 1, 2, 3 y 4 presentaron un costo promedio por kilogramo de \$43.000, las muestras PA 5 y 6 tuvieron en promedio un costo de \$8.500. Esta particularidad refuerza la idea de que las últimas muestras comerciales podrían haber sido adulteradas con alguna matriz alimentaria más económica, disminuyendo así, de forma considerable, el costo total del producto final.

**Figura 12:** Resultados de la prueba de Lugol para las muestras comerciales.



*Nota.* La figura muestra en **a:** PA 1, **b:** PA 2, **c:** PA 3, **d:** PA 4, **e:** PA 5, **f:** PA 6.

**Figura 13:** Aspecto de las muestras comerciales.



*Nota.* La figura muestra en **a:** PA 1, **b:** PA 2, **c:** PA 3, **d:** PA 4, **e:** PA 5, **f:** PA 6.

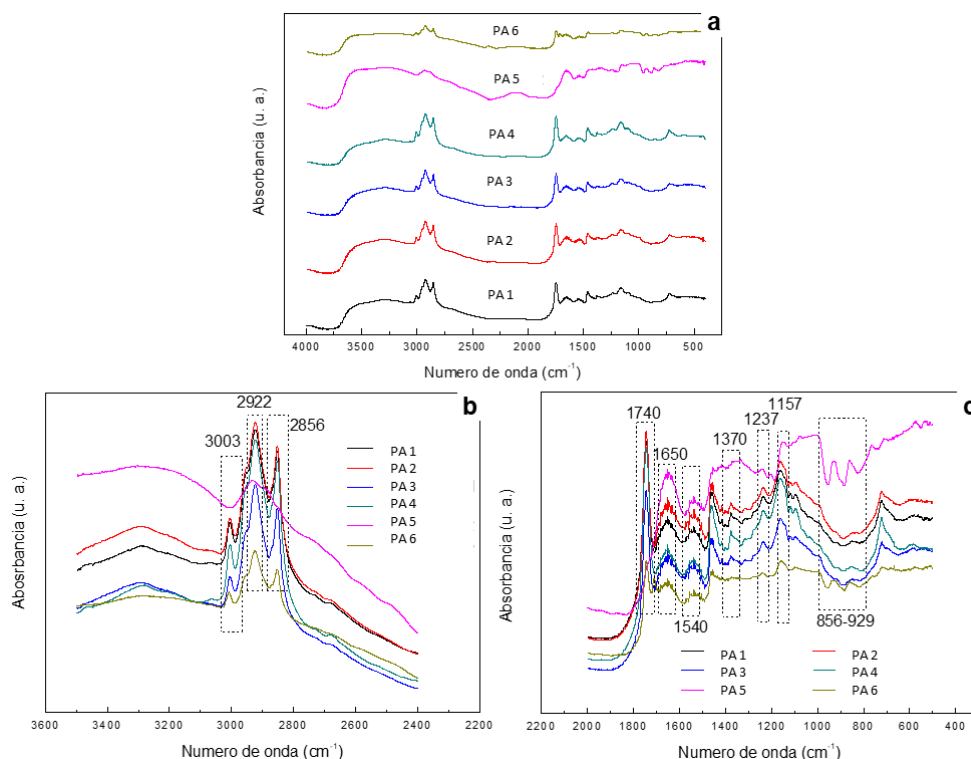
La Figura 14 muestra los espectros FTIR correspondientes a las muestras comerciales analizadas. El análisis de los espectros permitió identificar similitudes y diferencias asociadas a la composición química de cada muestra comercial. En la región comprendida entre 3500 y 2400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 14b), se observan bandas atribuidas a vibraciones de estiramiento de enlaces C–H alifáticos, relacionadas con la presencia de compuestos lipídicos, tal como se discutió previamente en la sección 5.2. De las seis muestras comerciales evaluadas, cinco de ellas presentan un perfil espectral similar al del polvo de almendras de referencia en esta región del espectro, con excepción de la muestra correspondiente a PA 5. En este caso, las bandas en dicha región se presentan de manera más difusa y menos definida, lo que podría indicar una posible alteración en la composición del producto.

Por otro lado, en la región comprendida entre 2000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , se evidencian bandas asociadas tanto a la fracción lipídica como proteica, incluyendo las señales características de Amida I y Amida II, así como vibraciones correspondientes a enlaces C–O y C–O–C, típicas de polisacáridos, en concordancia con lo previamente discutido en la sección 5.2. En esta región, la muestra de PA 5 presenta un perfil espectral marcadamente diferente, mostrando

únicamente algunas bandas coincidentes con el material de referencia. Asimismo, la muestra correspondiente a PA 6 exhibe variaciones respecto de las demás muestras, destacándose la aparición de bandas adicionales en el intervalo  $929\text{--}856\text{ cm}^{-1}$ , las cuales podrían asociarse a la presencia de adulterantes ricos en almidón, como avena o harina de trigo, tal como se mencionó en la sección 5.2.

Cabe destacar que las muestras PA 5 y PA 6 fueron las únicas que presentaron una reacción positiva en la prueba de Lugol, lo que evidencia la presencia de almidón. Este resultado, en conjunto con el análisis de espectroscopía infrarrojo, refuerza la hipótesis de una posible adulteración en dichas muestras comerciales. En consecuencia, la combinación de espectroscopía FTIR y ensayos químicos sencillos se presenta como una estrategia eficaz para la detección de adulterantes en polvo de almendras.

**Figura 14:** Espectros FTIR de las muestras comerciales.



*Nota.* La figura muestra en **a**: espectro completo de  $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ , **b**: región del espectro de  $3500\text{ a }2400\text{ cm}^{-1}$ , **c**: región del espectro de  $2000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.4.2 Predicción de muestras comerciales con modelos de clasificación

El modelo de clasificación PLS-DA que permite diferenciar muestras puras de muestras adulteradas fue utilizado para clasificar las muestras comerciales. Como se puede observar en la Tabla 7, dos de las muestras: PA 5 y PA 6, fueron asignadas a la clase 2, lo que indica que las mismas posiblemente presenten algún tipo de adulterante. Dicho resultado es consistente con lo observado en la prueba de Lugol para las mismas muestras y con la diferencia que presentaron sus espectros en relación al resto de las muestras.

Por otra parte, las predicciones realizadas con los modelos de clasificación SIMCA para cada tipo de adulterante mostraron que las muestras comerciales no pertenecen a la clase analizada (Tabla 7). Esto puede deberse a que las posibles adulteraciones presentes en dichas muestras no correspondan exactamente a los adulterantes utilizados para la construcción de los modelos (maní, trigo, avena o almidón), o bien a que las proporciones presentes se encuentren fuera del rango de concentraciones consideradas en la etapa de calibración. Asimismo, es posible que las muestras comerciales presenten matrices más complejas o combinaciones de ingredientes que no fueron contempladas durante el desarrollo del modelo. En este sentido, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la utilidad del modelo PLS-DA para la detección general de muestras potencialmente adulteradas, mientras que la identificación específica del tipo de adulterante requeriría ampliar el conjunto de muestras de calibración y considerar una mayor diversidad de posibles adulterantes. En conjunto, estos resultados evidencian la necesidad de continuar optimizando los modelos quimiométricos para mejorar su capacidad de clasificación en matrices comerciales.

**Tabla 7:** Resultados de predicción obtenidos por cada modelo para las muestras comerciales.

Muestras comerciales	PLS-DA <sup>1</sup>	SIMCA-1	SIMCA-2	SIMCA-3	SIMCA-4
PA 1	1	0	0	0	0
PA 2	1	0	0	0	0

*Nota.* PLS-DA<sup>1</sup>: Se calculó en base a muestras puras (clase 1) y adulteradas (clase 2).

SIMCA: Se calculó en base a muestras adulteradas con maní (clase 1), trigo (clase 2), avena (clase 3) y almidón (clase 4). Continuación en la página 44.

**Tabla 7:** Resultados de predicción obtenidos por cada modelo para las muestras comerciales.

Continuación.

Muestras comerciales	PLS-DA <sup>1</sup>	SIMCA-1	SIMCA-2	SIMCA-3	SIMCA-4
PA 3	1	0	0	0	0
PA 4	1	0	0	0	0
PA 5	2	0	0	0	0
PA 6	2	0	0	0	0

*Nota.* PLS-DA<sup>1</sup>: Se calculó en base a muestras puras (clase 1) y adulteradas (clase 2).

SIMCA: Se calculó en base a muestras adulteradas con maní (clase 1), trigo (clase 2), avena (clase 3) y almidón (clase 4).

#### 5.4.3 Predicción de muestras comerciales con modelos de regresión

Los porcentajes de adulteración estimados en las muestras comerciales mediante los modelos PLS se pueden observar en la Tabla 8. Estos resultados reflejaron que varias muestras alcanzaron valores elevados de predicción para más de un adulterante simultáneamente. Esta particularidad no significa necesariamente que dichas muestras presenten múltiples adulterantes, sino que existe posiblemente una limitación al aplicar modelos independientes, basados en calibraciones individuales mediante espectroscopía FTIR. Algo similar se observó al predecir muestras de composición desconocida mediante espectroscopía NIRS utilizando las mismas muestras adulteradas (datos no publicados).

Particularmente, se observó que las muestras PA 5 y PA 6 presentaron los valores de predicción más elevados para todos los modelos, lo que sugiere una marcada desviación respecto al perfil espectral del polvo de almendra puro, lo cual refuerza, una vez más, los resultados obtenidos con el modelo de clasificación y la prueba de Lugol, indicando que las mismas presentan algún tipo de adulteración. En contraste, otras muestras tuvieron valores intermedios o variables según el modelo aplicado, reflejando de este modo, diferencias en la respuesta espectral y la especificidad de cada calibración.

De esta manera, los modelos desarrollados demostraron una adecuada sensibilidad para detectar adulteración en muestras de polvo de almendras, aunque presentaron algunas limitaciones en cuanto a la especificidad para discriminar entre distintos tipos de adulterantes.

**Tabla 8:** Resultados de predicción obtenidos por cada modelo PLS para las muestras comerciales.

<b>Muestras comerciales</b>	<b>Maní</b>	<b>Trigo</b>	<b>Avena</b>	<b>Almidón</b>
PA 1	1,46	2,72	-7,93	-0,10
PA 2	28,67	18,21	6,63	10,07
PA 3	31,15	18,12	10,56	12,70
PA 4	-6,97	-1,64	-19,00	-11,14
PA 5	145,76	122,41	92,02	100,44
PA 6	65,44	43,52	33,23	37,89

*Nota.* Los valores indican el porcentaje de adulterante estimado en cada muestra.



## 6. CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados se infiere que:

- ✓ La metodología aplicada permitió preparar muestras de polvo de almendras adecuadas para su caracterización y posterior análisis espectral, con ausencia de almidón y un tamaño de partícula estandarizado, conservando propiedades intrínsecas comparables a las de polvos comerciales. Los parámetros composicionales obtenidos evidenciaron la estabilidad y representatividad de la matriz desarrollada, así como la integridad de la materia prima empleada.
- ✓ La adición de diferentes tipos de adulterantes a las muestras de polvo de almendras, en porcentajes variables, permitió obtener un conjunto de matrices representativas de escenarios reales de adulteración, apropiadas para evaluar la capacidad de discriminación de los métodos espectroscópicos y quimiométricos utilizados.
- ✓ La espectroscopía FTIR demostró ser una herramienta eficaz para la detección y cuantificación de adulteraciones en polvo de almendras, permitiendo identificar diferencias composicionales entre la matriz original y las distintas muestras adulteradas.
- ✓ Los modelos quimiométricos de clasificación y regresión desarrollados presentaron un adecuado desempeño estadístico y capacidad predictiva. Estos modelos permitieron diferenciar muestras puras de muestras adulteradas, así como identificar distintos tipos de adulterantes, mostrando además potencial para su aplicación en sistemas de control de calidad. En particular, el modelo de regresión correspondiente a la adulteración con avena presentó el mejor desempeño, seguido por los modelos de trigo, almidón y maní.
- ✓ La combinación de espectroscopía FTIR, análisis quimiométrico y una prueba química simple basada en la tinción con Lugol permitió detectar la presencia de adulterantes en algunas muestras comerciales analizadas.

Los métodos propuestos demostraron ser una alternativa para el control de calidad y la verificación de genuinidad en polvos de almendra, permitiendo realizar análisis de manera rápida, simple y eficiente, con una mínima preparación de muestras y un reducido empleo de reactivos químicos.



7

**RECOMENDACIONES**

## 7. RECOMENDACIONES

Con el objetivo de mejorar los modelos desarrollados se plantean algunas recomendaciones:

- ✓ Para mejorar la robustez y capacidad predictiva de los modelos quimiométricos desarrollados, se recomienda incrementar el número de muestras utilizadas en la etapa de calibración, incorporando diferentes lotes de polvo de almendras y de los posibles adulterantes.
- ✓ Sería conveniente además, evaluar mezclas que contengan más de un adulterante simultáneamente, así como probar otros tipos de adulterantes. Esto permitiría desarrollar modelos más representativos de situaciones reales de adulteración y mejorar su aplicabilidad en el control de calidad de productos comerciales.
- ✓ Ampliar el número de muestras comerciales para evaluar su desempeño en condiciones reales y determinar con mayor precisión su potencial como herramienta de control de genuidad en la industria alimentaria.



## REFERENCIAS

- Ahmad, I., Fikri, J. A. N., Arifianti, A. E., Abdullah, S., & Munim, A. (2022). The combination of ATR-FTIR and chemometrics for rapid analysis of essential oil from Myrtaceae plants— A review. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 12(6), 030-042. [https://japsonline.com/admin/php/uploads/3599\\_pdf.pdf](https://japsonline.com/admin/php/uploads/3599_pdf.pdf)
- Alemayehu, G. F., Forsido, S. F., Tola, Y. B., & Amare, E. (2023). Nutritional and phytochemical composition and associated health benefits of oat (*Avena sativa*) grains and oat-based fermented food products. *The Scientific World Journal*, 2023(1), 2730175. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1155/2023/2730175>
- Arias, F. (2016). El proyecto de investigación: Introducción a la metodología científica (7.<sup>a</sup> ed.). Episteme.
- Asociación de Químicos Analíticos Oficiales [AOAC INTERNACIONAL]. (2019). Determinación de humedad en harina (AOAC 925.10). En *Métodos oficiales de análisis* (21.<sup>a</sup> ed). AOAC INTERNACIONAL.
- Astiz, V., Salinas, M. V. & Puppo, M. C. (2022). Propiedades fisicoquímicas de harinas de trigo y avena de alta calidad panadera. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 121(2), 113-113. <https://doi.org/10.24215/16699513e113>
- Beltrán Sanahuja, A., Maestre Perez, S. E., Grané Teruel, N., Valdes Garcia, A., & Prats Moya, M. S. (2021). Variability of chemical profile in almonds (*Prunus dulcis*) of different cultivars and origins. *Foods*, 10(1), 153. <https://www.mdpi.com/2304-8158/10/1/153>
- Cacace, G. (2022). Argentina y los agroquímicos. *Posición. Revista del Instituto de Investigaciones Geográficas*, (8), 1-26. <https://posicion-inigeo.unlu.edu.ar/posicion/article/view/45/42>
- Campmajó, G., Saez-Vigo, R., Saurina, J., & Núñez, O. (2020). High-performance liquid chromatography with fluorescence detection fingerprinting combined with chemometrics for nut classification and the detection and quantitation of almond-based product

- adulterations. *Food Control*, 114, 107265.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107265>
- Capelluto, M. F. (2022). La seguridad alimentaria en crisis en Argentina. *Revista de Derecho*.  
Vol. 10 Núm. 2, 96-134.  
[https://dspace.uces.edu.ar/jspui/bitstream/123456789/6356/1/Seguridad\\_Capelluto.pdf](https://dspace.uces.edu.ar/jspui/bitstream/123456789/6356/1/Seguridad_Capelluto.pdf)
- Capítulo I. (febrero 2025a). Código Alimentario Argentino [CAA]. Disposiciones Generales.  
[https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/capitulo\\_i\\_disp\\_gralesactualiz\\_2025-01\\_1\\_1.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/capitulo_i_disp_gralesactualiz_2025-01_1_1.pdf)
- Ciurczak, E. W., Igne, B., Workman Jr, J., & Burns, D. A. (Eds.). (2021). *Handbook of near-infrared analysis*. CRC press.
- Dmitrienko, S. G., Apyari, V. V., Tolmacheva, V. V., Gorbunova, M. V., Furletov, A. A., & Zolotov, Y. A. (2024). Methods for the extraction of organic compounds from solid samples: 1. Solvent extraction. Review of reviews. *Journal of Analytical Chemistry*, 79(8), 999-1010. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1061934824700382>
- El Idrissi, Z. L., Oubihi, A., Ibourki, M., El Yousfi, M., Gharby, S., El Guezzane, C., Ullah, R., Iqbal, Z., Wen Goh, K., Gallo, M., Bouyahya, A., Harhar, H., & Tabyaoui, M. (2024). Peanut (*Arachis hypogaea* L.) flour and oilcake flour: Exploring the influence of roasting and varietal differences on proximal composition, elemental profiling, antimicrobial and antioxidant properties. *Food Chemistry: X*, 24, 101791.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590157524006795>
- Esteki, M., Farajmand, B., Kolahderazi, Y., & Simal-Gandara, J. (2017). Qualitative and quantitative analysis of peanut adulteration in almond powder samples using multi-elemental fingerprinting combined with multivariate data analysis methods. *Food Control* 82, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.06.014>
- Faqeerzada, M. A., Lohumi, S., Joshi, R., Kim, M. S., Baek, I., & Cho, B. K. (2020a). Non-targeted detection of adulterants in almond powder using spectroscopic techniques combined with chemometrics. *Foods* 9, 876. <https://doi.org/10.3390/foods9070876>

- Faqeerzada, M. A., Lohumi, S., Kim, G., Joshi, R., Lee, H., Kim, M. S., & Cho, B. K. (2020b). Hyperspectral shortwave infrared image analysis for detection of adulterants in almond powder with one-class classification method. *Sensors*, *20*(20), 5855. <https://doi.org/10.3390/s20205855>
- Fellows, P. J. (2017). *Food processing technology: Principles and practice* (4.<sup>a</sup> ed.). Elsevier.
- Folli, G. S., Santos, L. P., Santos, F. D., Cunha, P. H., Schaffel, I. F., Borghi, F. T., Barros, I., Pires, A. A., Ribeiro, A., Romão, W. & Filgueiras, P. R. (2022). Food analysis by portable NIR spectrometer. *Food Chemistry Advances*, *1*, 100074. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100074>
- García-Calvo, E., García-García, A., Rodríguez, S., Martín, R. & García, T. (2024). Patologías relacionadas con el gluten: un auténtico desafío para la seguridad alimentaria. *Nutrición clínica y dietética hospitalaria*, *44*(4). <https://doi.org/10.12873/444garcia>
- Gonzalez-Dominguez, R., Sayago, A., & Fernandez-Recamales, A. (2022). An overview on the application of chemometrics tools in food authenticity and traceability. *Foods*, *11*(23), 3940. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9738746/>
- Haji, A., Desalegn, K., & Hassen, H. (2023). Selected food items adulteration, their impacts on public health, and detection methods: A review. *Food Science & Nutrition*, *11*(12), 7534-7545. <https://doi.org/10.1002/fsn3.3732>
- Huggias, S. (2017). Estudio de reacciones de oxidación empleando la técnica de DRIFT. (Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional de La Plata). [https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/121768/Documento\\_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/121768/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Instituto Nacional de Semillas. (2023). *Sistema de Información Simplificado Agrícola (SISA)*. [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/sisa\\_trigo\\_inase\\_2022\\_2023.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/sisa_trigo_inase_2022_2023.pdf)
- Juárez, J. A. O. (2023). *Extracción y purificación de carbohidratos presentes en ajo (Allium Sativum L.) acebollado y ajo diferenciado*. [Tesis de grado. Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro]. <https://ri-ng.uaq.mx/bitstream/123456789/9887/1/FQLIN-144065.pdf>

- Kim, I. S., Hwang, C. W., Yang, W. S., & Kim, C. H. (2021). Multiple antioxidative and bioactive molecules of oats (*Avena sativa* L.) in human health. *Antioxidants*, 10(9), 1454. <https://www.mdpi.com/2076-3921/10/9/1454>
- Kirkyol, M., & Akköse, A. (2023). Effects of animal fat replacement with almond flour on quality parameters of beef patties. *Food Science & Nutrition*, 11(11), 7091-7099. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/fsn3.3633>
- Lorente Mento, J. M. (2019). *Determinación de la composición química, propiedades fisicoquímicas, tecno y fisiofuncionales y actividad antioxidante de los coproductos procedentes del proceso de elaboración del turrón*. [Trabajo de fin de grado en Ciencias y Tecnología de los Alimentos, Universidad Miguel Hernández de Elche]. <https://dspace.umh.es/bitstream/11000/5336/1/TFG%20Lorente%20Mento%2c%20Jose%20Manuel.pdf>
- Montero Torres, J. (2020). Importancia nutricional y económica del maní (*Arachis hypogaea* L.). *Revista de Investigación e Innovación Agropecuaria y de Recursos Naturales*, 7(2), 112-125. [http://www.scielo.org.bo/scielo.php?pid=S2409-16182020000200014&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.org.bo/scielo.php?pid=S2409-16182020000200014&script=sci_arttext)
- Much, D. G. (2021). *Estudios de autenticación y calidad de productos agroalimentarios mediante el uso de técnicas quimiométricas y datos multinstrumentales*. [Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Nacional de La Pampa]. Repositorio institucional.
- Muncharaz Pou, M. (2017). *El almendro. Manual técnico* (2.ª ed.). Ediciones Mundi-Prensa. [https://books.google.com.ar/books?hl=es&lr=&id=nh00DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=almendro&ots=5zBt6zg\\_BT&sig=qVzIqHmnsrhGvA5GvKvYiH8LKfM&redir\\_esc=y#v=onepage&q=almendro&f=false](https://books.google.com.ar/books?hl=es&lr=&id=nh00DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=almendro&ots=5zBt6zg_BT&sig=qVzIqHmnsrhGvA5GvKvYiH8LKfM&redir_esc=y#v=onepage&q=almendro&f=false)
- Ndlovu, P. F., Magwaza, L. S., Tesfay, S. Z., & Mphahlele, R. R. (2022). Destructive and rapid non-invasive methods used to detect adulteration of dried powdered horticultural products: A review. *Food Research International*, 157, 111198. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111198>

- Netto, J. M., Honorato, F. A., Celso, P. G., & Pimentel, M. F. (2023). Authenticity of almond flour using handheld near infrared instruments and one class classifiers. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115, 104981. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104981>
- Olayo-Contreras, V. M., Alemán-Castillo, S. J., Rodríguez-Castillejos, G. y Castillo-Ruiz, O. (2021). Almidón resistente como prebiótico y sus beneficios en el organismo humano. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 24. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2021.406>
- Orsini, S. M. D., & Aparicio, G. P. P. (2021). Espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FT-IR) para análisis de muestras de harina de trigo, fécula de maíz y almidón de yuca. *@limentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 19(1), 5-16. [https://revistas.unipamplona.edu.co/ojs\\_viceinves/index.php/ALIMEN/article/viewFile/4477/2644?acrobatPromotionSource=embeddedpdfs\\_chrome-native\\_view](https://revistas.unipamplona.edu.co/ojs_viceinves/index.php/ALIMEN/article/viewFile/4477/2644?acrobatPromotionSource=embeddedpdfs_chrome-native_view)
- Pila, S. A. C., Poveda, C. E. V. y Padilla, M. M. M. (2024). Evaluación de propiedades reológicas y contenido de gluten en variedades de trigo (*Triticum aestivum* L.) cosechadas en Quito, Ecuador. *Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales*, 11(1), 1-12. <https://doi.org/10.23850/24220582.5990>
- Rashwan, A. K., Younis, H. A., Abdelshafy, A. M., Osman, A. I., Eletmany, M. R., Hafouda, M. A., & Chen, W. (2024). Plant starch extraction, modification, and green applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(5), 2483-2530. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-024-01753-z>
- Recachuck, N. E. (2024). *Fenología y características agronómicas de almendro (Prunus amygdalus) en el Valle Inferior de Río Negro*. [Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional del Comahue. Centro Universitario Regional Zona Atlántica]. [https://rdi.uncoma.edu.ar/bitstream/handle/uncomaid/18301/TFG\\_Recachuck\\_Nicolas\\_LGEA\\_2024.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://rdi.uncoma.edu.ar/bitstream/handle/uncomaid/18301/TFG_Recachuck_Nicolas_LGEA_2024.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Sáez Vigo, R. (2019). *Determination of almond adulterations with hazelnut and peanut by HPLC-UV and HPLC-FL fingerprinting, and multivariate calibration methods*. [Trabajo de fin de grado en Química. Universidad de Barcelona].

[https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/138199/1/TFG\\_QU%20Saez%20Vigo%20c%20Ruben.pdf](https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/138199/1/TFG_QU%20Saez%20Vigo%20c%20Ruben.pdf)

- Shi, S., Zhang, K., Tian, N., Jin, Z., Liu, K., Huang, L., Tian, X., Cao, C., Zhang, Y. & Jiang, Y. (2025). Spectroscopic techniques combined with chemometrics for rapid detection of food adulteration: Applications, perspectives, and challenges. *Food Research International*, 116459. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.116459>
- Suárez, C. G. (2020). *Alergias e intolerancias alimentarias en niños y adolescentes y sus manifestaciones orales*. [Trabajo final para optar al título de Especialista en Odontología para Niños y Adolescentes. Universidad Nacional de Cuyo]. [https://bdigital.uncu.edu.ar/objetos\\_digitales/19937/suarez-cristina.pdf](https://bdigital.uncu.edu.ar/objetos_digitales/19937/suarez-cristina.pdf)
- Vaquero, L., Alvarez-Cuenllas, B., Rodríguez-Martín, L., Aparicio, M., Jorquera, F., Olcoz, J. L. & Vivas, S. (2015). Revisión de las patologías relacionadas con la ingesta de gluten. *Nutrición Hospitalaria*, 31(6), 2359-2371. <https://dx.doi.org/10.3305/nh.2015.31.6.8984>
- Villegas Nigra, H. M. (2021). *Transformaciones territoriales en la Provincia de Río Negro. Una aproximación desde las actividades productivas, periodo 2000-2020*. [Trabajo presentado en la 52 Reunión Anual de la Asociación Argentina de Economía Agraria. Repositorio Digital Institucional Universidad Nacional del Comahue]. <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/uncomaid/17674>
- Wang, Y., Ou, X., Al-Maqtari, Q. A., He, H. J., & Othman, N. (2024). Evaluation of amylose content: Structural and functional properties, analytical techniques, and future prospects. *Food Chemistry: X*, 24, 101830. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101830>
- Wieser, H., Koehler, P., & Scherf, K. A. (2023). Chemistry of wheat gluten proteins: Qualitative composition. *Cereal Chemistry*, 100(1), 23-35. <https://doi.org/10.1002/cche.10572>