

Original Article

<https://doi.org/10.22463/0122820X.2955>

Análisis de volátiles en el proceso de fermentado de cacao, mediante una nariz electrónica para el control de calidad del producto en Norte de Santander-Cúcuta

Development of an electronic nose system to improve the quality control of cocoa in the North Santander Department (Colombia)

Alexander Flórez-Martínez¹, Cristhian Manuel Duran-Acevedo², Jeniffer Katerine Carrillo-Gomez³

¹MSc. en Controles Industriales; Facultad de Ingenierías y Arquitectura de la Universidad de Pamplona. Colombia. alex82co@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-3670-7692

²PhD. Ingeniería Electrónica; Facultad de Ingenierías y Arquitectura de la Universidad de Pamplona. Colombia. Grupo GISIM. cmduran@unipamplona.edu.co; https://orcid.org/0000-0002-5241-2950

³MSc. en Controles Industriales; Facultad de Ingenierías y Arquitectura de la Universidad de Pamplona. Colombia. Grupo GISIM. jenifferk_1206@hotmail.com; https://orcid.org/0000-0003-0392-8114

Como citar: A. Flórez-Martínez, C.M. Duran-Acevedo, J.K. Carrillo-Gomez, "Análisis de volátiles en el proceso de fermentado de cacao, mediante una nariz electrónica para el control de calidad del producto en Norte de Santander-Cúcuta". *Respuestas*, vol. 25, no. 2, pp. 133-146, 2020.

Received on February 07, 2020; Approved on April 5, 2020

RESUMEN

Palabras clave:

Nariz electrónica,
pre-procesado manhattan,
análisis de componentes
principales,
fermentación de cacao,
python.

El presente estudio consiste de una nariz electrónica compuesta de 10 sensores de gases de tipo MQ para la clasificación de muestras de CLON ICS-95 de cacao. El desarrollo de las pruebas fue de tipo cualitativo, obteniendo una huella digital que caracterizó cada clase, las cuales fueron: Fermentado deseado: 144 horas, sobre-fermentado y mala fermentación cacao infectado con monilia. Todos los sensores usados en las diferentes pruebas fueron de material de óxidos metálicos con capacidad de medir diversos tipos de gases, butanos, propanos, alcoholes, monóxido de carbono en diferentes concentraciones, donde al hacer contacto con los volátiles asociados producen una alteración en el voltaje de salida. Las señales se adquirieron mediante un sistema de adquisición de datos basado en tarjeta Arduino y uso del software Labview, permitiendo el almacenamiento de los datos. El algoritmo para la extracción de parámetros, pre-procesamiento y procesamiento de datos se realizó mediante el uso de software Python. Los resultados se analizaron implementando análisis de componente principales PCA y ejecución de dos métodos de pre-procesamiento de datos, como el centrado y escalado de datos, logrando un porcentaje de varianza en los componentes principales de 97.8% y con el método Manhattan se obtuvo un 93.8% del porcentaje de varianza en la componente principal PC1. Con estos resultados se logró observar que el sistema de olfato electrónico fue capaz de clasificar los datos de acuerdo a las clases definidas, fermentado deseado: 144 horas, sobre-fermentado y mala fermentación cacao infectado con monilia.

ABSTRACT

Keywords:

Electronic nose,
manhattan pre-processing,
principal component
analysis,
cocoa fermentation,
Python.

The presents study consists of an electronic nose compounds of 10 gas sensors of MQ type to classify CLON ICS-95 cocoa samples. The development of different trials was of qualitative type, obtaining a fingerprint that characterized each class, such as: desired fermented: 144 hours, over-fermented and bad fermentation cocoa infected with monilia. All sensors used at different trials were of metal oxides material with the ability to measure various types of gases, butane, propane, alcohols, carbon monoxide in different concentrations, when making contact with the associated volatiles produce an alteration in the output voltage. The signals were acquired by an Arduino-card based for data acquisition and the use of Labview software, allowing the data storing. The algorithm for the extraction of parameters, pre-processing and data processing was carried out through the use of Python software, the results were analyzed by implementing PCA analysis, and the implementation of two methods of data pre-processing such as data centring and scaled, achieving a percentage of variance by using principal components of 97.8% and with the Manhattan method of 93.8% of the percentage of variance on PC1, which was obtained. With these results we could see that the electronic smell system was able to classify the data according to the defined classes, fermented desired: 144 hours, over fermented and bad fermentation cocoa infected with monilia.

*Corresponding author.

E-mail Address: alex82co@gmail.com

(Alexander Flórez-Martínez)

Peer review is the responsibility of the Universidad Francisco de Paula Santander.
 This is an article under the license CC BY-NC 4.0

Introducción

Durante las dos últimas décadas, la investigación sobre el sistema multisensorial condujo a una definición generalmente aceptada de una nariz electrónica como un instrumento que comprende una serie de sensores de gases electroquímicos con especificidad parcial y un sistema de reconocimiento de patrones para el procesado de los datos. Sin embargo, en años más recientes, el término nariz electrónica se ha utilizado en un sentido más amplio para referirse a sensores de gases que miden el gas del medio ambiente y es basada en el principio general del cambio en la atmósfera gaseosa, el cual altera las propiedades del sensor de forma característica [1].

Una nariz electrónica (E-nose) se usa específicamente para detectar moléculas de olor en analogía con la nariz humana. Sin embargo, la arquitectura de una nariz electrónica, también se aplica en la detección de gases para la detección de componentes o mezclas de gases, que realizan una labor significativa con el propósito de la detección de gases en muchos sectores, tales como el análisis de olores, control de calidad de alimentos, industria, protección del medio ambiente, salud pública, entre otros. El componente de hardware principal de un E-nose es una matriz de sensores de gas, es decir, sensores que interactúan con una amplia gama de compuestos químicos con diferentes concentraciones. En consecuencia, el analito del gas estimula los sensores en la matriz, lo que provoca una respuesta característica llamado "huella de olor o smellprint". El componente principal del software de un E-nose es su extracción y patrón de características algoritmos de reconocimiento, que procesan la respuesta característica del sensor, extraen y seleccionan útiles información y realizar el reconocimiento de patrones [2].

Nariz electrónica para el control de calidad

El análisis de los alimentos siempre ha sido importante para caracterizar las propiedades y sus constituyentes con el fin de obtener un control de calidad. Para obtener esta información, es común utilizar procedimientos sofisticados capaces de proporcionar una huella característica completa en una amplia variedad de variables asociadas con la composición, estructura, propiedades fisicoquímicas y atributos sensoriales. La tecnología que parte de una matriz de sensores ha sido

desarrollada en los últimos años en diferentes formas y ahora es una herramienta analítica competitiva incluso con los clásicos métodos de química analítica, tales como, técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Estas novedosas herramientas analíticas conocidas también como sistemas de olfato artificial, se pueden utilizar con éxito como una técnica de detección rápida en análisis de aromas simples y complejos [3].

Existen varios sistemas de nariz electrónica que incluyen diferentes tipos de sensores de gases y sistemas combinados con otras técnicas y utilizando diferentes métodos de procesamiento de datos para la detección y caracterización del deterioro de los alimentos. Algunos experimentos exitosos realizados por diferentes autores han sido descritos en la bibliografía. Como regla general, hay algunos compuestos químicos que son responsables de defectos y sabores desagradables en alimentos y bebidas. Los consumidores conocen estos compuestos como la primera señal de alarma vinculada al deterioro. Es muy importante optimizar el sistema de medición para detectar estos compuestos [4].

Estos sistemas inteligentes son desarrollados para simular los sentidos olfativos humanos donde los mecanismos de identificación de sustancias olorosas son similares a los presentes en la nariz olfativa humana. Es por esto que el sistema humano está compuesto de células olfativas, una red neuronal olfatoria y otros elementos. Consta de tres partes principales: a) Muestra de espacio de cabeza, b) arreglo de sensores y c) métodos de reconocimiento de patrones e inteligencia artificial. La etapa de muestreo es muy importante ya que se obtiene una fracción volátil el cual puede ser un desafío para este tipo de instrumentos o nariz electrónica con el fin de obtener un patrón característico del aroma que se quiere detectar o clasificar. La muestra común podría clasificarse en espacio de cabeza estático, espacio de cabeza dinámico y micro extracción en fase sólida [5].

Una importante ventaja de estos sistemas multisensoriales con otros sistemas alternos es que no invaden el producto y a su vez tienen la capacidad de analizar y controlar en forma segura, por ejemplo, como la etapa de fermentación de los alimentos, el material en crudo y/o la garantía de obtener un producto final de alta calidad. Estos dispositivos electrónicos también permiten obtener una análisis en corto tiempo desde el

momento de la detección y de esta forma poder clasificar los compuestos emitidos por los alimentos, los cuales determinan las características organolépticas, las cuales son responsables de su aroma, logrando obtener un óptimo producto terminado [6].

Los sistemas de detección de gases tienen algunos limitantes, ya que sólo estos solo determinan la información de un solo sensor o dispositivo, donde la respuesta y sensibilidad está encaminada a detectar un solo gas o target, obteniendo de esta forma la información de unos pocos compuestos químicos volátiles. Como un ejemplo, un sensor solo reacciona en la presencia del metano (CH_4) donde su acción es activar una alarma sonora la cual indica la presencia del gas. Hoy en día, es posible detectar la concentración de dicho gas, pero sin embargo no es capaz de determinar si el gas procede de una medio natural o de una mezcla binaria u otros gases. Por ejemplo, el sensor solo podría detectar el amoniaco pero no podría detectar un espectro de otros gases. Por lo tanto, estos sistemas multisensoriales sobresalen en esta condición, porque su comportamiento se basa en un proceso que realiza el sistema de olfato humano, en donde las señales son conducidas a través de células olfativas, obteniendo de esta forma una mayor información del aroma a través de un conjunto de datos o matriz, en donde es capaz de reconocer una gran cantidad de aromas [7].

Aplicaciones de los sistemas de olfato electrónico

Dado a los avances de este tipo de equipos electrónicos en cuanto a la mejora en cada uno de los sub-sistemas principales tales como, sistema de concentración, sistema de medida y procesado, hoy en día no solo se destaca su aplicabilidad al sector de la agroindustria y medio ambiente, sino al diagnóstico de diferentes tipos de enfermedades. Por ejemplo, para la detección de la enfermedad pulmonar obstructiva crónica o EPOC [8], para la detección del cáncer de pulmón [9], entre otros [10].

En lo que corresponde a la agroindustria se han realizado diferentes prototipos de narices electrónicas, los cuales se han desarrollado tanto en laboratorios de investigación y centros tecnológicos para ser aplicados al sector industrial. Tal es el caso del estudio realizado para el control de calidad, el cual se desarrolló un equipo multisensorial para la determinación de la madurez del tomate de árbol [11], así mismo, por este mismo camino un grupo de la

Universidad de Hua en Taiwan, desarrollaron un equipo de medida compuesto de una matriz de sensores para la detección del grado de maduración de la fruta y el control de calidad del producto [12].

Para la detección temprana de la degradación de productos agroalimentarios se han desarrollado trabajos como el del caso de Zambotti y Dinatale, los cuales crearon un protocolo para medir y rastrear la contaminación microbiana en peces a través de la miniaturización de una Nariz Electrónica con bajo consumo de energía [13]. En otra investigación bajo la misma área, se realizó una evaluación de una matriz de ocho sensores diferentes de semiconductores de óxido de metal (MOS) para la detección rápida de la adulteración en el jarabe de uva. Aquí los autores probaron tres adulterantes diferentes, es decir, pasta de uva, jarabe de dátiles y solución de agua azucarada, cada uno a tres niveles de concentración [14].

Por otro lado, un estudio relacionado con el uso de métodos tradicionales tales como, la cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (MS), los cuales fueron utilizados para clasificar diferentes tipos de granos de cacao fermentado de diferentes países [15]. El anterior estudio mencionado junto con otro proyecto realizado por Tan Juzhong [16], fueron la base para la realización de la presente investigación ya que esto motivó en desarrollar un equipo con características sensoriales pero de más bajo costo a los métodos clásicos instrumentales mencionados previamente. En este trabajo también se aplicaron las técnicas analíticas de GC-MS.

Aunque en la actualidad no se reportan muchos estudios sobre el cacao usando E-nose, hoy en día investigadores del departamento de ciencias de los alimentos de la Universidad de Turin en Italia realizaron un hallazgo para la cáscara de grano de cacao, el cual es un ingrediente para alimentos funcionales debido a sus propiedades nutricionales y de sabor. Este estudio tuvo como objetivo caracterizar y clasificar dicha cascara obtenida a partir de granos de cacao de diversos cultivares y recolectados en diferentes orígenes geográficos a través de su perfil volátil evaluado mediante cromatografía de gases con microextracción en fase sólida (SPME) en combinación con espectrometría de masas (HS-SPME / GC-MS) y mediante la comparación con una E-nose [17].

Proceso de poscosecha del cacao y la generación de precursores de aromas

Durante el proceso de poscosecha de cacao existen tres etapas críticas que contribuyen en las propiedades organolépticas precursores de sabor y aroma, estas son: etapa de fermentación, etapa de secado y etapa de tostado.

Según la Federación Nacional de Cacaoteros (Fedecacao), sin fermentación no hay buen chocolate. En esta fase se deben eliminar los residuos de la pulpa adheridos al grano y es donde se produce el aroma, sabor y color del fruto para la obtención de aromas finos “Si no se hace el protocolo de fermentación adecuado, la calidad se ve afectada”. Es así como la nariz electrónica puede determinar si el cacao cumple con los protocolos de la Federación o si por el contrario está sobrefermentado o enfermo con monilia y otros hongos [18].

En este estudio proponemos como objetivo desarrollar un equipo multisensorial o nariz electrónica usando sensores de bajo costo que permita clasificar diferentes tipos de fermentación del cacao donde también uno fue infectado con monilia. El uso de sensores y los diferentes métodos de pre-procesado y reconocimiento de patrones como PCA ayudaron a determinar el comportamiento y funcionamiento del sistema.

Este documento presenta los resultados obtenidos de una nariz electrónica usada para el control de calidad del producto del cacao CLON ICS-95, desarrollado por primera vez en Colombia, y su implementación en el sector agroindustrial en una forma no-invasiva.

Materiales y Métodos

A continuación se describen los materiales y la descripción de los métodos de procesado que fueron utilizados para el desarrollo y pruebas con el sistema multisensorial.

Sensores de gas MQ

Los sensores de gases de la serie MQ son diseñados para detectar diferentes compuestos orgánicos volátiles en el aire y desde diferentes tipos de aromas u olores. Hoy en día, ya es posible encontrar sensores confiables y de muy bajo costo por lo que los sensores MQ tienen esa característica. Este tipo de sensores dependiendo de su

material activo y referencia permite implementarlos en muchas aplicaciones, como por ejemplo: La detección de varios tipos de gases, partículas del humo o smoke y por su puesto moléculas absorbidas que provengan de otro compuesto volátil o gas. Estos sensores son de fácil manejo ya que es posible comparar o correlacionar las señales adquiridas con las concentraciones detectadas en el aire [19].

Los sensores MQ están hechos de un elemento calefactor o Heater, denominado calentador, y de un sensor electroquímico. La función del calentador es proporcionarle la temperatura adecuada al dispositivo >200 °C los cuales son necesarios para llevar el sensor a las condiciones operativas correctas, ya que a diferentes temperaturas la superficie de la capa activa del sensor permite detectar las partículas o compuestos, los cuales son absorbidos con el fin de que los electrones fluyan y realicen una variación de la resistencia (R_s). La resistencia del sensor varía dependiendo de la concentración de gas, la cual es equivalente a partes por millón (ppm). Un estudio reciente del cual también fue basado la presente investigación fue a partir de un sistema configurado para el monitoreo de calidad del aire basada en sensores de la serie MQ-135 y MQ-7 acoplado a un Arduino como tarjeta de adquisición de datos [20]. El fabricante de dichos sensores es Winsen Electronic Technology la cual es la primera compañía de sensores en china y distribuye estos dispositivos en todo el mundo [21].

La Figura 1 ilustra tres referencias de los sensores MQ para ser acondicionado a una tarjeta arduino [22] [23].



Figura 1. Detector de gases con arduino y la familia de sensores MQ.

En el proceso de calibración del sensor de gas, la idea es

obtener los datos del sensor en una forma más precisa para garantizar buenos resultados. Por lo tanto, uno de los problemas asociados con los sensores de la serie MQ es que cada uno de estos sensores se produce para medir múltiples tipos de gases al mismo tiempo. Si una muestra emite dos o más de dichos gases que el sensor puede medir, los resultados no serán confiables. Para resolver este problema, lo más frecuente es aplicar un gas de calibración que puede ser del aire ambiente o algún otro gas neutral como el aire sintético para obtener la misma línea base antes y después de realizar la medición. En otras ocasiones, se utilizan otros sensores para medir los cambios en la concentración de ciertos gases y para dar una aproximación útil de la concentración [23].

También es importante usar las curvas características proporcionadas por el fabricante del sensor donde se observa el comportamiento del dispositivo ante una atmósfera controlada y así se logaría calibrar con algunas concentraciones conocidas de gases [24].

Por ejemplo, en el sensor MQ-5 al colocar el sensor en aire fresco y conocer el voltaje de alimentación del sensor (V_s), la resistencia de carga $R_L = 20 \text{ kW}$ y midiendo el voltaje (V_{out}) desarrollado a través de la resistencia de carga, el parámetro de resistencia del sensor de aire limpio (R_s) puede calcularse utilizando la siguiente ecuación (1):

$$R_s = R_L \frac{V_s - V_{out}}{V_{out}} \quad (1)$$

R_s =Resistencia del sensor

R_L =Resistencia de carga

V_s =Voltaje de alimentación del sensor

V_{out} =Voltaje de salida del sensor en R_L

Procesamiento de datos con PCA

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica de reconocimiento de patrones supervisado y no supervisado, el cual es aplicado a discriminar un conjunto de datos o matrices, con el fin de obtener la máxima variación dicho conjunto los cuales fueron adquiridos previamente por la E-nose, donde los "scores" representan los componentes principales que son proyectados en un plano bimensional y los "loads" es una matriz que corresponde a la contribución de las variables

originales (sensores) y las cuales son a su vez proyectadas en el mismo plano. PCA una técnica de reconocimiento de patrones quimiométricos y lineales también usada para analizar y a su vez reducir la dimensionalidad del conjuntos de datos numéricos cuando existe un problema multivariante. También es capaz de comprimir los datos en función de sus semejanzas y diferencias reduciendo el número de las dimensiones sin mucha pérdida de información y al definir el número de componentes principales. La técnica se utiliza para observar similitudes entre diferentes muestras, reduciendo la dimensión del número de variables a dos o tres componentes principales y manteniendo la mayor parte de la información original en el conjunto de datos [25].

Redes Neuronales Artificiales

Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) se pueden definir como mecanismos computacionales (nodos) básicas interconectadas que transforman los datos de entrada en conjuntos de valores de salida. Los nodos funcionan en forma paralela y pueden comunicarse entre sí. En la quimiometría, las redes neuronales habitualmente se utilizan en narices electrónicas para realizar el reconocimiento de patrones en forma supervisada como el caso de la red neuronal multicapa o MLP y no supervisados como las redes con mapas auto-organizados (SOM).

Para clasificar los datos, la red crea un modelo basado en el conjunto de datos de entrenamiento con salidas conocidas u objetivos. En esta etapa, se asigna un peso a cada conexión entre dos nodos de tal manera que coincida mejor la salida con el objetivo. En la etapa posterior, los datos sin objetivos asignados se introducen en la red para ser procesados en base al modelo construido previamente [26].

Máquinas de soporte vectorial (SVM)

Las máquinas de soporte vectorial (SVM), es un modelo de aprendizaje supervisado generalmente utilizado para la clasificación y regresión de muestras que lleguen a ser adquiridas por las narices electrónicas, el cual es basado en el concepto de planos de decisión o hiperplanos. El algoritmo permite que las máquinas de soporte se ajusten al espacio de características con n-dimensiones en un Hiperplano K-dimensional ($K > n$) después de ser

transformado por un función no lineal. Por lo tanto, el espacio transformado es de alta dimensionalidad, pero puede ser no lineal en la entrada original del espacio. Las SVM pertenecen a una clase de métodos de máquinas de aprendizaje que son conocidos como máquinas Kernel, donde el entrenamiento se basa en dos etapas principales como: a) Transformación de los predictores o datos de entrada, la cual corresponde a características con alta dimensionalidad. b) solución de un problema, donde se realiza el ajuste del hiperplano para realizar la clasificación de las características por ejemplo en dos clases. Lo anterior se encuentra definido por la cantidad de vectores usados en la solución del problema de clasificación [27].

Procedimiento para el desarrollo del equipo sensorial

El desarrollo centra la investigación en el análisis de compuestos volátiles de muestras en la etapa de fermentación, la Figura 2, ilustra la nariz electrónica diseñada la cual fue llamada CANOSE, dado a que su principal uso fue para el análisis del fermentado del cacao en el departamento Norte de Santander (Colombia).

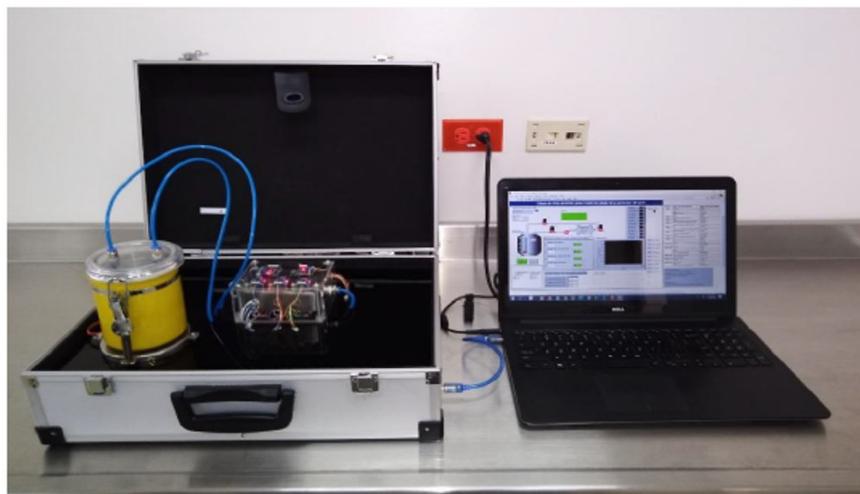


Figura 2. Nariz electrónica CANOSE, para medición de volátiles en la etapa de fermentación de la almendra de cacao

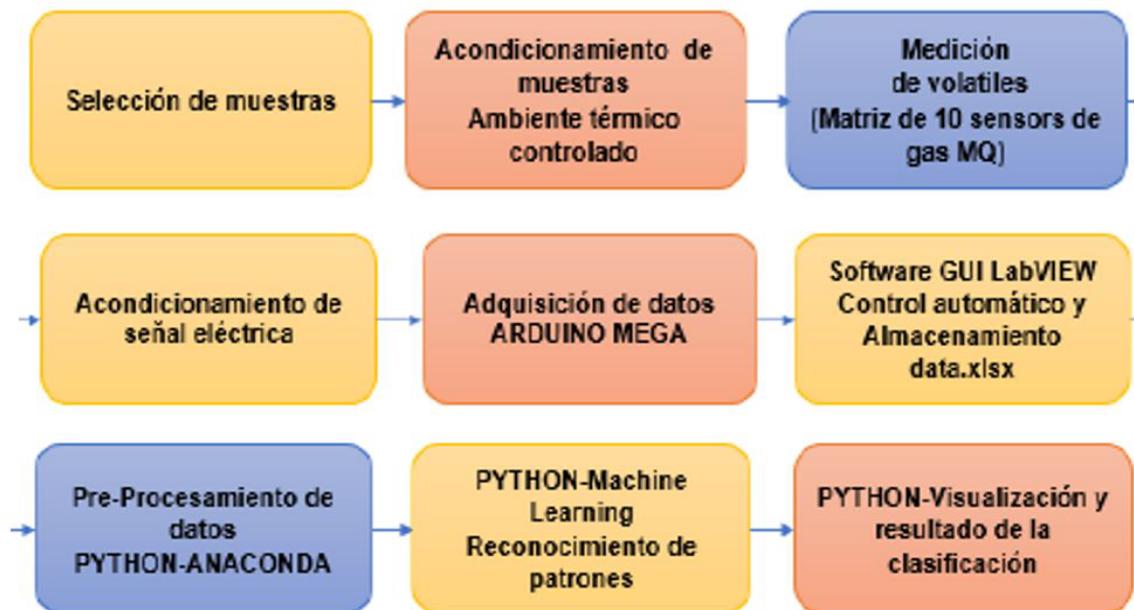


Figura 3. Diagrama de bloques general para el análisis de volátiles en el proceso de cacao fermentado

Selección de muestras para el análisis de volátiles

Las muestras seleccionadas para el desarrollo de la investigación corresponden al material o CLON ICS-95 de origen trinitario. La Figura 4, relaciona las mazorcas de cacaos ICS-95 las cuales fueron implementadas para el desarrollo de la investigación. Con este material se procedió a iniciar el proceso de fermentación siguiendo el protocolo establecido por FEDECACAO.



Figura 4. Mazorcas de cacao clon ICS-95

Protocolo de fermentación del cacao

En esta etapa de fermentación se genera el sabor y aroma del producto, el cual favorece a formar un grano (abultado), de color marrón y con excelente apariencia.

- Primer volteo: 48 horas
- Segundo volteo: 24 horas (72 horas)
- Tercer volteo: 24 horas (96 horas)
- Cuarto volteo: 24 horas (120 horas)
- Quinto volteo: 24 horas (144 horas)

La Figura 5 hace referencia al barril fabricado artesanalmente de madera implementado para realizar el proceso de fermentación del cacao.

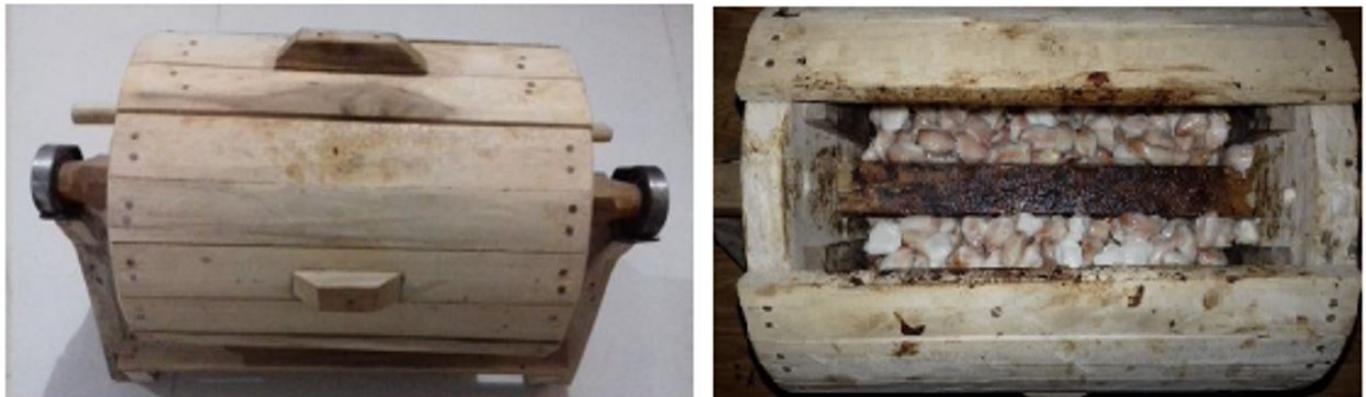


Figura 5. Barril de madera para fermentación de masa de cacao

Cámara de concentración de volátiles:

La nariz electrónica dispone de una cámara de concentración, donde se introducen 20 gramos de almendras de cacao para iniciar el análisis, en la etapa de acondicionamiento se implementa un control de temperatura basado en el efecto Seebeck, con celda de Peltier, este dispositivo tiene la capacidad de suministrar una temperatura específica que permite mantener las muestras en un ambiente controlado para la medición.

Matriz de sensores:

La tabla 1 ilustra los sensores de gases que conforman el sistema multisensorial o cámara de medida, encargada de captar los compuestos volátiles y mediante sistema de adquisición de datos se envían los datos al PC. En esta tabla se observan los valores del calentador (5 VDC) en que en todos los casos fue el mismo.

Tabla I. Referencias de sensores de gases MQ que hacen parte de la cámara de medición de volátiles

| Referencia | Sustancias detectadas | Voltage del Calefactor |
|---------------|--|------------------------|
| MQ-4 | Metano, gas natural comprimido (GNP) | 5V |
| MQ-135 | Benceno, alcohol, humo, calidad del aire | 5V |
| MQ-2 | Metano, butano, GLP, humo | 5V |
| MQ-8 | Hidrógeno | 5V |
| MQ-5 | Gas natural, GLP | 5V |
| MQ-3A | Alcohol, Etanol, humo | 5V |
| MQ-6 | Butano, GLP | 5V |
| MQ-3 | Alcohol, Etanol, humo | 5V |
| MQ-7 | Monóxido de carbono | Alternado 5V y 1.4V |
| MQ-9 | Monóxido de carbono, gases inflamables | Alternado 5V y 1.5V |

Adquisición de datos

Para llevar a cabo la adquisición de las señales de los sensores se implementó una tarjeta de adquisición de datos mediante el hardware Arduino Mega 2560, debido al número de canales, bajo costo y terminales de entrada/salida. La comunicación se establece mediante puerto USB a PC, el sistema es flexible en programación y es compatible con diversos tipos de software como LabView, Matlab, Python.

Para el desarrollo del sistema de olfato electrónico la comunicación se realizó con el software LabView, y uso de librerías MakerHub.

Interfaz gráfica de usuario en LabVIEW

La Figura 6 presenta la plataforma gráfica desarrollada en LabView 2018, donde el software permite visualizar una

huella olfativa generada por la muestra de cacao sometida para el análisis. Es importante ingresar las constantes de tiempo definidas al controlador proporcional-integral-derivativo (PID) para garantizar una temperatura al interior de la cámara de muestras, la cual oscila entre una temperatura 33 oC con una tolerancia de ± 1 grado centígrado. El estado de las válvulas y bomba son controlados a medida que se ejecuta el software automáticamente, y se realiza la conmutación de los actuadores, garantizando la operabilidad de sistema.

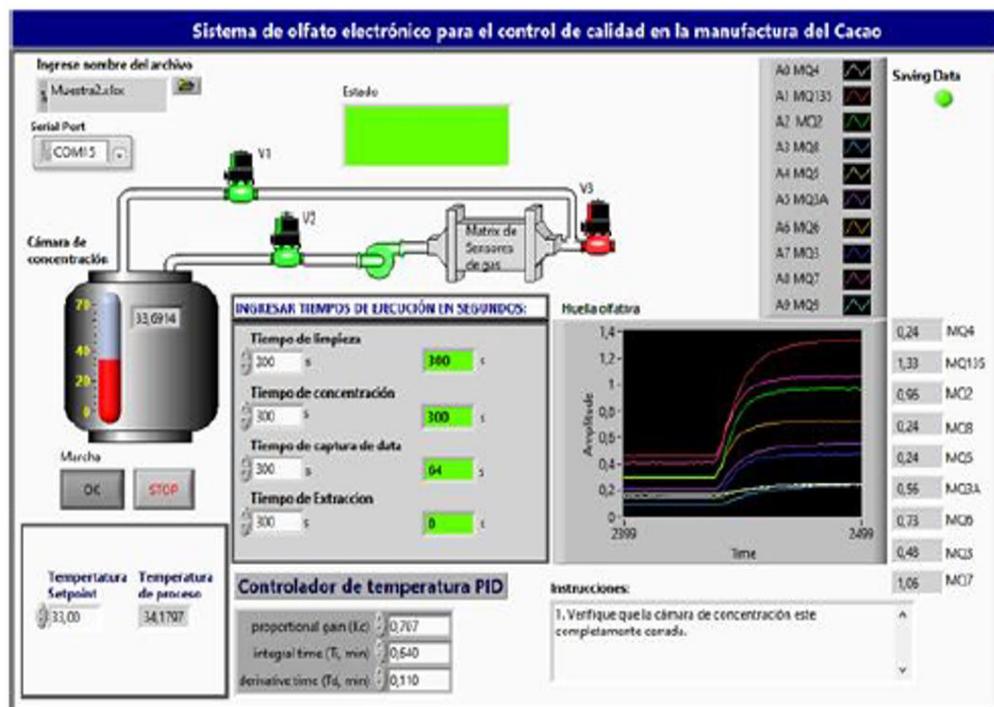


Figura 6. Interfaz desarrollada en Labview 2018 para el control automático de la nariz electrónica CANOSE.

Reconocimiento de patrones Python

Para el desarrollo e implementación de los algoritmos de pre-procesado y procesado de datos se utilizó el software Python V. 37.3, donde una vez adquirida la información se implementaron las diferentes técnicas de reconocimiento de patrones con el fin de agrupar y clasificar cada clase, en el proceso de fermentado de cacao.

Tal y como se mencionó anteriormente, las clases que se sometieron a la investigación fueron las siguientes:

1. Fermentado deseado 144 horas
2. Fermentado infectado con monilia
3. Finalmente, sobre fermentado

La herramienta para el pre-procesamiento y procesado de datos que se implementó fue basado en el Toolkit de Anaconda y editor de consola Spyder 3.3.6. Las técnicas en las que se implementó Python para análisis de resultados fueron análisis de componentes principales (PCA) y con la posibilidad de implementar ANN y SVM, comparando los resultados con dos tipos de pre-procesado de datos tales como: escalador estándar StandarScaler y Manhattan. Con esta última se obtuvieron buenos resultados.

Resultados y Discusión

Aunque en la actualidad no hay estudios o antecedentes donde se hayan implementado o desarrollado una nariz electrónica exclusivamente para el análisis de la fermentación del cacao, podemos poner como referente al trabajo del grupo liderado por la Dra. Letricia Barbosa donde clasificaron las cascarras del cacao usando equipos HS-SPME/GC-MS, los cuales luego fueron comparados con el uso de una Nariz Electrónica comercial PEN3 (Airsense Analytics GmgH, Alemania) [17]. Por lo tanto, en este primer estudio llevado a cabo en Colombia a través de la fermentación del cacao, se logró desarrollar un propio equipo desarrollado a un bajo costo y basado en sensores, con la capacidad de obtener resultados en tiempo real para la determinación de la fermentación del grano del cacao.

A continuación se describen los resultados alcanzados con CANOSE.

Pre-procesado de datos centrado-escalado (StandarScaler)

El centrado y el escalado ocurren independientemente en cada función al calcular las estadísticas relevantes de las muestras. La media y la desviación estándar

se almacenan para ser utilizadas en datos posteriores utilizando el método.

La estandarización de un conjunto de datos es un requisito común para muchos estimadores de aprendizaje automático, por lo que podrían funcionar mal si las características individuales no se parecen a los datos estándar distribuidos normalmente (por ejemplo, gaussiano con media 0 y varianza unitaria). A continuación se muestran las fórmulas.

$z = \text{Estandarización}$

$x = \text{data_set}$

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (2)$$

$\mu = \text{media}$

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i) \quad (3)$$

$\sigma = \text{desviación estándar}$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (4)$$

La Figura 7 presenta los datos antes de la conversión escalar y después de escalar los datos, implementando el pre-procesamiento StandardScaler. En estas gráficas se puede observar las señales de los sensores y el comportamiento característico de cada uno de ellos.

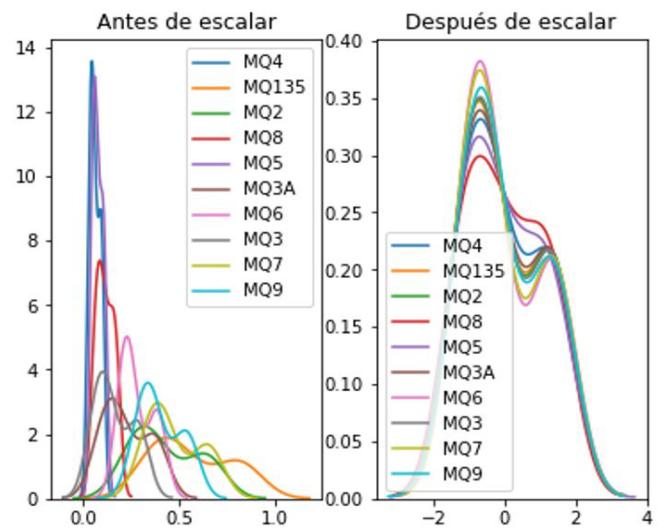


Figura 7. Pre-procesamiento de datos StandardScaler en Python

La Figura 8 relaciona los clústeres asociados a la etapa de fermentación de cacao, implementando pre-procedimiento de datos StandarScaler. Tal y como se observa en la figura de dos dimensiones, con un solo (PC1) y con una variación del conjunto de datos del 97 % se logra discriminar las tres categorías de fermentación del cacao. Aunque no se hizo la proyección de un segundo componente principal (PC2) usando este método de pre-procesamiento se puede estimar que hay una muy buena separación de las tres categorías.

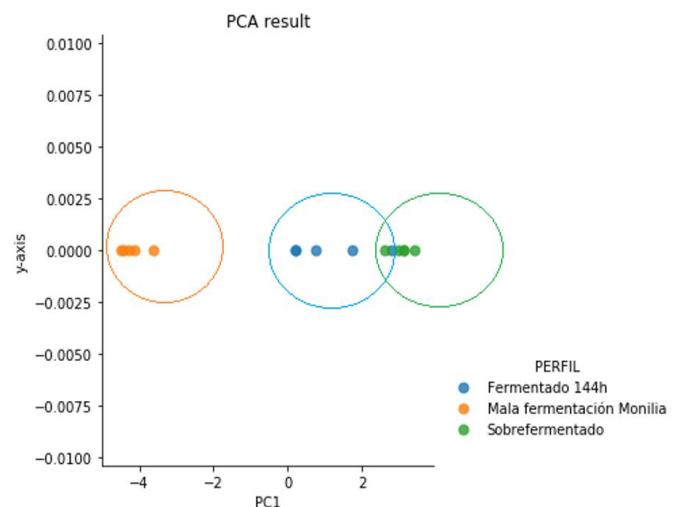


Figura 8. Clústeres asociados a la etapa de fermentación de cacao mediante el uso de análisis de componentes principales

Pre-procesado StandarScaler PC1 = 0.978039.

Pre-procesado de datos Manhattan

En la distancia Manhattan se calcula la suma en valor

absoluto de las diferencias de sus coordenadas cartesianas.

Manhattan o L1:

$d_1(x, y) = \sum_{j=1}^J |x_j - y_j|$ (5)
 $x, y = \text{coordenadas}$

$$d_1(x, y) = \sum_{j=1}^J |x_j - y_j| \quad (5)$$

La Figura 9 presenta los datos antes de escalar y después de escalar implementando el pre-procesado Manhattan.

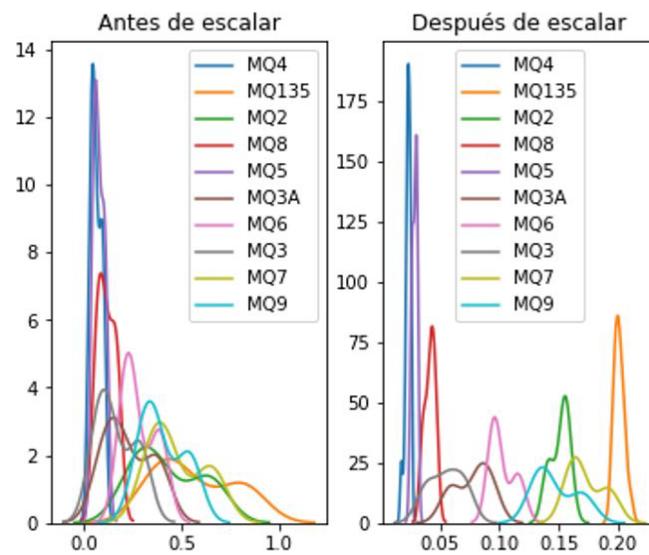


Figura 9. Pre-procesado de datos Manhattan en Python.

En las Figuras 10 y 11 se relacionan los cluster asociado a la fermentación de cacao, implementando pre-procesado de datos Manhattan.

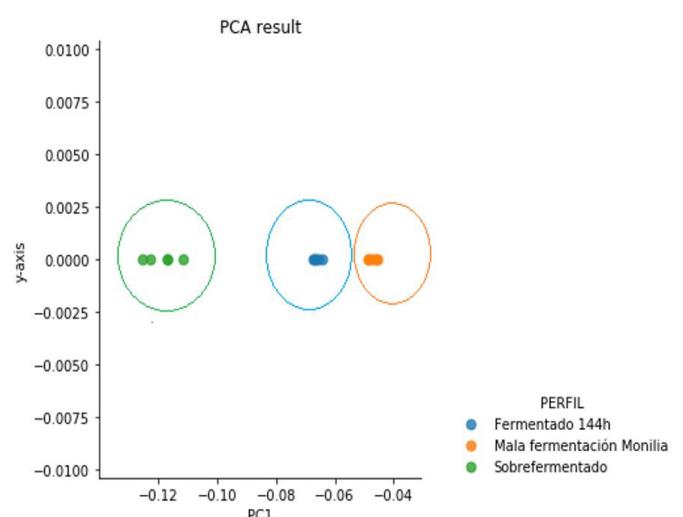


Figura 10. Clústeres asociados a las categorías de cacao mediante el uso de PCA con el pre-procesado Manhattan, con una componente principal.

En este caso se proyectaron los dos PC's (PC1 y PC2) en el plano bidimensional, logrando verse la separación entre las categorías de cacao y observando una buena repetitividad entre las muestras de cada categoría. La varianza en total fue de aproximadamente 97 % entre los dos componentes.

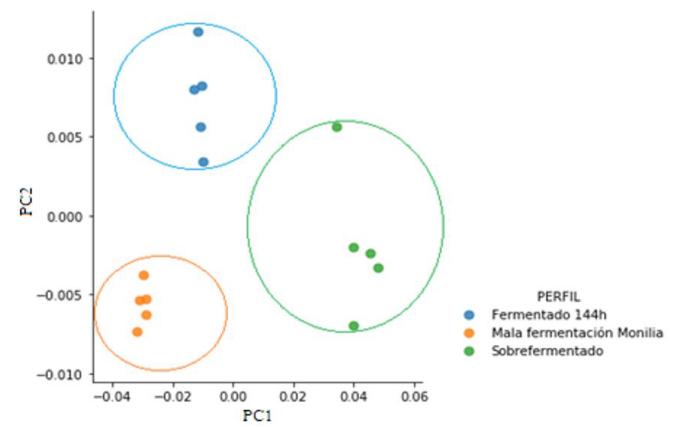


Figura 11. Clústeres asociados al proceso de fermentación de cacao mediante el uso de análisis de componentes principales con dos PC's

(PC1= 0.938056 PC2= 0.0388899, pre-procesado Manhattan)

Conclusiones

El método de aprendizaje automático no supervisado se realizó mediante análisis de componentes principales PCA para el respectivo procesamiento. Los resultados obtenidos varían de acuerdo al método de pre-procesado de datos, al implementar centrado-escalado o standarscaler se obtiene un porcentaje de varianza en la

primera componente principal de 97%, donde se observó el solapamiento de muestras entre las clases fermentado: 144 horas y sobre fermentado.

Así mismo se implementó el pre-procesado de datos a través de Manhattan, obteniendo un porcentaje de varianza en la primera componente principal de 93% y en la segunda componente 3.8%, para un total de 96.8%. Lo anterior no evidencia el solapamiento de clases, por lo tanto, se consideró como el método más adecuado de clasificación de las medidas.

Es la primera vez que se realiza un estudio y desarrollo de una Nariz Electrónica para el análisis y la valoración de la fermentación del cacao, por lo tanto, los resultados obtenidos abren un gran campo de posibilidades para ser aplicado hacia el control de calidad de diferentes productos agroindustriales.

Recomendaciones

Aunque en este primer estudio realizado para el análisis de fermentación del cacao no se utilizaron redes neuronales ANN y SVM, sería importante aplicar los algoritmos de dichos métodos para la base datos de cacao, incluyendo a su vez otras técnicas de clasificación, dado a que es posible optimizar el sistema E-nose y mejorando los resultados alcanzados en el presente estudio. De esta forma, esta herramienta podría ser usada de manera confiable para el control de calidad de los productos en diferentes aplicaciones agroindustriales.

Referencias

- [1] A. Loutfi, S. Coradeschi, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. Rayappan, "Electronic noses for food quality: A review", *Journal of Food Engineering*, vol. 144, pp. 103-111, 2015.
- [2] J. Yan, "Electronic Nose Feature Extraction Methods: A Review", *Sensors*, vol. 15, no. 11, pp. 27804-27831, 2015.
- [3] L. F. Valdez and J. M. Gutiérrez, "Chocolate Classification by an Electronic Nose with Pressure Controlled Generated Stimulation", *Sensors (Basel)*, vol. 16, no. 10, pp. 1745, 2016.
- [4] M. G. Varnamkhasti, C. A. J. Lozano, A. Anyogu, "Potential use of electronic noses, electronic tongues and biosensors as multisensor systems for spoilage examination in foods", *Trends in Food Science & Technology*, vol. 80, pp. 71-92, 2018.
- [5] Y. Zhong, "Electronic nose for food sensory evaluation, Evaluation Technologies for Food Quality", Chapter: 2, pp. 7-22, 2019.
- [6] M. Ezhilan, N. Nesakumar, K. Jayanth Babu, C. S. Srinandan, J. B. Rayappan, "Freshness Assessment of Broccoli using Electronic Nose", *Measurement*, vol. 145, Pages 735-743, 2019.
- [7] R. López, I. Giráldez, A. Palma, M. J. Díaz, "Assessment of compost maturity by using an electronic nose", *Waste Management*, vol. 48, pp. 174-180, 2016.
- [8] M. R. Aguilar, L. D. Martínez, P. G. Rosete, R. P. Padilla, R. F. Ramírez, "Identification of breath-prints for the COPD detection associated with smoking and household air pollution by electronic nose", *Respiratory Medicine*, vo.163, pp. 105-901, 2020.
- [9] X. Zhan, Z. Wang, M. Yang, Z. Luo, G. Li, "An electronic nose-based assistive diagnostic prototype for lung cancer detection with conformal prediction", *Measurement*, vol. 158, 2020.
- [10] Z. Liang, F. Tian, C. Zhang, H. Sun, S. Yang, "A correlated information removing based interference suppression technique in electronic nose for detection of bacteria", "Analytica Chimica Acta", vol. 986, pp. 145-152, 2017.
- [11] A. C. M. Durán y G. O. Gualdrón, "Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (Cyphomandra Betacea Sendt)", Ingeniería, Investigación y Tecnología,

- vol. 15, no. 3, pp. 351-362, 2014.
- [12] H. Guilherme J. Voss, S. L. Stevan, R. A. Ayub, "Peach growth cycle monitoring using an electronic nose", *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 163, 2019.
- [13] G. Zambotti, M. Soprani, E. Gobbi, R. Capuano, V. Pasqualetti, C. Di Natale, A. Ponzoni, "Early detection of fish degradation by electronic nose", IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN), Fukuoka, Japan, 2019.
- [14] M. G. Varnamkhasti, P. Mishra, M. A. Samani, M. N. Boldaji, Z. Izadi, "Rapid detection of grape syrup adulteration with an array of metal oxide sensors and chemometrics, Engineering in Agriculture, Environment and Food, vol. 12, no.3, pp. 351-359, 2019.
- [15] P. D. Tran, D. V. Walle, N. D. Clercq, A. D. Winne, J. V. Durme, "Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches", *Food Research International*, vol. 77, no. 3, pp. 657-669, 2015.
- [16] J. Tan, W. L. Kerr, "Characterizing cocoa refining by electronic nose using a Kernel distribution model", *LWT*, vol.10, pp. 1-7, 2019.
- [17] L. B. Pereira, O. R. Poveda, I. Ferrocino, M. Giordano, G. Zeppa, "Assessment of volatile fingerprint by HS-SPME/GC-qMS and E-nose for the classification of cocoa bean shells using chemometrics", *Food Research International*, vol. 123, pp. 684-696, 2019.
- [18] A. P. S. Vargas, Ó. F. C. Domínguez, K.P. D. Martínez, "Roadmapping for improving cocoa postharvest management", *Ingeniería e Investigación*, vol. 28, no. 3, pp. 150-158, 2008.
- [19] S. I. Sabilla, R. Sarno, J. Siswantoro, "Estimating Gas Concentration using Artificial Neural Network for Electronic Nose", *Procedia Computer Science*, vol. 124, pp. 181-188, 2017.
- [20] K. B. K. Sai, S. Mukherjee, H. P. Sultana, "Low Cost IoT Based Air Quality Monitoring Setup Using Arduino and MQ Series Sensors With Dataset Analysis", *Procedia Computer Science*, vol. 165, pp. 322-327, 2019.
- [21] Winsen Electronic Technology, consultada el 8 de Septiembre del 2019 <https://www.winsen-sensor.com/sensors/mems-gas-sensor>.
- [22] L. Llamas, "Detector de gases con arduino y la familia de sensores MQ referencias", Tutoriales arduino intermedios, <https://www.luisllamas.es/arduino-detector-gas-mq/>, consultado, 2016.
- [23] D. Dorcea, M. Hnatiuc, I. Lazar, "Acquisition and calibration interface for gas sensors", In Proceedings of the 2018 IEEE 24th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), Iasi, Romania, 25–28 October, pp. 120–123, 2018.
- [24] A. Popa, M. Hnatiuc, M. Paun, O. Geman, D. J. Hemanth, D. Dorcea, L. H. Son, and S. Ghita, "An Intelligent IoT-Based Food Quality Monitoring Approach Using Low-Cost Sensors", *Symmetry*, vol. 11, no. 3, pp. 374, 2019.
- [25] L. Xu, X. Yu, L. Liu, R. Zhang, "A novel method for qualitative analysis of edible oil oxidation using an electronic nose", *Food Chemistry*, vol. 20, pp. 229-235, 2016.
- [26] T. Majchrzak, W. Wojnowski, T. Dymerski, J. Gębicki, J. Namieśnik, "Electronic noses in classification and quality control of edible oils: A review", vol. 246, pp. 192-201, 2018.

- [27] S. Qiu, J. Wang, "Food Chemistry, The prediction of food additives in the fruit juice based on electronic nose with chemometrics", Food Chemistry, vol. 230, pp. 208-214, 2017.