 

Universidade de A Coruña

Facultad de Informática y Computación

**Detección de alcohol en cerveza**

**mediante espectrofotometría**

**Memoria**

Autores:

Eduardo Juaristi Pérez

Gabriel Fernández Fernández

Sergio Marcos Vázquez

Pedro Pazos Curra

Curso 2021-2022

Índice

1. Introducción 2
2. Descripción del problema 2
3. Análisis bibliográfico / Estado del arte 3
4. Desarrollo
5. Conclusiones
6. Trabajo futuro
7. Bibliografía 5
8. **Introducción**

El objetivo de este proyecto es emplear características de la cerveza obtenidas mediante la técnica de espectrofotometría para discernir entre aquellas que contengan alcohol y las que no así como estimar la cantidad. Estas propiedades serían extraídas haciendo uso de un espectrofotómetro.

En primera instancia, unos resultados satisfactorios proporcionarán una forma fácil de clasificar cerveza y analizar con cierta agilidad su porcentaje de alcohol para, por ejemplo, poder detectar lotes defectuosos en una fábrica antes de distribuir la mercancía. A mayores, podrían derivar en trabajos similares en el mismo ámbito. como ejemplos prácticos, tendríamos la detección de gluten, estupefacientes externos introducidos en la bebida, etcétera. Por lo tanto, una supuesta solución mediante un sistema de aprendizaje automático permitiría un alto grado de escalabilidad y una base en futuras ampliaciones con un variado abanico de aplicaciones prácticas.

Para el desarrollo de nuestro sistema, utilizaremos teoría específica del dominio del aprendizaje automático; en concreto, redes neuronales (), máquinas de soporte vectorial (), árboles de decisión y árboles de regresión ().

Hemos decidido que la técnica de la que haremos uso será de… ( )

1. **Descripción del problema**

Como se ha indicado anteriormente, nuestro objetivo es hallar un patrón que determine si la cerveza lleva alcohol en base a una serie de características obtenidas mediante un espectrofotómetro “*DLP Nirscan Nano” de “Texas Instruments”* [[1](#f0jbm3mbnh48)] al estudiar los enlaces de carbono de la misma. Esta técnica, conocida como espectrofotometría, es una técnica no destructiva centrada en la medición de la cantidad de energía lumínica absorbida y refractada por un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, de esta forma se puede obtener la cantidad de enlaces de carbono de la muestra y, en base a ella, derivar una serie de propiedades [[2](#lveo0hd5mqj)]. La diferencia entre la espectrofotometría (la que hemos decidido usar) y la espectrometría de masas por ejemplo, es que es una técnica destructiva, es decir, para el análisis de una muestra (enlaces de carbono o proteínas como tal) se necesita de la destrucción de la muestra, lo que impide su reutilización. Mientras tanto, la espectrofotometría permite tomar mediciones varias veces, garantizando un resultado más fiable.

* 1. Base de datos

Se analizaron un total de 22 marcas distintas de cerveza con algunas de sus distintas variantes, cada muestra fue analizada 6 veces y disponemos de 82 tipos distintos de cerveza. [Comentar cuáles serán los rangos que escojamos de cerveza sin alcohol,con poco y con mucho y cuántas son de cada tipo]

Las muestras fueron analizadas obteniendo distintos valores de absorbancia, intensidad, reflectancia, queda registrada también la longitud de onda, que aumenta de forma constante para todas las cervezas, inducida por la configuración del espectrofotómetro (más adelante desglosamos estos datos).

La base de datos fue proporcionada por un miembro del equipo docente y fue creada en los laboratorios de la universidad, disponemos de seis archivos con información dispar:

En una de ellas, *BD.xlsx*, disponemos de la marca, nombre, graduación, una foto de la etiqueta en el reverso de la botella (a color y legible) .

En *Cervezas.xlsx,* tenemos marca, nombre, graduación, tipo (botella o lata) y origen geográfico.

Por la parte de los archivos JSON, en *HadaBeer.json* y *HadaBeer2.json* disponemos de graduación, nombre, 228 mediciones de intensidad, 228 de absorbancia, 228 de reflectancia, 228 de longitud de onda y hora de medición. En *Cerveza.json* y *Cerveza2.json* tenemos los mismos datos y además un ID y el tipo de escáner (Column o Hadamard).[INCLUIR TABLA DE LA BASE DE DATOS PARA MOSTRAR DIFERENCIAS ESCÁNER]

Haciendo un análisis de los datos proporcionados podemos observar la relación entre la longitud de onda y los valores de absorbancia (Fig.1), intensi- dad (Fig.2) y reflectancia (Fig.3) para tres cervezas con distinta graduación de alcohol. Las cervezas escogidas fueron la Estrella Galicia 00 (con 0º de alcohol), la Alhambra Reserva 1925 (con 6.5º de alcohol) y la Krombacher Pils (con 4.8º de alcohol). En las gráficas se puede observar como las cervezas están ordenadas según su graduación, pudiendo relacionar aquellas con más graduación con un menor valor de intensidad y reflectancia, así como con un mayor valor de absorbancia.



* 1. Restricciones

Las muestras fueron recién salidas de la nevera (entre 4 y 5 ºC), vertidas en una celda de cuarzo y analizadas a dos milímetros.

Las restricciones para este problema serían varias, como el hecho de disponer de un espectrofotómetro, un aparato de investigación de coste elevado y que requiere de unas buenas condiciones para el análisis de las características ya que, tanto las variaciones en temperatura o la intensidad de la luz en el ambiente en que se toman las muestras, pueden variar en gran medida los resultados. A mayores, se debe de tener en cuenta que el espectrofotómetro usado es una versión de pequeñas dimensiones, lo cual implica una mayor portabilidad, pero también mediciones menos exactas.

* 1. Métrica objetiva

Como hemos comentado anteriormente, la determinación de alcohol en una bebida alcohólica es un problema cuya solución requiere un alto grado de sensibilidad y buena precisión, debido a las implicaciones legales a las que está sometida cualquier bebida de cierta graduación; por ejemplo, en una fábrica de cerveza antes de sacar un lote al mercado. Debido a esto, la métrica que buscaremos en nuestra solución será que determine correctamente si una bebida es o no realmente alcohólica, y nos interesa que nuestro sistema final sea realmente sensible y preciso.

1. **Análisis bibliográfico / Estado del arte**

Otro punto por mencionar, es la existencia de estudios realizados con anterioridad de similar naturaleza, ya sean acerca del análisis del alcohol mediante espectrometría [[4](#k1hvdrcdd5sa)-[7](#4ib3zbi0l13a)], o resolución de problemas de clasificación en base a datos obtenidos también por dicha técnica [[8](#i0iistl7cdck)].

Para conocer el estado actual del problema, hemos explorado aproximaciones similares hechas sobre el mismo tema o uno análogo. Mencionaremos en este punto artículos, investigaciones y todo tipo de trabajos sobre la materia para guiar al lector antes de empezar a desglosar el desarrollo de nuestra propia aproximación.

Antes de adentrarnos en los problemas concretos, debemos informarnos de las bases, técnicas y métodos que vamos a utilizar para elaborar nuestro sistema. Es por eso que mencionaremos Alpaydin, E. (2021). *Machine learning*. MIT Press.

Como una base teórica en la que apoyarnos para informarnos sobre el machine learning. En esta obra, se da una extensa introducción a la materia; con modelos, métodos y estadística aplicada a ellos.

Además para la realización de este problema también debemos informarnos acerca de la espectrometría, y para ello haremos uso de (Brunatti C., Martín A. M.) Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano. <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Espectrofotometria.pdf>, donde podemos obtener información acerca de lo que es la espectrofotometría y los valores que se extraen haciendo uso de ella.

En primer lugar, mencionaremos el TFM de María Suárez Díaz en el Máster en Biotecnología Alimentaria para la Universidad de Oviedo, (Suárez Díaz, M. (2013). Cerveza: Componentes y Propiedades (Trabajo de fin de máster). <https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/19093/TFM_%20Maria%20Suarez%20Diaz.pdf?sequence=8>. ), que estudia distintos atributos de la cerveza como el amargor y el envejecimiento mediante espectrofotometría y fluorescencia molecular. A pesar de su trabajo usar la espectrometría para muestras de cerveza, sus conclusiones son mucho más enfocadas a las relaciones entre la fluorescencia y el amargor junto con otros factores como el color o la transparencia. De todas formas, en su desarrollo utiliza los valores de absorbancia de los diferentes tipos de cervezas (Ale, Lager, trigo), arrojando curvas bastante diferenciadas en su gráfica de absorción (con los máximos de absorción respectivamente en ~275 nm, ~275 nm y 266 nm). Esta información nos es de interés, aunque la autora no detalla en la conclusión ninguna inducción que nos sea de utilidad en nuestro problema.

Un interesante estudio de un muy similar problema fue realizado por la Universidad de Tianjin junto con la Universidad Tecnológica de Pekín (Xiaofei W., Yanfei B., Guili L., Gang L., Ling L., (2012). Study on the Best Analysis Spectral Section of NIR to Detect Alcohol Concentration Based on SiPLS. *Procedia Engineering*, 29, 2285-2290. Elsevier. [Study on the Best Analysis Spectral Section of NIR to Detect Alcohol Concentration Based on SiPLS - ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812003128) ), donde se estudiaron diversas muestras con diferentes concentraciones de alcohol mediante el uso de espectrometría, para así determinar el mejor rango de espectros en los que detectar la concentración de alcohol. El artículo concluye que los rangos de longitud de onda [1100 - 1330 nm] y [2110 - 2400 nm] tienen una buena estabilidad y capacidad predictiva.

Semejante también al artículo (Danielle Cleveland, Matthew Carlson, Evan D. Hudspeth, Lauren E. Quattrochi, Kathleen L. Batchler, Shrimati A. Balram, Seongun Hong & Robert G. Michel (2007) Raman Spectroscopy for the Undergraduate Teaching Laboratory: Quantification of Ethanol Concentration in Consumer Alcoholic Beverages and Qualitative Identification of Marine Diesels Using a Miniature Raman Spectrometer, Spectroscopy Letters, 40:6, 903-924, DOI: [10.1080/00387010701525638](https://doi.org/10.1080/00387010701525638) ), que, utilizando la técnica de Laser Raman Spectroscopy, concluye que debe desarrollarse un método más riguroso para eliminar los compuestos fluorescentes de las muestras de bebidas alcohólicas. De no ser así, el método no arroja datos uniformemente válidos sobre el conjunto de bebidas observadas.

A continuación, mencionaremos el artículo “Nagarajan, R., Mehrotra, R., & Bajaj, M. M. (2006). Quantitative analysis of methanol, an adulterant in alcoholic beverages, using attenuated total reflectance spectroscopy.”, en el cual se estudia mediante la espectroscopia FTIR, espectroscopia FTIR *vapour-phase* y espectroscopia NIR. Se ha seleccionado el rango de onda entre 1750 y 900 el metanol y etanol presentes en una muestra para determinar si una bebida alcohólica está adulterada. Concluye en que los datos muestran unos buenos resultados y una predicción fiables del metanol en las muestras utilizadas.

En el estudio para la Universidad de La Rioja “Gutiérrez S, Tardaguila J, Fernández-Novales J, Diago MP (2015) Support Vector Machine and Artificial Neural Network Models for the Classification of Grapevine Varieties Using a Portable NIR Spectrophotometer. PLoS ONE 10(11): e0143197. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0143197” , se estudia mediante espectrofotometría NIR un problema de clasificación con redes neuronales y máquinas de soporte vectorial de las variedades de uvas con mediciones entre 1600 y 2400 nm, entrenando con 20 variedades de hojas así como muestras específicas de diferentes viñedos. Al igual que algunos de los anteriores, concluye en que es una posibilidad prometedora con unos buenos resultados tanto en el ámbito local como global, permitiendo la discriminación *in situ* de un alto número de variedades de forma portátil y no destructiva.

Por último, hemos escogido para la selección de bibliografía Gallignani, M., Garrigues, S., & Guardia, M.D. (1993). Direct determination of ethanol in all types of alcoholic beverages by near-infrared derivative spectrometry. *Analyst, 118*, 1167-1173. , donde se lleva a cabo un estudio más genérico que se aplica a todo tipo de bebidas alcohólicas mediante espectrometría NIR derivativa. Los resultados son bastante buenos, siendo capaces de determinar con un error bajo la graduación de un amplio abanico de muestras de 11 bebidas alcohólicas diferentes. De todas formas, es comentado el hecho de que el porcentaje de azúcar (fructosa) influye negativamente en las mediciones, añadiendo errores a los valores.

1. **Desarrollo**

En resumen, los atributos que, a priori, nos van a interesar para desarrollar nuestro sistema serán intensidad, absorbancia y reflectancia. Determinaremos que la graduación umbral que usaremos para dividir en un comienzo serán los 5.5º (5,5% de alcohol). En el futuro, ampliaremos el problema.

En cuanto a la longitud de onda, el array de valores usados son 228 pasos entre [901.2617,1700.8995], array que se mantiene constante para todas las entradas, por lo tanto es probable que no nos interese utilizar este atributo o filtrar antes, ya que sabemos que el rango en el que más alcohol podremos detectar es de 1100 a 1330 nm y de 2110 a 2400 nm [[3](#5dc6xywvx6c4)] (este último rango no nos serviría ya que en nuestro caso las mediciones del espectrofotómetro se realizan entre 900 y 1700 nm, es decir).[MODIFICAR PARA QUE ENCAJE]

1. **Bibliografía**

1. Espectrofotómetro DLP Nirscan Nano de Texas Instruments: <https://www.ti.com/tool/DLPNIRNANOEVM>

1. Carlos Brunatti, Ana María Martín, Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano: <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Espectrofotometria.pdf>

1. Xiaofei Wang, Yanfei Bao, Guili Liu, Gang Li, Ling Lin, Study on the Best Analysis Spectral Section of NIR to Detect Alcohol Concentration Based on SiPLS: <https://cyberleninka.org/article/n/548375.pdf>

1. Danielle Cleveland, Matthew Carlson, Evan D. Hudspeth, Lauren E. Quattrochi, Kathleen L. Batchler, Shrimati A. Balram, Seongun Hong & Robert G. Michel - Raman Spectroscopy for the Undergraduate Teaching Laboratory: Quantification of Ethanol Concentration in Consumer Alcoholic Beverages and Qualitative Identification of Marine Diesels Using a Miniature Raman Spectrometer:<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00387010701525638>

1. Nagarajan R, Mehrotra R & Bajaj M M - Quantitative analysis of methanol, an adulterant in alcoholic beverages, using attenuated total reflectance spectroscopy: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/4840>

1. Zhilei Zhou, Wei Ni, ZhongWei Ji, Shuangping Liu, Xiao Han, Xiuting Li & Jian Mao - Development of a Rapid Method for Determination of Main Higher Alcohols in Fermented Alcoholic Beverages Based on Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry:<https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-019-01668-4>

1. Máximo Gallignani, Salvador Garrigues & Miguel de la Guardia - Direct determination of ethanol in all types of alcoholic beverages by near-infrared derivative spectrometry:<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1993/an/an9931801167/unauth>

1. Salvador Gutiérrrez, Javier Tardaguila, Juan Fernández-Novales, María P. Diago - Support Vector Machine and Artificial Neural Network Models for the Classification of Grapevine Varieties Using a Portable NIR Spectrophotometer: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0143197>