



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS

INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y TELECOMUNICACIONES

**CARRERA DE INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y
CONTROL**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO EN ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL**

**TEMA: “ANÁLISIS COMPARATIVO DE SENSORES QUÍMICOS DE
ÓXIDO METÁLICO Y SENSORES ÓPTICOS PARA DETECCIÓN DE
COMPUESTOS VOLÁTILES ORGÁNICOS PRODUCTO DE LA
DESCOMPOSICIÓN DE FRUTAS”**

AUTOR: VILLACRÉS ESTRADA, THELMO RENÁN

DIRECTOR: ARCENALES VITERI, ANDRÉS RICARDO

SANGOLQUÍ

2020



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES

CARRERA DE INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “*ANÁLISIS COMPARATIVO DE SENSORES QUÍMICOS DE ÓXIDO METÁLICO Y SENSORES ÓPTICOS PARA DETECCIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES ORGÁNICOS PRODUCTO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE FRUTAS*” fue realizado por el señor Villacrés Estrada, Thelmo Renán, ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que el señor Thelmo Renán Villacrés Estrada lo sustente públicamente.

Sangolquí, 2020

Atentamente,



Ing. Andrés Ricardo Arcentales Viteri, PhD
DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES

CARRERA DE INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD

Yo, Villacrés Estrada, Thelmo Renán, con cédula de identidad N° 1722316161 declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: *“ANÁLISIS COMPARATIVO DE SENSORES QUÍMICOS DE ÓXIDO METÁLICO Y SENSORES ÓPTICOS PARA DETECCIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES ORGÁNICOS PRODUCTO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE FRUTAS”* es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Sangolquí, 2020



Thelmo Renán Villacrés Estrada

C.C 1722316161



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES

CARRERA DE INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL

AUTORIZACIÓN

Yo, Villacrés Estrada, Thelmo Renán autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: *“ANÁLISIS COMPARATIVO DE SENSORES QUÍMICOS DE ÓXIDO METÁLICO Y SENSORES ÓPTICOS PARA DETECCIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES ORGÁNICOS PRODUCTO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE FRUTAS”* en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad

Sangolquí, 2020

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Thelmo Renán Villacrés Estrada', written over a horizontal line.

Thelmo Renán Villacrés Estrada

C.C 1722316161

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia, a mis padres Blanca y Telmo, mis hermanas Silvana y Diana, quienes me han acompañado y apoyado durante toda mi vida con mucho amor e incondicionalidad, todos mis esfuerzos y logros son para ellos.

Thelmo Renán Villacrés Estrada

AGRADECIMIENTO

A mis padres Blanca Estrada y Telmo Villacrés, por su paciencia, dedicación, amor, comprensión, consejos y tiempo para escuchar. Por su esfuerzo en educarme y convertirme en un ser humano de bien.

A mi hermana Diana por su fortaleza, su amor, responsabilidad, ejemplo de resiliencia y su carácter fuerte e indomable.

A mi hermana Silvana por su ejemplo de constancia, dedicación, todo su amor y entrega, por ser un ejemplo de autosuperación y por todas sus enseñanzas.

A Camila por todo el amor y su apoyo incondicional en todo momento a lo largo de esta etapa de mi vida

A mis amigos, y compañeros por haber formado parte de esta etapa y porque de ellos he aprendido muchas cosas, han constituido un nicho de apoyo muy importante para mí en diversos ámbitos.

A los profesores de la Universidad de las Fuerzas Armadas con los que tuve el agrado de compartir, por todas sus enseñanzas académicas y humanas, cada uno de ellos ha aportado de alguna manera en mi formación.

A los doctores Andrés Arcentales y Anita Guamán por su paciencia, calidez, generosidad, responsabilidad y compromiso durante la realización de este proyecto, su contribución trasciende más allá del ámbito académico, y mi gratitud hacia ellos estará siempre presente.

Thelmo Renán Villacrés Estrada

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTO	vi
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vii
ÍNDICE DE ANEXOS	¡Error! Marcador no definido.
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
RESUMEN	xix
ABSTRACT.....	xx
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. Antecedentes	2
1.2. Justificación e importancia	5
1.3. Alcance del Proyecto	6
1.4. Objetivos.....	8
1.4.1. General.....	8
1.4.2. Específicos	8
1.5. Descripción del proyecto de investigación	9
1.5.1. Capítulo 1 – Introducción	9
1.5.2. Capítulo 2 – Marco teórico	9
1.5.3. Capítulo 3 - Diseño del sistema de sensado del VOC	10
1.5.4. Capítulo 4 – Análisis de desempeño de los sensores de óxido metálico y ópticos.....	10
1.5.5. Capítulo 5 – Conclusiones y recomendaciones	10
2. CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	11

2.1. Compuestos orgánicos volátiles provenientes de las de frutas	11
2.1.1. Características físicas y compuestos orgánicos volátiles hallados en plátanos durante la fase de sobremaduración	13
2.1.2. Características físicas y compuestos orgánicos volátiles hallados en peras durante la fase de sobremaduración	14
2.2. Sensores Químicos.....	15
2.2.1. Sensores de óxido metálico.....	16
2.2.2. Sensores ópticos para gases	17
2.2.2.1. Métodos ópticos de detección de gases	18
2.3. Arreglos de sensores de gas	20
2.4. Sistemas de manejo y entrega de olores	23
2.4.1. Sistema estático.....	23
2.4.2. Sistemas de flujo dinámico de muestras	24
2.5. Estado del arte.....	28
2.6. Selección de sensores químicos para la identificación de VOCs durante la putrefacción de las frutas.....	31
2.6.1. Sensores de óxido metálico.....	32
2.6.2. Sensor Óptico.....	35
3. CAPÍTULO III DISEÑO DEL SISTEMA DE SENSADO DE VOC.....	38
3.1. Calibración de sensores químicos de óxido metálico	38
3.1.1. Metodología para mediciones de calibración de sensores de óxido metálico	41
3.1.2. Curvas de calibración obtenidas	48
3.2. Calibración de sensores ópticos	52

3.2.1. Metodología de mediciones para calibración de sensores ópticos.....	53
3.2.2. Curvas de calibración obtenidas	54
3.3. Acondicionamiento para sensores de óxido metálico.....	58
3.3.1. Conexiones sugeridas para los sensores de óxido metálico.....	60
3.3.2. Linealización de salida de sensores de óxido metálico.....	63
3.3.3. Configuración en serie (Divisor de Voltaje).....	66
3.3.4. Configuración en retroalimentación (Amplificador Operacional).....	69
3.4. Conexión del módulo de sensores ópticos Spectral Triad (AS7265x)	76
3.5. Diseño del prototipo de sensado	77
3.5.1. Estructura Mecánica	80
3.5.2. Sistema de adquisición y control	82
3.5.3. Sistema de manejo de muestras	87
3.5.4. Sistema de sensado	88
3.5.5. Sistema de alimentación	100
4. CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE DESEMPEÑO DE LOS SENSORES QUÍMICOS	101
4.1. Protocolo de experimentación	101
4.1.1. Procedimiento de medida.....	104
4.2. Adquisición y preprocesamiento de datos	105
4.3. Modelos de regresión y análisis estadístico.....	107
4.4. Resultados.....	110
4.4.1. Análisis de ajustes de curva para datos tomados de plátano.....	110
4.4.1. Análisis de ajustes de curvas para datos tomados de pera	121
5. CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	133

5.1. Conclusiones y Recomendaciones	133
5.1.1. Determinación de VOCs presentes en la descomposición de frutas y selección de sensores.....	133
5.1.2. Diseño e implementación del prototipo de sensado.....	135
5.1.3. Protocolo de medidas de frutas en descomposición	137
5.1.4. Análisis del desempeño de los sensores.....	138
5.2. Trabajos futuros	143
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
ANEXOS	153

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de los sensores Fígaro de la familia TGS	33
Tabla 2. Características de los sensores Hanwei de la familia MQ	34
Tabla 3. Reacción de los sensores Fígaro – TGS y Hanwei Electronics-MQ a etanol	39
Tabla 4. Reacción de los sensores Fígaro – TGS y Hanwei Electronics-MQ a ácido acético	39
Tabla 5. Reacción de los sensores Fígaro – TGS y Hanwei Electronics-MQ a fruta podrida (plátano con sobre maduración de 21 días)	40
Tabla 6. Resumen de reacción de los sensores con respecto a las sustancias	40
Tabla 7. Afinidad de cada sensor para las sustancias objetivo.....	41
Tabla 8. Parámetros del ajuste de curvas	49
Tabla 9. Parámetros del test de Kruskal – Wallis para los sensores de óxido metálico.....	52
Tabla 10. Parámetros del ajuste de curvas para sensores ópticos	55
Tabla 11. Parámetros del test de Kruskal - Wallis para los canales de los sensores ópticos	57
Tabla 12. Parámetros para linealización de sensor MQ – 2(1) para etanol.....	65
Tabla 13. Resistencias de linealización para los sensores de acuerdo a la sustancia seleccionada	66
Tabla 14. Resistencias de adecuación de ganancia para los sensores de óxido metálico utilizados en la configuración de retroalimentación (Amplificador Operacional).....	72
Tabla 15. Conexiones entre los pines de Arduino y el resto de dispositivos	84
Tabla 16. Conexiones entre los pines del multiplexor analógico 74HC4067 y otros dispositivos.....	85
Tabla 17. Conexiones entre los pines del Módulo de relé y otros dispositivos	87

Tabla 18. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para TGS-822 con respecto a la diferencia de voltaje	109
Tabla 19. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje	111
Tabla 20. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto al valor máximo de pendiente	112
Tabla 21. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto al tiempo de respuesta	113
Tabla 22. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje	113
Tabla 23. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a la pendiente máxima.....	114
Tabla 24. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto al tiempo de respuesta	115
Tabla 25. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto a todas las características	116
Tabla 26. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a todas las características	117
Tabla 27. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para grupos de sensores con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta	118
Tabla 28. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta	120

Tabla 29. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje	121
Tabla 30. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto a la máxima pendiente	123
Tabla 31. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto al tiempo de respuesta.....	123
Tabla 32. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje	124
Tabla 33. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a la máxima pendiente	126
Tabla 34. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto al tiempo de respuesta.....	127
Tabla 35. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto a todas las características	128
Tabla 36. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a todas las características	129
Tabla 37. Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para grupos de sensores con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta	130
Tabla 38. Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de bloques del sistema propuesto para el sensor de óxido metálico.	7
Figura 2. Diagrama de bloques del sistema propuesto para el sensor óptico.	7
Figura 3. a) Comportamiento del material semiconductor ante la presencia de Oxígeno en los sensores de SNO_2 b) comportamiento del material semiconductor ante la presencia del gas reducible en los sensores de SNO_2	17
Figura 4. Regiones del espectro electromagnético.	18
Figura 5. Diagrama ilustrativo de muestreo estático.	24
Figura 6. Diagrama ilustrativo de muestreo de espacio libre.	25
Figura 7. Diagrama ilustrativo de muestreo de difusión.	26
Figura 8. Tubo de permeación.	26
Figura 9. Diagrama ilustrativo de un burbujeador.	27
Figura 10. Bolsa de aire para muestreo de gas.	27
Figura 11. Respuesta espectral de los 18 canales.	36
Figura 12. a) Sensores AS72651, AS72652 y AS72653 distribuidos en la placa b) Leds integrados en la placa.	37
Figura 13. Esquema y distribución propuestos de la matriz para los grupos de sensores de óxido metálico.	43
Figura 14. Conexión de la resistencia conocida para calcular el valor de la resistencia del sensor.	44
Figura 15. Esquema de conexión de la matriz de sensores de óxido metálico para la toma de medidas de resistencia.	45

Figura 16. Diagrama de conexión de la matriz de sensores y el sistema de control ON OFF de temperatura con Arduino Mega 2560.	46
Figura 17. Sistema de toma de muestras.	47
Figura 18. Comparación de curvas ajustadas para los sensores MQ-2(1) y MQ-2(2) para etanol.	48
Figura 19. Gráfica de diferencias de grupos para las medidas de resistencia del MQ-2(1) ante siete distintas concentraciones de etanol (1 corresponde a 0 μ l y 7 a 100 μ l).	51
Figura 20. Esquema de conexión del sistema de prueba de los sensores ópticos.	54
Figura 21. Curva ajustada del canal F para Etanol.	55
Figura 22. Gráfica de diferencias de grupos para las medidas del canal F (535) ante siete distintas concentraciones de etanol (1 corresponde a 0 μ l y 7 a 100 μ l).	57
Figura 23. a) Esquema propuesto de las matrices de sensores de óxido metálico para la configuración en serie (divisor de voltaje) y con el amplificador operacional para los sensores fabricados por Fígaro, b) Esquema propuesto de las matrices de sensores de óxido metálico para la configuración en serie (divisor de voltaje) y con el amplificador operacional para los sensores fabricados por Hanwei Electronics.	59
Figura 24. Esquema de conexión para sensores TGS 2600, 2602, 2610, 2620	61
Figura 25. Conexión de pines de sensores TGS: 2600, 2602, 2610 y 2620.	61
Figura 26. Circuito para la conexión de los sensores TGS 822, TGS 826, MQ: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 135 provisto por las hojas de datos de los fabricantes.	62
Figura 27. Esquemático del circuito general de módulos de sensores MQ.	63
Figura 28. Circuito en paralelo con una resistencia fija de linealización RL.	64

Figura 29. Esquema general de la configuración en serie Divisor de voltaje.	67
Figura 30. Esquema de conexión de las matrices de sensores de óxido metálico a) para la familia TGS en configuración de divisor de voltaje y b) para la familia MQ en configuración de divisor de voltaje.	68
Figura 31. a) Matriz de sensores Fígaro en configuración de divisor de voltaje. b) Matriz de sensores MQ en configuración de divisor de voltaje.	69
Figura 32. Esquema general de la configuración con amplificador operacional.	70
Figura 33. Circuito amplificador de ganancia constante inversor.	71
Figura 34. Esquema de conexión de la instrumentación de la configuración en retroalimentación.	73
Figura 35. Esquemas de conexión de las matrices de sensores en la configuración en retroalimentación a) Para familia TGS b) Para familia MQ.	74
Figura 36. Circuitos de instrumentación de la configuración de retroalimentación.	75
Figura 37. a) Matriz de sensores TGS para la placa de instrumentación de la configuración de retroalimentación b) Matriz de sensores TGS para la placa de instrumentación de la configuración de retroalimentación.	75
Figura 38. Matriz de sensores TGS en configuración de divisor de voltaje con los dos niveles ensamblados.	76
Figura 39. Diagrama de conexiones entre Arduino Mega y Spectral TRIAD (AS7265x).	77
Figura 40. Esquema general de conexiones del prototipo.	79
Figura 41. a) Vista superior del prototipo de sensado b) Vista en perspectiva del prototipo de sensado.	80
Figura 42. Diagrama de la estructura mecánica.	81

Figura 43. Recipiente de vidrio sellado herméticamente con tapa plástica y acoples neumáticos.....	88
Figura 44. Caja de acero utilizada para la fabricación de las 5 cámaras de sensado.	89
Figura 45. Distribución de las cámaras en la plataforma de sensado.....	90
Figura 46. Cámara de sensado 1 óptico (Spectral Triad AS7265x).	91
Figura 47. Cámara de sensado 2 (Sensores MQ configuración en serie).....	91
Figura 48. Cámara de sensado 3 (Sensores Fígaro configuración en serie).....	92
Figura 49. Cámara de sensado 4 (Sensores MQ configuración en serie).....	92
Figura 50. Cámara de sensado 5 (Sensores Fígaro configuración en serie).....	93
Figura 51. Vista del kit de disipación de calor para la celda Peltier ensamblado.	94
Figura 52. Acople de las celdas Peltier en la plataforma de sensado.....	95
Figura 53. Comparación de las temperaturas de las cámaras de sensado durante el calentamiento de los sensores con el sistema de refrigeración y sin él.	96
Figura 54. Diagrama ilustrativo del flujo de aire durante el muestreo (vista lateral del prototipo, aplica para todas las bombas de entrega).....	98
Figura 55. Diagrama ilustrativo del flujo de aire durante la limpieza (vista lateral del prototipo, aplica para todas las bombas de entrega).....	99
Figura 56. Ejemplares de frutas para análisis almacenadas y etiquetadas en bolsas individuales dentro de un entorno doméstico.....	102
Figura 57. Modelo de ficha de registro de datos.	103
Figura 58. Proceso de descomposición del plátano (PL6) durante los 28 días de medidas.	104
Figura 59. Características extraídas de las curvas tomadas de las frutas durante su descomposición, respuesta del sensor MQ – 3 ante el Plátano 1.	107

Figura 60. Modelo de regresión lineal para TGS – 822 con característica de diferencia de voltaje para las mediciones de pera. 109

RESUMEN

En el campo del almacenamiento de alimentos frescos como frutas y hortalizas, es importante el aseguramiento de la calidad de estos productos, debido a razones económicas y de salud principalmente, entonces, existe la necesidad de definir métodos de detección de la descomposición de estos alimentos, una de las formas más extendidas mundialmente para este fin es el uso de sensores químicos de óxido metálico sensibles a distintos tipos de compuestos orgánicos volátiles, también existen otros métodos que se basan en espectrometría de masas y cromatografía de gases, que debido a la complejidad del equipo que necesitan resultan ser alternativas costosas, sin embargo, en el mercado existen sensores ópticos con un costo relativamente bajo que permitirían realizar pruebas de espectrometría a este proceso. En este contexto, el presente trabajo analiza el comportamiento de estos sensores de espectrometría frente a los sensores de óxido metálico particularmente ante el proceso de descomposición de frutas. A partir de un análisis comparativo estadístico se determinó que los sensores de óxido metálico presentan una mejor respuesta ante este proceso mientras que los sensores ópticos poseen limitantes en el ancho de banda del espectro electromagnético que manejan para poder responder significativamente a los VOCs producidos durante la descomposición de la fruta.

PALABRAS CLAVE

- **ÓXIDO METÁLICO**
- **ESPECTROMETRÍA**
- **ANÁLISIS**
- **DESCOMPOSICIÓN**

ABSTRACT

In the field of fresh foods storage such as fruits and vegetables, it is important to ensure the quality of these products, due to economic and health reasons mainly, so, it is necessary to define methods for detecting the decomposition of these products, one of the most widespread forms worldwide for this purpose is the use of metal oxide chemical sensors which are sensitive to different types of volatile organic compounds, there are also other methods that are based on mass spectrometry and gas chromatography, which due to the complexity of the equipment they need, these turn out to be costly alternatives, however, there are optical sensors on the market with a relatively low cost that would allow spectrometry testing of this process. In this context, the present work analyzes the behavior of these spectrometry sensors against metal oxide sensors, particularly in the process of fruit decomposition. From a statistical comparative analysis, it was determined that metal oxide sensors have a better response to this process while optical sensors have limitations in its electromagnetic spectrum bandwidth in order to be able to have a significant response to the VOCs produced during the overripening of the fruit.

KEYWORDS

- Metal oxide
- Spectrometry
- Analysis
- Decomposition

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC) son sustancias de moléculas complejas de fácil evaporación provenientes de estructuras basadas en carbono. Se sabe que los VOC son los principales contribuyentes a la formación de gases de invernadero y a la contaminación del aire en general (Electronics M. , s.f.). Muchos disolventes, combustibles líquidos y sustancias de fabricación sintética pueden presentarse como VOC, pero también numerosos compuestos orgánicos generados en los procesos biológicos. Las plantas, personas y los animales emiten estos últimos a través de la respiración y directamente a través de la piel (emisiones biogénicas). (W&T, s.f.).

Se han realizado varios estudios sobre caracterizaciones de ciertos componentes de las emisiones biogénicas de algunos compuestos volátiles orgánicos. Kesselmeier *et. al.* realizan una compilación de emisiones biogénicas de algunos compuestos orgánicos volátiles como el isopreno, los terpenos, alcanos, alquenos, alcoholes, ésteres, carbonilos y ácidos. En su trabajo discuten la biosíntesis de los VOC, inventarios de emisiones, relaciones de las emisiones con la fisiología de la planta, así como la temperatura y la radiación. Esta investigación presenta un resumen de factores estándar de emisiones para isoprenos y monoterpenos, y describe la necesidad de ahondar en la investigación de VOCs emitidos por la biósfera. (Kesselmeier & Staudt, 1999).

El estudio realizado por Zhihui *et. al.* detalla un inventario de VOCs biogénicos similar al descrito anteriormente, localizado en la zona de Beijing, La recopilación de datos fue realizada mediante un Sistema de Información Geográfica (SIG), Sensado Remoto (RS) de datos y

mediciones en campo tales como datos digitalizados del uso de la tierra, un índice normalizado de diferencia de vegetación (NDVI), además de datos de temperatura y radiación fotosintética activa (PAR) medidos en tiempo real. Teniendo como resultado del estudio un total de 1.6×10^{10} g de VOC emitidos anualmente en Beijing: 7.9×10^9 g para isopreno, 3.5×10^9 g para monoterpenos, y 4.8×10^9 g para VOCs Oxigenados.

Rodríguez *et. al.* estudian en su investigación La relación de los VOCs como metabolitos secundarios que cumplen roles importantes tanto en interacciones bióticas como respuestas abióticas al estrés, sostienen que estos compuestos están altamente concentrados en tejidos específicos de la planta y ciertos órganos particularmente en los frutos carnosos. Este estudio provee una examinación de mezclas de VOCs específicas como señales para la dispersión de semillas o depredación a través de cadenas tróficas simples o complejas. (Rodríguez, Alquézar, & Peña, 2012).

En la industria agroalimentaria, es fundamental la detección de olores y los VOC procedentes de alimentos para reconocer la “medida del olor”, por ejemplo, en los procesos agroalimentarios, es llevada a cabo por catadores experimentados y específicamente entrenados, los cuales son capaces de describir el aroma y cuantificar los diversos descriptores de este, siendo un proceso que lleva tiempo y requiere gran cantidad de personal (Correa, 2005). En la década de los 80, en Japón se empezó a realizar investigación en el campo de la frescura de los alimentos a partir de los gases emitidos concretamente por pescados basándose en sensores semiconductores de óxido metálico. (Setter & Pensore, 2001).

De forma particular, en el campo de las emisiones de las frutas y vegetales, se han realizado estudios en los que se demuestra que los compuestos orgánicos volátiles que emanan no solamente

proviene de su estructura misma, sino también de la acción de ciertos microorganismos que se alimentan de ellas, lo que implica una mediación comunicativa entre especies. Cuando se trata de emisiones producidas por el organismo vegetal, su función es atraer a animales polinizadores para que ayuden con su proceso de reproducción, mientras que aquellas emisiones provocadas por microbios que se alimentan de la planta, tienen por objetivo el trabajar como señales para animales en búsqueda de comida, o como mecanismo de dispersión del microbio. Existen estudios que indican que las emisiones de VOC de organismos vegetales aportan con una gran cantidad de información, como por ejemplo su reacción ante cambios estacionales, etapas de reproducción, estado fisiológico o de estrés. (Ragubeer, 2015).

Se han realizado estudios basados en cromatografías en frutas cítricas como las naranjas para determinar la distribución de los VOC. Es el caso del estudio realizado por Ligor et. al. En donde se habla del tolueno como un producto particular de la descomposición de este tipo de frutas. En este trabajo se encontraron correlaciones entre la formación de tolueno y los aceites esenciales presentes en la fruta inicialmente, además de haberse realizado con estudios similares efectuados en mandarinas y naranjas chinas. (Ligor & Busaewsky, 2003).

Debido a que la detección de VOCs realizada en los trabajos anteriores implica la utilización de equipos especializados y de alto costo como lo son los cromatógrafos, en la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, en el 2018, Gabriela Llumiquinga expone en su trabajo de investigación el diseño e implementación de una nariz electrónica “FruitNose” que permite identificar el nivel de madurez del plátano y la frutilla, basándose en sensores químicos de óxido metálico. En este trabajo se realizaron pruebas durante la vida útil de la fruta para determinar su grado de madurez. (Llumiquinga Pachi, 2018).

1.2. Justificación e importancia

La fruta fresca y los vegetales poseen un tiempo de duración limitado, por tanto, existe una necesidad de que estos alimentos puedan llegar a las estanterías de manera oportuna y con el menor deterioro posible. El hecho de que este tipo de alimentos tenga un tiempo corto de duración supone que pueda existir desperdicio en la línea de suministro o que el producto no llegue en las condiciones adecuadas a las manos del consumidor. Una de las formas más accesibles para determinar cambios en alimentos frescos es la detección de compuestos orgánicos volátiles. (Rogers & Müller , 2017).

En el Ecuador, el banano es el producto estrella en exportaciones, representando más del 85 % de estas, además del banano, el país registra exportaciones de alrededor de 20 frutas entre las cuales se destacan, el maracuyá, el orito, mango, piña, pitahaya, papaya, granadilla, tomate de árbol y guanábana. (Rodríguez V. , 2019).

Anualmente, las enfermedades diarreicas de transmisión alimentaria o hídrica se cobran la vida de 2.2 millones de personas, en su mayoría niños. (OMS, 2019). Muchas veces la descomposición de los alimentos se produce con mayor facilidad por cambios bruscos en la temperatura. (Mora, 2018).

Las enfermedades alimenticias a menudo son consecuencia de un tratamiento inadecuado de los alimentos durante su recolección, transformación, almacenamiento y preparación. Este proceso no causa únicamente enfermedades de transmisión alimentaria, sino que también ocasionan desperdicio y consecuentemente pérdida de dinero para la industria de los alimentos. (Llumiyinga Pachi, 2018).

Habiendo expuesto lo anterior, en el ámbito industrial, la monitorización de VOC cobra una gran importancia. Pero es un campo que necesita de una instrumentación sólida y un trabajo con sensores que proporcione una adecuada sensibilidad, selectividad y confiabilidad. (Consiglio Nazionale della Ricerche, 2019). Por tanto, el presente proyecto busca marcar una tendencia de selección y discriminación de sensores, que aporte en el ámbito de la instrumentación criterios y parámetros de discriminación que puedan servir a futuro para trabajos similares.

Como consecuencia de la necesidad de realizar una selección adecuada de los sensores y la instrumentación para el proyecto, se plantea realizar un análisis comparativo, que pueda ser validado o refutado con trabajos similares realizados en laboratorios especializados en el campo de la química atmosférica.

1.3. Alcance del Proyecto

El presente proyecto tiene como finalidad el análisis del desempeño de sensores químicos de óxido metálico y sensores ópticos para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOC) resultantes del proceso de descomposición de frutas.

Se plantea la realización de una investigación para recopilar el estado del arte acerca de temas similares y referencias bibliográficas para seleccionar los sensores químicos de óxido metálico y los ópticos adecuados para poder realizar la detección de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) provenientes de la descomposición de frutas.

El marco teórico obtenido, permitirá realizar una selección de los sensores idóneos para la realización del proyecto, la recopilación de la información de estos, aportará con ideas y criterios para la realización de la instrumentación, acondicionamiento y de ser necesario preparación para

su operatividad bajo condiciones específicas de funcionamiento. Esto, se aplica tanto a los sensores químicos basados en óxidos metálicos como a los sensores ópticos.

Una vez realizada la selección de los sensores, se procederá a diseñar dos sistemas de sensado basados en los de óxidos metálicos y los ópticos de manera que puedan ser sujetos a una comparación objetiva en cuanto a su desempeño al detectar y estimar los VOC de frutas en descomposición en las posteriores etapas del proyecto. En la figura 1 se observa el diagrama de bloques representando de forma general al sistema propuesto para el sensor de óxido metálico, mientras que en la figura 2 de manera análoga se expone el diagrama para el sensor óptico.

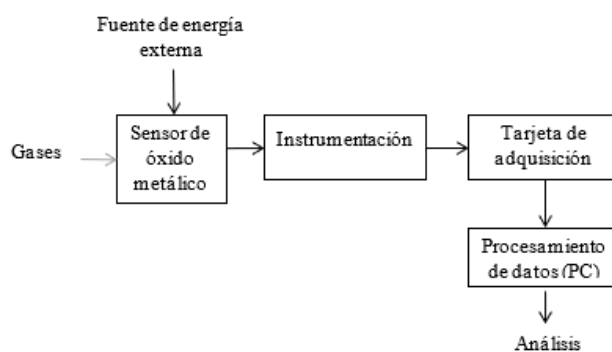


Figura 1. Diagrama de bloques del sistema propuesto para el sensor de óxido metálico.

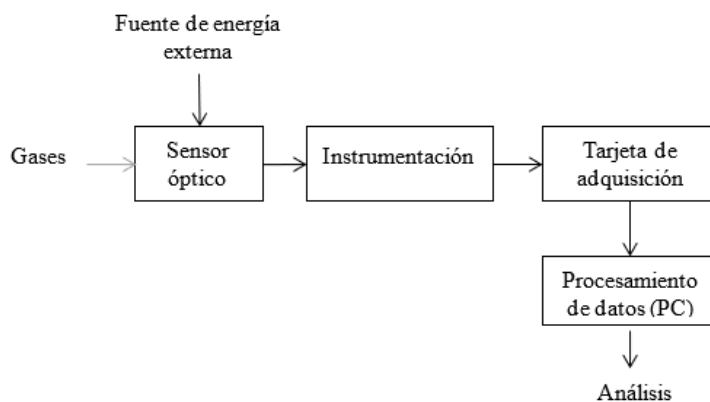


Figura 2. Diagrama de bloques del sistema propuesto para el sensor óptico.

Se plantea el diseño de un protocolo de experimentación, con la finalidad de obtener datos relevantes y sustentables, esto implica un plan de toma de muestras basado en procedimientos estadísticos. La experimentación estará basada en las frutas que se van a utilizar para dicho efecto y en su periodo de descomposición. Las mediciones se realizarán en un ambiente controlado para tener mayor objetividad en las condiciones en las que se realizan.

A partir de los datos recolectados con las mediciones de los VOC de las frutas en descomposición, se realizará un procesamiento, que efectivamente vislumbre la detección y permita la estimación de estos compuestos presentes en la fruta descompuesta. Habiendo conseguido la recolección de datos y su debido procesamiento para el sistema basado en sensores de óxido metálico y para el sistema basado en sensores ópticos, se procederá a realizar una comparación del desempeño de cada uno la detección y estimación de los VOC en frutas descompuestas.

1.4. Objetivos

1.4.1. General

Analizar el desempeño de los sensores químicos de óxido metálico y sensores ópticos para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOC) resultantes del proceso de descomposición de frutas.

1.4.2. Específicos

- Analizar el estado del arte para seleccionar los sensores químicos de óxido metálico y ópticos para los sistemas de sensado de VOC producto de frutas en descomposición.

- Implementar la instrumentación, acondicionamiento y puesta en funcionamiento de los sensores químicos de óxido metálico para la detección de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC).
- Desarrollar un protocolo de experimentación para toma de muestras y recolección de datos provenientes de frutas en diferentes niveles de descomposición a través de los sensores basados en óxidos metálicos y sensores ópticos.
- Realizar el procesamiento de las señales provenientes de las mediciones de los sensores para la estimación de los niveles de VOC presentes durante la descomposición de frutas.
- Evaluar el desempeño de los sistemas de sensado basados en óxido metálico versus ópticos.

1.5. Descripción del proyecto de investigación

1.5.1. Capítulo 1 – Introducción

En este capítulo se presenta de forma general el problema a tratar con el presente proyecto de investigación, se analizan los antecedentes en la monitorización de los VOCs en la descomposición de frutas, Se presenta la delimitación del proyecto mediante el alcance y subsecuentemente a esto, se detallan los objetivos a cumplirse. Finalmente, en la descripción del proyecto se detallan en términos generales el contenido de este trabajo.

1.5.2. Capítulo 2 – Marco teórico

En este capítulo se presentan los conceptos básicos del proceso de putrefacción en frutas, se realiza un estudio centrado en los compuestos volátiles orgánicos más frecuentes encontrados en este proceso. También se tratan conceptos relacionados con el diseño de narices electrónicas. Adicionalmente se realiza un análisis de sensores de óxido metálico manufacturados por dos fabricantes para definir cuáles son sensibles a las sustancias descritas anteriormente, con el fin de

poder hacer una selección de estos sensores, a su vez para los sensores ópticos se realiza una descripción de su funcionamiento, partes y características técnicas.

1.5.3. Capítulo 3 - Diseño del sistema de sensado del VOC

En este capítulo se detalla el proceso de diseño de los sistemas de sensado tanto para los sensores de óxido metálico como para los ópticos, esto incluye todo el hardware involucrado en el proceso. Los procedimientos de acondicionamiento, linealización y calibración, así como la metodología seguida para las mediciones y análisis estadísticos de las respuestas de los sensores ante las sustancias puras, finalmente todas las consideraciones electrónicas y mecánicas de diseño están incluidas en este capítulo.

1.5.4. Capítulo 4 – Análisis de desempeño de los sensores de óxido metálico y ópticos

En este apartado, se trata la metodología de toma de datos de la putrefacción de las frutas con el prototipo de sensado, además se realiza un acercamiento teórico del procesamiento de estos datos para la realización del análisis comparativo, finalmente se exponen los resultados de este análisis.

1.5.5. Capítulo 5 – Conclusiones y recomendaciones

En este capítulo se resumen las conclusiones obtenidas de los procedimientos más relevantes durante el trabajo, principalmente de los resultados del análisis de los datos de la descomposición de la fruta obtenidos mediante el prototipo desarrollado, finalmente, se detallan recomendaciones importantes para trabajos futuros dentro de los lineamientos que rigen al presente proyecto.

2. CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Compuestos orgánicos volátiles provenientes de las de frutas

Las frutas experimentan tres fases en su desarrollo: inmadurez, madurez, sobre madurez. Cada una de estas fases posee una variabilidad de características tales como: acumulación de azúcar, reducción de ácidos orgánicos, alteraciones en color, y cambios en los compuestos orgánicos volátiles (del inglés volatile organic compounds VOCs) emitidos por la fruta. (Ragubeer, 2015) .

En la primera etapa de existencia de las frutas, estas se encuentran verdes, es decir son inmaduras y por lo general no son comestibles, además predomina en ellas la emisión de “volátiles de hoja verde” (del inglés Green Leaf Volatiles GLV) tales como aldehídos, esteroides y alcoholes, así como también terpenoides (monoterpenos, sesquiterpenos, terpenos irregulares y homoterpenos), cuya principal función es defender a la fruta de potenciales consumidores que podrían afectar a la reproducción de la planta, debido a que las semillas aún no se encuentran aptas para la germinación. Estos compuestos son acompañados de otros metabolitos secundarios tales como hidrocarburos de cadena corta, aldehídos y alcoholes (Rodríguez V. , 2019). La concentración y la proporción de los distintos compuestos orgánicos volátiles cambia conforme la fruta sigue madurando. (Ragubeer, 2015).

En frutas como las nectarinas, manzanas, guabas, kiwis y fresas, la concentración de los compuestos orgánicos de hoja verde disminuye mientras la maduración de la fruta verde sucede. Una vez la fruta ha alcanzado el estado de madurez, suceden emisiones de VOCs específicos de cada fruta que, por lo general, buscan cumplir con tres objetivos principales: atraer dispersores de semillas, servir como defensa de la fruta ante microorganismos patógenos y servir de defensa

contra herbívoros que pueden destruir las semillas dentro de ella. Los cambios en el desarrollo de la fruta se ven acompañados también con modificaciones visibles, tales como: cambio de textura, color, tamaño, y producción de pulpa alta en carbohidratos (Ragubeer, 2015).

Los VOCs en las frutas maduras son diversos, cientos de estos compuestos son identificados en la mayoría de ellas y esta variedad es parcialmente responsable de los olores únicos encontrados en los diferentes tipos de frutas. Los terpenoides y los esteroides son componentes clave de los aromas frutales, siendo los primeros, particularmente los monoterpenos, responsables de entre el 50% y casi el 100% del total de los VOCs encontrados en la fase de maduración. En menor medida se encuentran los apocarotenoides, llamados también norisoprenoides derivados de los carotenoides por ruptura oxidativa. También se presentan volátiles sulfurosos producto de la degradación de cisteína, cistina, metionina, glutatión y algunas vitaminas (Rodríguez V. , 2019).

La maduración está relacionada con un aumento del valor nutricional de la fruta y también con una disminución de las defensas contra infestaciones microbianas por bacterias y levaduras, y es esta infestación la que promueve la putrefacción de la fruta, denominada también sobremaduración, la cual está relacionada con la fermentación y descomposición de la fruta (Ragubeer, 2015).

La descomposición de la fruta está asociada con el aumento de la emisión de ciertos alcoholes y esteroides, producto de la degradación de azúcares presentes en la misma, debido a un proceso de fermentación, que puede suceder mediante vías aerobias o anaerobias. Se ha evidenciado que el etanol es usualmente un producto final de este proceso. Las vías aerobias son descritas a menudo como la oxidación del metanol por medio de levaduras o bacterias *Acetobacter*, que finalmente producen ácido acético (vinagre) (Ragubeer, 2015) .

En general, los olores que emanan las frutas durante toda su existencia son una mezcla de varios compuestos orgánicos volátiles, estos comprenden una amplia diversidad de metabolitos secundarios de bajo peso molecular, con una presión de vapor apreciable bajo condiciones ambientales. Estos VOCs se dividen en cuatro clases mayores dependiendo de su origen metabólico. Terpenoides (como mono – sesquiterpenos, apocarotenoides), phenylpropanoides/ benzenoides (eugenol, benzaldehído), derivados de ácidos grasos (hexenal, hexenol) y derivados de aminoácidos (tiazol, 2 y 3 metilbutanal). Entre ellos, terpenoides y derivados lipídicos son probablemente los más abundantes y costosos de producir en términos de energía y nutrientes. Desde un punto de vista químico, esos VOCs se pueden clasificar como ésteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, lactonas, y terpenoides. Los únicos VOCs de frutas podridas que se han estudiado a detalle son los alcoholes, específicamente el etanol (Rodríguez, Alquézar, & Peña, 2012).

2.1.1. Características físicas y compuestos orgánicos volátiles hallados en plátanos durante la fase de sobremaduración

Los más importantes indicadores de la maduración de una fruta, corresponden a características físicas apreciables tales como: color, textura exterior, olor y grado de firmeza relacionado con pérdida de líquido. Específicamente en el plátano, este pasa de tener un color verde a tener un color amarillo acompañada de una textura firme y lisa, a medida que pasa por la sobremaduración o putrefacción, el color amarillo va siendo reemplazado por pecas oscuras, hasta que la totalidad de su superficie se torna negra y su estructura se vuelve muy suave.

Además de las características físicas apreciables, se pueden distinguir cambios químicos que desembocan en distintas proporciones de VOCs que son los responsables de la variación del olor de las frutas durante la descomposición.

Durante el proceso de putrefacción del plátano, se hallaron compuestos relacionados con la fermentación tales como: 1-butanol, 3-metil-, acetato, isopentil 2-metilpropanoato, 1-butanol, 3- e isopentil 3-metilbutanoato de metilo. Estos compuestos están derivados de procesos metabólicos de microorganismos, a estos compuestos se los encuentra también en licores, vinagre y demás alimentos que han pasado por este proceso (Ragubeer, 2015).

Además de estos compuestos de fermentación, se puede notar que los aldehídos presentes durante la etapa de sobre maduración decrecen rápidamente, mientras que el nivel de etanol aumenta. Adicionalmente, la variedad y las concentraciones de las cetonas presentes en la fruta aumentan gradualmente. (Zhu et al., 2018)

2.1.2. Características físicas y compuestos orgánicos volátiles hallados en peras durante la fase de sobremaduración

Al igual que en el plátano descrito anteriormente, la evidencia más importante de los cambios de la fruta durante su madurez y sobre madurez está regida por el aspecto físico, con las mismas características mencionadas anteriormente. En el caso de la pera, durante su sobremadurez pasa de ser verde, además de tener una textura firme y dura, a presentar un color pálido marrón acompañada de una estructura que se suaviza gradualmente, para posteriormente volverse completamente negra y tener una estructura extremadamente blanda.

La parte química para el análisis de los VOCs emitidos durante este proceso por la pera, presenta algunas diferencias con respecto al proceso del plátano. De acuerdo a (Ragubeer, 2015) los

compuestos orgánicos volátiles hallados en peras en su estudio fueron: acetato de etilo, acetoína, ácido acético y 1-butanol, 3-metil-, fenil-etil alcohol y benzaldehído los cuales de manera similar al plátano son compuestos hallados en procesos de fermentación.

2.2. Sensores Químicos

Un sensor químico permite convertir una magnitud química en una señal eléctrica, y relacionarla con la concentración de partículas específicas, tales como átomos, moléculas o iones en gases o líquidos (Pearce et al. , 2003). Los sensores químicos que se deben usar en una nariz electrónica necesitan responder a moléculas en fase gaseosa, que son por lo general moléculas volátiles con diferentes masas molares.

Dentro de los sensores químicos podemos encontrar a los quimioresistores, cuyo principio de funcionamiento está basado en la conductancia, pueden ser fabricados a partir de óxido metálico o de algún polímero conductor. Se encuentran también quimicapacitores fabricados con polímeros cuyo principio es la capacitancia, existen además quimiodiodos y quimiotransistores cuyo principio de funcionamiento está basado en la diferencia de potencial.

Otro importante grupo de sensores químicos lo conforman aquellos basados en la temperatura tales como los termistores, pelistores y termocuplas. Adicionalmente se tienen a los sensores piezoeléctricos tales como: microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM del inglés quartz crystal microbalance) y sensores de onda acústica superficial (SAW del inglés Surface acoustic wave sensor). Finalmente, se tienen a los sensores químicos ópticos tales como los sensores de resonancia de plasmones de superficie (SPR del inglés Surface plasmon resonance) y sensores de fluorescencia o quimioluminiscencia (Pearce, et al. , 2003).

2.2.1. Sensores de óxido metálico

Son sensores basados en el cambio de conductividad de óxidos metálicos causados por reacciones químicas de estos compuestos con moléculas gaseosas (Pearce, et al. , 2003). Los sensores de óxido metálico pueden ser fabricados de semiconductores de tipo n tales como: SnO_2 , ZnO , Fe_2O y WO_3 . Se ha evidenciado que entre temperaturas de 200 a 500 grados centígrados (Diaz Delgado, 2002), estos sensores responden a gases reducibles tales como: H_2 , CH_4 , CO , C_3H_5 o H_2S y aumentan su conductividad. En contraste, los semiconductores de tipo p tales como: CuO , NiO y CoO responden a gases oxidables tales como O_2 , NO_2 y Cl_2 (Pearce, et al. , 2003).

El oxígeno es física y químicamente adsorbido en los espacios vacíos del enrejado del óxido de semiconductor, y como consecuencia, la conductividad de este material se reduce debido a que el oxígeno funciona como un freno para el movimiento de electrones, sin embargo, ante la presencia de gases reducibles, el oxígeno anteriormente adherido a la superficie del semiconductor reacciona con ellos y consecuentemente es consumido, mermando así la barrera que detenía el movimiento de electrones, esto finalmente aumenta la conductividad (Figaro, Operating Principle, 2019).

En la Figura 3 a) se puede observar el efecto que tiene el oxígeno sobre los sensores de óxido metálico mientras que en la sección b) se observa el efecto de un gas reducible sobre los mismos sensores. En el primer caso, se forma una barrera de potencial en la frontera de las dos superficies del material semiconductor, mientras que en el segundo, esta barrera se ve reducida, lo que permite al material aumentar su conductividad.

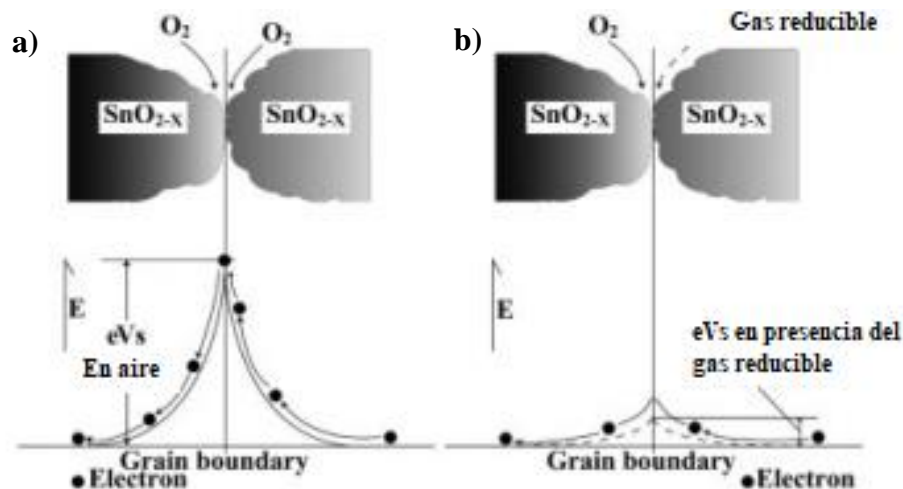


Figura 3. a) Comportamiento del material semiconductor ante la presencia de Oxígeno en los sensores de SNO₂ b) comportamiento del material semiconductor ante la presencia del gas reducible en los sensores de SNO₂.

Fuente: (Pearce, Schiffman, Nagle, & Gardner, 2003)

La reacción entre gases y la superficie varía dependiendo de la temperatura de operación del sensor y de la capacidad de reacción de los materiales del sensor. La sensibilidad y selectividad de los sensores para su exposición a gases se puede aumentar mediante la incorporación de pequeñas porciones de impurezas y de aditivos catalíticos tales como platino y paladio. El semiconductor más comúnmente usado para sensores de gas es el óxido de estaño SnO₂, usualmente dopado con pequeñas impurezas y aditivos catalíticos (Díaz Delgado, 2002).

2.2.2. Sensores ópticos para gases

Son dispositivos que miden la modulación de propiedades de la luz como, por ejemplo: cambios en absorbancia, fluorescencia, polarización, índice refractivo, interferencia, dispersión y reflectancia. Los sensores ópticos suelen estar formados por cuatro componentes básicos: fuente de radiación, mecanismos ópticos adecuados para dirigir la radiación desde o hacia el sensor, un detector y finalmente el sensor por sí mismo (Pearce, et al. , 2003).

2.2.2.1. Métodos ópticos de detección de gases

Muchas especies de químicos poseen una fuerte absorción en la región UV/visible, infrarrojo cercano o en el infrarrojo medio del espectro electromagnético. Las líneas de absorción son particulares de cada especie de químico y esto forma la base de su detección y medición (Hodgkinson & Tatam, 2012). A continuación, se detallan algunos de los métodos existentes para la detección de gases mediante métodos ópticos.

Existen tres métodos de espectrometría para identificación de elementos presentes en muestras de materia, estos son: espectrometría óptica, espectrometría de masas y espectrometría de rayos x. En general, aquellos métodos que emplean a las diferentes regiones del espectro electromagnético son denominados como ópticos a pesar de la incapacidad del ojo humano para detectar cualquier tipo de radiación fuera del espectro visible (Skoog & James, 1994).

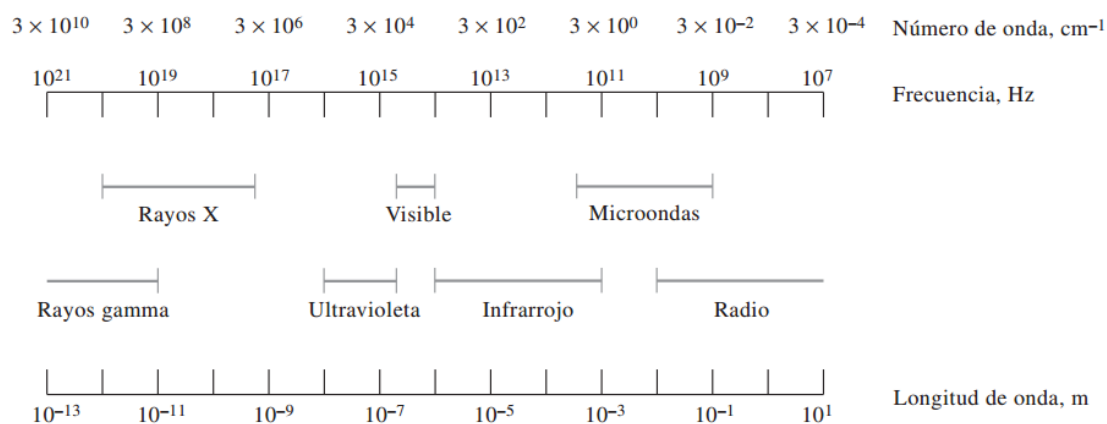


Figura 4. Regiones del espectro electromagnético.

Fuente: (Skoog & James, 1994)

En la espectroscopía óptica los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos gaseosos o iones elementales mediante la atomización, entonces se mide la absorción ultravioleta, la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas presentes en el vapor.

Cuando se habla de la espectrometría de masas, las muestras se atomizan también, sin embargo, los átomos gaseosos se convierten en iones positivos y se separan de acuerdo a sus relaciones masa-carga, los datos cuantitativos se obtienen contando los iones separados (Skoog & James, 1994). Esta técnica ofrece una forma rápida, directa y a veces altamente selectiva de medir concentraciones de gases con buena sensibilidad, pero el gas debe tener significantes y distintas absorciones, emisiones o dispersiones en una región conveniente del espectro (Pearce, Schiffman, Nagle, & Gardner, 2003).

En la espectrometría de rayos x no se requiere de atomización debido a que los espectros de rayos x para la mayor parte de los elementos son independientes en gran medida de su composición química en una muestra, en este caso, los resultados cuantitativos se basan en la medición directa de los espectros de fluorescencia, emisión o absorción de la muestra (Skoog & James, 1994).

El principio de detección utilizando el espectro infrarrojo usa únicamente una pequeña porción del espectro electromagnético. El número de onda y la longitud de onda son términos comunes utilizados por científicos para describir la región infrarroja para el análisis de gases debido a que proveen un método conveniente para expresar la frecuencia de radiación y los mecanismos de interacción entre la radiación infrarroja y las moléculas de gas. Matemáticamente, son recíprocas entre sí (Chou, 2000).

La complejidad de las moléculas del gas determina el número de picos de absorción. Mientras más átomos forman una molécula, más bandas de absorción ocurrirán. Se puede caracterizar a las moléculas de gas usando sus características de absorción, es a lo que se denomina “Huellas digitales” únicas de absorción de gas. En aplicaciones de monitorización de gases, se emplea la región de longitudes de onda comprendidas entre 2 y 15 micrones, o números de onda entre 5000

a 670 cm^{-1} . Por ejemplo, la mayoría de los gases formados por hidrocarburos poseen una fuerte absorción en la región de 3.4 micrones, el CO_2 es absorbido con fuerza en 4.26 micrones mientras que el CO en 4.7 micrones (Chou, 2000).

Las moléculas de gas están compuestas por un determinado número de átomos enlazados uno con otro. Este enlace vibra con una determinada frecuencia llamada frecuencia natural. Toda la materia posee frecuencia natural. En los gases, mientras mayores son las moléculas existe mayor cantidad de modos de frecuencia natural. También se determinan por la estructura molecular de los químicos.

Cuando la radiación infrarroja interactúa con moléculas de gases, parte de la energía tiene la misma frecuencia que la frecuencia natural de la molécula de gas, entonces es absorbida, mientras que el resto de la radiación es transmitida. A medida que las moléculas de gas absorben esta radiación, las moléculas ganan energía y vibran con mayor intensidad. Esta vibración resulta en un aumento de temperatura de las moléculas de gas. La temperatura aumenta en proporción a la concentración de gas. Por otro lado, la radiación absorbida por las moléculas en la longitud de onda en particular causará una disminución de la fuerza de la fuente original, esta disminución puede ser detectada como una señal (Chou, 2000).

2.3. Arreglos de sensores de gas

La nariz humana ha sido utilizada como una herramienta analítica en muchas industrias para medir la calidad de alimentos, bebidas, perfumes y una gran variedad de productos químicos. Por lo general, se emplean paneles sensoriales donde un grupo de personas llenan cuestionarios sobre los olores relacionados con la sustancia analizada. Estos paneles son bastante subjetivos debido a

que el sentido del olfato humano es afectado por muchos factores. Ocurren variaciones individuales que pueden ser influenciadas por condiciones físicas y mentales. (Arshak et al., 2004).

La solución para los inconvenientes mencionados anteriormente, es la utilización de narices electrónicas (e-noses). Las cuales utilizan arreglos de sensores para generar una huella digital para un determinado olor. Este tipo de narices electrónicas buscan emular al sistema olfativo de los mamíferos. Las moléculas de olor son ingresadas a la nariz utilizando distintas técnicas de muestreo tales como métodos de difusión, burbujeadores, pre concentradores, entre otros. (Pearce et al. , 2003).

La primera fase en el análisis de olores es exponer a los sensores a un gas de referencia a través del sensor para obtener una línea base. Una vez se ha estimado esta línea base, los sensores son expuestos a los gases objetivo y a causa de esta exposición del gas al sensor, este cambia su señal de salida hasta un estado estable, cuando se ha obtenido la respuesta de los sensores a la influencia del gas, se debe realizar una limpieza, entonces, el gas es alejado del sensor usando el gas de referencia de modo que el sensor pueda regresar a su línea base. El tiempo durante el cual el sensor es expuesto al gas se conoce como tiempo de respuesta y el tiempo que tarda en recuperar su línea base se conoce como tiempo de recuperación. (Arshak et al. , 2004).

Según Pearce et al. La siguiente fase corresponde a la manipulación de la respuesta con respecto a la línea base, proceso que compensa fenómenos como el ruido, deriva, y también las señales inherentemente grandes o pequeñas. Existen tres métodos generales para la realización de esto.

- *Método diferencial:* La línea base $X_s(0)$ es restada de la respuesta del sensor $X_s(t)$, para remover cualquier ruido o deriva presente δ_A . La línea base manipulada $Y_s(t)$ es determinada por:

$$Y_s(t) = (X_s(t) + \delta_A) - (X_s(0) + \delta_A) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$Y_s(t) = X_s(t) - X_s(0) \quad \text{Ecuación 2}$$

- *Método Relativo*: La respuesta del sensor es dividida para la línea base, este proceso elimina la deriva multiplicativa δ_M y se obtiene una respuesta adimensional $Y_s(t)$

$$Y_s(t) = \frac{X_s(t)(1 + \delta_M)}{X_s(0)(1 + \delta_M)} = \frac{X_s(t)}{X_s(0)} \quad \text{Ecuación 3}$$

- *Método Fraccional*: La línea base se resta de la respuesta $X_s(t)$ y dividida para la línea base $X_s(0)$ de la respuesta del sensor, lo que proporciona una respuesta adimensional normalizada $Y_s(t)$ que puede compensar señales inherentemente grandes o pequeñas.

$$Y_s(t) = \frac{X_s(t) - X_s(0)}{X_s(0)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Adicionalmente existen otros métodos de análisis para las curvas de respuesta, en los que se toman en cuenta parámetros de estado estacionario y transitorio. El cambio de conductancia que se corresponde con el primer método de los mencionados anteriormente contempla la diferencia entre el valor de la conductancia cuando ha alcanzado el estado estacionario después de haber sido expuesto al gas y el valor de la conductancia en aire seco (Llobet et al., 1997).

El tiempo de respuesta de la conductancia medida entre el 20 por ciento y el 60 por ciento del total de la diferencia de la conductancia es tomado en cuenta en el trabajo de (Llobet et al., 1997). Con el fin de establecer una correlación entre las concentraciones de las sustancias medidas y el tiempo de respuesta mediante análisis estadísticos comparativos particularmente la ANOVA.

2.4. Sistemas de manejo y entrega de olores

Existen dos sistemas generales de manejo y distribución de gases para sensado: sistema de flujo de muestras y sistema estático. En el sistema de flujo de muestras, los sensores están ubicados en el flujo de vapor, lo que permite el rápido intercambio de vapor, por tanto varias muestras pueden ser medidas en un corto tiempo. En el sistema estático, no existe flujo de gas alrededor del sensor y las medidas son realizadas en las respuestas de estado estacionario de los sensores expuestos a un vapor en concentración constante. (Pearce et al., 2003). Según (Pearce et al., 2003). El sistema de flujo de muestras es el más extendido para el muestreo y manipulación de gases.

2.4.1. Sistema estático

Un sistema estático mide la respuesta de estado estacionario de un sensor de un vapor en concentración y temperatura constantes, como se observa en la Figura 5, un pequeño volumen, típicamente unos pocos microlitros, se inyecta en una cámara que tiene un volumen de unos pocos litros y se evapora. La respuesta del sensor se mide después de que el equilibrio se obtiene. La cámara es típicamente realizada de vidrio o teflón para evitar absorción del vapor en las paredes internas, la cámara en su totalidad se puede sumergir en un baño de temperatura controlada. (Pearce et al., 2003). La muestra objeto de investigación y el sensor o arreglo de sensores están dentro del mismo recipiente, consecuentemente se tiene simplicidad, bajo precio y ausencia de equipo específico adicional tales como bombas, mezcladoras, entre otros. Adicionalmente los parámetros de interés en este tipo de muestreo incluyen: temperatura, presión y concentración de muestra (Burlachenko et al, 2016).

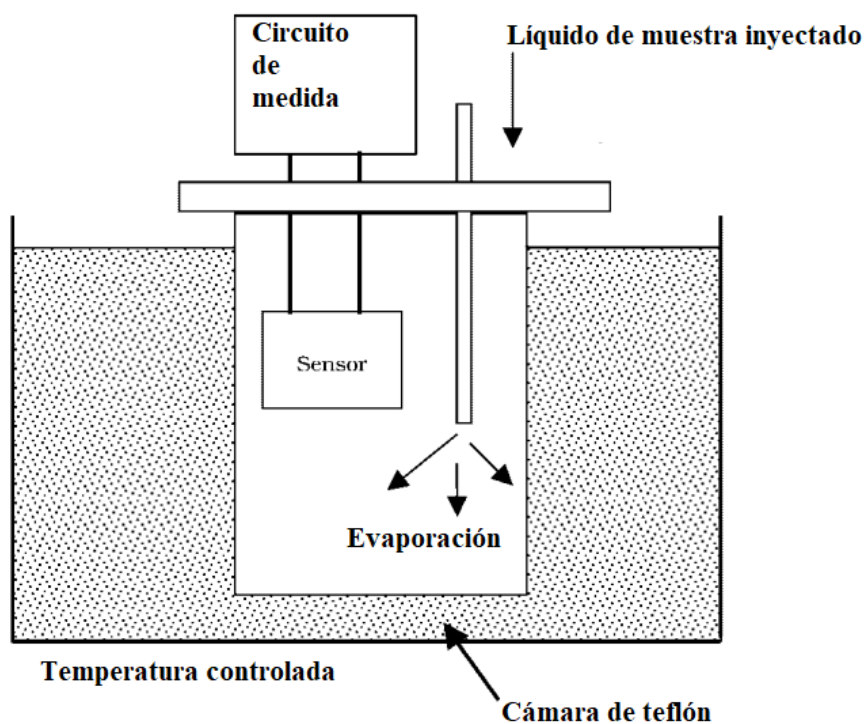


Figura 5. Diagrama ilustrativo de muestreo estático.

Fuente: (Pearce et al., 2003).

2.4.2. Sistemas de flujo dinámico de muestras

Son métodos cuya principal característica es que, el objeto de estudio y los sensores no se encuentran en el mismo espacio, entonces, se utiliza un flujo constante de gases que inyectan la muestra en las cámaras de sensado (Burlachenko et al, 2016), existen algunas clases de este sistema tales como: muestreo de espacio libre, difusión, permeación, burbujeadores y metodos de muestreo con bolsas.

Como se puede observar en la Figura 6, el espacio libre se refiere al espacio que queda encima del líquido de muestra dentro de un recipiente, el gas portador (que puede ser aire seco) se ingresa al recipiente y el gas evaporado del líquido es empujado hacia los sensores, las válvulas de

solenoides se accionan de manera alternada para realizar este efecto y la diferencia en la salida del sensor es registrada para posterior análisis. (Pearce et al., 2003).

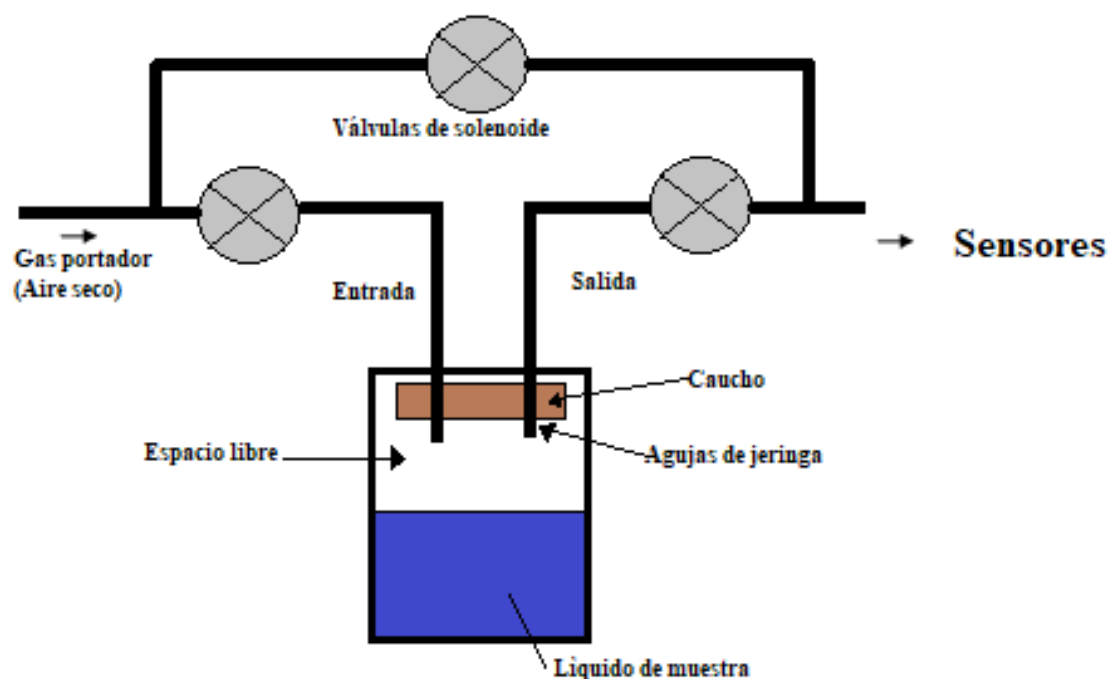


Figura 6. Diagrama ilustrativo de muestreo de espacio libre.

Fuente: (Pearce et al., 2003).

El método de difusión por su parte, se utiliza para aquellas aplicaciones que necesiten varias captaciones. En él, el gas migra a través de un espacio de aire desde un extremo de un tubo hasta la superficie del adsorbente con un coeficiente de difusión constante. La difusión es un proceso lento, típicamente se muestrea durante varios días. (Agilent).

Usualmente se usan para medir concentraciones bajas. Como se observa en la Figura 7 El líquido en un reservorio se deja evaporar y este lentamente se difunde desde el reservorio a través del tubo de difusión hasta una corriente de gas en una tasa constante. (Pearce et al., 2003).

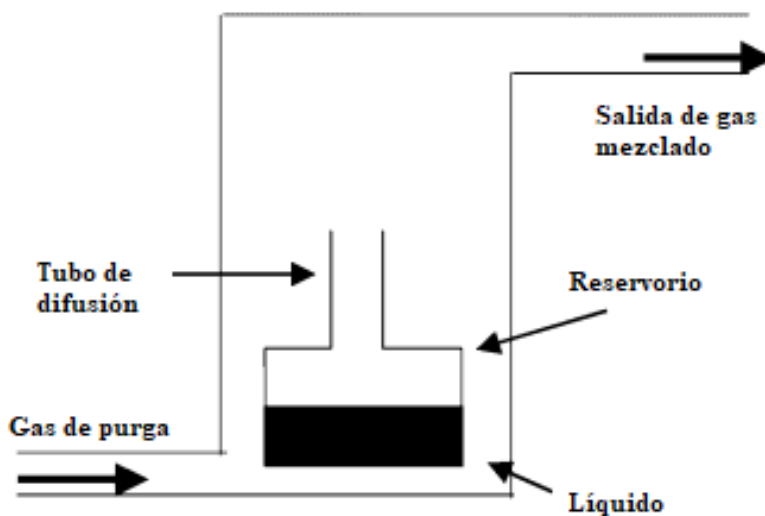


Figura 7. Diagrama ilustrativo de muestreo de difusión.
Fuente: (Pearce et al., 2003).

El método de permeación funciona de manera similar al método de difusión, con la diferencia de que se utiliza un tubo de permeación. Un gas licuado, cuando se encuentra encerrado en un recipiente de plástico inerte, puede escapar mediante su evaporación y permeación a través de las paredes del recipiente (Pearce et al., 2003).

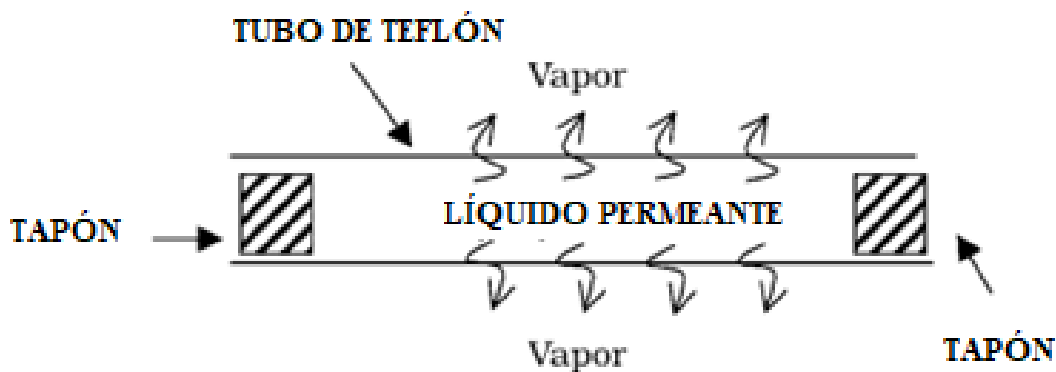


Figura 8. Tubo de permeación.
Fuente: (Pearce et al., 2003).

Otro método a tomar en cuenta es el burbujeador, que consiste en una botella en donde un vapor es generado mediante burbujeo como se ve en la Figura 9, en donde un gas portador (aire) pasa a

través del líquido en la botella y saca el vapor generado. El espacio libre encima del líquido no siempre satura, por lo que se suelen añadir partículas de cristal para que el área de contacto entre el líquido y el gas portador aumente.

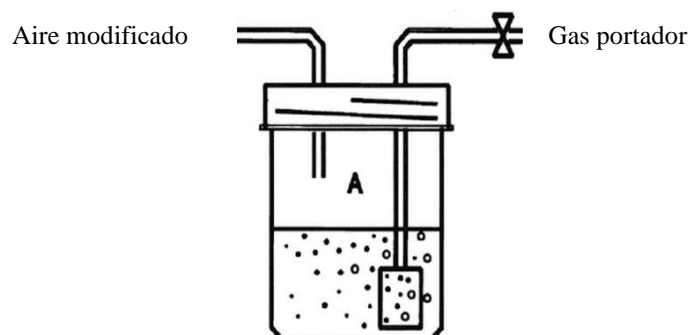


Figura 9. Diagrama ilustrativo de un burbujeador.
Fuente: (Amirul, 2015)

En el denominado método de bolsa de aire, el vapor se genera después de que una muestra de líquido es inyectada a la bolsa con una jeringa. El vapor en la bolsa es después absorbido usando una bomba e introducida a la celda de sensores. El material de la bolsa debería evitar que agua y moléculas de otras sustancias las traspasen.



Figura 10. Bolsa de aire para muestreo de gas.
Fuente: (HEDETECH, 2019)

En general, las técnicas dinámicas de muestreo requieren de equipo adicional, sin embargo, aseguran mediciones más adecuadas debido, en particular, a la compensación de la adsorción de

parte de las moléculas de mezclas químicas multicomponentes (MCM por sus siglas en inglés multi-component chemical mixtures) en las paredes de los sensores, etc. (las moléculas adsorbidas son reemplazadas por nuevas transportadas por el flujo) y permiten la aplicación de sistemas automáticos simples para la dilución dinámica de la muestra hasta la concentración necesaria para el análisis (Burlachenko et al, 2016).

La construcción y los materiales de los sistemas de inyección de muestras son de gran importancia, para cualquier método de flujo descrito anteriormente, de manera particular, todas las vías y junturas del sistema a través de la cual es transportada la muestra debe ser fabricada de materiales inertes con una adsorbancia mínima a varios compuestos, y adicionalmente no deben tener elementos volátiles (Burlachenko et al, 2016).

2.5. Estado del arte

En el campo de las narices electrónicas diseñadas para detección de VOCs, existen varias aplicaciones basadas tanto en sensores químicos de óxido metálico como en técnicas ópticas de análisis de gases. Estas aplicaciones están enfocadas en diversos productos provenientes de frutas y hortalizas para servir como apoyo en aspectos de almacenamiento y calidad. A continuación, se presentan algunos trabajos anteriores relacionados con la detección e identificación de VOCs de frutas durante su proceso de sobre madurez.

En el trabajo recopilatorio de (Moreno et al, 2011) se mencionan los antecedentes de las narices electrónicas y generalidades de su diseño y construcción, concretamente en el campo de la agroindustria y en particular de las frutas, las narices citadas tienen que ver con: predicción de acidez, solubilidad y firmeza de la pera (Zhang et al., 2008), detección de adulteración de aceite de oliva con aceite de avellana. (Mildner-Szkudlarz & Jeleń, , 2008), evaluación de los índices de

calidad del melocotón. (Zhang, Chang, Wang, & Ye, 2008), discriminación del grado de madurez de la fruta del mango (Lebrun et al., 2008), y una clasificación de jugos cítricos por SPME-GC-MS y medidas de nariz electrónica (Reinhard, Fritz, & Otmar, 2008).

Dentro de los trabajos en los que se han utilizado arreglos de múltiples sensores de óxido metálico se encuentra el trabajo de (Konduru, Rains, & Li, 2015), en el que se desarrolló un arreglo personalizado de 7 sensores químicos de óxido metálico (TGS 813, TGS 822, TGS 825, TGS 826, TGS 2620, SB-11A y SB AQ8) sensibles a un gran rango de compuestos volátiles para identificar cebollas podridas durante el tiempo de almacenamiento. Los sensores fueron colocados dentro de una cámara de teflón equipada con un sistema de suministro de gases para llevar muestras de las cebollas en estudio hacia su interior, el potencial discriminatorio fue probado con cetona, nitrilo, etil acetato y etanol, en este trabajo se tomaron en cuenta tres características de las curvas de respuesta: pendiente, área bajo la curva de respuesta y respuesta relativa.

Los resultados del estudio de (Konduru, Rains, & Li, 2015) apuntan a la determinación de la calidad de una cebolla basándose en los volátiles emitidos durante un proceso de sobremaduración, de manera análoga un modelo de índice de calidad para duraznos fue establecido por (Zhang, Chang, Wang, & Ye, 2008). Mediante las respuestas de un arreglo de sensores de gases, donde se verificaron relaciones entre los valores de los sensores con las características físicas de las frutas tales como firmeza, color y acidez mediante regresiones lineales, regresión de paso cuadrático polinomial y redes back propagation. En este trabajo se muestra que la nariz electrónica empleada constituye una herramienta confiable para estimar los niveles de calidad de los duraznos.

Otro uso de interés de las narices electrónicas se explora en el ámbito de la detección de múltiples enfermedades, plagas y otros agentes que cumplen un rol importante para la

descomposición de productos procesados de frutas, por ejemplo en la investigación realizada por (Gobbi, et al., 2010), en donde se explora la detección de dos tipos de bacterias propiciadoras del deterioro de jugos de durazno naranjas y manzanas, los resultados obtenidos con el sistema formado por un arreglo de sensores de óxido metálico fueron contrastados con espectrometría y cromatografía de masas para gases. El estudio muestra que las narices electrónicas se pueden utilizar para detectar contaminación en los jugos de frutas mencionados de manera temprana mucho antes de que existan signos físicos visibles de deterioro en el producto.

En la línea del trabajo de (Gobbi, et al, 2010) acerca de la estimación de agentes propiciadores de la putrefacción en frutas y productos de las frutas se encuentra al estudio realizado por (Pieczywek, et al, 2017) que se centra en la determinación de enfermedades de la manzana pero directamente con la utilización de técnicas ópticas de detección que permitan la determinación de ciertas enfermedades antes de que sean detectables por el ojo humano.

Cuando se habla de ciertos productos de la fruta, también es posible la determinación de fases y estadios de conservación de estos productos tal como se detalla en el trabajo de (Reinhard, Fritz, & Otmar , 2008), en el que es posible realizar identificación de diferentes tipos de jugos de frutas mediante el uso de una nariz electrónica, espectrometría de masas y cromatografía de gases. Este estudio muestra que los dos procedimientos (Narices electrónicas y espectrometría de masas - cromatografía de gases) son confiables y aportan información consistente y complementaria para poder realizar el trabajo de discriminación de jugos propuesto.

Finalmente, en cuanto a las aplicaciones en las que se utilizan técnicas ópticas de identificación de gases para determinación de estadios de la fruta después de la cosecha se encuentran los trabajos de (Ahmad Fairuz & Mohd Zubir, 2009) y de (Van Beers, et al, 2014), los cuales tienen como

punto en común la necesidad de implementar métodos poco invasivos para la evaluación de la calidad de la fruta, debido a que la manipulación excesiva para verificar los signos de madurez o de deterioro pueden afectar al producto durante su almacenamiento, en el primer caso se trata de un estudio general de las técnicas espectroscópicas centradas en las texturas y parámetros dentro del espectro visible de la luz, en el segundo caso se realizó un estudio relacionado con el espectro visible y del infrarrojo cercano, además de la utilización de tecnologías que utilizan técnicas de absorción con leds de color azul, verde, rojo y UV. Y finalmente técnicas de análisis de reflectancia difusa.

2.6. Selección de sensores químicos para la identificación de VOCs durante la putrefacción de las frutas

Después de la revisión de los trabajos de análisis químicos de los compuestos orgánicos presentes en frutas durante su descomposición, se determinó que la selección de las sustancias en las que se enfocará el presente estudio estaría principalmente basada en el estudio de (Ragubeer, 2015) en donde los objetos específicos de estudio son plátanos y peras. En base a esto, el etanol y el ácido acético se determinaron como las sustancias más importantes y generales durante el proceso de descomposición de las frutas. Sin embargo, debido a que estos dos compuestos no son los únicos presentes en la descomposición, se tomarán en cuenta sensores que puedan ser sensibles a otros tipos de VOCs para el análisis de su comportamiento.

En base al etanol, el ácido acético y otros compuestos químicos, se han tomado en cuenta dos grupos de sensores de óxido metálico para gases, fabricados por Fígaro y Hanwei Electronics, así como también los sensores ópticos AS72651, AS72652 y AS72653 fabricados por AMS, y dispuestos en una sola placa por la compañía Sparkfun.

2.6.1. Sensores de óxido metálico

Se seleccionaron a las familias de sensores TGS de la marca Figaro, así como también a los de la familia MQ de la compañía Hanwei Electronics, debido a que son sensores de óxido metálico que presentan características similares de comportamiento, de gases objetivo y de conexión.

En las siguientes tablas se detalla información relevante proporcionada por las hojas de datos de los fabricantes de los sensores de óxido metálico candidatos para el diseño de las matrices de sensores. En la Tabla 1 aparecen las características de los Sensores de la familia TGS fabricados por Figaro mientras que en la Tabla 2 se encuentran los sensores de la familia MQ fabricados por Hanwei Electronics.

De los sensores de la Tabla 1, se seleccionaron al TGS 822 (Figaro, TGS 822 - for the detection of Organic Solvent Vapors) y al TGS 826 (Figaro, TGS-826 - for the detection of ammonia, 2004) debido a su alta sensibilidad al etanol y a la gran variedad de compuestos orgánicos volátiles a los que son sensibles. Los sensores TGS 2600 (Figaro, TGS-2600 - for the detection of Air Contaminants, 2013) y 2610 (Figaro, TGS 2610 - for the detection of LP Gas) fueron seleccionados debido a su sensibilidad al metano y al etanol. En el caso del TGS 2602, se lo consideró debido a que es sensible a VOCs en general (Figaro, TGS 2602 - for the detection of Air Contaminants), finalmente el sensor TGS 2620 fue seleccionado por que es el único que, según su hoja de datos, es sensible al ácido acético (Figaro, Technical information for TGS2620).

Tabla 1.
Características de los sensores Fígaro de la familia TGS

Modelo	Gases objetivo	Rango de detección típico	Resistencia de sensor
TGS 822	Vapores solventes orgánicos como etanol, acetona, n-hexano, benceno, monóxido de carbono, metano	-----	1k Ω – 10 k Ω en Etanol a 300 ppm
TGS 826	Amonio, hidrógeno, iso butano, etanol	30 a 300 ppm	20 – 100k Ω en 50 ppm de amonio
TGS 2600	contaminantes de aire, metano, monóxido de carbono, iso butano, etanol	1 a 30 ppm de H ₂	10k Ω – 90k Ω en el aire
TGS 2602	contaminantes de aire VOCs, hidrógeno, amonio, etanol, tolueno	500 - 10000 ppm de H ₂	10k Ω – 100k Ω en el aire
TGS 2610	butano, GLP, etanol, hidrógeno, metano, iso-butano, iso-propano	500 - 10000 ppm	0.68 – 6.8 K Ω En 1800 ppm de iso butano
TGS 2620	Etanol, n- heptano, benceno, tolueno, xileno, formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido acético, ácido propiónico, amonio, trimetilamina, sulfito de hidrógeno CO, hidrógeno, metano, iso butano	50 5000 ppm	1k – 5 K Ω

Por su parte, de los sensores de la familia MQ mostrados en la Tabla 2, fueron seleccionados el MQ-2 y el MQ-3 debido a que ambos poseen sensibilidad para el alcohol, en especial el MQ-3, además son sensibles al metano, cuya presencia es probable en la putrefacción de las frutas seleccionadas, debido a que este gas es un producto natural de la descomposición de materia orgánica (Green Facts, 2007). Se descarta al MQ-4 el cual, a pesar de que también es sensible al alcohol y al metano, lo es en menor medida de acuerdo a su hoja de datos (Electronics H. , Technical Data MQ 4 sensor) en comparación con el MQ-2 y el MQ-3.

Otro sensor seleccionado es el MQ – 6 (Electronics H. , Technical data MQ-6 Gas Sensor) debido a que presenta curvas de respuesta con mayor sensibilidad al alcohol y al metano de lo que hace el MQ – 5 (Electronics H. , Technical data MQ - 5 Gas sensor), el cual no fue seleccionado. Por otro lado, el MQ – 7 posee sensibilidad ante el hidrógeno y el monóxido de carbono (Electronics H. , Technical Data MQ-7 Gas sensor), sustancias que no son objeto de estudio para el presente trabajo, en consecuencia, este sensor es descartado.

Finalmente se selecciona al sensor MQ – 9 a causa de su sensibilidad al metano (Electronics H., MQ-9 Semiconductor Sensor for CO/Combustible Gas) y al sensor MQ -135 (Electronics H. , Technical data MQ-135 Gas Sensor), debido a que es sensible a varios VOCs, y es probable que tenga una reacción importante ante la putrefacción de las frutas de estudio.

Tabla 2.
Características de los sensores Hanwei de la familia MQ

Modelo	Gases objetivo	Rango de detección típico	Resistencia de sensor
MQ - 2	Metano (CH ₄), alcohol, humo, GLP, hidrógeno, CO, propano	300 – 10000 ppm (gas combustible)	2K – 20K
MQ – 3	Metano (CH ₄), alcohol, GLP, CO, bencina, hexano	0.05 mg/L– 10mg/L Alcohol	1M – 8M
MQ – 4	metano (CH ₄), gas natural, alcohol, humo, GLP, hidrógeno, CO	200 -10000 ppm CH ₄	10k – 60k
MQ – 5	metano (CH ₄), gas natural, alcohol, GLP, hidrógeno, CO	200 -10000 ppm LPG, LNG, Gas natural	10k – 60k
MQ – 6	metano (CH ₄), alcohol, GLP, hidrógeno, CO, propano, iso-butano	200 -10000 ppm LPG, Isobutano, Gas natural	10k – 60k
MQ - 7	Hidrógeno, monóxido de carbono	20 – 2000 ppm CO	2 – 20k 10k – 60k
MQ – 8	Alcohol, GLP	100 – 10000 ppm H ₂	

CONTINÚA

MQ – 9	metano (CH ₄), gas natural, CO, propano	10 – 10000 ppm CO	2k – 20k
MQ – 135	CO, amonio (NH ₃), CO ₂ , benceno	10 – 1000 ppm Benceno	30k – 200k
MQ - 138	n-hexano, benceno, amonio, alcohol, humo	10 – 1000 ppm Benceno	20k – 200k

2.6.2. Sensor Óptico

De acuerdo a la funcionalidad, disponibilidad y precio se seleccionó al módulo Spectral Triad (AS7265x), el cual es un sistema de sensado de inspección óptica que contiene tres sensores AS7265x, estos sensores combinan el espectro visible, UV e infrarrojo para iluminar y testear varias superficies para espectroscopia de luz. Está hecho con los sensores AS72651 (UV), AS72652 (VIS) y AS72653 (NIR). Adicionalmente posee las siguientes características:

- Comunicación I2C o Serial seleccionable
- 18 frecuencias de sensado de luz desde 410 nm hasta 940 nm
- 28.6nW/cm² por conteo
- Exactitud de $\pm 12\%$
- Leds integrados de UV (405 nm), 5700 k blanco e IR (875).
- Control por software para cada LED de iluminación y control de corriente.
- Iluminación externa opcional.
- Son optimizadas para trabajar en luz difusa.
- Cada uno de los dieciocho canales posee un filtro Gaussiano característico con un Full width half maximum (FWHM) ancho de banda de 20 nm.

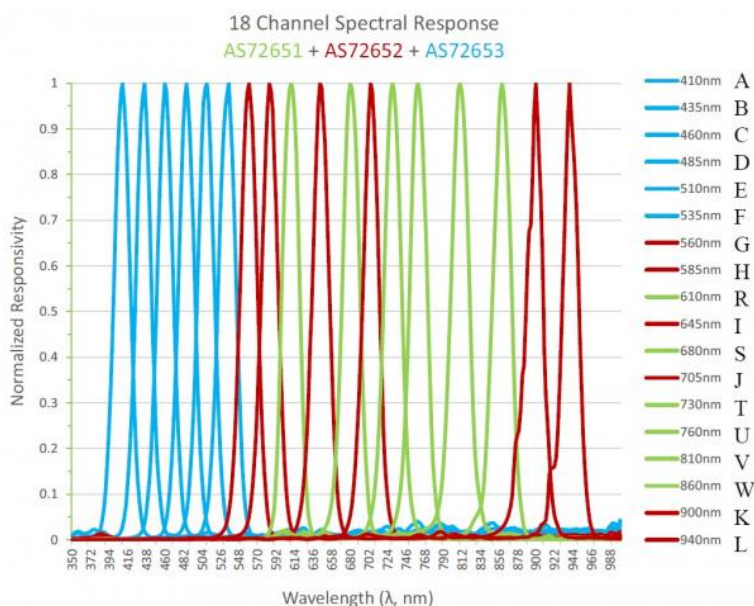


Figura 11. Respuesta espectral de los 18 canales.
Fuente: (Seidle, 2019)

Cada Sensor AS7265x funciona en conjunto con la fuente de radiación correspondiente al ancho de banda que maneja. El firmware que conduce el funcionamiento de los sensores está cargado en una memoria EEPROM, la cual es leída por cada uno de los sensores AS7265x al momento de encender el sistema.

El sensor AS72651 se comunica con los otros dos a través de un bus de comunicaciones dedicado de tecnología I2C en una configuración a modo de maestro (AS72651) y esclavos (AS72652, AS72653). Los datos de los tres sensores son combinados y se exponen al usuario a través de un arreglo simple de registros.

El sistema de sensores contiene un LED blanco de 5700k, un LED UV de 405 nm y un LED IR de 875 nm integrados junto a los sensores. Estos leds iluminan el objetivo con la mayor franja de luz visible e invisible. Los leds se activan de manera individual mediante un controlador de corriente configurable por software. El sistema también posee dos Leds indicadores, de encendido

(rojo) y de estado (azul). Para una lectura de espectroscopia más adecuada, el sistema ofrece la posibilidad de utilizar otros sistemas de iluminación externos que deben funcionar a 3.3 voltios.

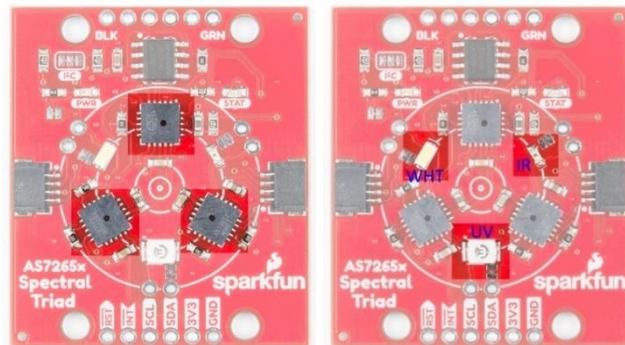


Figura 12. a) Sensores AS72651, AS72652 y AS72653 distribuidos en la placa **b)** Leds integrados en la placa.

Fuente: (Seidle, 2019)

3. CAPÍTULO III

DISEÑO DEL SISTEMA DE SENSADO DE VOC

El presente capítulo detalla todas las consideraciones y criterios empleados para el desarrollo del sistema de sensado para VOCs de las frutas en descomposición, este capítulo abarca el acondicionamiento, puesta en funcionamiento y la calibración de sensores, además de la aplicación de los conceptos analizados en el capítulo anterior para la implementación del prototipo. Se detalla también la metodología empleada para la calibración de los sensores seleccionados y el detalle de los análisis estadísticos de las respuestas de los sensores químicos empleados para determinar su idoneidad de uso frente a las diferentes sustancias químicas.

3.1. Calibración de sensores químicos de óxido metálico

De acuerdo a (Rodríguez, et al, 2012) y (Ragubeer, 2015), los compuestos volátiles orgánicos mayoritariamente presentes en las frutas durante su fase de putrefacción son los alcoholes y otros compuestos, los compuestos que destacan son el ácido acético y el acetato de etilo, siendo el ácido acético y el etanol las sustancias puras más comúnmente encontradas en la etapa de sobre madurez de la gran mayoría de frutas, en específico de la pera y el plátano que fueron el objeto de estudio del presente trabajo. Por esta razón, se calibraron principalmente los sensores para estas dos sustancias puras.

Después de haber analizado las características de los sensores químicos de óxido metálico detallados en las tablas de la sección 2.6, se procedió a realizar pruebas de sensibilidad al alcohol, ácido acético y fruta podrida (plátano con sobremaduración de veintiún días) para determinar cuáles tienen mejor respuesta a estas sustancias. Para esto se colocaron 2 ml de sustancia pura en un tubo de ensayo, se acercó al sensor previamente calentado durante 5 minutos a la entrada del

tubo y se midió la resistencia, para tener un punto de partida del valor base de los sensores se utilizó al aire limpio como sustancia de referencia.

Los sensores seleccionados para estas pruebas fueron: TGS 822, TGS 826, TGS 2600, TGS 2602, TGS 2610, TGS 2620, MQ 2, MQ 3, MQ 6, MQ 9 y MQ 135. Los resultados de estas observaciones están detallados en la Tabla 3, Tabla 4 y Tabla 5.

Tabla 3.

Reacción de los sensores Fígaro – TGS y Hanwei Electronics-MQ a etanol

	Resistencia ($k\Omega$) ante Aire limpio	Resistencia ($k\Omega$) ante etanol	Porcentaje de la resistencia inicial alcanzado
MQ – 2	40.6	9.7	23.89%
MQ – 3	29.8	1.02	3.42%
MQ – 6	54.8	14.7	26.82%
MQ – 9	43.4	4.4	10.14%
MQ – 135	17	5.5	32.35%
TGS – 822	33	0.123	0.37%
TGS – 826	91.2	1.1	1.21%
TGS-2600	28.3	24.1	85.16%
TGS-2602	3.3	0.373	11.3%
TGS-2610	39.5	9.3	24.05%
TGS-2620	14.58	1.4	9.6%

Tabla 4.

Reacción de los sensores Fígaro – TGS y Hanwei Electronics-MQ a ácido acético

	Resistencia ($k\Omega$) ante Aire limpio	Resistencia ($k\Omega$) ante ácido acético	Porcentaje de la resistencia inicial alcanzado
MQ – 2	52.9	2.2	4.16%
MQ – 3	29.8	29.8	1.93%
MQ – 6	74.7	23.3	31.32%
MQ – 9	58.2	38.1	65.46%
MQ – 135	17.6	13.1	74.43%
TGS – 822	35.1	28	79.77%
TGS – 826	87.4	1.5	1.72%
TGS-2600	34.5	4	11.59%

CONTINÚA

TGS-2602	4.7	1.5	31.91%
TGS-2610	41.5	20.7	49.88%
TGS-2620	18.3	5.1	27.87%

Tabla 5.

Reacción de los sensores Fígaro – TGS y Hanwei Electronics-MQ a fruta podrida (plátano con sobre maduración de 21 días)

	Resistencia ($k\Omega$) ante Aire limpio	Resistencia ($k\Omega$) ante fruta podrida	Porcentaje de la resistencia inicial alcanzado
MQ – 2	46	33.4	72.6%
MQ – 3	29	22	75.86%
MQ – 6	58.8	54.4	92.52%
MQ – 9	61	43.1	70.66%
MQ – 135	21.5	15.0	69.77%
TGS – 822	62	5.9	9.52%
TGS – 826	106	8.9	8.4%
TGS-2600	43.2	9.1	21.06%
TGS-2602	4.7	0.795	16.91%
TGS-2610	47.1	26.2	55.63%
TGS-2620	26.3	4.4	16.73%

En la Tabla 6 se detallan las reducciones de resistencia de los sensores de óxido metálico con respecto a las sustancias ordenadas de menor a mayor, siendo las que se redujeron a un menor porcentaje del total de la resistencia inicial las más sensibles.

Tabla 6.

Resumen de reacción de los sensores con respecto a las sustancias

	Etanol	Ácido acético	Fruta podrida
1	TGS-822 (0.37%)	TGS-826 (1.72%)	TGS-826 (8.4%)
2	TGS-826 (1.21%)	MQ-3 (1.93%)	TGS-822 (9.5%)
3	MQ-3 (3.42%)	MQ-2 (4.16%)	TGS-2620 (16.7%)
4	TGS-2620 (9.6%)	TGS-2600 (11.59%)	TGS-2602 (16.9%)
5	MQ-9 (10.14%)	TGS-2620 (27.87%)	TGS-2600 (21.06%)
6	TGS-2602 (11.3%)	MQ-6 (31.32%)	TGS-2610 (55.63%)
7	MQ-2 (23.89%)	TGS-2602 (31.91%)	MQ-135 (69.77%)
8	TGS-2610 (24.05%)	TGS-2610 (49.88%)	MQ-9 (70.66%)

CONTINÚA

9	MQ-6 (26.82%)	MQ-9 (65.46%)	MQ-2 (72.6%)
10	MQ-135 (32.35%)	MQ-135 (74.43%)	MQ-3 (75.86%)
11	TGS-2600(85.1%)	TGS-822 (79.72%)	MQ-6 (92.52%)

En la Tabla 7 se detallan las observaciones basadas en el comportamiento de los sensores ante las sustancias definidas anteriormente (fruta podrida, etanol y ácido acético). Con esta primera prueba se observó que todos los sensores tenían respuesta a las sustancias de interés, por este motivo no se descartó ninguno.

Tabla 7.

Afinidad de cada sensor para las sustancias objetivo

Sensor	Observación
TGS 822	Es bastante sensible al etanol y al plátano podrido, poco sensible al ácido acético
TGS 826	Es bastante sensible a todas las sustancias
MQ - 3	Es bastante sensible al etanol y al ácido acético, poco sensible a la fruta.
TGS 2620	Es bastante sensible al etanol y al ácido acético, medianamente sensible al plátano podrido
MQ – 9	Medianamente sensible al Etanol, poco sensible a las otras dos sustancias
TGS 2602	Medianamente sensible a las tres sustancias
MQ – 2	Bastante sensible al ácido acético, medianamente al etanol, poco sensible a la fruta
TGS 2600	Medianamente sensible al ácido acético y al plátano, poco sensible al etanol
MQ – 6	Medianamente sensible al ácido acético, poco sensible a las otras dos
TGS 2610	Medianamente sensible a todas las sustancias, mejor respuesta al etanol
MQ – 135	Medianamente sensible a etanol y plátano, mejor respuesta al etanol, poco sensible al ácido acético.

3.1.1. Metodología para mediciones de calibración de sensores de óxido metálico

A pesar de que en las hojas de datos de los fabricantes de los sensores de óxido metálico se describen las curvas de respuesta de los sensores, esto se hace a unas condiciones específicas, cuando se cambian estas condiciones, la curva de respuesta también cambia. Por esta razón, se obtuvieron nuevas curvas a condiciones ambientales comunes. Adicionalmente, se verificó el rango

de cambio de resistencia del sensor frente al etanol y al ácido acético en determinadas concentraciones.

Se realizaron estas medidas de curvas de calibración, para saber la sensibilidad de los sensores ante concentraciones bajas de ácido acético y de etanol (en el orden de los microlitros) debido a que durante la descomposición del plátano y la pera las concentraciones de estas sustancias no son demasiado altas (Ragubeer, 2015).

Es necesario establecer el número de sensores que se van a utilizar en el prototipo final, para en base a esto, establecer estrategias para calibrarlos. El prototipo final plantea el diseño de cuatro matrices de sensores de óxido metálico, dos basadas en los seis sensores de la familia TGS (TGS – 822, TGS – 826, TGS – 2600, TGS – 2602, TGS – 2610 y TGS – 2620) y dos basadas en los cinco de la familia MQ (MQ -2, MQ – 3, MQ – 6, MQ – 9 y MQ - 135) que fueron previamente seleccionados en la Tabla 7, se planeó que cada matriz cuente con cinco sensores, lo que implica que se requieren a los cinco sensores de la familia MQ por duplicado, de igual manera con los sensores de la familia TGS, sin embargo, la disponibilidad de estos últimos hizo que únicamente se pueda trabajar con ejemplares duplicados de los modelos 822, 826, 2600 y 2602, mientras que los modelos 2610 y 2620, de los cuales se disponía únicamente un ejemplar de cada uno, sean repartidos en las dos matrices, teniendo al final 20 sensores repartidos en las cuatro matrices propuestas.

Con la finalidad de optimizar la medición de las resistencias de los 20 sensores, es decir, que se puedan realizar las medidas con la mayor cantidad de sensores posible a la vez, se resolvió dividirlos en dos grupos de 10, a causa de que con este número es posible mantener una distancia prudente entre los sensores y las muestras, y considerar que las mediciones han sido realizadas en

condiciones similares para todo este grupo de sensores. Estos grupos están conformados por un ejemplar de cada uno de los sensores duplicados, más el sensor TGS 2620 en el primer caso, y el ejemplar restante del resto de los sensores duplicados junto con el sensor TGS 2610 para el segundo caso.

Habiendo definido los sensores que se van a utilizar en el prototipo final y tomando en cuenta la distribución de estos en dos grupos, el siguiente paso fue diseñar una placa especial para colocar a los 10 sensores de cada grupo a la vez, tal como se muestra en la Figura 13, en donde sus bobinas de calentamiento (heaters) van conectadas a 5 voltios para propiciar el calentamiento que requieren para su correcto funcionamiento, la placa posee además dos salidas para cada sensor, correspondientes a las terminales de sus resistores internos, esto facilitó la medición del valor de resistencia que alcanzan ante el estímulo de los gases.

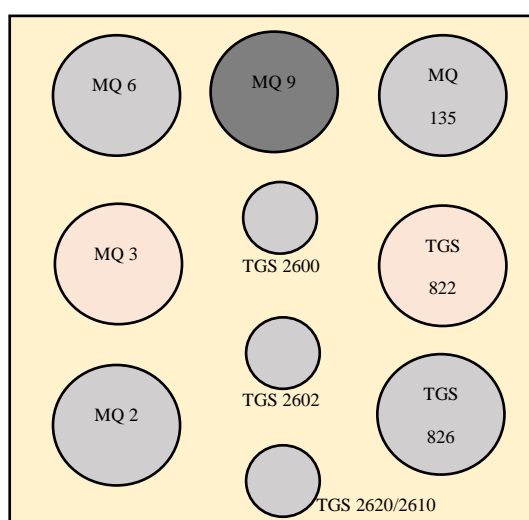


Figura 13. Esquema y distribución propuestos de la matriz para los grupos de sensores de óxido metálico.

Para la adquisición de datos se utilizó un Arduino MEGA 2560 y una conexión en serie con resistencias de 10k para hacer un cálculo del valor de la resistencia de cada sensor utilizando el

concepto de divisor de tensión, de esta manera se pudo obtener los valores correspondientes de la resistencia con respecto a distintas concentraciones de etanol y ácido acético. La disposición de la conexión de la resistencia conocida y el sensor se muestra en la Figura 14.

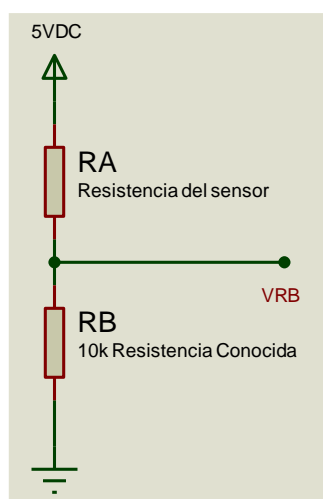


Figura 14. Conexión de la resistencia conocida para calcular el valor de la resistencia del sensor.

A continuación, se presenta la ecuación que relaciona la resistencia del sensor RA con el resto de elementos de valor conocido: Resistencia RB, y VRB, que es el valor medido en la entrada del Arduino, se utiliza 5VDC ya que es el valor con el que se alimenta al circuito y es proporcionado por la tarjeta.

$$RA = \frac{(5VDC - VRB)RB}{VRB} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Para realizar la toma de medidas de las distintas concentraciones de sustancias, la matriz de sensores fue colocada dentro de un recipiente de vidrio templado con tapa plástica y sellado ergonómico. En la Figura 15 se presenta el esquema de conexión de los sensores de óxido metálico dispuestos en la matriz.

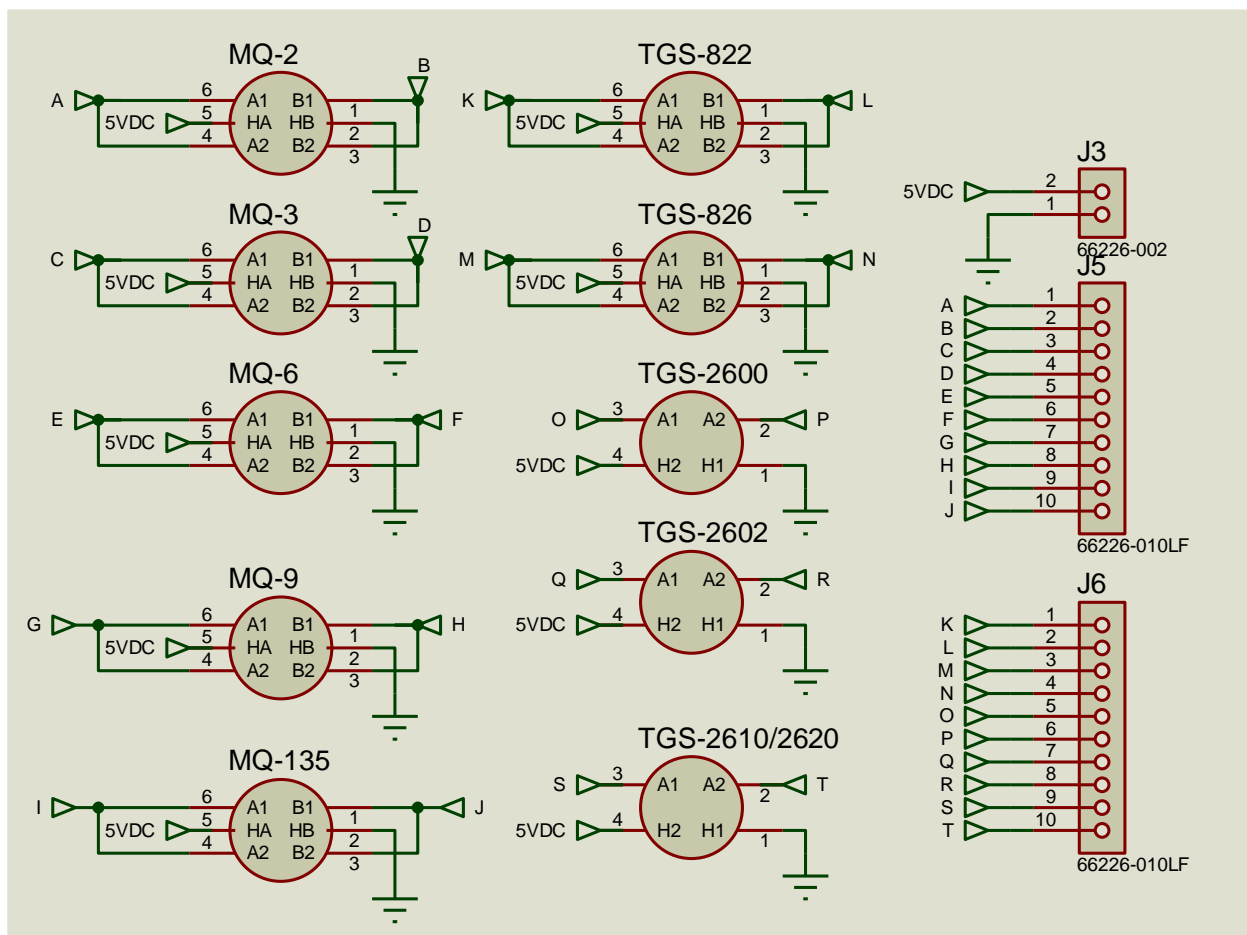


Figura 15. Esquema de conexión de la matriz de sensores de óxido metálico para la toma de medidas de resistencia.

La metodología de medición de las sustancias puras está basada en un sistema de espacio libre estático, lo que implica que la muestra se encuentra en el mismo entorno que los sensores, la inserción de la muestra durante las experimentaciones es manual, siendo necesario retirar la tapa para colocarla y retirarla. Es importante recalcar que los sensores se encuentran fijados en la tapa del recipiente.

Como se observa en la Figura 16, además de la conexión para los sensores, se encuentra conectado un sensor de temperatura y humedad, existe también un foco halógeno como actuador para un sistema de control de temperatura ON OFF. De acuerdo a las especificaciones de la hoja

de datos, se decidió mantener la temperatura del sistema lo más próximo a la temperatura de 25° C, por esto se usó un sistema de refrigeración.

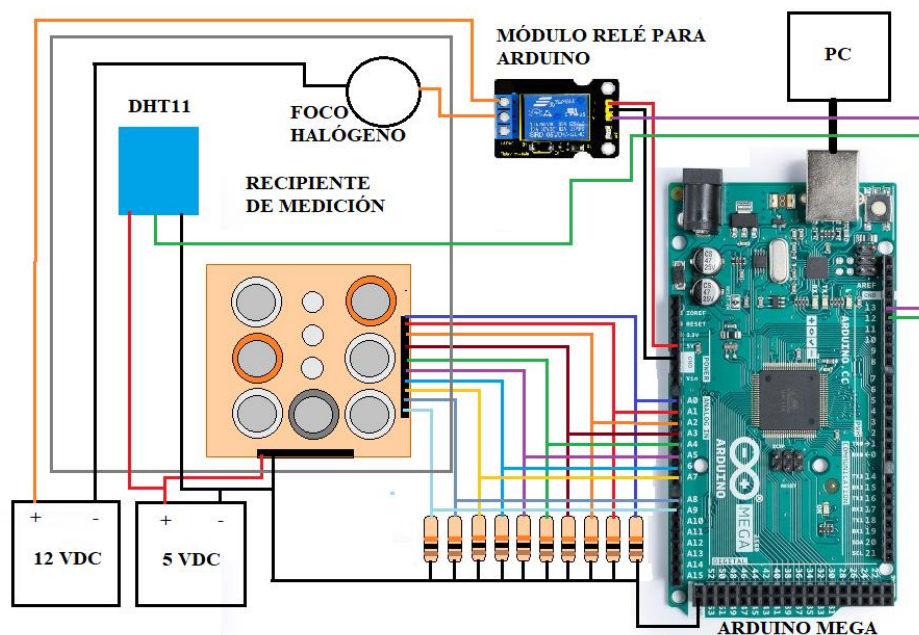


Figura 16. Diagrama de conexión de la matriz de sensores y el sistema de control ON OFF de temperatura con Arduino Mega 2560.

En la Figura 17 se observa el sistema completo con la matriz de sensores, el recipiente, el foco halógeno y el sensor de humedad y temperatura. Se estableció la toma de medidas con Etanol y Ácido acético Bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 25 °C
- Siete diferentes concentraciones de Etanol y Ácido acético: 0 μ l, 1 μ l, 5 μ l, 10 μ l, 30 μ l, 70 μ l, 100 μ l. Dispuestas en almohadillas de algodón planas.
- 5 repeticiones de cada muestra
- Tiempo de calentamiento de los sensores: 45 minutos
- Tiempo de saturación de los sensores a cada concentración: 2 minutos

- Tiempo de limpieza entre mediciones: 5 minutos
- Hora del día: diferentes horas
- Orden de experimentación: Aleatorio
- Lugar de experimentación: Domicilio
- Las medidas se van realizando con cada sustancia a la vez en orden creciente de acuerdo a la concentración.



Figura 17. Sistema de toma de muestras.

A continuación, se detalla el procedimiento seguido para la toma de medidas:

- Destape de recipiente, colocación de muestra de la más baja concentración y cierre del recipiente.
- Espera de 2 minutos para la reacción de los sensores
- Destape y retiro de muestra del recipiente.
- Limpieza del recipiente y ventilación de los sensores durante 5 minutos.

Al final se obtienen cinco mediciones para las siete concentraciones de cada sustancia, para cada uno de los veinte sensores de óxido metálico, con este grupo de datos de cada sensor, se realiza una

regresión para obtener una curva de calibración, tanto para el etanol como para el ácido acético. Este procedimiento deja como resultado cuarenta curvas de calibración, veinte para etanol y veinte para ácido acético.

3.1.2. Curvas de calibración obtenidas

Las curvas obtenidas, de manera general, presentan el comportamiento de una curva exponencial decreciente, lo cual evidencia consistencia con el comportamiento esperado de los sensores de óxido metálico, de acuerdo a la información proporcionada por la hoja de datos de cada uno de ellos.

A manera de ejemplo de los resultados obtenidos, se puede observar en la Figura 18 un comportamiento similar entre las dos unidades del sensor MQ – 2, durante su exposición a las diferentes concentraciones de etanol. Cada una de las parejas de los sensores presenta resultados similares tanto para el etanol, como para el ácido acético.

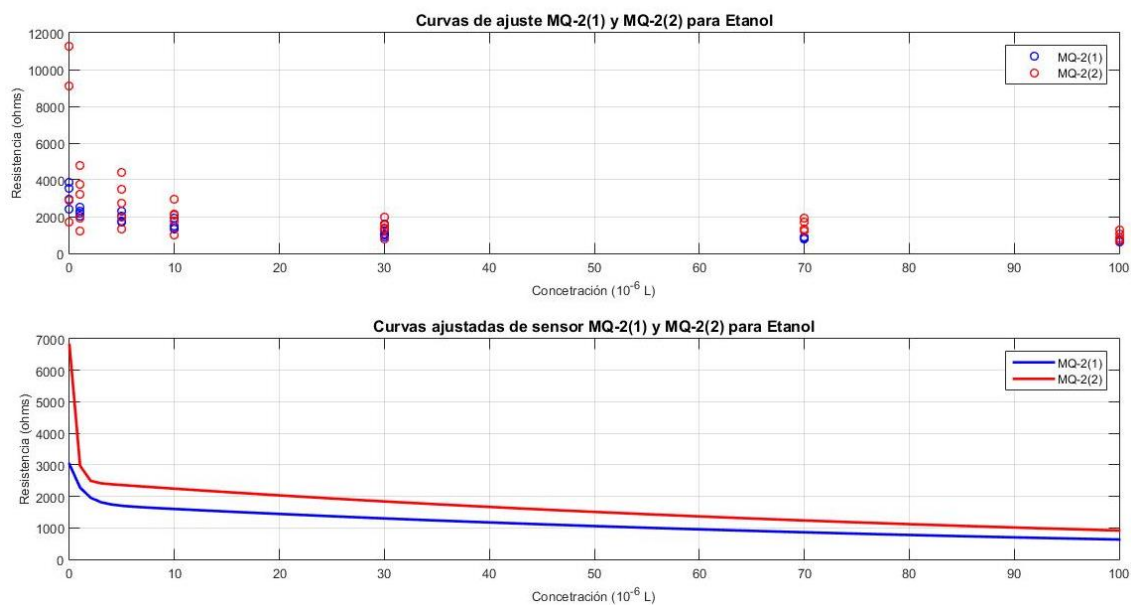


Figura 18. Comparación de curvas ajustadas para los sensores MQ-2(1) y MQ-2(2) para etanol.

Este procedimiento de ajuste de curva se hizo para los 20 sensores de las 2 configuraciones. A continuación, se detallan los parámetros de ajuste de curvas obtenidas resumidas en la Tabla 8:

Tabla 8.*Parámetros del ajuste de curvas*

Sensor	Sustancia	SSE	R^2	RMSE
MQ 2 (1)	Etanol	3042590.7228	0.86762	313.286
MQ 2 (2)	Etanol	92379977.5935	0.55593	1726.2674
MQ 2 (1)	Ácido acético	148571258.0292	0.055208	2189.2056
MQ 2 (2)	Ácido acético	74901906.0813	0.73543	1554.41
MQ 3 (1)	Etanol	5450889.745	0.189	419.327
MQ 3 (2)	Etanol	110163053.5091	0.20755	1885.1119
MQ 3 (1)	Ácido acético	176902.3201	0.12148	239.4148
MQ 3 (2)	Ácido acético	125001519.8577	0.17654	1976.4356
MQ 6 (1)	Etanol	12510865.1899	0.38356	635.2766
MQ 6 (2)	Etanol	72138500.0429	0.22488	1525.4666
MQ 6 (1)	Ácido acético	25285067.867	0.15639	903.132
MQ 6 (2)	Ácido acético	11999088.7464	0.30795	622.1474
MQ 9 (1)	Etanol	33716042.1814	0.74227	1042.8875
MQ 9 (2)	Etanol	47467111.2407	0.63758	3913.0514
MQ 9 (1)	Ácido acético	27782473.2229	0.48153	946.6831
MQ 9 (2)	Ácido acético	183526514.3402	0.39665	2394.8285
MQ 135 (1)	Etanol	15172295092.2759	0.034855	21774.6233
MQ 135 (2)	Etanol	411844418.8963	0.0454	3644.9011
MQ 135 (1)	Ácido acético	11688216081.382	0.012635	19417.498
MQ 135 (2)	Ácido acético	112848500.2584	0.0026897	1877.9019
TGS 822 (1)	Etanol	28476582.2309	0.89962	958.4359
TGS 822 (2)	Etanol	84189593473.3111	0.21026	51292.5413
TGS 822 (1)	Ácido acético	226764113.5896	0.081197	2704.6204
TGS 822 (2)	Ácido acético	39320928677.6656	0.54862	35053.9444
TGS 826 (1)	Etanol	141876231647.5907	0.56488	67650.9618
TGS 826 (2)	Etanol	87123150550.6163	0.17104	52178.5248
TGS 826 (1)	Ácido acético	943871262973.4763	0.021661	171743.9285
TGS 826 (2)	Ácido acético	19795937100.3987	0.16104	78652.5927

CONTINÚA

TGS 2600 (1)	Etanol	507181682.1735	0.85551	4044.8361
TGS 2600 (2)	Etanol	11947816.0444	0.83234	620.8167
TGS 2600 (1)	Ácido acético	2905457664.091	0.017331	9681.1384
TGS 2600 (2)	Ácido acético	148587132.3085	0.17061	2189.3226
TGS 2602 (1)	Etanol	262500297.9398	0.051539	2909.9401
TGS 2602 (2)	Etanol	298016317.4139	0.30786	31005531
TGS 2602 (1)	Ácido acético	1599813963.2353	0.014694	7183.7944
TGS 2602 (2)	Ácido acético	283777491.141	0.42884	3025.5764
TGS 2620 (1)	Etanol	1085787144.5233	0.81999	5918.2254
TGS 2610 (2)	Etanol	39856728.5838	0.82703	1133.8875
TGS 2620 (1)	Ácido acético	6478563462.0205	0.19703	14456.3453
TGS 2610 (2)	Ácido acético	403281043.6663	0.37354	3550.0046

En los Anexos 1 y 2 se pueden observar todas las curvas de calibración de los sensores de óxido metálico frente al etanol y al ácido acético, además en los Anexos 5 y 6 están las ecuaciones relacionadas a cada una de estas curvas.

Una vez definido el comportamiento de cada sensor tanto para el etanol como para el ácido acético, es conveniente determinar qué sensor responde de mejor manera para cada una de estas sustancias, para este efecto, se utilizará la prueba de Kruskal Wallis, la cual es una extensión del test de Mann Whitney para más de dos grupos, es un test que emplea rangos para contrastar la hipótesis de que k muestras han sido obtenidas de una misma población (Joaquín Amat, 2016). Este test presenta la ventaja de que no requiere que los datos tengan una distribución normal. En este caso se utilizará esta prueba para determinar qué sensores son más sensibles al etanol o al ácido acético y a partir de qué concentración existen cambios en la resistencia de los mismos.

Para esto se utilizó una función de Matlab que va comparando los grupos de las diferentes medidas de concentraciones entre sí para determinar las diferencias que existen entre ellos. Esta función devuelve entre otros parámetros, un p – *valor* con nivel de significancia de 1% en donde

la hipótesis nula es que todos los grupos pertenecen a la misma distribución, si $p < 0.01$ la hipótesis es rechazada (Mathworks, 2019).

En la Figura 19 se observa la gráfica de grupos en la que se puede constatar visualmente que existe una diferencia en los grupos de mediciones del sensor MQ – 2 (1) para las diferentes concentraciones de etanol a la que fue expuesto, lo cual a priori, indica que el sensor ha reaccionado a los cambios de concentración de la sustancia, este hecho se corrobora con el p – *valor* obtenido del test de Kruskal Wallis. En los Anexos 9 y 10 se pueden apreciar las gráficas de este análisis para todos los sensores de óxido metálico frente a etanol y ácido acético.

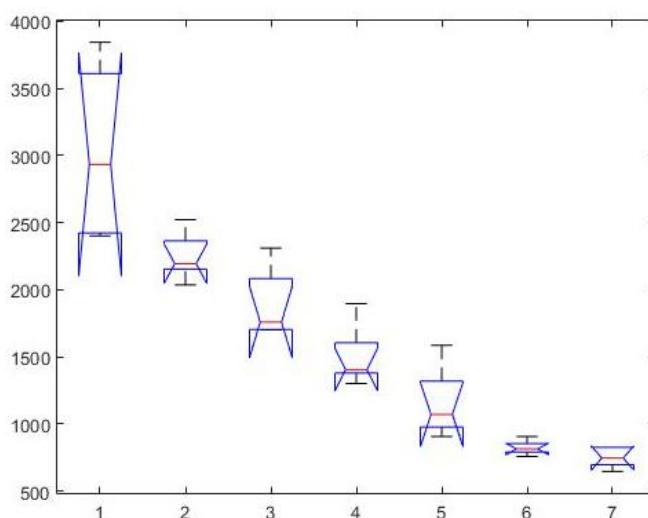


Figura 19. Gráfica de diferencias de grupos para las medidas de resistencia del MQ-2(1) ante siete distintas concentraciones de etanol (1 corresponde a $0 \mu l$ y 7 a $100 \mu l$).

En la Tabla 9 se observa el resumen de los resultados obtenidos con la prueba de Kruskal Wallis para cada sensor con respecto al etanol y al ácido acético. De acuerdo a la convención del nivel de significancia definida en el apartado anterior, aquellos p valores que sean menores a 0.01 para alguna sustancia indican que efectivamente existe un nivel de respuesta aceptable como para

considerarlo idóneo para dicha sustancia. En el caso de que ambos valores sean menores a este nivel de significancia o que ambos sean mayores, el criterio es seleccionar al menor de los dos.

Tabla 9.

Parámetros del test de Kruskal – Wallis para los sensores de óxido metálico

Sensor	<i>p</i> – valor (Etanol)	<i>p</i> – valor (Ácido acético)	Sustancia a la que el sensor responde mejor
MQ-2 (1)	p<< 0.01	0.8484	Etanol
MQ-2 (2)	0.0039	0.0005	Ácido acético
MQ-3 (1)	0.3902	0.7694	Etanol
MQ-3 (2)	0.0268	0.2774	Etanol
MQ-6 (1)	0.0278	0.6898	Etanol
MQ-6 (2)	0.3253	0.0292	Ácido acético
MQ-9 (1)	0.6898	0.003	Ácido acético
MQ-9 (2)	0.0003	0.0215	Etanol
MQ-135 (1)	0.9759	0.6258	Ácido acético
MQ-135 (2)	0.7869	0.7451	Ácido acético
TGS-822(1)	p<< 0.01	0.9759	Etanol
TGS-822(2)	0.0124	0.0004	Ácido acético
TGS-826(1)	0.0014	0.8245	Etanol
TGS-826(2)	0.2213	0.3944	Etanol
TGS-2600(1)	p<< 0.01	0.9911	Etanol
TGS-2600(2)	p<< 0.01	0.2024	Etanol
TGS-2602(1)	0.7832	0.9845	Etanol
TGS-2602(2)	0.1451	0.0262	Ácido acético
TGS-2620	p<< 0.01	0.7203	Etanol
TGS-2610	p<< 0.01	0.0205	Etanol

3.2. Calibración de sensores ópticos

Al igual que para los sensores de óxido metálico, es necesario conocer la respuesta que tienen los sensores ópticos ante las mismas sustancias (etanol y ácido acético) y que se cumplan las mismas condiciones detalladas en la sección 3.1.1. Se realizaron pruebas de la respuesta del módulo de sensores Spectral TRIAD (AS7265x) ante las sustancias puras (etanol y ácido acético), sin

embargo su respuesta no fue tan evidente como en el caso de los sensores de óxido metálico, por lo que se decidió adaptar al módulo de sensores a una configuración adecuada para detectar a los gases presentes en la descomposición de frutas siguiendo las recomendaciones del trabajo de (Chou, 2000), los detalles de los requerimientos de esta configuración se explican en el siguiente apartado.

3.2.1. Metodología de mediciones para calibración de sensores ópticos

Para los sensores ópticos se plantea una metodología de medida similar al utilizado para los sensores de óxido metálico, es necesario adaptar al “Spectral Triad (AS7265x)” en un entorno que permita su utilización como un sensor espectrométrico acondicionado para gases. Siguiendo las recomendaciones señaladas en el trabajo de (Chou, 2000) plantean las siguientes condiciones:

- El “Spectral Triad (AS7265x)” debe estar dentro de una cámara cerrada y con su interior forrado con material de color oscuro.
- El “Spectral Triad (AS7265x)” debe estar fijo dentro de la cámara y todos los leds indicadores deben ser cubiertos para que no interfieran con las lecturas.
- La cámara de sensado debe contar con una boquilla neumática para facilitar el ingreso de muestras, la limpieza se realiza destapando la cámara.

En la Figura 20 se observa el esquema de conexión para el sistema de prueba de los sensores ópticos. Debido a que el “Spectral Triad (AS7265x)” trabaja con un voltaje de 3.3 voltios y el Arduino Mega con 5 voltios, es necesario acoplarlos para evitar daños en el módulo de sensores ópticos, para esto se utilizó el Arduino Level Shifter Bidireccional de 3VDC a 5 VDC que permite acoplar la tecnología I2C del módulo a las entradas I2C del Arduino de manera segura. Las

condiciones para la experimentación son las mismas detalladas para los sensores de óxido metálico en la sección 3.1.1, a continuación, se detalla el procedimiento seguido para la toma de medidas:

- Colocación de muestra de la más baja concentración y cierre del recipiente.
- Encendido de bomba de entrega de muestra durante 30 segundos.
- Destape y retiro de muestra del recipiente.
- Encendido de bomba de entrega con la muestra retirada y con la tapa retirada del recipiente durante 5 minutos para que circule aire limpio en la cámara de los sensores.

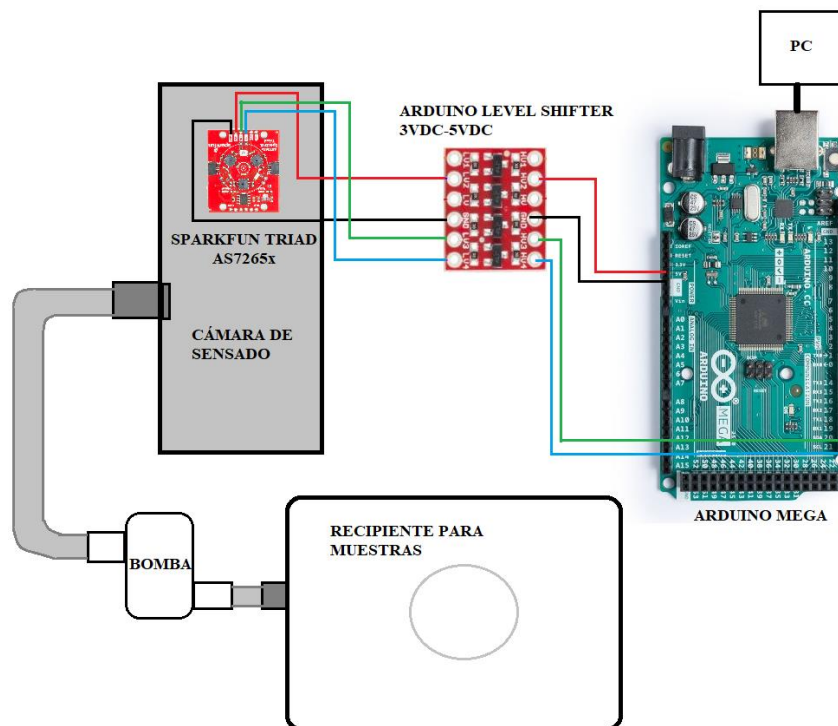


Figura 20. Esquema de conexión del sistema de prueba de los sensores ópticos.

3.2.2. Curvas de calibración obtenidas

Las curvas de calibración obtenidas para cada una de las longitudes de onda de los sensores de espectrometría se obtuvieron de manera similar a aquellas de los sensores de óxido metálico. En la Figura 21 se presenta la curva obtenida para el Canal F (535 nm) para las distintas concentraciones

de etanol. En los Anexos 3 y 4 se encuentran las curvas para todos los canales del módulo de sensores de espectrometría frente a etanol y ácido acético, además en los Anexos 7 y 8 se encuentran las ecuaciones relacionadas a estas curvas.

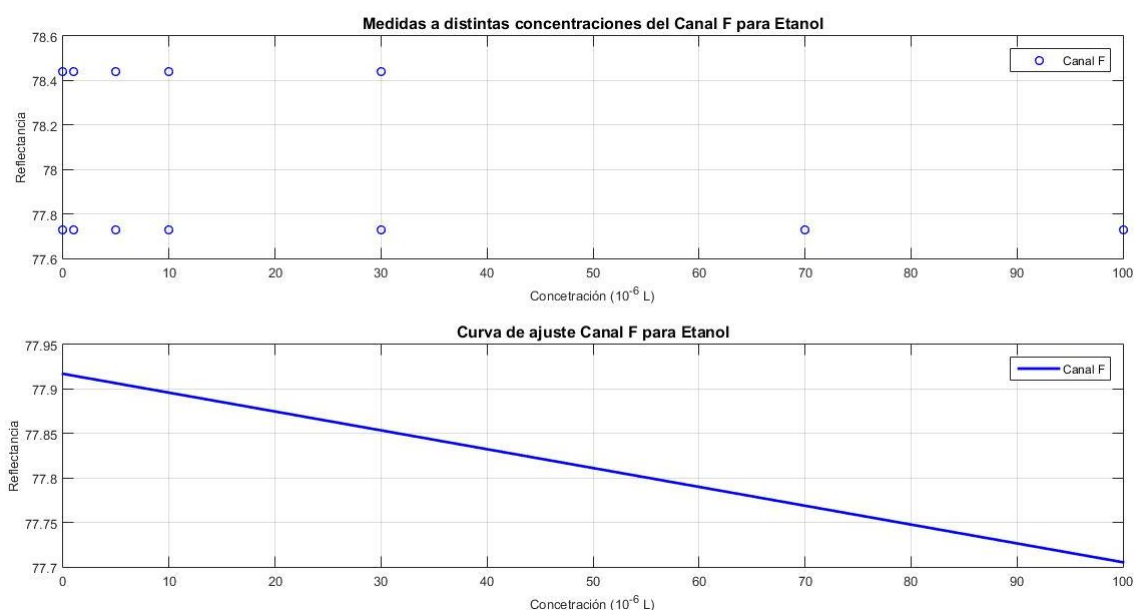


Figura 21. Curva ajustada del canal F para Etanol.

De manera general, las curvas obtenidas presentan un comportamiento lineal, con una pendiente bastante próxima a cero, a excepción de algunas que presentan el comportamiento de una constante y otras que tienen la forma de una exponencial, los parámetros del ajuste de las curvas se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.

Parámetros del ajuste de curvas para sensores ópticos

Canal	Sustancia	SSE	R^2	RMSE
A (410)	Etanol	362.2435	0.00578	3.36
B (435)	Etanol	12.9625	0.02	0.636
C (450)	Etanol	4.0778	0.215	0.363
D (485)	Etanol	0	0	0
E (510)	Etanol	4.139	0.0227	0.354
F (535)	Etanol	2.2983	0.0829	0.264 <i>CONTINÚA</i>

G (560)	Etanol	0	0	0
H (585)	Etanol	0.2608	0.0422	0.0889
I (610)	Etanol	0.2088	0.0422	0.0795
J (645)	Etanol	0.1104	0.0166	0.0587
K (680)	Etanol	0	1	0
L (705)	Etanol	0	0	0
R (730)	Etanol	7.0549	0.00152	0.462
S (760)	Etanol	190.8217	0.0233	2.4
T (810)	Etanol	1.3916	0.025	0.205
U (860)	Etanol	2.8877	0.02	0.296
V (900)	Etanol	6.9052	0.00946	0.457
W (940)	Etanol	22.269	0.008	0.821
A (410)	Ácido acético	379.5621	0.0157	3.39
B (435)	Ácido acético	18.875	0.00841	0.756
C (450)	Ácido acético	8.11	0.025	0.496
D (485)	Ácido acético	0	1	0
E (510)	Ácido acético	5.7	0.0414	0.416
F (535)	Ácido acético	5.7	0.0503	0.416
G (560)	Ácido acético	0.6779	0.0591	0.143
H (585)	Ácido acético	1.008	0.0227	0.175
I (610)	Ácido acético	1.18	0.113	0.189
J (645)	Ácido acético	0	0	0
K (680)	Ácido acético	0	1	0
L (705)	Ácido acético	0	0	0
R (730)	Ácido acético	7.99	0.0021	0.492
S (760)	Ácido acético	213.9678	0.024	2.55
T (810)	Ácido acético	0	1	0
U (860)	Ácido acético	5.76	0.0134	0.418
V (900)	Ácido acético	11.27	0.0336	0.584
W (940)	Ácido acético	41.27	0.0213	1.12

Se utilizó el análisis basado en el método de Kruskal Wallis (Joaquín Amat, 2016) de manera análoga al utilizado para los sensores de óxido metálico, a continuación, se muestra un ejemplo de las gráficas obtenidas con este análisis donde se aprecia que las diferencias de los grupos de

medidas de cada concentración no presentan mayor diferencia, además se exponen los p – valores para cada canal de los sensores ópticos en la Tabla 11. En la Figura 22 se puede apreciar un ejemplo de gráfica de Kruskal Wallis para el canal F para etanol del módulo de sensores de espectrometría y en los Anexos 11 y 12 para el resto de canales frente a etanol y ácido acético respectivamente.

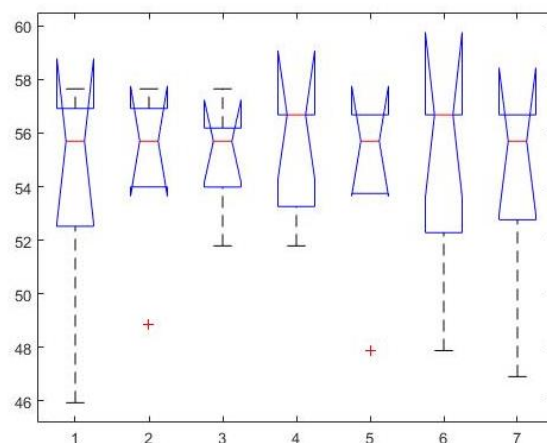


Figura 22. Gráfica de diferencias de grupos para las medidas del canal F (535) ante siete distintas concentraciones de etanol (1 corresponde a 0 μ l y 7 a 100 μ l).

Tabla 11.

Parámetros del test de Kruskal - Wallis para los canales de los sensores ópticos

Longitud de onda (nm)	p – valor (Etanol)	p – valor (Ácido acético)
A (410)	0.9991	0.9693
B (435)	0.8862	0.9803
C (450)	0.0838	0.8874
D (485)	NaN	NaN
E (510)	0.95	0.8905
F (535)	0.6891	0.9271
G (560)	NaN	0.8936
H (585)	0.5245	0.9502
I (610)	0.5245	0.6112
J (645)	0.4232	NaN
K (680)	NaN	NaN
L (705)	NaN	NaN
R (730)	0.4995	0.9964

CONTINÚA

S (760)	0.002	0.6378
T (810)	0.5245	NaN
U (860)	0.0543	0.764
V (900)	0.9886	0.9338
W (940)	0.9208	0.9203

Los p – *valores* obtenidos para los dieciocho canales de los sensores ópticos para las reacciones ante las siete distintas concentraciones de etanol y ácido acético son, en general, altas, esto es indicador de que las longitudes de onda que manejan estos sensores en cada uno de los canales, no son adecuadas para la detección de etanol y el ácido acético como sustancias puras. Sin embargo, se decidió continuar con el sensor a causa de que a pesar de que sea poco sensible a estas sustancias puras, podría mostrar mejores respuestas ante el conjunto de VOCs de la descomposición de la fruta.

3.3. Acondicionamiento para sensores de óxido metálico

Para el acondicionamiento se proponen 2 configuraciones. La primera en serie, porque es la recomendada por el fabricante y es la más usada, la segunda es una configuración de realimentación con un amplificador operacional, el cual minimiza la circulación de corriente, y de por si es lineal. La diferencia fundamental entre las dos configuraciones es que, debido a la conexión de la configuración en serie, la corriente que circula por la resistencia del sensor es relativamente alta, y como consecuencia de esto la resistencia se calienta, lo que puede dar como resultado variaciones inesperadas en la resistencia del sensor y que no tienen que ver con el gas que excita al sensor, por otro lado la configuración en retroalimentación con el amplificador operacional, debido a que reduce el paso de corriente en sus entradas que poseen alta impedancia, hacen que, al momento de colocar al sensor como resistencia de retroalimentación, la corriente que circula por él sea bastante

reducida en contraste con la configuración en serie, lo cual, reduciría el efecto de calentamiento por el paso de corriente, volviendo más confiable la respuesta del sensor en esta configuración.

Se seleccionaron once sensores de óxido metálico en total, de los cuales nueve van a ir por duplicado, teniendo así un total de 20 sensores. Con estos sensores se plantea el diseño de cuatro matrices con cinco sensores cada una, la primera matriz estará formada por los cinco sensores del fabricante Fígaro dispuestos con la configuración sugerida por la hoja de datos de estos sensores, la cual contempla un divisor de voltaje para cada uno. La segunda matriz tiene la misma configuración que la anterior, pero con los cinco sensores de la familia MQ. La tercera y cuarta matriz de sensores son análogas a las dos anteriores, con la diferencia de que éstas tienen una configuración en retroalimentación con amplificadores operacionales. En la Figura 23 se pueden apreciar los esquemas propuestos de distribución de los sensores de óxido metálico de acuerdo a su fabricante.

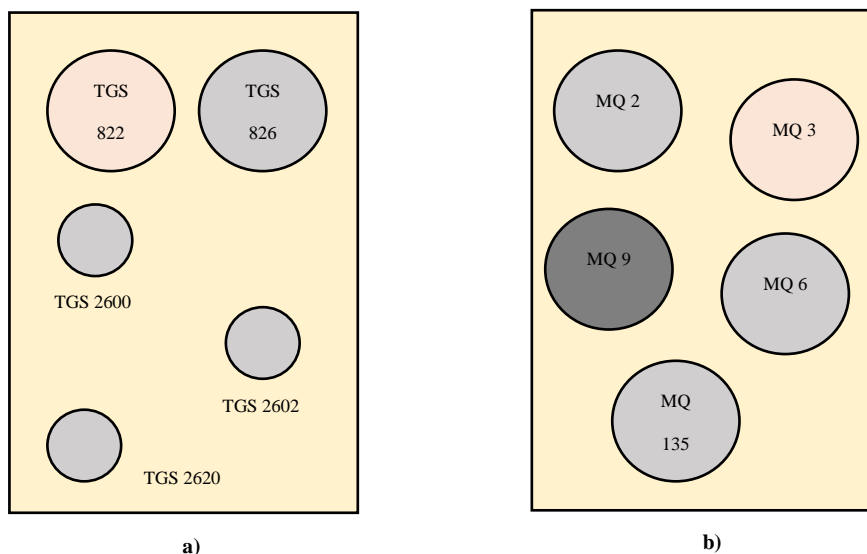


Figura 23. a) Esquema propuesto de las matrices de sensores de óxido metálico para la configuración en serie (divisor de voltaje) y con el amplificador operacional para los sensores fabricados por Fígaro, **b)** Esquema propuesto de las matrices de sensores de óxido metálico para la configuración en serie (divisor de voltaje) y con el amplificador operacional para los sensores fabricados por Hanwei Electronics.

3.3.1. Conexiones sugeridas para los sensores de óxido metálico

Los sensores químicos de óxido metálico tanto de la familia TGS como de la MQ, poseen características de funcionamiento muy similares, esto hace que su construcción tenga muchos puntos en común, como es el caso de su encapsulado y pines de conexión, en donde la alimentación y la resistencia interna del sensor están distribuidas prácticamente de manera igual, sin embargo, existen ciertas consideraciones que se deben tener en cuenta al momento de conectarlos en un circuito. A continuación, se presentan las conexiones sugeridas por los fabricantes de estos sensores de óxido metálico.

Para el caso de los sensores TGS 2600, 2602, 2610 y 2620 que comparten características físicas similares entre sí, específicamente en cuanto al número y a la disposición de sus pines.

La conexión de pines sugerida por la hoja de información de producto del fabricante se muestra en la Figura 24; es importante notar que para los pines que alimentan el sistema de calentamiento del sensor no existe polaridad, sin embargo, los pines de la resistencia variable, como se detalla en la hoja de información, poseen una polaridad que debe respetarse para garantizar las condiciones óptimas de funcionamiento y no reducir la vida útil del producto. Siendo el pin 3 el terminal positivo y el pin 2 el negativo para la conexión del circuito.

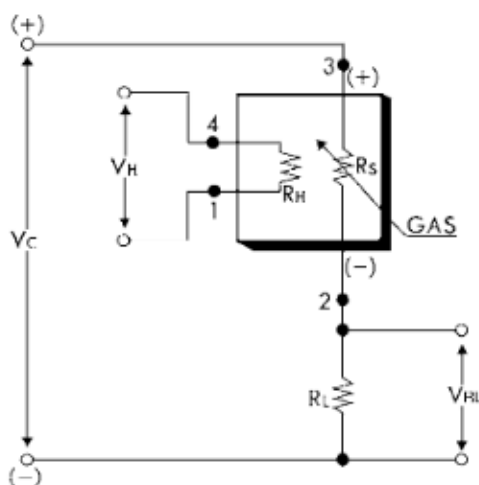


Figura 24. Esquema de conexión para sensores TGS 2600, 2602, 2610, 2620

Fuente: (Figaro, TGS-2600 - for the detection of Air Contaminants, 2013)

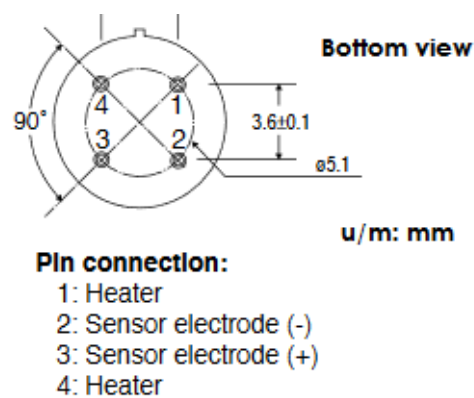


Figura 25. Conexión de pines de sensores TGS: 2600, 2602, 2610 y 2620.

Fuente: (Figaro, TGS-2600 - for the detection of Air Contaminants, 2013)

Para el caso de los sensores TGS: 826 y 822 de Figaro y todos los MQ considerados, se observa que poseen la misma estructura, número y disposición de los pines de la resistencia y de la bobina de calentamiento.

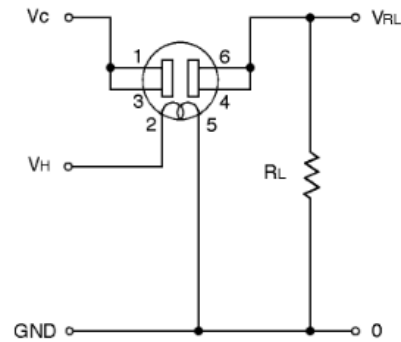


Figura 26. Circuito para la conexión de los sensores TGS 822, TGS 826, MQ: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 135 provisto por las hojas de datos de los fabricantes.
Fuente: (Figaro, TGS-826 - for the detection of ammonia, 2004)

Estos sensores requieren de dos voltajes de entrada:

- VH: Voltaje de calentamiento
- VC: voltaje del circuito de acondicionamiento

Además, se debe conectar una resistencia (R_L) a la salida 2 en el caso de los sensores de cuatro pines (ver Figura 25) y en una de las salidas A o B de los sensores de 6 pines (referirse a la Figura 26), la función de esta resistencia es mantener un valor de consumo de potencia menor a 15mW.

En el mercado existen módulos o “shields” diseñados con la instrumentación incorporada en base a la mayoría de sensores de óxido metálico detallados anteriormente, sin embargo, presentan limitaciones en cuanto a su calibración puesto que la resistencia R_L dada es fija y no permite ajustarla de acuerdo a las especificaciones requeridas para la medida de diferentes concentraciones. A continuación, se detalla el funcionamiento genérico de estos módulos y se explica las razones de su descarte para el presente trabajo.

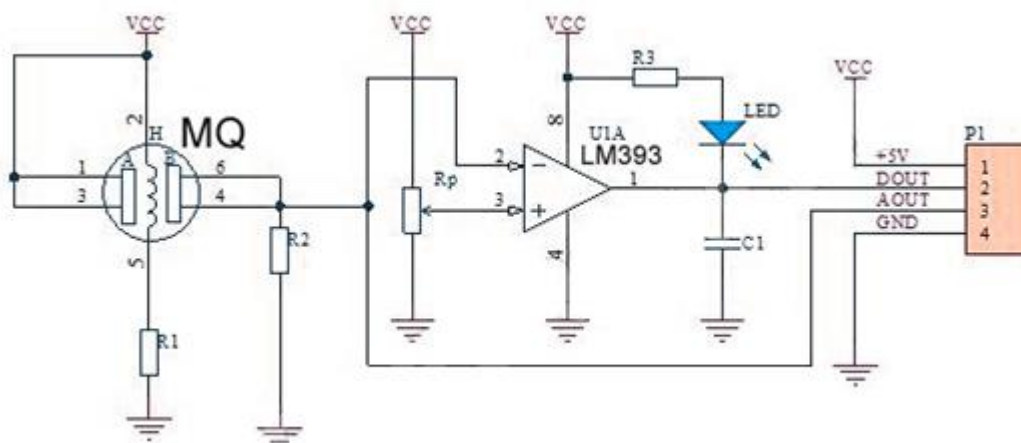


Figura 27. Esquemático del circuito general de módulos de sensores MQ.

Fuente: (Synacorp, Synacorp, 2019)

En el esquemático de la figura se observa la configuración propuesta por el fabricante (Divisor de tensión entre R_L y resistencia interna del sensor) con una R_L fija y una resistencia de protección para la bobina de calentamiento. La señal de VR_L pasa hacia el pin 3 del módulo (Salida análoga) y además a la entrada inversora de un circuito operacional (LM393) dispuesto como comparador, a la entrada no inversora se ingresa la señal R_p definida por el potenciómetro, misma que servirá de referencia para la comparación y posteriormente para la salida digital en el pin 2 del módulo.

Como se puede notar, el único control que se tiene sobre la señal de salida del módulo es la referencia que se desea dar para la activación del disparo del comparador, lo cual, en el caso específico de este trabajo, no presenta una utilidad real. Por este motivo se utilizarán las versiones “libres” de instrumentación de los sensores mencionados.

3.3.2. Linealización de salida de sensores de óxido metálico

Una vez determinada la curva de respuesta de los sensores a condiciones ambientales comunes (ver la sección 3.1.2), se seleccionó un rango de trabajo el cual será linealizado a partir de la

estimación del valor de una resistencia de carga, este rango de trabajo comprende los $0 \mu l$ y los $100 \mu l$.

Para este procedimiento se utiliza la metodología sugerida por (Quintero Camacho, 2003) en “Método para linealizar la salida de un sensor”, el cual consiste en encontrar un valor fijo de un resistor que se coloca en paralelo a la resistencia variable, a este resistor se le denomina resistencia de linealización R_L , la disposición general del circuito en el que se basa este método se muestra en la Figura 28.

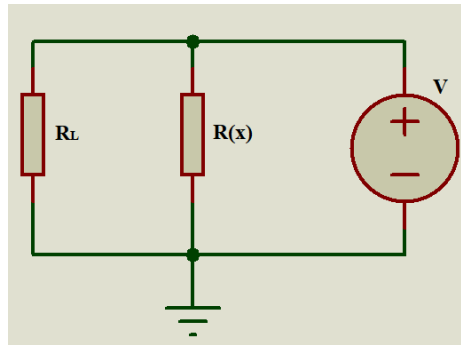


Figura 28. Circuito en paralelo con una resistencia fija de linealización R_L .

Fuente: (Quintero Camacho, 2003)

Utilizando conceptos básicos de circuitos, se obtiene la siguiente ecuación con la que se obtiene el valor de R_L

$$R_L = \frac{R_a(R_b - R_j) - pR_j(R_b - R_a)}{p(R_b - R_a) - R_b + R_j} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde, R_L es la resistencia de linealización, R_a , es el valor de la resistencia del sensor en una medida inicial, R_b el valor del sensor en una medida final, R_j es el valor de la resistencia para todo $j= 1,2, 3, \dots n-1$. y p es la pendiente que es definida como:

$$p = \frac{b - x_j}{b - a} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde j es cualquier valor de la magnitud medida. En el trabajo citado, se realiza con el valor central de todas las medidas. Para la linealización de cada uno de los sensores, se hará uso de las curvas de calibración obtenidas previamente para extrapolar los valores de resistencia acordes al primer valor de concentración, al último y al central, para poder aplicar este procedimiento.

Para todos los casos se tiene como valor inicial de concentración $0 \mu l$ y como valor final $100 \mu l$, se escogerá además el punto medio 50 para el cálculo de p utilizando la ecuación 7.

$$p = \frac{100 - 50}{100 - 0} = \frac{1}{2} \quad (\text{Ecuación 8})$$

De acuerdo a la Tabla 9 de los p - valores para los sensores de óxido metálico se seleccionó qué sensor respondía mejor al etanol o al ácido acético, de esta manera se calculó la R_L para cada sensor. A manera de ejemplo, se determinó que el sensor MQ - 2 tenía mejor sensibilidad para el etanol y a continuación se presentan los cálculos de su R_L :

Ecuación: $1243.857 * e^{-0.85964x} + 1773.0785 * e^{-0.010359x}$

Tabla 12.

Parámetros para linealización de sensor MQ - 2(1) para etanol

	Concentración (μl)	Resistencia ($K\Omega$)
Medida inicial a	0	3016.9
Punto medio j	50	1056.2
Medida final b	100	629.27

Estos valores calculados se reemplazan en la ecuación 6, junto con el resultado de la pendiente obtenida anteriormente.

$$R_L = \frac{3016.9(1056.2 - 629.27) - \frac{1}{2} * 629.27(1056.2 - 3016.9)}{2(1056.2 - 3016.9) - 1056.2 + 629.27} \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$R_L = 35.33 \Omega \text{ (Ecuación 10)}$$

En la Tabla 13 se presentan los valores de R_L obtenidos utilizando el método anterior para cada uno de los sensores de óxido metálico de acuerdo a las sustancias seleccionadas previamente.

Tabla 13.

Resistencias de linealización para los sensores de acuerdo a la sustancia seleccionada

Sensor	Sustancia	R_L
MQ – 2 (1)	Etanol	35.33 Ω
MQ – 2 (2)	Ácido acético	1610.4 Ω
MQ – 3 (1)	Etanol	554.28 Ω
MQ – 3 (2)	Etanol	683.2561 Ω
MQ – 6 (1)	Etanol	867.1462 Ω
MQ – 6 (2)	Etanol	1798 Ω
MQ – 9 (1)	Ácido acético	6907 Ω
MQ – 9 (2)	Etanol	767.98 Ω
MQ – 135 (1)	Etanol	114950 Ω
MQ – 135 (2)	Etanol	260010 Ω
TGS 822 (1)	Etanol	32.13 Ω
TGS 822 (2)	Ácido acético	443580 Ω
TGS 826 (1)	Etanol	52073 Ω
TGS 826 (2)	Etanol	75918 Ω
TGS 2600 (1)	Etanol	887.15 Ω
TGS 2600 (2)	Etanol	49.81 Ω
TGS 2602 (1)	Etanol	12810 Ω
TGS 2602 (2)	Etanol	2962.8 Ω
TGS 2620 (1)	Etanol	729.83 Ω
TGS 2610 (1)	Etanol	4697.5 Ω

3.3.3. Configuración en serie (Divisor de Voltaje)

La respuesta natural de la configuración en serie es no lineal, sin embargo, esta respuesta se puede linealizar en un rango determinado mediante el uso de la R_L calculada en la sección 3.3.2, esta misma R_L se coloca en serie al sensor de óxido metálico y se obtiene el divisor de tensión

requerido para esta configuración. Esta configuración es sugerida para todos los sensores químicos de óxido metálico utilizados, tal como se puede observar en la Figura 24 y en la Figura 26.

En la Figura 29, se aprecia la conexión que posee cada uno de los sensores dentro de la matriz, las entradas A y B corresponden a los terminales de la resistencia del sensor y las entradas HA y HB pertenecen a los terminales de la bobina de calentamiento (heater). En esta configuración se utilizaron los sensores (1) de la Tabla 8 y se utilizó como R_L a la calculada para cada uno de ellos.

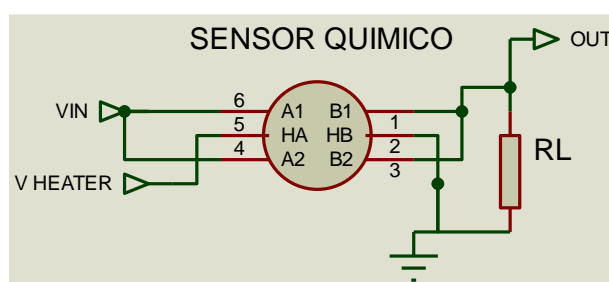


Figura 29. Esquema general de la configuración en serie Divisor de voltaje.

Utilizando la configuración en serie detallada anteriormente, se realizaron dos matrices de cinco sensores cada una, la primera con sensores TGS y la segunda con los sensores MQ. Adicionando un sensor DHT11 y un LM35 en cada matriz para monitorear la temperatura y humedad de las cámaras en las que están dispuestas las matrices. En la Figura 30 a y b se observa el esquema de conexión de los sensores de óxido metálico junto con las resistencias de linealización y los sensores de temperatura y humedad. Esto aplica tanto para los sensores Fígaro de la familia TGS (822, 826, 2600, 2602, 2610, 2620) como para los sensores de la familia MQ (2, 3, 6, 9, 135).

En la Figura 31 a y b se aprecian los resultados finales con cada una de las familias de sensores, los elementos se han dispuesto de la misma manera, tratando de que los sensores estén localizados cerca entre sí, para que al momento de acoplarlo en la cámara de sensado estos tengan contacto con la entrada de flujo de las muestras de gas.

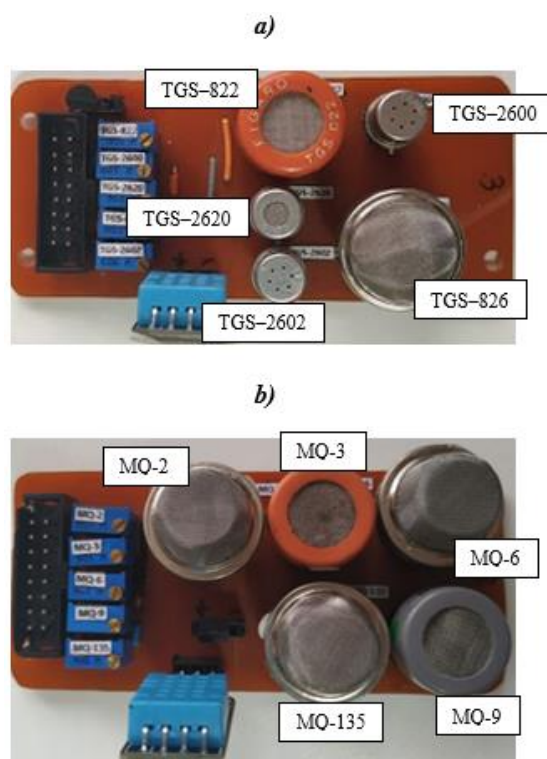


Figura 31. a) Matriz de sensores Figaro en configuración de divisor de voltaje. b) Matriz de sensores MQ en configuración de divisor de voltaje.

3.3.4. Configuración en retroalimentación (Amplificador Operacional)

Debido a que la configuración en serie permite el paso de un nivel de corriente a través del resistor interno del sensor de óxido metálico, y que además, los sensores de óxido metálico son sensibles a la temperatura, es importante buscar alternativas para reducir este paso de corriente, se propuso un sistema basado en un amplificador operacional en el que la ganancia esté definida por

el cambio de resistencia del sensor, pero que, debido a las características del amplificador asegure un paso mínimo de corriente a través del resistor.

El circuito propuesto se trata de dos configuraciones de amplificadores inversores dispuestos en serie, el primero posee ganancia uno para invertir la señal y el siguiente plantea una configuración de amplificador inversor en donde la ganancia va a estar definida por el valor de la resistencia del sensor químico que va a estar en paralelo con la resistencia de linealización R_L , la inversión de señal de las dos configuraciones se anula y se obtiene una señal positiva a la salida. La disposición de los circuitos se presenta de la siguiente manera.

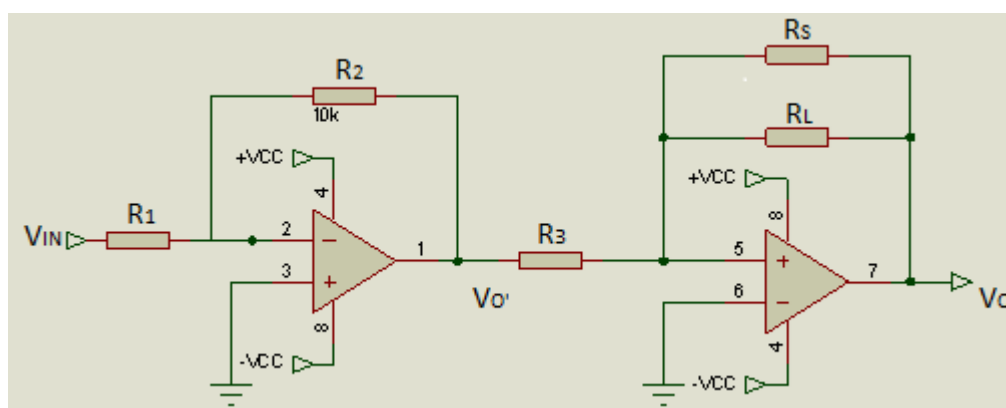


Figura 32. Esquema general de la configuración con amplificador operacional.

Al aumentar la conductividad de los sensores de óxido metálico ante mayores concentraciones de gas (Figaro, TGS-826 - for the detection of ammonia, 2004) necesariamente su resistencia se reducirá haciendo que la ganancia disminuya, consecuentemente se tendrá una curva de pendiente negativa en la señal de respuesta, se plantea que la salida máxima del sistema sea 5 voltios DC por lo que se alimenta a los amplificadores operacionales con + 5 VDC y -5 VDC.

Para asegurar que la salida máxima del sensor sea 5 voltios y, teniendo en cuenta que la resistencia máxima del sensor (sin gas que produzca excitación) en paralelo con la R_L calculada

van a ser constantes, se trabaja sobre la relación de ganancia de la configuración de un amplificador inversor:

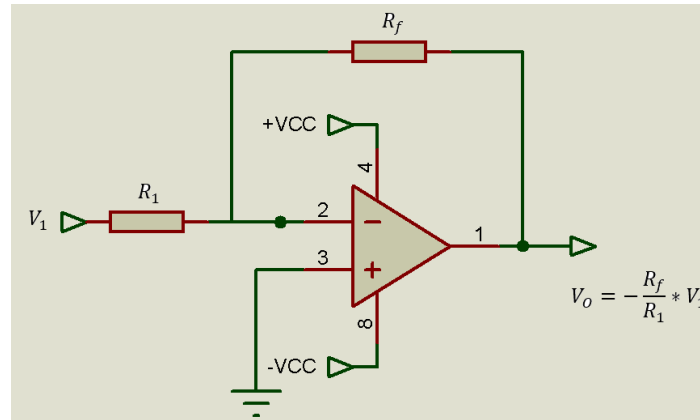


Figura 33. Circuito amplificador de ganancia constante inversor.
Fuente: (Boylestad & Nashelsky, 2009)

$$V_O = -\frac{R_f}{R_1} * V_1 \quad (\text{Ecuación 11})$$

Para la primera configuración de amplificador inversor R_f de la ecuación 11 se corresponde con R_2 mientras que R_1 de la ecuación 11 con R_1 de la Figura 32, las dos resistencias tienen el mismo valor, de modo que la ganancia sea uno, entonces a la salida de esta etapa se tendría la señal de entrada invertida

$$V_{O'} = -\frac{10 \text{ k}\Omega}{10 \text{ k}\Omega} * V_{IN} = -V_{IN} \quad (\text{Ecuación 12})$$

En el caso de la segunda configuración de amplificador inversor de la Figura 32, R_f está formado por R_S y R_L en paralelo, por ende, R_f estaría dado por la expresión:

$$R_f = \frac{R_S * R_L}{R_S + R_L} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde R_S es la resistencia máxima del sensor y R_L es la resistencia de linealización calculada. Por su parte R_1 de la ecuación está representada por R_3 de la Figura 32, adicionalmente como señal

de entrada de esta etapa se tiene la señal de entrada del sistema invertida ($V_{O'} = -V_{IN}$), entonces la salida total del sistema se define por:

$$V_O = -\frac{R_S * R_L}{R_S + R_L} * (-V_{IN}) \text{ (Ecuación 14)}$$

$$V_O = \frac{V_{IN} * R_S * R_L}{R_3(R_S + R_L)} \text{ (Ecuación 15)}$$

Debido a que son conocidos de antemano el voltaje de entrada (V_{IN}), El voltaje de salida (V_O), la resistencia máxima del sensor (R_S), y la resistencia de linealización del sensor (R_L). La única incógnita por resolver para cada sensor es (R_3). Entonces la expresión final es:

$$R_3 = \frac{V_{IN} * R_S * R_L}{V_O(R_S + R_L)} \text{ (Ecuación 16)}$$

Si se reemplazan los valores conocidos de todos los sensores en la configuración propuesta es posible calcular la resistencia R_3 necesaria para asegurar que la máxima ganancia de la salida sea 5 voltios. Teniendo en cuenta esto, se presentan los valores de R_3 para todos los sensores involucrados en esta configuración en la Tabla 14. Para todos los casos se cumple que V_{IN} es de 1.25 voltios y V_O es de 5 voltios.

Tabla 14.

Resistencias de adecuación de ganancia para los sensores de óxido metálico utilizados en la configuración de retroalimentación (Amplificador Operacional)

Sensor	$R_S(\Omega)$	$R_L(\Omega)$	$R_3(\Omega)$
MQ – 2 (2)	14174	1610	361.44
MQ – 3 (2)	3314.8	683.2561	141.622
MQ – 6 (2)	4605.5	1798	323.2876
MQ – 9 (2)	19172	767.98	184.6
MQ – 135 (2)	354901	260010	37517
TGS - 822 (2)	534042	443580	60578
TGS - 826 (2)	118752	75918	11578

CONTINÚA

En la Figura 35 a y b se aprecia el esquema de conexión del circuito correspondiente al nivel de sensores, se muestran además los puntos de interconexión con el circuito de instrumentación, que corresponden a los terminales (A, B, C, D, E, F, G, H, I y J) del mencionado circuito.

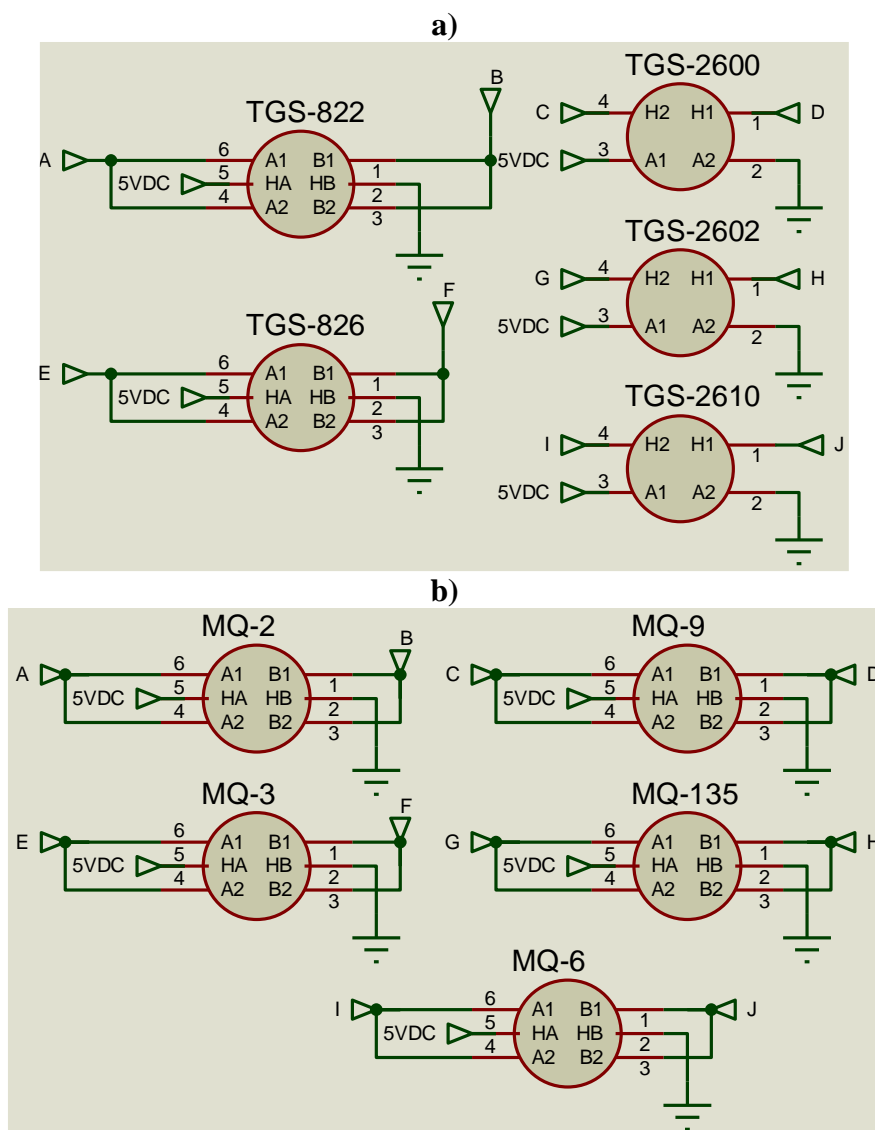


Figura 35. Esquemas de conexión de las matrices de sensores en la configuración en retroalimentación a) Para familia TGS b) Para familia MQ.

En la Figura 36 se observa la placa implementada del circuito de instrumentación de la matriz de configuración en retroalimentación, se observa que presenta una distribución similar a la presentada en la Figura 37 a y b , con la diferencia de que los amplificadores operacionales se

encuentran en el lugar de los sensores, sin embargo, este circuito tiene un segundo nivel, que corresponde a la matriz de sensores en sí, esta matriz se ubica exactamente sobre los amplificadores operacionales, teniendo como resultado final una distribución similar a la presentada para la configuración en serie como se aprecia en la Figura 38.

El circuito de la Figura 36 es común para las dos matrices de sensores de esta configuración, la diferencia está en los circuitos del segundo nivel que contienen exclusivamente a los sensores de las familias TGS y MQ, a continuación, se muestran estos dos circuitos.

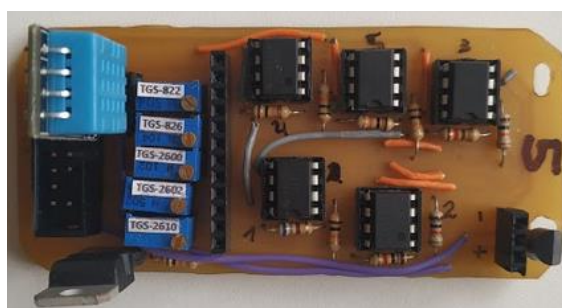


Figura 36. Circuitos de instrumentación de la configuración de retroalimentación.

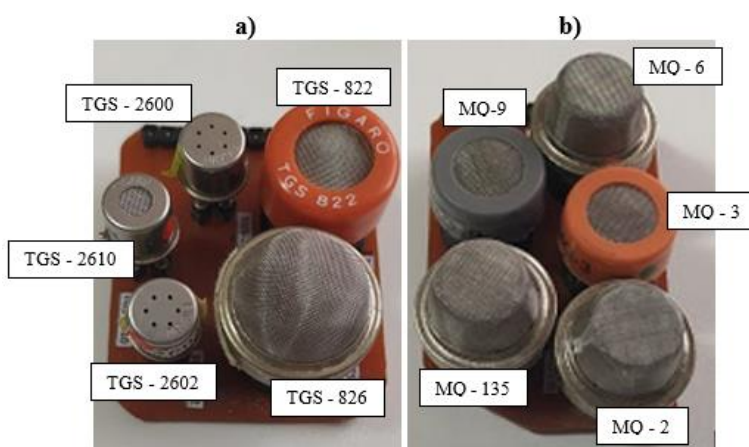


Figura 37. a) Matriz de sensores TGS para la placa de instrumentación de la configuración de retroalimentación **b)** Matriz de sensores TGS para la placa de instrumentación de la configuración de retroalimentación.

Cuando se ensamblan el circuito de instrumentación y el circuito de los sensores como se observa en la Figura 38, se obtiene una distribución similar a la vista en el caso de la configuración en serie, con la zona de los sensores dispuestos hacia un costado del circuito para exponerlos directamente al flujo del gas de muestra dentro de su cámara de sensado correspondiente. En el Anexo 13 se pueden apreciar los diseños PCB de todas las matrices.

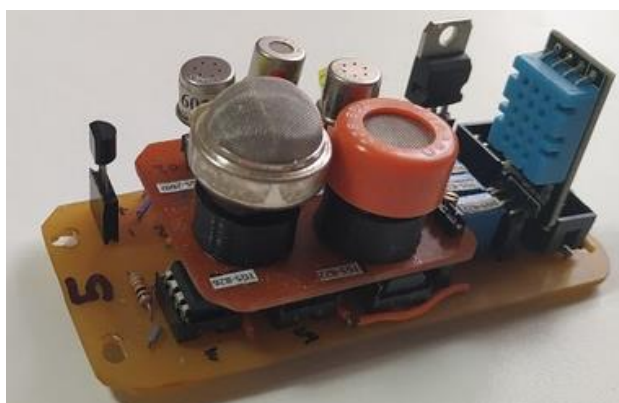


Figura 38. Matriz de sensores TGS en configuración de divisor de voltaje con los dos niveles ensamblados.

3.4. Conexión del módulo de sensores ópticos Spectral Triad (AS7265x)

En el caso de los sensores ópticos del Spectral Triad (AS7265x), ya vienen dispuestos en una matriz, sin embargo, es importante tener en cuenta las conexiones que se deben realizar para comunicarlo con la tarjeta de adquisición (Arduino Mega). Es necesario asegurar un acople adecuado entre este módulo y la tarjeta Arduino Mega, debido a que el primero trabaja con el protocolo I2C a 3.3 VDC y por su parte el Arduino soporta este protocolo, sin embargo, trabaja a 5VDC, de modo que, si la conexión se realiza de manera directa, podría existir un malfuncionamiento del sensor o incluso una avería.

Para solventar este problema, se utiliza un convertidor de nivel lógico bidireccional de 5VDC a 3VDC para asegurar el acople adecuado entre el sensor Spectral TRIAD (AS7265x) y la tarjeta

Arduino Mega. Este módulo convertidor cuenta con seis pares de pines que forman canales que se encargan de acoplar las señales, existe un canal para el acople de la alimentación y otro para tierra, además posee cuatro canales destinados al acople de cualquier tipo de señal (Sparkfun, 2019). En el caso de la conexión para el sensor óptico se utilizan los canales de alimentación y dos canales para las señales de SCL y SDA que corresponden a las señales de reloj y datos respectivamente en el protocolo I2C (Seidle, 2019).

En la Figura 39 se aprecia la conexión necesaria para acoplar al Spectral TRIAD con el Arduino a través del convertidor de nivel lógico, se puede notar que es necesario utilizar las salidas de 5 VDC y 3VDC del propio Arduino.

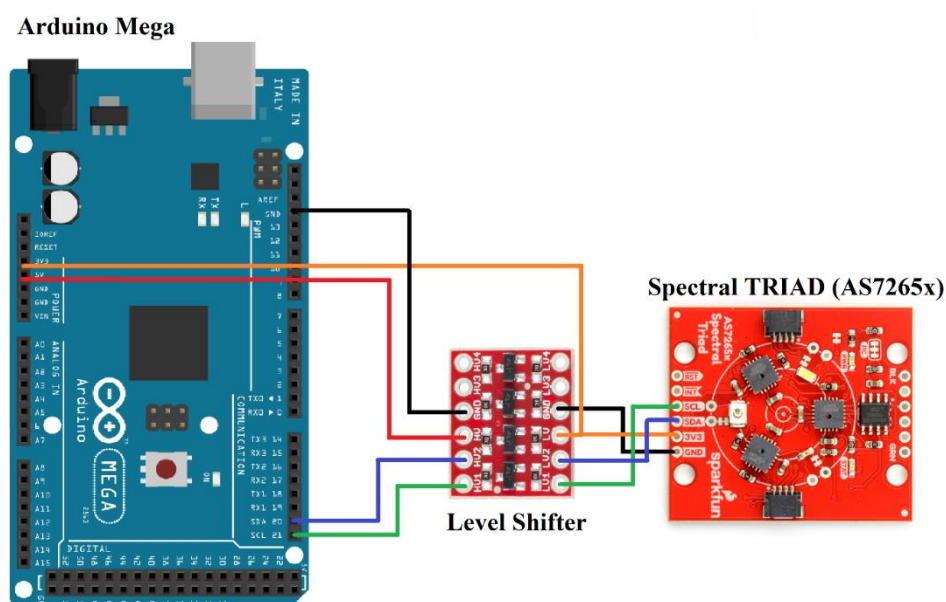


Figura 39. Diagrama de conexiones entre Arduino Mega y Spectral TRIAD (AS7265x).

3.5. Diseño del prototipo de sensado

Una vez que se ha detallado los procesos de selección de sensores, calibración, acondicionamiento, diseño de matrices y requerimientos de conexión en las secciones anteriores de este capítulo, además de la revisión de conceptos y criterios relacionados con la construcción de

narices electrónicas, fue necesario integrar todos estos aspectos en un prototipo basado en los requerimientos de los sensores, lo cual permitió dotarlos de todo lo necesario para que funcionen adecuadamente y sean capaces de brindar la información requerida de las frutas en descomposición, con la finalidad de llevar a cabo el análisis comparativo del comportamiento de estos sensores frente a este fenómeno.

El prototipo está integrado por una estructura mecánica encargada de brindar soporte al prototipo y cuatro sistemas principales: adquisición y control, manejo de muestras, sensado y alimentación.

El sistema de adquisición y control está formado por la tarjeta de adquisición, encargada de recibir las señales de todos los sensores y de un módulo de relés que se desempeña como etapa de potencia para controlar a los actuadores (bombas y celdas Peltier). Este sistema tiene un papel crucial en cuanto es el encargado de registrar todos los procesos de medición y asegurar el almacenamiento de los datos recogidos por los sensores.

El sistema de manejo de muestras está formado por un recipiente de vidrio con tapa plástica con orificios adecuados para introducir 5 acoples para mangueras que lo interconectan con el sistema de sensado, la función de este sistema es contener la muestra que va a ser sometida a las mediciones del sistema de sensado.

El sistema de sensado está compuesto por todas las matrices de sensores diseñadas, dispuestas en cámaras de acero inoxidable a modo de narices electrónicas con refrigeración basada en celdas Peltier para el caso de las matrices de sensores de óxido metálico. Estas cámaras están alimentadas de los gases obtenidos de la fruta mediante un muestreo dinámico de espacio libre (Pearce, et al, 2003). Este sistema consta además de cinco bombas que se conectan con el recipiente del sistema

de manejo de muestras, que se encargan de llevar los gases del recipiente hacia las cámaras de sensado mediante mangueras, adicionalmente, este sistema posee una bomba específicamente destinada a la limpieza de las cámaras, es decir, se encarga que genere un flujo de aire limpio para que los sensores recuperen su estado base o sin excitación. Finalmente, el sistema de alimentación es el encargado de brindar energía de manera adecuada a todos los sistemas que integran al prototipo.

En la Figura 40, se observan las interacciones entre el sistema de adquisición y control, el sistema de manejo de muestras, de sensado y de alimentación. Cada uno de estos está formado por elementos de distinta naturaleza, sin embargo cabe destacar que, el sistema de sensado posee la mayor cantidad de elementos entre los que se encuentran cinco cámaras de sensado, seis bombas de aire y además cuatro celdas Peltier (CP en el diagrama de la Figura 40) destinadas al enfriamiento de las cámaras de sensado que contienen a los sensores químicos de óxido metálico.

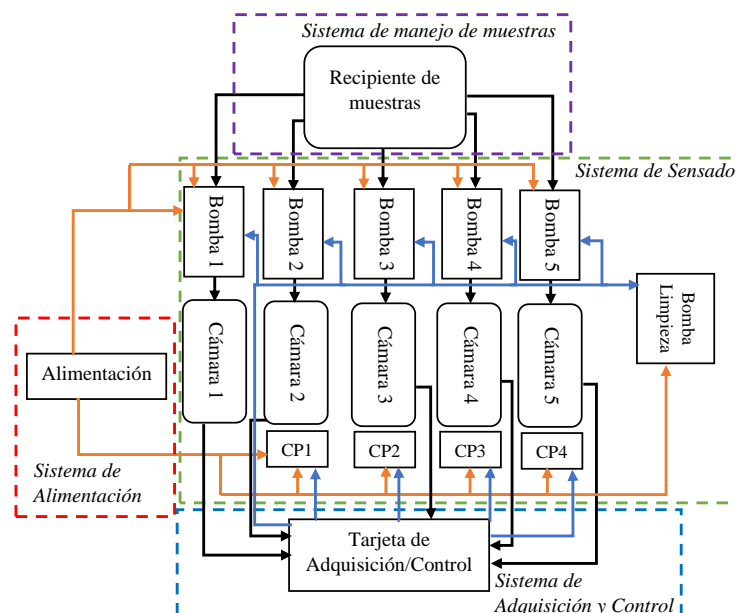


Figura 40. Esquema general de conexiones del prototipo

En la Figura 41 a y b se aprecian los sistemas que conforman al prototipo en consistencia con el diagrama de la Figura 40. Se puede apreciar el sistema de manejo de muestras en (1), el sistema de sensado formado por las bombas de extracción (2) la bomba de limpieza (3), y las cámaras de sensado (4), además del sistema de alimentación (5) y finalmente el sistema de adquisición y control (6).

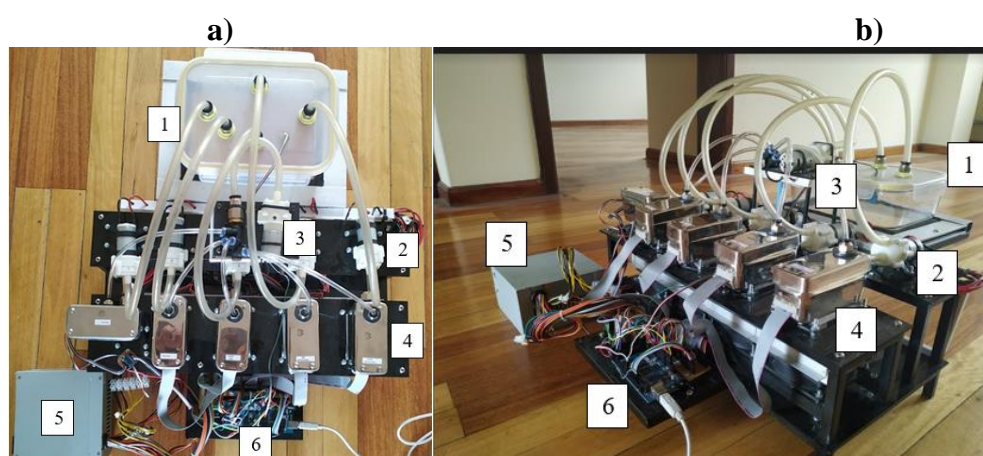


Figura 41. a) Vista superior del prototipo de sensado **b)** Vista en perspectiva del prototipo de sensado

3.5.1. Estructura Mecánica

La estructura mecánica contempla la distribución de los elementos de manera sistemática, es decir, agrupa los elementos de acuerdo a su función tomando en cuenta las necesidades espaciales individuales de estos y el orden del proceso de toma de muestras y limpieza. Está fabricada con largueros de acero inoxidable soldados entre sí y se compone de cuatro plataformas unidas mediante pernos, además cada una de las plataformas de la estructura cuenta con láminas de acrílico que soportan a los elementos del prototipo.

Se ha subdividido a la estructura mecánica en cuatro zonas o plataformas, posee una plataforma base cuya función es brindar soporte al resto de plataformas y elementos, se tiene también a la

plataforma de cámaras de sensado, que está destinada a contener el peso de las cinco cámaras de sensado y además servir como apoyo para el acoplamiento de las cámaras de sensores de óxido metálico con las celdas Peltier. La plataforma de bombas se encarga de dar soporte a las 5 bombas principales destinadas al abastecimiento de las muestras a las cámaras, contempla también al marco que brinda sostén al recipiente de muestras y finalmente a la última plataforma que sostiene a la bomba de limpieza.

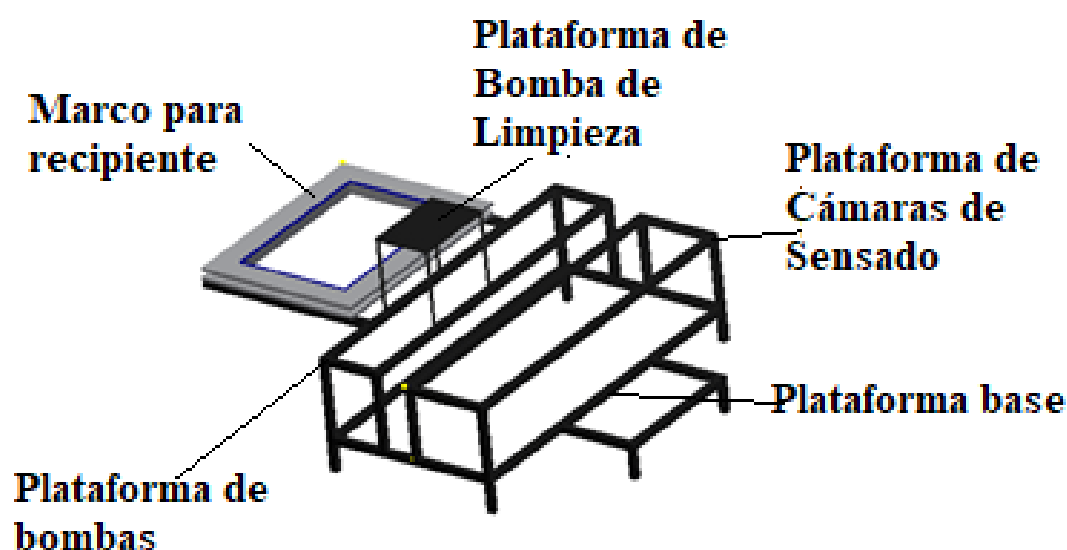


Figura 42. Diagrama de la estructura mecánica.

En la plataforma base se encuentran la tarjeta de adquisición, el módulo de relés y además están apoyadas las celdas Peltier que tienen contacto directo con las cámaras de sensores de óxido metálico. Sirve además como soporte para el resto de plataformas puesto que todas descansan y se fijan sobre ella mediante pernos. Esta plataforma constituye la parte que tiene contacto directo con la superficie de trabajo (suelo, mesón, etc.) por ello su construcción se ha enfocado en cuidar su equilibrio y estabilidad para evitar perturbaciones ocasionadas por la vibración de las bombas y de los ventiladores del sistema de enfriamiento de las celdas Peltier.

La plataforma de sensado a su vez soporta a las cinco cámaras de sensores y está adecuada para su acoplamiento con las celdas de Peltier, por tal motivo su altura está definida por la del sistema de enfriamiento de la celda Peltier, que tiene 100 *mm* aproximadamente.

La plataforma de las bombas tiene dos zonas, una que soporta a las cinco bombas destinadas al abastecimiento de gas proveniente del recipiente de muestras hacia cada una de las cámaras de sensado, las cuales se sitúan al frente de su respectiva cámara en la plataforma de sensado, hay que señalar que la altura de esta plataforma está definida por la posición de las cámaras de sensado, de modo que las bombas que se soportan aquí estén alineadas con las cámaras. Esta zona Tiene además el objetivo de servir como soporte para la plataforma de la bomba de limpieza. La siguiente zona está destinada a soportar al recipiente de muestras, está diseñada para que el recipiente se encuentre lo más equidistantemente posible a las bombas, adicionalmente, para proporcionar mayor seguridad al soporte del recipiente de sensado, se ha integrado un marco de apoyo hecho de aluminio y recubierto internamente con caucho para generar adherencia con los bordes externos del recipiente de muestras, teniendo así un sistema de sujeción adecuado para el recipiente.

La plataforma de limpieza de la estructura mecánica tiene la función de soportar tanto a la bomba de extracción de gases de las cinco cámaras, como a un elemento que sirve de distribución de mangueras para cada una de las cámaras. Se sujeta en cuatro postes de 100 *mm* de largo fijados mediante pernos a la plataforma de las bombas.

3.5.2. Sistema de adquisición y control

El prototipo requiere de un sistema central que sea capaz de comandar a los actuadores y a la vez tener acceso a los datos provenientes de los sensores, es por eso que se requiere necesariamente de una tarjeta de desarrollo que sea capaz de efectuar estas tareas, para este prototipo se decidió

utilizar un Arduino Mega, debido a que cumple con los requerimientos técnicos para tal efecto, es decir cuenta con salidas digitales que debidamente acopladas pueden comandar a los actuadores, además posee entradas analógicas favorables para la lectura de los sensores químicos de óxido metálico y finalmente es compatible con el protocolo I2C que maneja el módulo Spectral TRIAD (AS7265x). En el presente capítulo se describen las consideraciones y requerimientos para este sistema, así como también los elementos seleccionados para el mismo.

Si se toman en cuenta las señales provenientes de las cámaras de sensado, dan un total de 31 que deben entregarse a la tarjeta de adquisición, estas señales están distribuidas de la siguiente manera:

- 2 señales provenientes de la cámara de sensado 1 (1 I2C,1 digital).
- 7 señales provenientes de la cámara de sensado 2 (6 analógicas,1 digital).
- 7 señales provenientes de la cámara de sensado 3 (6 analógicas,1 digital).
- 7 señales provenientes de la cámara de sensado 4 (6 analógicas,1 digital).
- 7 señales provenientes de la cámara de sensado 5 (6 analógicas,1 digital).
- 1 señal proveniente del recipiente de muestras (digital).

Es decir que se tienen veinticuatro señales analógicas, seis señales digitales y una señal I2C. El Arduino Mega 2560 posee un total de 54 pines digitales y dos pines TWI (para la conexión I2C) con lo que sería suficiente para recibir a las señales de estas naturalezas, sin embargo, posee solamente 16 entradas analógicas para las 24 señales que se necesita enviar a la tarjeta, es por eso que se ha utilizado un módulo multiplexor analógico 74HC4067 para solventar este problema. A continuación, se presentan detalles de cada uno de los elementos descritos anteriormente y la interacción que existe entre ellos.

La tarjeta de adquisición y de control utilizada es el Arduino Mega 2560, utilizado por sus prestaciones en entradas tanto digitales como analógicas, salidas digitales y de compatibilidad con el protocolo I2C, además de ofrecer posibilidades de ampliación de las entradas analógicas entradas mediante módulos externos (Crespo, 2017).

En definitiva, esta tarjeta constituye el procesador central del prototipo y su función es recibir y enviar señales todo el tiempo a los diferentes elementos conectados a ella, es importante entonces detallar las conexiones que se realizaron, entre los diferentes pines de la tarjeta y los pines de los elementos que se comunican con ella, a continuación, se resumen en la Tabla 15 todas estas conexiones.

Tabla 15.

Conexiones entre los pines de Arduino y el resto de dispositivos

Pines Arduino	Pin dispositivo conectado
5VDC	Convertor lógico de nivel HIGH IN
3VDC	Convertor lógico de nivel LOW IN
GND	GND Módulo Relés
GND	GND Multiplexor
GND	GND Convertor lógico de nivel
GND	GND Tarjeta de distribución
2 (Digital)	DHT11 Recipiente de Vidrio (pin 2)
3 (Digital)	DHT11 Caja 1 (pin 2)
8 (Digital)	Salida Digital Relés (Bomba de limpieza)
9 (Digital)	Salida Digital Relés (Bombas de muestreo)
10 (Digital)	Salida Digital Relés (Celda Peltier caja 2)
11 (Digital)	Salida Digital Relés (Celda Peltier caja 3)
12 (Digital)	Salida Digital Relés (Celda Peltier caja 4)
13 (Digital)	Salida Digital Relés (Celda Peltier caja 5)
20 (I2C)	SDA Sensor Óptico
21 (I2C)	SCL Sensor Óptico
22 (Digital)	S0 (multiplexor)
23 (Digital)	S1 (multiplexor)

CONTINÚA

24 (Digital)	S2 (multiplexor)
25 (Digital)	S3 (multiplexor)
50 (Digital)	DHT 11 (caja 4) (pin 2)
51 (Digital)	DHT 11 (caja 5) (pin 2)
52 (Digital)	DHT 11 (caja 3) (pin 2)
53(Digital)	DHT 11 (caja 2) (pin 2)
A0 (Analógica)	MQ – 2 (4)
A1 (Analógica)	MQ – 3 (4)
A2 (Analógica)	MQ – 6 (4)
A3 (Analógica)	MQ – 9 (4)
A4 (Analógica)	MQ – 135 (4)
A5 (Analógica)	LM 35 (4)
A6(Analógica)	TGS – 822 (5)
A7 (Analógica)	TGS – 826 (5)
A8 (Analógica)	SIG (multiplexor)

Para poder comunicar a todos los sensores analógicos con el Arduino fue necesario utilizar un multiplexor de entradas 74HC4067, que permite leer en una sola entrada analógica de Arduino, hasta 16 distintas señales provenientes de los canales del multiplexor (Prometec, 2019). Este módulo está formado por el circuito integrado multiplexor 4067 que posee 16 entradas, una salida, cuatro selectores, y pines de alimentación y habilitación. En la Tabla 16 se observan las conexiones realizadas entre los pines de este módulo y otros dispositivos.

Tabla 16.

Conexiones entre los pines del multiplexor analógico 74HC4067 y otros dispositivos

Pin multiplexor	Pin dispositivo conectado
VCC	5 VDC Fuente
GND	GND Arduino
Enable	GND Arduino
S0	21 (Digital)
S1	22 (Digital)
S2	23 (Digital)

CONTINÚA

S3	24 (Digital)
C0	LM 35 (3)
C1	TGS – 2620 (3)
C2	TGS – 2602 (3)
C3	TGS – 2600 (3)
C4	TGS – 826 (3)
C5	TGS – 822(3)
C6	LM 35 (2)
C7	MQ – 135 (2)
C8	MQ – 9 (2)
C9	MQ – 6 (2)
C10	MQ – 3 (2)
C11	MQ – 2 (2)
C12	LM 35 (5)
C13	TGS - 2610 – (5)
C14	TGS - 2602– (5)
C15	TGS 2600 – (5)

En cuanto al manejo de las señales de control que hacen uso de las salidas digitales de la tarjeta, es necesario que exista un acoplamiento entre estas señales y los actuadores del sistema (Bombas y celdas Peltier) debido a que, por sus características de alimentación, no pueden ser directamente activadas con las salidas digitales de la tarjeta Arduino Mega 2560, por ende la alternativa de solución fue la utilización de relés que se activan con señales digitales y permiten el paso de señales de potencia para energizar a los actuadores, en este caso todos los actuadores se activan con 12 voltios.

Existen en el mercado módulos que incluyen varios relés, esto es particularmente conveniente en el caso de este proyecto debido a la cantidad de actuadores que se necesitan, se utilizó un módulo de ocho relés, de los cuales se utilizaron seis, cuatro para las Celdas Peltier, una para las 5 bombas de succión y la última para la bomba de limpieza.

Tabla 17.*Conexiones entre los pines del Módulo de relé y otros dispositivos*

Pin módulo relés	Dispositivo conectado
VCC	+5VDC Fuente
GND	GND Arduino
IN 1	8 salida digital Arduino
IN 2	9 salida digital Arduino
IN 3	10 salida digital Arduino
IN 4	11 salida digital Arduino
IN 5	12 salida digital Arduino
IN 6	13 salida digital Arduino
OUT 1	Bomba de limpieza
OUT 2	Bombas de muestreo
OUT 3	Celda Peltier Caja 2
OUT 4	Celda Peltier Caja 3
OUT 5	Celda Peltier Caja 4
OUT 6	Celda Peltier Caja 5

3.5.3. Sistema de manejo de muestras

Este sistema está formado por un recipiente de vidrio templado con tapa plástica de cierre hermético, las dimensiones del recipiente son de (17x24x8) [cm], la tapa plástica del recipiente posee 5 orificios para colocar acoples neumáticos de 10 mm que, junto con las mangueras de 10 mm sirven como vía de comunicación entre el recipiente y las bombas que se encargan de llevar las muestras gaseosas hacia las cámaras de sensado.

El recipiente de vidrio descansa encima del marco de aluminio que está sujeto en la plataforma de las bombas, el marco de aluminio está recubierto de caucho en su borde interno para generar un mejor agarre a la superficie del recipiente, de esta manera se minimiza el riesgo de que se pueda soltar durante la medición.

Este sistema está basado en un muestreo de espacio libre con flujo dinámico (Pearce et al, 2003).

En donde el espacio libre es el espacio que queda entre la fruta y la tapa del recipiente.

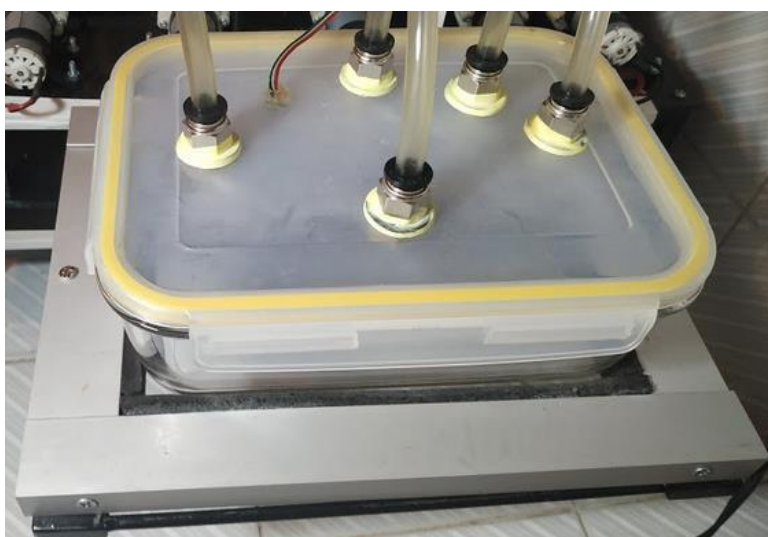


Figura 43. Recipiente de vidrio sellado herméticamente con tapa plástica y acoples neumáticos.

3.5.4. Sistema de sensado

Este sistema constituye la parte esencial del prototipo, debido a que en gran parte es el que definió a la estructura y la forma en la que se han dispuesto el resto de sistemas y elementos, para facilitar su análisis se lo ha dividido en cuatro subsistemas: cámaras de sensado, enfriamiento de cámaras de sensores de óxido metálico, abastecimiento de muestras a las cámaras y limpieza de cámaras, se describen a continuación las características de estos subsistemas y los principios de funcionamiento de los mismos.

Se diseñaron cinco cámaras de sensado basadas en cajas de acero inoxidable, las cuales presentan características favorables para la fabricación de narices electrónicas, debido entre otros aspectos, a la baja cantidad de absorción química que poseen y la facilidad de realizar controles de

temperatura debido a la naturaleza conductora de calor del acero, etc. (Vallejo Rodriguez & Zurita Trujillo , 2017). Estas cajas poseen dimensiones de (4.5 x 5 x 10) [cm].

Las cajas de acero inoxidable utilizadas en el diseño de las cámaras de sensado de este prototipo tienen como aspectos favorables adicionales, el hecho de que son relativamente fáciles de conseguir, además de que están hechas con un tipo de acero quirúrgico muy resistente puesto que su uso original es ser portador de instrumental odontológico durante procedimientos de esterilización, por lo que están diseñadas para soportar altas temperaturas. Todos estos atributos que les brindan robustez y versatilidad a estas cajas, las convierten en recipientes idóneos para las matrices de sensores especialmente porque estos sensores generan altas cantidades de calor durante su operación.



Figura 44. Caja de acero utilizada para la fabricación de las 5 cámaras de sensado.

Las cinco cámaras de sensado se encuentran dispuestas en la plataforma de sensado tal como se aprecia en la Figura 45, de izquierda a derecha:

- Cámara de sensores ópticos (1).
- Cámara de sensores MQ de Hanwei Electronics con configuración en serie (divisor de voltaje) (2).
- Cámara de sensores Fígaro con configuración en serie (divisor de voltaje) (2).

- Cámara de sensores MQ de Hanwei Electronics con configuración en retroalimentación (amplificador operacional) (4).
- Cámara de sensores Fígaro con configuración en retroalimentación (amplificador operacional) (5).

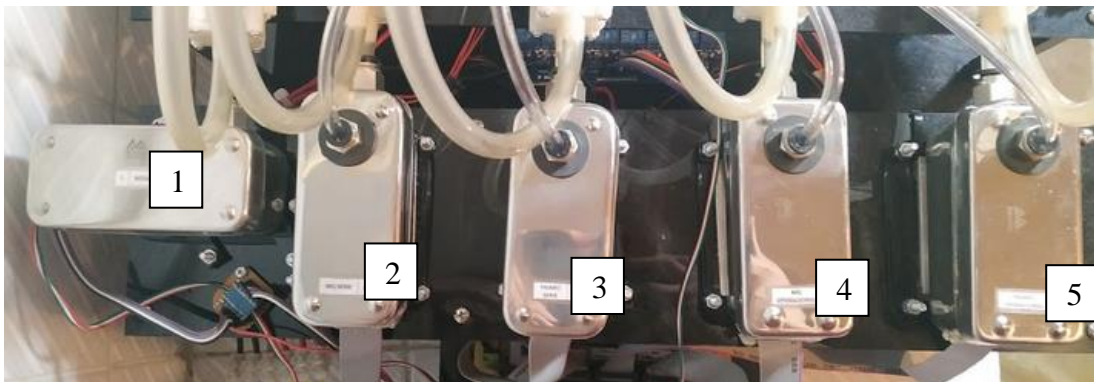


Figura 45. Distribución de las cámaras en la plataforma de sensado.

En la Figura 46, se observa que, la superficie interna de la cámara de sensado óptico ha sido pintada con pintura color negro mate (1), el módulo de sensores ópticos Spectral TRIAD AS7265x (2) está dispuesto de forma vertical, el sensor de temperatura y humedad DHT11 (3) se encuentra detrás de la zona donde los sensores ópticos trabajan, los acoples neumáticos para permitir el ingreso (5) y la salida (4) de aire se encuentran a un costado del campo de acción del módulo de sensores ópticos.

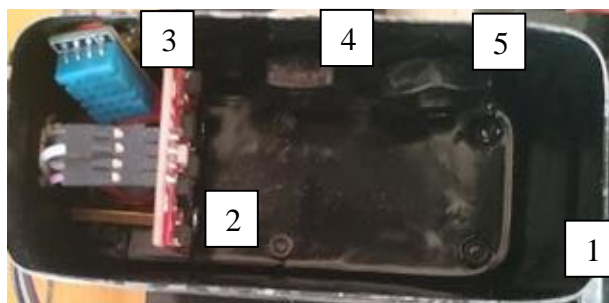


Figura 46. Cámara de sensado 1 óptico (Spectral Triad AS7265x).

Tanto en la Figura 47 como en la Figura 48, se aprecia la misma distribución de los elementos que componen a las cámaras de sensado de configuración en serie. Empezando con la zona de los sensores químicos de óxido metálico (1) que los dispone de forma que el flujo de aire que ingresa por el acople neumático (5) los alcance directamente y tenga espacio para fluir hacia todos ellos.

Los potenciómetros (2) que sirven para ajustar la R_L en cada sensor se encuentran etiquetados y dispuestos en un lugar que no obstaculice el flujo del aire hacia los sensores. También se puede observar que el sensor de temperatura y humedad DHT11 (3) se encuentra hacia un costado en ambos casos, finalmente al otro extremo del acople neumático se encuentra el conector IDC para cable plano (4) para comunicar al circuito con la tarjeta de adquisición y la fuente, se lo ubicó lo más alejado posible del ingreso del aire.



Figura 47. Cámara de sensado 2 (Sensores MQ configuración en serie).

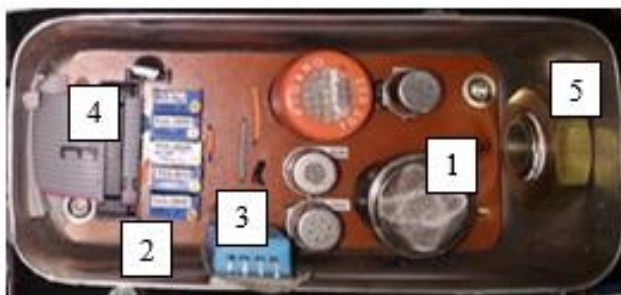


Figura 48. Cámara de sensado 3 (Sensores Fígaro configuración en serie).

En la Figura 49 y en la Figura 50, se puede observar que la ubicación del grupo de sensores (1), del acople neumático (5), de los potenciómetros para regular las R_L (2) y además el conector IDC (4) para la comunicación del circuito con la tarjeta de adquisición y la fuente, son exactamente iguales a los casos de las cámaras de sensado con la configuración en serie, la diferencia radica en que las matrices de sensores están más elevadas que en los casos anteriores, pero este desnivel se contrarresta mediante la utilización de postes más pequeños para sostener la placa principal.

Otro detalle adicional se encuentra en la inclusión de un LM 317 (6) que sirve como regulador de voltaje a 1.25 VDC para usarse como entrada en las configuraciones de amplificador inversor de cada sensor como se detalló anteriormente, ocupa el lugar que el DHT11 ocupaba en la Figura 47 y en la Figura 48, en este caso el sensor DHT11(3) se ubica entre los potenciómetros y el conector IDC.



Figura 49. Cámara de sensado 4 (Sensores MQ configuración en serie).



Figura 50. Cámara de sensado 5 (Sensores Fíguro configuración en serie).

Los sensores químicos de óxido metálico poseen bobinas de calentamiento internas que elevan paulatinamente la temperatura del entorno dentro de sus respectivas cámaras, además, debido a que la calibración de los sensores de óxido metálico se realizó con una temperatura de 25 grados celsius, es necesario implementar un sistema que refrigere y contrarreste el efecto de los calentadores internos de los sensores para que puedan estar a una temperatura lo más cercana posible a la temperatura de la calibración (25 grados Celsius), por esta razón se decidió la utilización de una celda Peltier para cada caja al ser esta una alternativa relativamente económica y de fácil manipulación.

Esta celda está formada por varias celdas de materiales N y P ubicadas en dos caras cerámicas. Habitualmente se fabrican de Teluro y Bismuto como semiconductores y óxido de aluminio para las placas cerámicas (Electrónica, CDMX, 2019). La celda Peltier tiene como especificaciones técnicas las siguientes:

- Pines: Positivo y Negativo
- Dimensiones: 40*40*3.6mm
- Peso: 22 gramos
- Corriente nominal: 4.3 – 4.6 A
- Voltaje nominal: 12 V

- Corriente máxima: 6 A
- Temperatura de funcionamiento: $-30^{\circ}C$ a $70^{\circ}C$
- Potencia calorífica máxima: 62.2 W
- Diferencia de temperatura máxima entre caras: $69^{\circ}C$

Estas celdas requieren de un sistema de disipación de calor adecuado para evitar que la cara caliente afecte a la fría y consecuentemente exista un daño del dispositivo, existen disponibles en el mercado kits que cumplen esta función, estos kits cuentan con un ventilador de 12 Voltios y un disipador de calor de aluminio, tal como se aprecia en la Figura 51

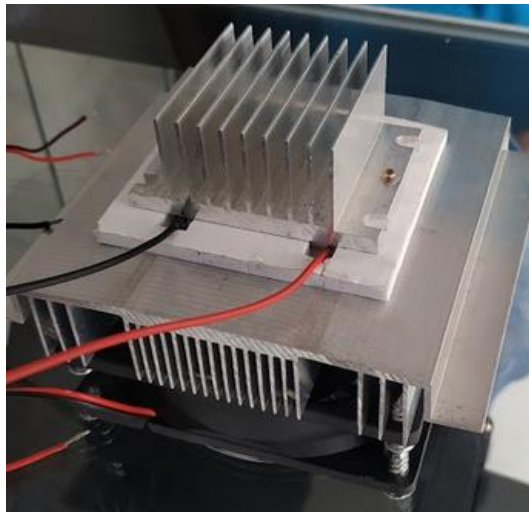


Figura 51. Vista del kit de disipación de calor para la celda Peltier ensamblado.

Cada una de las celdas Peltier van acopladas con las cámaras 2,3,4 y 5 en sus bases a través de la plataforma de sensado, en la Figura 52 se aprecia que se añadieron placas de aluminio sobre las celdas para maximizar la superficie de contacto de las cajas con la fuente de refrigeración.



Figura 52. Acople de las celdas Peltier en la plataforma de sensado.

Con el prototipo acoplado en su totalidad se verificó el comportamiento de la temperatura de las cámaras de sensado con las matrices de sensores de óxido metálico, en la Figura 53 se aprecian las curvas del cambio de temperatura durante una hora de funcionamiento para las cuatro cámaras, las líneas en rojo indican la temperatura del sistema sin haber encendido las celdas y las curvas en línea azul representan la temperatura del sistema habiendo encendido las celdas.

Se puede observar que la rampa de crecimiento de la temperatura se logra reducir en todas las cámaras, sin embargo, la potencia de las celdas no es la suficiente como para contrarrestar en su totalidad la acción de los calentadores internos de los sensores y generar una reducción de temperatura. Sin embargo, la importancia de las celdas radica en evitar que la temperatura de las cámaras suba excesivamente mas no en hacer un control riguroso que las enfríe demasiado, esto debido a que los sensores trabajan adecuadamente en un rango de temperatura moderada, y es cuando se eleva mucho esta temperatura que se presentan variaciones en la resistencia de los mismos.

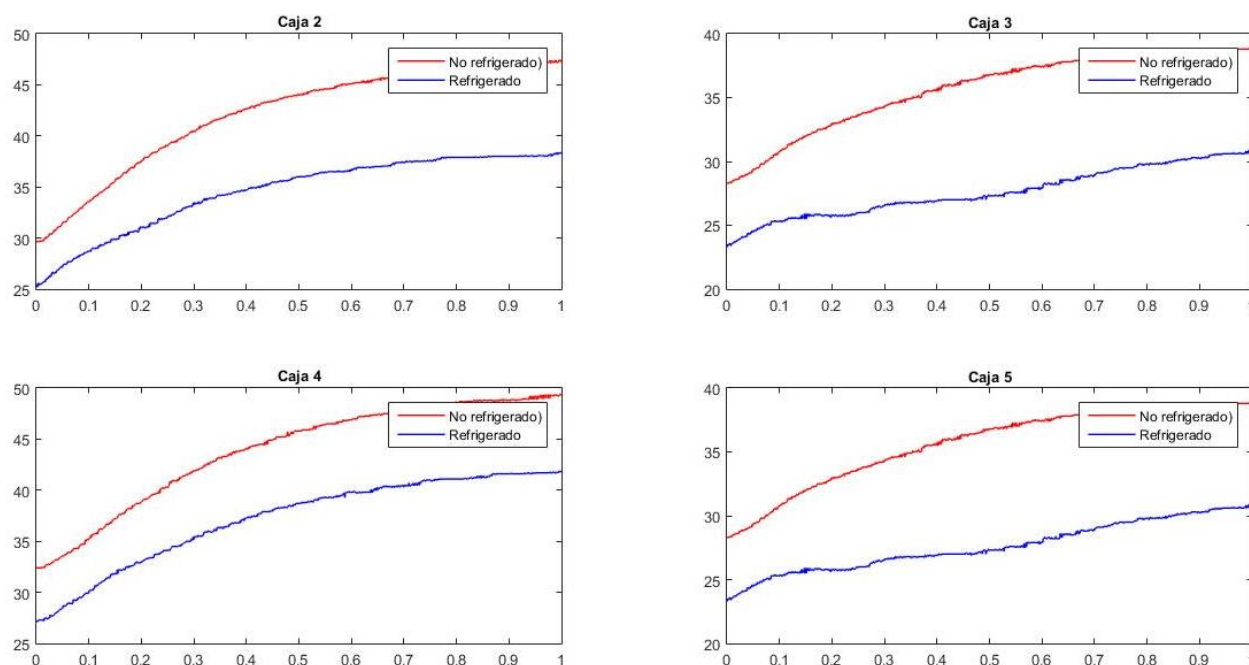


Figura 53. Comparación de las temperaturas de las cámaras de sensado durante el calentamiento de los sensores con el sistema de refrigeración y sin él.

Una vez que se tienen listas las cámaras de sensado y el sistema de manejo de muestras, se requiere establecer contacto entre estos dos sistemas, para esto se implementó un sistema de abastecimiento de muestras gaseosas, el cual realiza uno de los procesos más importantes del prototipo construido, debido a que constituye el mecanismo de contacto entre los sensores y el fenómeno que se pretende medir, está basado en bombas de aire con principio de funcionamiento de diafragma, las cuales le otorgan la característica de flujo dinámico al sistema de muestreo, está conformado por los siguientes elementos:

- Cinco bombas de aire tipo diafragma con capacidad de 2 litros por minuto
- Cinco mangueras de 10 mm de diámetro, con una longitud de 55 cm cada una (recolección)
- Cinco mangueras de 10 mm de diámetro, con una longitud de 4 cm cada una (entrega de muestra a las cámaras)

- Diez acoples neumáticos de 10 mm con tuerca de seguridad y empaque de caucho

En el sistema de manejo de muestras, el recipiente de vidrio cerrado herméticamente con una tapa plástica contendrá a la fruta para la medición, los gases provenientes de esta fruta en descomposición ocupan el espacio libre del recipiente, el cual está comprendido entre la fruta y los límites del recipiente (paredes y tapa plástica). Esta tapa plástica posee cinco orificios, en los cuales van insertados los acoples neumáticos que recibirán a las mangueras de recolección, estas mangueras están conectadas con las bombas de succión, que son las encargadas de transportar la muestra gaseosa desde el recipiente de vidrio hacia cada uno de los acoples neumáticos, instalados en las cámaras de sensado mediante las mangueras de entrega.

Las cámaras de sensado reciben un flujo constante de gas proveniente del recipiente de muestras, este gas es sensado por los sensores de cada una de las matrices, para el momento en que empieza el proceso de entrega de las muestras los sensores deben encontrarse operativos, es decir, deben estar debidamente energizados los sensores ópticos y los de óxido metálico, además estos últimos deben haber pasado por su proceso previo de calentamiento.

En la Figura 54 se representa el flujo que sigue la muestra gaseosa a través de las mangueras desde el recipiente de muestras hasta las cámaras de sensado, se aprecia además que la muestra gaseosa se acumula dentro de la cámara durante todo el proceso de inhalación.

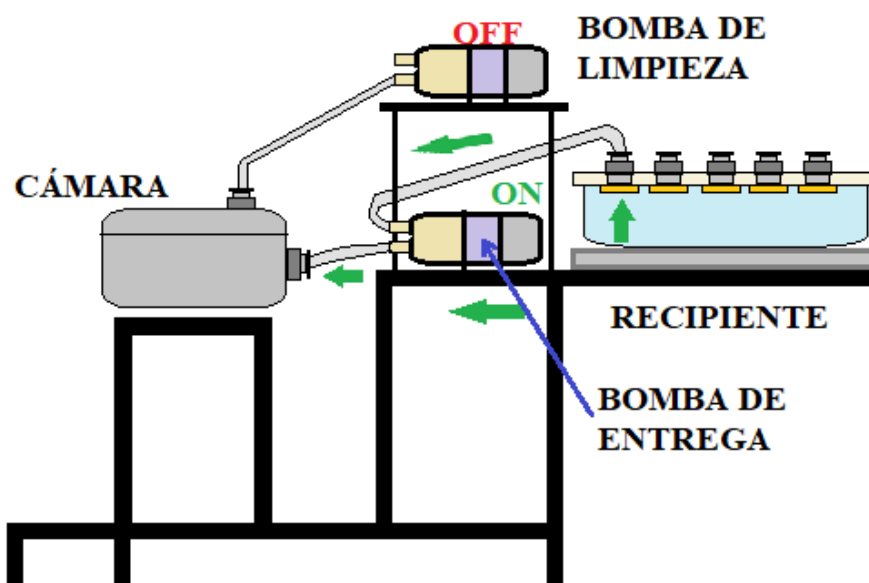


Figura 54. Diagrama ilustrativo del flujo de aire durante el muestreo (vista lateral del prototipo, aplica para todas las bombas de entrega).

Cuando las cámaras de sensado han recibido la muestra y la información ha sido almacenada por la tarjeta de adquisición, fue necesario asegurar que los sensores regresen a su estado normal sin excitación, para esto se implementó un sistema de limpieza cuya acción constituye el complemento del proceso de abastecimiento de muestras, por la razón de que, ambos son análogos al mecanismo de inspiración y de expiración realizado durante el olfateo en los mamíferos, además, resulta sumamente necesario debido a que, si no se ejecuta, los sensores quedarían en un estado excitado durante las mediciones, lo cual conllevaría a una recopilación de datos erróneos y alejados de la realidad del fenómeno. Este sistema está conformado por los siguientes elementos:

- Una bomba de aire tipo diafragma con capacidad de 2 litros por minuto
- Cinco Acoples neumáticos de 6mm
- Cinco mangueras de 6mm de 20 cm de largo
- Codo banjo doble de seis salidas

Las cinco cámaras de sensado poseen en sus tapas un acople neumático para manguera de 6mm, estos se conectan con el codo banjo doble mediante mangueras, este a su vez se conecta con la bomba de limpieza distribuyendo así su poder de succión a cada una de las cámaras. El aire finalmente es expulsado al exterior del prototipo.

El flujo del gas en este proceso se representa en la Figura 55, en donde se aprecia que tanto las bombas de abastecimiento o entrega como la bomba de limpieza se encuentran encendidas, además de que el recipiente de vidrio ha sido retirado para dejar a los acoples de la tapa en contacto con el aire limpio del exterior, estas condiciones generan un flujo de aire limpio que circula a través de la cámara, eliminando las partículas de los gases acumulados en la misma durante el proceso de inhalación, llevándolas hacia el exterior a través de la bomba de limpieza. De esta manera, si se mantienen estas condiciones para la limpieza durante un tiempo prudente, es posible hacer que los sensores recuperen su estado inicial antes de la última medición.

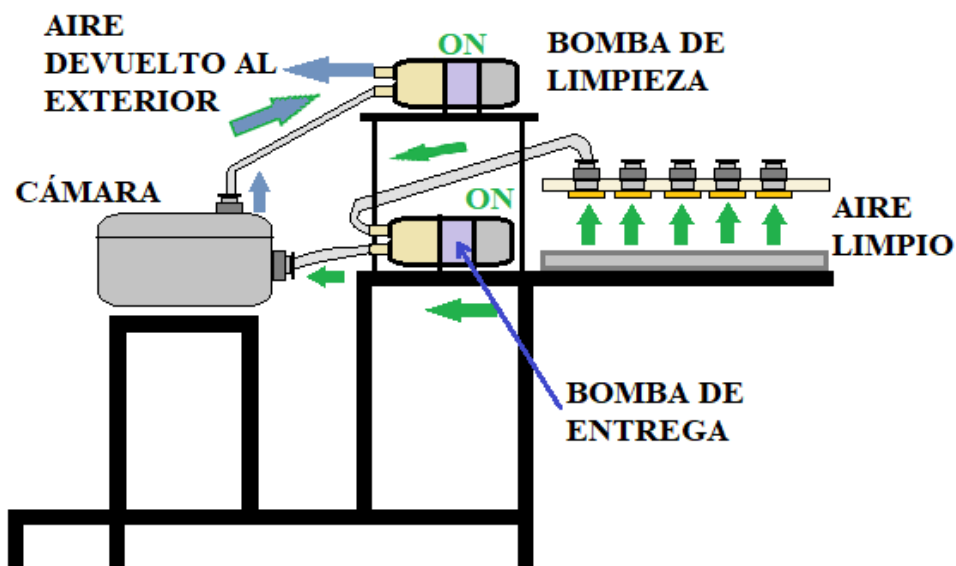


Figura 55. Diagrama ilustrativo del flujo de aire durante la limpieza (vista lateral del prototipo, aplica para todas las bombas de entrega).

3.5.5. Sistema de alimentación

Para el correcto funcionamiento del prototipo, es sumamente necesario asegurar que todos los sistemas eléctricos y electrónicos reciban la energía adecuada para su correcta operación. Todos los elementos electrónicos empleados para la construcción del prototipo utilizan corriente continua, con valores de voltaje que van desde los -5VDC, +5VDC hasta los +12 VDC.

Tomando en cuenta que se requieren algunos valores de voltaje, y que el prototipo es un equipo fijo, se decidió utilizar una fuente conmutada ATX, la cual posee los valores de voltaje necesarios para el sistema y cuya capacidad de potencia permite alimentar todos sus componentes sin ningún problema.

La fuente conmutada ATX es un dispositivo diseñado para convertir corriente alterna en corriente continua, y reducir el voltaje alterno a distintos niveles de voltaje continuo, fue diseñado para la alimentación de computadoras con microprocesador Intel ® Pentium MMX y su uso a partir de ahí ha sido muy extendido (Informática Moderna, 2019).

La fuente conmutada que se utilizó en el presente proyecto cuenta con una potencia de 550 W, además posee un conector de tipo ATX versión 1 (20 terminales + 4), de estos terminales resultan de utilidad aquellos que proporcionan +5VDC (4, 6, 19, 20), -5VDC (18), +12VDC (10) y GND para los propósitos de los diferentes sistemas del prototipo.

4. CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE DESEMPEÑO DE LOS SENSORES QUÍMICOS

Una vez que se han completado la selección, calibración y acondicionamiento de los sensores tanto de óxido metálico como ópticos, además de la construcción del sistema de sensado, el siguiente paso fue comprobar el funcionamiento del sistema frente a distintos estados de descomposición del plátano y la pera. En este contexto, fue necesario el establecimiento de un protocolo de medición de las frutas durante un tiempo que permita apreciar cambios en el avance del proceso de descomposición.

De acuerdo a la configuración del sistema de sensado, la muestra gaseosa de la fruta en descomposición, dispuesta en el recipiente de muestras, va a ser vertida a las cinco cámaras de sensado al mismo tiempo y con el mismo flujo de ingreso, debido a que los sistemas de entrega de todas las cámaras cuentan con bombas de características iguales.

Con los datos recopilados de la medición de cada fruta, se obtuvieron curvas de las que se extrajeron tres características para someterlas a evaluaciones estadísticas, con la finalidad de observar cuáles sensores o grupos de sensores son capaces de determinar el día de putrefacción de la fruta, en función de la respuesta de los sensores.

4.1. Protocolo de experimentación

Se empleó un total de 20 unidades experimentales, correspondientes a diez plátanos y diez peras, los cuales fueron medidos por un periodo de 28 días cada 24 horas. Se estableció que los diez plátanos posean características de color, grado de madurez, tamaño y textura similares entre sí, de igual manera las diez peras.

En cuanto al etiquetado de los ejemplares, se utilizaron bolsas de cerrado hermético rotuladas individualmente para cada fruta, la denominación es PLn para los plátanos y PE_n para las peras, donde n es el número de fruta.

El almacenamiento de las frutas durante el proceso de putrefacción se lo realizó en un ambiente doméstico, dentro de una cocina en un lugar destinado al almacenamiento de víveres, después de cada medición, todas las frutas fueron regresadas a ese lugar con su bolsa hermética debidamente sellada

Entre los principales beneficios de la utilización de las bolsas plásticas de cierre hermético están que, gracias a la naturaleza de su sellado, se minimiza el escape de los gases generados por el proceso de sobremaduración de la fruta, además impide el ingreso de agentes externos habituales en el proceso de pudrición como lo son las moscas de la fruta, que, en condiciones normales suelen producir una infestación de larvas en las frutas.



Figura 56. Ejemplares de frutas para análisis almacenadas y etiquetadas en bolsas individuales dentro de un entorno doméstico.

Cada día se llenó una ficha con los datos provenientes de los sensores y las características de cada fruta, los datos están clasificados de acuerdo a las distintas cámaras de sensores y además se especifica el código de la fruta a la que pertenece, fecha, hora de medición y número de muestra.

Días de maduración:	4		Hora de prueba:	9:16 AM		
Tipo:	Pera		Código	PE3		
Fecha:	21-11-2019					
	Recipiente de muestra	Cámara 1	Cámara 2	Cámara 3	Cámara 4	Cámara 5
Tiempo (ms)	Sensores Recipiente de muestra	Sensores Cámara 1	Sensores Cámara 2	Sensores Cámara 3	Sensores Cámara 4	Sensores Cámara 5
.
.
.

Figura 57. Modelo de ficha de registro de datos.

En la Figura 58 se puede apreciar el proceso de descomposición de un plátano (PL6) durante los 28 días de mediciones, se puede notar que su color fue opacándose, además, la pulpa sufrió un proceso de licuefacción, razón por la cual, se aprecia un tono brillante en la superficie de la fruta a partir del día 11, producto de la emanación de líquidos del interior del plátano. En el Anexo 14 se pueden apreciar los procesos de putrefacción durante los 28 días de medición tanto de los diez plátanos como de las diez peras.



Figura 58. Proceso de descomposición del plátano (PL6) durante los 28 días de medidas.

4.1.1. Procedimiento de medida

Las mediciones se realizaron una por cada fruta al día, además, el orden de medida de las frutas fue cambiado de manera aleatoria todos los días. El proceso de preparación incluye el encendido de los sensores de las cámaras y las celdas Peltier, este proceso tarda una hora, después continúa con el proceso de medición individual de frutas que se repite veinte veces. El proceso de medición individual de frutas consta de las siguientes fases:

- 30 segundos de descanso para colocar fruta en el recipiente y cerrarlo adecuadamente.

- 3 minutos de inhalación (solo encendidas bombas de entrega) con el recipiente siempre cerrado.
- 30 segundos de descanso para destapar el recipiente y retirarlo junto con la fruta.
- 5 minutos de limpieza (bombas de entrega y de limpieza encendidas) únicamente con la tapa del recipiente expuesta a aire limpio.

Además de este proceso de medida, cada fruta fue fotografiada a diario antes de su medición para tener constancia de la apariencia de la fruta y de los datos recopilados por los sensores cada día, después de la medición, cada una de las frutas fue almacenada nuevamente en su bolsa etiquetada. Adicionalmente, el recipiente de muestras fue lavado después de cada medición individual de modo que se pueda evitar traslapes en la información recibida por los sensores en las cámaras.

4.2. Adquisición y preprocesamiento de datos

Para el análisis del comportamiento de los sensores de óxido metálico y sensores ópticos, fue necesario recopilar los datos provenientes de dichos sensores mediante la tarjeta Arduino Mega 2560. Las 50 señales provenientes de los sensores fueron registradas con una frecuencia de muestreo de 0.5 Hz, es decir 1 muestra cada dos segundos, se decidió realizar el muestreo con esta frecuencia debido a que por la cantidad de sensores analógicos, además de los sensores digitales e I2C, la respuesta de todos ellos se obtiene en un tiempo de entre 1 y 2 segundos, al poner el disparo de lectura cada dos segundos se asegura que todos los sensores puedan tener un valor para registrar y se evita pérdida de información.

De estas 50 señales, 38 corresponden a los sensores ópticos y químicos y son en los que se centrará el preprocesamiento de datos, el resto de señales son las correspondientes a los sensores

de temperatura y humedad. Por cada día de medición se tuvieron un total de 20 grupos de 38 curvas, cada uno de estos grupos corresponde a una sola fruta, es decir que al final de los 28 días de medición se tuvieron 21280 curvas.

Para caracterizar las curvas obtenidas se extrajeron 3 parámetros de interés: diferencia de voltaje antes y después de la excitación, máxima pendiente durante la excitación y tiempo de respuesta de cada sensor. Para obtener el parámetro de la variación que existe en la señal de voltaje antes de la excitación y cuando la respuesta alcanza el estado estable, se obtuvo la diferencia entre el valor del sensor en estado sin excitación y el valor del mismo cuando ha alcanzado un estado estable después de la excitación (ΔV), esto se puede observar en la Figura 59.

La pendiente es indicador de la sensibilidad que tiene un sensor ante un estímulo (Quintero Camacho, 2003). Para el análisis de la máxima pendiente del transitorio de una curva de respuesta de un sensor se obtuvieron las máximas pendientes de cada curva durante el transitorio, es decir hasta que alcancen el estado estable después de la excitación, en la Figura 59 se observa que la pendiente es el resultado de la relación entre la variación de voltaje registrado por el sensor y el tiempo transcurrido durante ese cambio $\left(m = \frac{\Delta V}{\Delta t}\right)$.

El tiempo de respuesta de la curva de calibración es el tiempo que tarda en alcanzar su estado estable después de la excitación (Δt), en la Figura 59 se puede evidenciar que existe un cambio de la respuesta del sensor a partir de la línea vertical punteada que indica el inicio de la inhalación del sistema, el tiempo de respuesta se extiende hasta que la señal alcanza el estado estable.

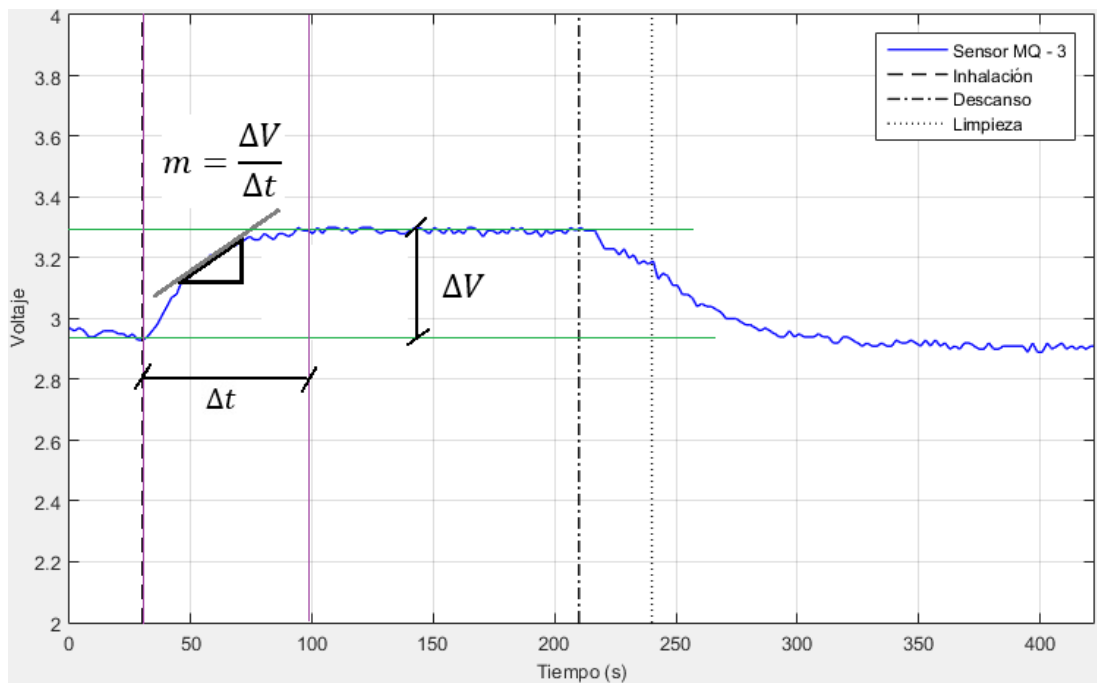


Figura 59. Características extraídas de las curvas tomadas de las frutas durante su descomposición, respuesta del sensor MQ – 3 ante el Plátano 1.

4.3. Modelos de regresión y análisis estadístico

Se realizó una regresión lineal considerando como salida del modelo al día de descomposición y como variable de entrada a una de las características extraídas de las curvas de respuesta de los sensores ante las frutas en descomposición. En base a los estadísticos de ajuste, se analizó si cada una de las características de un sensor determinado puede ofrecer información fiable del día de pudrición de la fruta. Este procedimiento se efectuó para cada sensor para cada una de las 3 características definidas, teniendo un total de 114 modelos lineales. Adicionalmente, se realizó el mismo procedimiento con un modelo cuadrático.

Tomando en cuenta que el análisis de un solo sensor a la vez puede ofrecer resultados limitados, se consideró importante trabajar con conjuntos de sensores, definidos por su distribución en las cinco cámaras de sensado, frente a cada una de las características. Esto generó 15 modelos lineales

y 15 modelos cuadráticos. Bajo este mismo contexto, se realizó un análisis por sensor considerando las tres características simultáneamente, teniendo un total de 38 modelos lineales y 38 cuadráticos.

En todos los casos se emplearon como parámetros de ajuste al RMSE (raíz del error cuadrático medio, por sus siglas en inglés root mean square error), R^2 y p – valores entregados por la función para los coeficientes de la curva ajustada, sea esta lineal o cuadrática, en particular, el p – valor aporta información de los coeficientes utilizados y rechazados para el ajuste, mediante la aceptación o el rechazo de la hipótesis nula de que el coeficiente es igual a cero, si este es el caso (p – valor grande), el coeficiente es prescindible ya que no afecta al comportamiento del modelo, caso contrario si la hipótesis nula se acepta (p – valor cercano a cero), el coeficiente efectivamente influye en el ajuste del modelo (Minitab Blog Editor, 2013).

Cuando se habla de las regresiones lineales y cuadráticas utilizando un sensor y una característica individual, el ajuste corresponde realmente a una curva puesto que se manejan dos dimensiones, en este caso se manejan ajustes de la forma $y = a + bx$ para el caso lineal, mientras que para el caso cuadrático tiene la forma $y = a + bx + cx^2$.

Cuando se trata del caso en el que se evalúa a un sensor individual con todas las características a la vez, o cuando se evalúan a los grupos de sensores con una sola característica a la vez, se realizan un ajuste lineal y uno cuadrático en múltiples dimensiones. Para el caso lineal se tiene la siguiente expresión general:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_kx_k + u \quad (\text{ecuación 17})$$

Para el caso cuadrático la expresión general es:

$$y = (b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_kx_k + u)^2 \quad (\text{ecuación 18})$$

En la Figura 60 se muestra la gráfica de un modelo de regresión basado en los datos tomados por el sensor de óxido metálico TGS-822 en configuración en serie con la característica de diferencia de voltaje, se observa que existe un patrón de relación entre el cambio de esta característica con respecto al avance de días de descomposición de la pera.

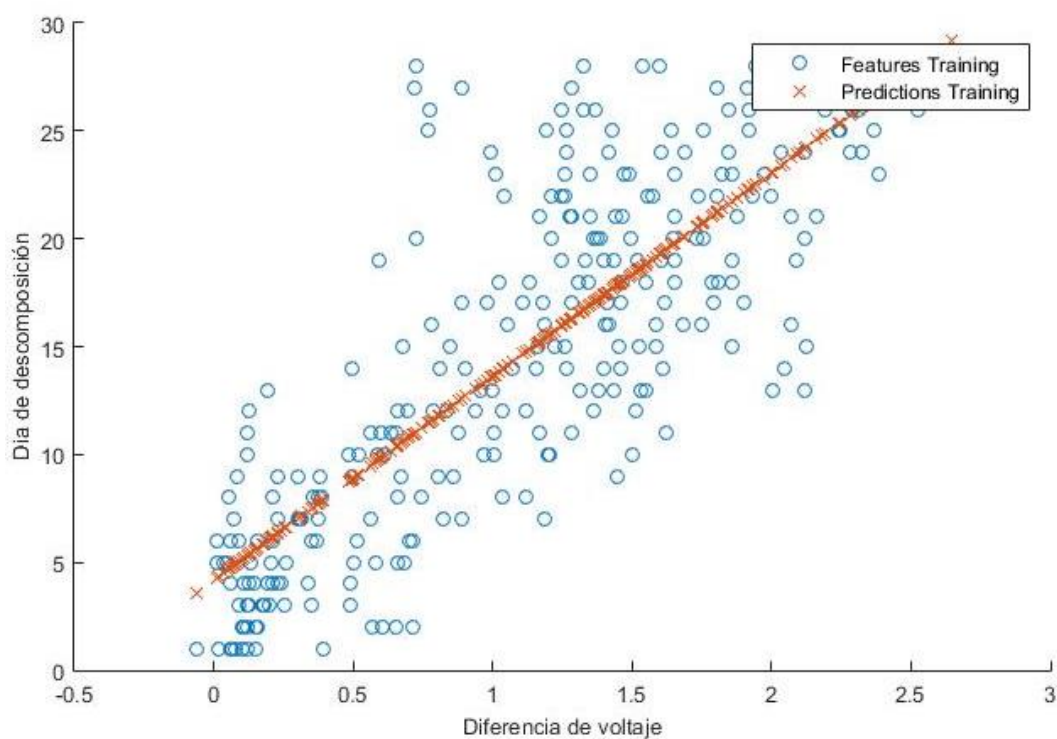


Figura 60. Modelo de regresión lineal para TGS – 822 con característica de diferencia de voltaje para las mediciones de pera.

Tabla 18.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para TGS-822 con respecto a la diferencia de voltaje

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>	
			Coefficiente intercepto	Coefficiente x
TGS-822 (Serie)	4.6257	0.6756	$p < 0.01$	$p < 0.01$

4.4. Resultados

4.4.1. Análisis de ajustes de curva para datos tomados de plátano

Se realizaron los análisis e interpretación de los parámetros de ajuste de acuerdo a las combinaciones mencionadas en el apartado anterior, en el caso del análisis del modelo de regresión lineal de un solo sensor y una sola característica para el plátano, los parámetros de interés se muestran en la Tabla 19, Tabla 20 y Tabla 21, en donde se han tomado aquellos sensores que poseen un valor de R^2 próximo a 1 y con los valores RMSE más próximos a cero, y que los p – *valores* de los coeficientes tanto del intercepto (punto del eje de las ordenadas que es cortado por la recta ajustada), como del valor en x se aproxime a cero, de modo que ambos términos intervengan en la definición del modelo.

En la Tabla 19, para el análisis de cada sensor con respecto a la diferencia de voltaje, se puede notar que el único canal perteneciente al módulo de sensores ópticos fue el canal C, ya que su modelo ajustado está formado tanto del intercepto como del coeficiente para x, no obstante, su valor de R^2 es de apenas 0.0714, lo que es indicador de que el ajuste no es bueno.

En el caso del resto de canales del módulo de sensores ópticos, todos tuvieron valores bajos de R^2 , además la totalidad de ellos evidenciaron p – *valores* mucho mayores a 0.01 que es el grado de significancia para la prueba de la hipótesis nula detallada en la sección 4.3, lo que indica que el ajuste lineal de la respuesta de los sensores ópticos durante los 28 días de descomposición del plátano corresponde a una línea constante, debido a que se desecha el coeficiente del término para x, esto se interpreta como una nula respuesta tomando en cuenta la diferencia de voltaje de los sensores ópticos ante los cambios de concentración de VOCs del plátano en descomposición.

Por el contrario, en el grupo de los sensores de óxido metálico, existieron sensores cuyo valor de R^2 es cercano a 1, además de que su p – *valor* del coeficiente correspondiente a x señalaba el rechazo a la hipótesis nula de que es cero, es decir que, al contrario de lo observado con la mayoría de canales del módulo de espectrometría, los sensores de óxido metálico presentaron una respuesta favorable a los cambios de concentración de VOCs emitidos por el plátano durante su descomposición.

Tabla 19.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje

Sensor	RMSE	R^2	p – <i>valores</i>	
			Coefficiente intercepto	Coefficiente x_0
Canal C (450)	7.821	0.0714	$p << 0.01$	$p << 0.01$
MQ – 3 (Serie)	6.9143	0.2725	0.4781	$p << 0.01$
MQ – 2 (Serie)	6.8404	0.2880	$p << 0.01$	$p << 0.01$
TGS–2602 (Serie)	5.1641	0.5942	$p << 0.01$	$p << 0.01$
TGS-826 (Serie)	6.3148	0.3932	$p << 0.01$	$p << 0.01$
TGS-822 (Serie)	6.1152	0.4310	$p << 0.01$	$p << 0.01$
MQ-135 (A.O.)	6.2454	0.4065	$p << 0.01$	$p << 0.01$
MQ-3 (A.O.)	6.8888	0.2779	$p << 0.01$	$p << 0.01$
TGS-2610 (A.O.)	7.0227	0.2496	$p << 0.01$	$p << 0.01$
TGS – 2600 (A.O.)	7.1813	0.2153	$p << 0.01$	$p << 0.01$
TGS-826 (A.O.)	5.566	0.5286	$p << 0.01$	$p << 0.01$

De manera similar a los datos presentados en la Tabla 19, la Tabla 20 resume aquellos sensores que, en virtud del parámetro de la máxima pendiente en el transitorio de la curva, presentaron mejores modelos lineales de regresión. De manera similar sucede en el caso de la Tabla 21, la cual

resume los parámetros obtenidos de la regresión lineal, esta vez, con respecto al tiempo de respuesta.

Se pudo notar que, con el modelo de regresión de esta característica, al igual que en el caso anterior, los sensores ópticos presentaron un ajuste a una línea constante, lo cual sugiere nuevamente que su respuesta fue nula ante los cambios durante la descomposición de la fruta tomando en cuenta la característica de máxima pendiente. Por otro lado, los sensores de óxido metálico mostraron en menor cantidad las condiciones deseadas para el modelo lineal, en comparación con el análisis hecho para la característica de diferencia de voltaje, se puede observar adicionalmente, bajo este contexto, que los valores de RMSE también son generalmente menores.

Tabla 20.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto al valor máximo de pendiente

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>	
			Coefficiente intercepto	Coefficiente x_0
MQ-3 (Serie)	6.957	0.2634	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$
TGS-2602 (Serie)	6.6737	0.3223	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$
MQ-3 (A.O.)	6.7162	0.3136	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$
MQ-2 (A.O)	6.5601	0.3452	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$
TGS-2610 (A.O)	6.5433	0.3485	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$
TGS-826(A.O)	6.4347	0.37	0.02	$p \ll 0.01$

El modelo de regresión lineal generado con respecto al tiempo de respuesta muestra al igual que en los casos anteriores, una nula respuesta por parte de los canales del módulo de espectrometría, además, los sensores de óxido metálico que poseen un R^2 más próximo a 1 y que poseen un coeficiente x diferente de cero es menor que en los dos análisis anteriores.

Tabla 21.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto al tiempo de respuesta

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>	
			Coficiente intercepto	Coficiente x_0
MQ – 2 (Serie)	6.8149	0.2933	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.0 < 1$
MQ – 135 (Serie)	0.2479	0.2452	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$

Para el ajuste del modelo de regresión cuadrática tomando en cuenta a un sensor frente a una característica a la vez, se pueden observar los resultados notables en la Tabla 22, Tabla 23 y Tabla 24, que contienen información de los sensores que presentaron un mejor ajuste al modelo de regresión cuadrática y la mayor cantidad de coeficientes diferentes de cero. Se observa que la mayoría de sensores de óxido metálico que están en esta tabla, poseen *p – valores* para el término de x^2 mayores a 0.001, lo que implica que su valor de coeficiente es prescindible, dejando como un mejor ajuste, en estos casos, al modelo lineal.

Tabla 22.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>		
			Coficiente Intercepto	Coficiente x	Coficiente x^2
MQ-3 (Serie)	6.8838	0.2816	0.1752	$p \ll 0.01$	0.0635
MQ-2 (Serie)	6.5889	0.3418	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$
TGS-2602(Serie)	5.1194	0.6026	$p \ll 0.01$	$p \ll 0.01$	0.106 <i>CONTINÚA</i>

TGS-2600(Serie)	6.5998	0.3396	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826(Serie)	6.3076	0.3968	0.0119	p<<0.01	0.2025
TGS-822(Serie)	5.8810	0.4756	0.0556	p<<0.01	p<<0.01
MQ-135(A.O.)	6.2151	0.4143	p<<0.01	p<<0.01	0.0548
MQ-3(A.O.)	6.8273	0.2933	p<<0.01	p<<0.01	0.0147
TGS-2610(A.O.)	7.0344	0.2498	p<<0.01	p<<0.01	0.7872
TGS-2600(A.O.)	7.1845	0.2174	p<<0.01	p<<0.01	0.3852
TGS-826(A.O.)	5.5742	0.5289	0.0123	0.0005	0.6764

De manera similar a lo visto con los sensores ante la regresión lineal con respecto a la pendiente máxima, los ópticos no respondieron satisfactoriamente y únicamente como se aprecia en la Tabla 23, cuatro sensores de óxido metálico presentaron un ajuste aceptable con todos los coeficientes de su modelo de regresión cuadrático diferentes de cero.

Tabla 23.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a la pendiente máxima

Sensor	RMSE	R ²	p – valores		
			Coficiente Intercepto	Coficiente x	Coficiente x ²
MQ-3 (Serie)	6.8844	0.2814	0.1763	p<<0.01	p<<0.01
MQ-2 (Serie)	7.2297	0.2075	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2602 (Serie)	6.2662	0.4047	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826 (Serie)	6.4497	0.3693	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826 (Serie)	6.4744	0.3645	0.617	p<<0.01	p<<0.01

CONTINÚA

MQ-135 (A.O)	6.3684	0.3851	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826 (A.O)	6.2676	0.4044	0.019	p<<0.01	p<<0.01

En la Tabla 24 se observa que únicamente tres sensores de óxido metálico fueron los que presentaron mejores valores de RMSE, R^2 y p – valores, si se contrasta con la regresión lineal con respecto a la misma característica, se puede decir que el tiempo de respuesta no fue un factor determinante en la mayoría de sensores para la caracterización de los niveles de descomposición del plátano.

Tabla 24.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto al tiempo de respuesta

Sensor	RMSE	R^2	p – valores		
			Coefficiente Intercepto	Coefficiente x	Coefficiente x^2
MQ-3 (Serie)	7.1431	0.2264	0.2392	p<<0.01	p<<0.01
MQ-2 (Serie)	6.8221	0.2944	p<<0.01	0.0001	0.5219
MQ-135 (A.O)	6.6258	0.3344	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01

Los modelos generados a partir de cada sensor tomando en cuenta a las tres características de manera simultánea presentaron un comportamiento similar al anterior, con una importante superioridad de los sensores de óxido metálico frente a los sensores ópticos, en la Tabla 25 se observan los resultados relevantes de los sensores que presentan una mejor respuesta, es decir, cuyo valor de R^2 indica un nivel de ajuste adecuado y los coeficientes de las diferentes x menores a 0.01, indican que cada uno de los parámetros influye activamente en el modelo del sensor. Es evidente

de acuerdo a los datos presentes en la Tabla 25 que el coeficiente que más presencia tiene es el de la diferencia de voltaje, en contraste con el tiempo de respuesta y la pendiente máxima que en pocos casos tienen influencia en el modelo de regresión lineal.

Tabla 25.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para un sensor con respecto a todas las características

Sensor (Configuración)	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>			
			Coeficiente intercepto	Coeficiente x_1 (Diferencia de voltaje)	Coeficiente x_2 (Pendiente máxima)	Coeficiente x_3 (Tiempo de respuesta)
MQ-6 (Serie)	7.2061	0.2155	p<<0.01	p<<0.01	0.018	p<<0.01
MQ-3 (Serie)	6.7746	0.3067	p<<0.01	p<<0.01	0.3935	0.0024
MQ-2 (Serie)	6.6544	0.3311	p<<0.01	p<<0.01	0.014	p<<0.01
TGS-2602(Serie)	5.1785	0.5949	0.0106	p<<0.01	0.5807	0.4998
TGS-2600(Serie)	6.9638	0.2674	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826(Serie)	5.96	0.4634	0.0016	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-822(Serie)	6.1152	0.4351	0.0123	p<<0.01	0.1715	0.3532
MQ-135 (A.O.)	6.1803	0.4230	p<<0.01	p<<0.01	0.0496	0.0479
MQ-3 (A.O.)	6.8903	0.2828	p<<0.01	p<<0.01	0.1948	0.8674
MQ-2 (A.O.)	7.0156	0.2565	p<<0.01	p<<0.01	0.2529	0.1259
TGS-2600(A.O.)	7.2066	0.2154	p<<0.01	p<<0.01	0.8318	0.9847
TGS-826(A.O.)	5.38	0.5627	0.9044	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01

En el modelo de regresión cuadrático para un sensor con respecto a todas las características se tuvieron 10 coeficientes que definen el modelo. En la Tabla 26 se detallan los sensores que tuvieron un mejor valor RMSE de ajuste de modelo de regresión cuadrático y con la mayor cantidad de coeficientes diferentes de cero. Cabe mencionar que, para el caso de los canales del módulo de espectrometría, únicamente el coeficiente del intercepto es diferente de cero, lo cual muestra que ninguna de las respuestas de los canales con respecto a las tres características responde al aumento de concentración de los VOCs del plátano en descomposición durante los 28 días de medición.

Tabla 26.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a todas las características

Sensor	RMSE	R^2	Número de coeficientes diferentes de cero
TGS-2620 (Serie)	6.5417	0.3676	4
TGS-2602 (Serie)	4.5614	0.6925	5
TGS-2600 (Serie)	4.5946	0.6880	8
TGS-826 (A.O)	4.9835	0.633	3

En el último caso de análisis se contempla la respuesta de los grupos de sensores que comprenden a cada cámara de sensado frente a cada una de las características, este análisis al igual que los anteriores fue realizado con un modelo lineal y otro cuadrático, sin embargo, al poseer 6 dimensiones en el caso de las cámaras de sensores de óxido metálico y 19 para la cámara de sensado óptico, el número de coeficientes obtenidos del modelo es elevado.

En la Tabla 27 se han tomado en cuenta todas las cámaras de sensores con sus valores de ajuste de modelo y de los coeficientes que influyen en el modelo, en la tabla se encuentran señalados

cuales de esos coeficientes existen en el modelo de cada cámara de sensado, para el caso de los sensores ópticos existen 19 coeficientes, siendo el primero el intercepto y el resto corresponden a cada uno de los canales que conforman al módulo de espectrometría, por otro lado, para las cámaras de sensores de óxido metálico, el primer coeficiente, de manera análoga al anterior caso, corresponde al intercepto y las otras 5 están relacionadas con cada uno de los sensores que componen a la cámara.

Se puede notar que, de acuerdo al modelo de regresión lineal empleado, únicamente tiene influencia el canal C para la cámara de sensores ópticos, tomando a consideración el parámetro de diferencia de voltaje, por su parte, en el caso del parámetro de máxima pendiente se observa que el intercepto es el único que tiene influencia en el modelo, esto se repite para el parámetro de tiempo de respuesta.

Por otro lado, cuando se trata de las cámaras de sensores de óxido metálico, se observa que, en general, sus sensores afectan directamente al modelo de regresión, de distinta forma dependiendo del parámetro que se toma en cuenta. Las cámaras que presentan mayor cantidad de sensores que intervienen en el modelo de regresión son la cámara 3 para las tres características, la cámara 2 para la máxima pendiente y tiempo de respuesta, finalmente la 5 con la diferencia de voltaje.

Tabla 27.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de plátano para grupos de sensores con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta

Cámara de sensado	RMSE	R^2	Número de coeficientes diferentes de cero
Cámara 1 (Diferencia voltaje)	7.5289	0.1902	2 de 19
Cámara 2 (Diferencia voltaje)	6.3881	0.3880	2 de 6 <i>CONTINÚA</i>

Cámara 3 (Diferencia voltaje)	3.8505	0.7776	5 de 6
Cámara 4 (Diferencia voltaje)	6.0341	0.4539	2 de 6
Cámara 5 (Diferencia voltaje)	3.5719	0.8087	4 de 6
Cámara 1 (Máxima pendiente)	8.0917	0.0646	1 de 19
Cámara 2 (Máxima pendiente)	5.9349	0.4718	4 de 6
Cámara 3 (Máxima pendiente)	5.0095	0.6236	4 de 6
Cámara 4 (Máxima pendiente)	6.5432	0.3579	2 de 6
Cámara 5 (Máxima pendiente)	5.9610	0.4671	3 de 6
Cámara 1 (Tiempo de respuesta)	8.1401	0.0681	1 de 19
Cámara 2 (Tiempo de respuesta)	6.4953	0.3673	4 de 6
Cámara 3 (Tiempo de respuesta)	5.7908	0.4971	4 de 6
Cámara 4 (Tiempo de respuesta)	6.6401	0.3387	3 de 6
Cámara 5 (Tiempo de respuesta)	7.6255	0.1279	2 de 6

En el caso de los modelos de regresión cuadrático para los grupos de sensores, se estimaron 190 coeficientes para el modelo de la cámara de sensores ópticos y 21 para los modelos de las cámaras de sensores de óxido metálico, esto debido a que las ecuaciones cuadráticas que definen a los modelos presentan esa cantidad de coeficientes, y en general, estos aumentan mientras más variables se incluyan en la regresión. En la Tabla 28, se pueden apreciar el número de coeficientes en total que son participes del modelo de regresión de cada cámara con respecto a cada parámetro de la curva.

De manera similar al modelo de regresión lineal, la cámara 3 se muestra como aquella en la que intervienen más coeficientes para todas las características analizadas, sin embargo, la relación entre

la totalidad de coeficientes del modelo y los que son diferentes de cero es menor a la mostrada en el modelo lineal.

Tabla 28.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de plátano para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta

Cámara de sensado	RMSE	R²	Número de coeficientes diferentes de cero
Cámara 1 (Diferencia voltaje)	7.1873	0.6777	2 de 190
Cámara 2 (Diferencia voltaje)	5.4211	0.5834	6 de 21
Cámara 3 (Diferencia voltaje)	2.7146	0.8955	8 de 21
Cámara 4 (Diferencia voltaje)	5.5751	0.5594	2 de 21
Cámara 5 (Diferencia voltaje)	3.3662	0.8394	5 de 21
Cámara 1 (Máxima pendiente)	6.8127	0.7206	4 de 190
Cámara 2 (Máxima pendiente)	5.0160	0.6433	5 de 21
Cámara 3 (Máxima pendiente)	3.4204	0.8342	7 de 21
Cámara 4 (Máxima pendiente)	6.2505	0.4462	3 de 21
Cámara 5 (Máxima pendiente)	5.5679	0.5605	3 de 21
Cámara 1 (Tiempo de respuesta)	8.4596	0.3570	3 de 190
Cámara 2 (Tiempo de respuesta)	5.7382	0.5332	5 de 21
Cámara 3 (Tiempo de respuesta)	4.6988	0.6870	8 de 21
Cámara 4 (Tiempo de respuesta)	6.2826	0.4405	3 de 21
Cámara 5 (Tiempo de respuesta)	6.7501	0.3541	4 de 21

4.4.1. Análisis de ajustes de curvas para datos tomados de pera

De manera similar a lo realizado con el plátano en descomposición, se realizaron los mismos análisis para los datos obtenidos de la pera, tomando en cuenta los parámetros de las curvas y las combinaciones entre éstos y los sensores.

Se observa los sensores con mejores ajustes y valores estadísticos de modelo de regresión lineal para cada uno de las características en la Tabla 29, Tabla 30 y Tabla 31, igual que en el caso del plátano el canal C del módulo de sensores ópticos presentó un coeficiente relacionado con el término x diferente de cero, aunque, con un valor RMSE alto y un valor de R^2 bajo. La cantidad de sensores de óxido metálico que presentan valores RMSE relativamente bajos y valores de R^2 altos aumentó, lo cual indica que los sensores marcados en negritas en la Tabla 29 tienen una mejor respuesta a la descomposición de la pera en base a la característica de la diferencia de voltaje. Además, se evidencia que en general, los valores de R^2 son mayores que en el caso del plátano.

Tabla 29.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>	
			Coefficiente intercepto	Coefficiente x
Canal C (450)	7.9075	0.0485	$p << 0.01$	$p << 0.01$
MQ-135 (Serie)	6.2776	0.4	0.046	$p << 0.01$
MQ-9 (Serie)	6.7290	0.3110	0.0026	$p << 0.01$
MQ-6 (Serie)	5.8072	0.4868	0.029	$p << 0.01$
MQ-3 (Serie)	5.3625	0.5624	$p << 0.01$	$p << 0.01$

CONTINÚA

MQ-2 (Serie)	5.8415	0.4808	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2620 (Serie)	7.1696	0.2178	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2602 (Serie)	5.3192	0.5695	0.3873	p<<0.01
TGS-2600 (Serie)	7.1690	0.2180	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826 (Serie)	5.1751	0.5925	0.289	p<<0.01
TGS-822(Serie)	4.7145	0.6618	p<<0.01	p<<0.01
MQ-135 (A.O.)	5.6145	0.5230	p<<0.01	p<<0.01
MQ-6(A.O.)	6.7117	0.3146	0.0226	p<<0.01
MQ-3 (A.O.)	5.9157	0.4675	p<<0.01	p<<0.01
MQ-2 (A.O.)	6.6839	0.3202	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2610 (A.O.)	6.3533	0.3858	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2600 (A.O.)	6.9338	0.2684	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826 (A.O.)	4.5478	0.6853	0.1717	p<<0.01
TGS-822 (A.O.)	6.6232	0.3325	0.7032	p<<0.01

En la Tabla 30, los sensores seleccionados poseen en su modelo de regresión lineal influencia del coeficiente para el término en x, y se puede observar que en general, los valores de R^2 son mayores que los que se muestran en el mismo análisis para el plátano (con respecto a la máxima pendiente).

Tabla 30.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto a la máxima pendiente

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>	
			Coefficiente intercepto	Coefficiente x
MQ-6 (Serie)	7.0169	0.2508	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-3 (Serie)	6.5419	0.3488	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-2602 (Serie)	6.9336	0.2685	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-826 (Serie)	6.2741	0.4010	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-822 (Serie)	6.1166	0.4307	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-135(A.O.)	6.2691	0.4020	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-3(A.O)	5.94	0.4617	$p < 0.01$	$p < 0.01$

Para el caso del ajuste lineal con datos de pera con respecto al tiempo de respuesta con su información detallada en la Tabla 31, se puede observar que existen dos canales del módulo de espectrometría (Canales L y U), cuyos coeficientes del término x son diferentes de cero, lo que denota que sus características de tiempo de respuesta si presentaron cambios a lo largo de las mediciones realizadas. A su vez, los sensores de óxido metálico que presentan valores de R^2 son el MQ-2 y el TGS – 822, ambos en la configuración en serie.

Tabla 31.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto al tiempo de respuesta

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>	
			Coefficiente intercepto	Coefficiente x
				<i>CONTINÚA</i>

Canal L (705)	7.9701	0.033	p<<0.01	p<<0.01
Canal U (860)	7.9256	0.0442	p<<0.01	p<<0.01
MQ-2 (Serie)	6.5795	0.3413	p<<0.01	p<<0.01
TGS-822 (Serie)	6.7504	0.3066	0.0941	p<<0.01
MQ-135 (A.O.)	7.0191	0.2503	p<<0.01	p<<0.01

En el análisis realizado para el ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje, el canal W del módulo de sensores de espectrometría mostró un coeficiente diferente de cero en el caso del término en x^2 , además existió un número considerable de sensores de óxido metálico que presentaron valores de RMSE relativamente bajos y valores de R^2 cercanos a 1, este es el caso de los sensores: MQ-135, MQ-6, MQ-3, MQ-2, TGS-2602, TGS-826 y TGS-822 para las matrices de configuración en serie y los sensores: MQ-135, MQ-3, y TGS-2610 para las matrices de configuración en retroalimentación con el amplificador operacional.

Tabla 32.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>		
			Coefficiente Intercepto	Coefficiente x	Coefficiente x^2
Canal W (940)	7.8740	0.06	p<<0.01	0.3153	p<<0.01
MQ-135 (Serie)	6.1790	0.4211	0.4	p<<0.01	0.018
MQ-9 (Serie)	6.7101	0.3173	0.5225	p<<0.01	0.11
MQ-6 (Serie)	5.8137	0.4876	0.3926	p<<0.01	0.5382
MQ-3 (Serie)	5.3649	0.5636	0.1236	p<<0.01	0.3866

CONTINÚA

MQ-2 (Serie)	5.6562	0.5149	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2620 (Serie)	6.4442	0.3704	0.3567	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2602 (Serie)	5.3277	0.5697	0.4355	p<<0.01	0.7378
TGS-2600 (Serie)	6.6197	0.3356	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826 (Serie)	5.1839	0.5926	0.2331	p<<0.01	0.8
TGS-822 (Serie)	4.6257	0.6756	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
MQ-135 (A.O.)	5.6028	0.5241	p<<0.01	p<<0.01	0.1427
MQ-6 (A.O.)	6.5947	0.3406	p<<0.01	0.0228	0.0011
MQ-3 (A.O.)	5.9133	0.4699	p<<0.01	p<<0.01	0.2691
MQ-2 (A.O.)	6.5461	0.3503	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2610 (A.O.)	6.2412	0.4094	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-2600 (A.O.)	6.8252	0.2937	p<<0.01	p<<0.01	0.0018
TGS-826 (A.O.)	4.5	0.6920	0.0057	0.0103	0.0145
TGS-822 (A.O.)	6.5526	0.349	0.04	p<<0.01	0.008

En la tabla 32 se encuentran los parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor individual con respecto a la máxima pendiente, en este caso, al contrario del análisis equivalente realizado para el plátano, aparecen más canales del sensor de espectrometría con coeficientes diferentes de cero para el término en x^2 (Canales C, S y U), se observa además que, los sensores de óxido metálico presentaron ajustes con valores de RMSE y R^2 más próximos a los ideales en comparación a los canales, y aquellos que presentan valores más bajos de RMSE y más altos de R^2 son: MQ-3, TGS-826 y TGS-822 para las matrices de configuración en serie y los sensores: MQ-135 y TGS-826 para las matrices de configuración en retroalimentación.

Tabla 33.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a la máxima pendiente

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>		
			Coefficiente Intercepto	Coefficiente x	Coefficiente x^2
Canal C (450)	7.8080	0.0757	$p < 0.01$	0.02	$p < 0.01$
Canal S (760)	7.8696	0.061	$p < 0.01$	0.87	$p < 0.01$
Canal U (860)	7.6870	0.1	$p < 0.01$	0.52	$p < 0.01$
MQ-135 (Serie)	7.2401	0.2052	0.9	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-9 (Serie)	7.1894	0.2163	0.0022	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-6 (Serie)	6.7781	0.3034	0.4117	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-3 (Serie)	6.2098	0.4153	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-2 (Serie)	7.1648	0.2217	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-2602 (Serie)	6.6110	0.3374	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-826 (Serie)	5.8802	0.4758	0.038	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-822 (Serie)	5.9304	0.4668	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
MQ-135 (A.O.)	6.06	0.4417	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-826 (A.O.)	5.7733	0.4946	0.0025	$p < 0.01$	$p < 0.01$
TGS-822 (A.O.)	7.05	0.2445	0.1216	$p < 0.01$	$p < 0.01$

En la Tabla 34 se aprecian a los sensores MQ-2 y TGS-822 de matrices de sensores de configuración en serie, además del sensor MQ-135 de matrices en configuración de retroalimentación. En este caso ningún canal del módulo de sensores de espectrometría presentó coeficientes de su modelo de regresión diferentes a cero.

Tabla 34.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto al tiempo de respuesta

Sensor	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>		
			Coefficiente Intercepto	Coefficiente x	Coefficiente x^2
MQ-2 (Serie)	6.59	0.3414	$p < < 0.01$	$p < < 0.01$	0.82
TGS-822 (Serie)	6.7525	0.3087	0.7426	$p < < 0.01$	0.36
MQ-135 (A.O)	6.6841	0.3226	$p < < 0.01$	$p < < 0.01$	$p < < 0.01$

Con respecto al ajuste de modelo lineal utilizando un sensor y todas las características simultáneamente, se observa que dos canales del módulo de sensores ópticos poseen coeficientes diferentes de cero, el canal C posee un coeficiente para la diferencia de voltaje, mientras que el canal U lo hace para el tiempo de respuesta, se interpreta que estos coeficientes en particular tienen peso para sus respectivos modelos de regresión. Se puede notar que en pocos casos las regresiones poseen a los tres coeficientes relacionados con las tres características, sin embargo, sus valores de ajuste RMSE son más bajos que en los otros modelos, de igual manera los valores de R^2 están más cerca de uno.

Tabla 35.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para un sensor con respecto a todas las características

Sensor (Configuración)	RMSE	R^2	<i>p – valores</i>			
			Coefficiente intercepto	Coefficiente x_1 (Diferencia de voltaje)	Coefficiente x_2 (Pendiente máxima)	Coefficiente x_3 (Tiempo de respuesta)
Canal C (450)	7.8343	0.0727	p<<0.01	p<<0.01	0.1017	0.0365
Canal U (860)	7.9163	0.0533	p<<0.01	0.1371	0.4875	p<<0.01
MQ-135 (Serie)	6.2607	0.4079	0.8	p<<0.01	0.2	0.13
MQ-9 (Serie)	6.33	0.3946	0.004	p<<0.01	p<<0.01	0.01
MQ-6 (Serie)	5.6268	0.5217	0.1918	p<<0.01	p<<0.01	0.78
MQ-3 (Serie)	4.8674	0.6421	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
MQ-2 (Serie)	5.1993	0.5916	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01	0.78
TGS-2620 (Serie)	6.596	0.3428	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01	0.52
TGS-2602 (Serie)	5.1245	0.603	0.6883	p<<0.01	0.0024	0.7
TGS-2600 (Serie)	6.7571	0.31	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
TGS-826 (Serie)	4.9854	0.6245	0.173	p<<0.01	p<<0.01	0.38
TGS-822 (Serie)	4.2536	0.7267	0.039	p<<0.01	p<<0.01	p<<0.01
MQ-135 (A.O.)	5.55	0.534	p<<0.01	p<<0.01	0.1951	0.02
MQ-6 (A.O.)	6.4065	0.38	0.98	p<<0.01	p<<0.01	0.0037
MQ-3 (A.O.)	5.93	0.47	p<<0.01	p<<0.01	0.95	0.44
MQ-2 (A.O.)	6.69	0.3235	p<<0.01	p<<0.01	0.73	0.42
TGS-2610 (A.O.)	6.3581	0.39	p<<0.01	p<<0.01	0.22	0.8

CONTINÚA

TGS-2600 (A.O.)	6.68	0.325	p<<0.01	p<<0.01	0.0017	p<<0.01
TGS-826 (A.O.)	4.32	0.712	0.08	p<<0.01	p<<0.01	0.088
TGS-822 (A.O.)	6.38	0.38	0.246	p<<0.01	p<<0.01	0.277

En la Tabla 36 se tiene la información de los modelos de ajuste cuadrático para un sensor con todas las características, en este caso, de manera análoga al análisis con estas variables para los datos del plátano, se tomaron aquellos canales del sensor de espectrometría o sensores de óxido metálico que presentaron mayor cantidad de coeficientes en sus modelos de regresión.

Tabla 36.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a todas las características

Sensor	RMSE	R²	Número de coeficientes diferentes de cero
Canal D (485)	7.94	0.068	3
Canal S (760)	7.84	0.1	2
Canal U (860)	7.71	0.12	2
MQ-135 (Serie)	5.65	0.52	4
MQ-3(Serie)	4.72	0.67	2
MQ-2 (Serie)	5.06	0.62	2
TGS-2602 (Serie)	4.75	0.67	2
TGS-2600 (Serie)	5.58	0.54	7
TGS-822 (Serie)	4.13	0.74	2
MQ-135 (A.O.)	5.33	0.58	3
MQ-3 (A.O.)	5.85	0.5	2

MQ-2 (A.O.)	5.56	0.37	2	<i>CONTINÚA</i>
TGS-2610 (A.O)	6.17	0.44	4	
TGS-2600 (A.O)	6.4474	0.39	3	
TGS-822 (A.O)	6.02	0.46	3	

En la Tabla 37 está resumida la información del caso en el que se obtiene el modelo de regresión lineal a partir de los sensores agrupados de acuerdo a su cámara de sensado frente a cada una de las características. Se observa que la cámara 1 presenta una mayor cantidad de coeficientes (3 de 19) con las características de diferencia de voltaje y de tiempo de respuesta, sin embargo, para la pendiente máxima, únicamente tiene un coeficiente. La cámara 2 posee 4 de 6, 6 de 6 y 2 de 6 coeficientes frente a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta respectivamente. La cámara 3 por su parte posee 5 de 6 coeficientes en todas las características. La cámara 4 a su vez, posee 5, 3 y 3 de 6. Finalmente, la cámara 5 posee 5, 4 y 5 de 6, estas dos últimas para las características de diferencia de voltaje, pendiente máxima y tiempo de respuesta respectivamente. Teniendo como aquellas que mejor ajustaron al modelo de regresión a las cámaras 2, 3, 4 y 5 para la diferencia de voltaje, seguidas de las cámaras 2 y 5 para máxima pendiente y finalmente a la cámara 2 para tiempo de respuesta.

Tabla 37.

Parámetros de ajuste de modelo lineal con datos de pera para grupos de sensores con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta

Cámara de sensado	RMSE	R^2	Número de coeficientes diferentes de cero
Cámara 1 (Diferencia voltaje)	7.7	0.15	3 de 19
Cámara 2 (Diferencia voltaje)	5.02	0.62	4 de 6
Cámara 3 (Diferencia voltaje)	3.7	0.79	5 de 6

Cámara 4 (Diferencia voltaje)	4.94	0.63	5 de 6	<i>CONTINÚA</i>
Cámara 5 (Diferencia voltaje)	3.46	0.82	5 de 6	
Cámara 1 (Máxima pendiente)	8.18	0.04	1 de 19	
Cámara 2 (Máxima pendiente)	5.35	0.57	6 de 6	
Cámara 3 (Máxima pendiente)	4.5	0.7	5 de 6	
Cámara 4 (Máxima pendiente)	6.2	0.42	3 de 6	
Cámara 5 (Máxima pendiente)	5.7	0.51	4 de 6	
Cámara 1 (Tiempo de respuesta)	7.7	0.16	3 de 19	
Cámara 2 (Tiempo de respuesta)	6.3	0.4	2 de 6	
Cámara 3 (Tiempo de respuesta)	5.8	0.5	5 de 6	
Cámara 4 (Tiempo de respuesta)	6.54	0.36	3 de 6	
Cámara 5 (Tiempo de respuesta)	6.69	0.33	5 de 6	

Finalmente, en la Tabla 38 se presenta la información de los modelos obtenidos a partir de los sensores agrupados de acuerdo a su distribución en las cámaras de sensado frente a cada una de las características, a continuación se mencionan las cámaras que presentaron mejores valores de ajuste así como también mayor cantidad de coeficientes presentes en el modelo: para la característica de diferencia de voltaje, están las cámaras 3 y 5, para la máxima pendiente, se toman en cuenta a las cámaras 1, 2, 3 y 5. Finalmente, con la característica de tiempo de respuesta, se tienen a las cámaras 2 y 5.

Tabla 38.

Parámetros de ajuste de modelo cuadrático con datos de pera para un sensor con respecto a la diferencia de voltaje, máxima pendiente y tiempo de respuesta

Cámara de sensado	RMSE	R^2	Número de coeficientes diferentes de cero
Cámara 1 (Diferencia voltaje)	6.88	0.7	1 de 190
Cámara 2 (Diferencia voltaje)	4.77	0.67	0 de 21
Cámara 3 (Diferencia voltaje)	2.75	0.9	9 de 21
Cámara 4 (Diferencia voltaje)	4.31	0.7	2 de 21
Cámara 5 (Diferencia voltaje)	3.33	0.84	1 de 21
Cámara 1 (Máxima pendiente)	7.15	0.7	5 de 190
Cámara 2 (Máxima pendiente)	4.71	0.69	5 de 21
Cámara 3 (Máxima pendiente)	2.98	0.87	8 de 21
Cámara 4 (Máxima pendiente)	5.93	0.5	4 de 21
Cámara 5 (Máxima pendiente)	5.25	0.61	2 de 21
Cámara 1 (Tiempo de respuesta)	7.93	0.41	1 de 190
Cámara 2 (Tiempo de respuesta)	5.96	0.49	3 de 21
Cámara 3 (Tiempo de respuesta)	4.56	0.7	4 de 21
Cámara 4 (Tiempo de respuesta)	6.3	0.43	5 de 21
Cámara 5 (Tiempo de respuesta)	5.62	0.55	6 de 21

5. CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones y Recomendaciones

5.1.1. Determinación de VOCs presentes en la descomposición de frutas y selección de sensores

Se realizó una revisión del estado del arte y de múltiples referencias bibliográficas para tener bases para la selección de los sensores de óxido metálico y ópticos así como para la construcción de los sistemas de sensado de VOCs producidos por frutas en descomposición, entre los aspectos importantes de esta revisión están las sustancias volátiles que se encuentran en el proceso de descomposición de frutas, se determinó que el etanol es la sustancia más común dentro de este proceso, seguida en algunos casos del ácido acético, que se produce por oxidación del etanol, en base a esta información fue posible determinar los sensores útiles para la detección de estas sustancias.

Mediante la revisión bibliográfica también se obtuvieron criterios para definir los lineamientos de construcción del sistema de sensado, teniendo en cuenta los aspectos de diseño de narices electrónicas tanto para sensores de óxido metálico como para sensores ópticos, así como también las consideraciones de selección de frutas para las mediciones con el sistema de sensado, en este contexto, se seleccionaron al plátano y a la pera como objetos de estudio para el presente trabajo.

Se realizaron varios experimentos de observación de la reacción de los sensores de óxido metálico y ópticos para verificar su respuesta ante el etanol y el ácido acético. Posteriormente a esto se determinó el rango de respuesta de los sensores frente a concentraciones de $0 \mu\text{l}$ y $100 \mu\text{l}$, debido a que se espera encontrar este rango de concentraciones durante la descomposición de la

fruta. Se implementaron sistemas provisionales para la toma de medidas de calibración tanto para los sensores de óxido metálico como para los ópticos.

Una vez que se tuvieron las medidas de la respuesta de los sensores frente al etanol y al ácido acético, se realizaron ajustes de curvas con los datos obtenidos, obteniendo así curvas de calibración, las cuales, mediante el análisis estadístico de Kruskal Wallis entregaron información cualitativa acerca de la respuesta de cada uno de los sensores. En general, remitiéndose a los valores presentes en la Tabla 9 y en la Tabla 11 se evidenció que los sensores de óxido metálico ofrecieron una mejor respuesta que los sensores ópticos frente al etanol y al ácido acético, teniendo algunos de los de óxido metálico p – *valores* menores a 0.01 lo que indicaba una mayor respuesta ante los cambios de concentración, en contraste con los p – *valores* de los sensores ópticos que estuvieron más próximos a 1. A pesar de que los sensores ópticos y algunos de óxido metálico no reaccionaron a estas sustancias puras, no fueron descartados para la implementación del sistema de sensado, puesto que las frutas en descomposición presentan mezclas variadas de muchos más VOCs a las que eventualmente estos sensores podrían tener una respuesta.

Los VOCs presentes en la descomposición de frutas tienen propiedades de absorbanza en una buena parte del espectro electromagnético incluidas las bandas de ultravioleta, espectro visible e infrarrojo, que son en las que trabaja el módulo Spectral TRIAD (AS7265x), no obstante, este módulo únicamente abarca al espectro visible en su totalidad y sólo una parte del ultravioleta y del infrarrojo se encuentran en su campo de acción, por lo que su utilización como sensor de gases está limitada a aquellos cuya absorbanza pueda ser detectada en esa franja del espectro. Se sugiere trabajar con sensores de similares características que abarquen un mayor espectro

electromagnético, teniendo en cuenta las prestaciones por las que fue elegido el módulo Spectral TRIAD (AS7265x) que son su bajo costo y su adaptabilidad a cualquier entorno.

Es importante tomar en cuenta que para la calibración de los sensores tanto ópticos como de óxido metálico, se utilizaron sustancias puras (etanol y ácido acético) que se las puede conseguir de forma relativamente fácil, sin embargo, se las encuentra por lo general en estado líquido, por lo que para obtener concentraciones es recomendable realizar diluciones con agua pura mediante el equipo adecuado (micropipetas) para poder manipular la mezcla de manera sencilla. Por otra parte, es posible que en trabajos futuros se pueda tener acceso a sustancias puras en estado gaseoso contenido en bombonas, para lo cual se recomienda la utilización de equipos específicos para preparar las concentraciones para la calibración en base a estos compuestos gaseosos.

5.1.2. Diseño e implementación del prototipo de sensado

Después de haber realizado la calibración de los sensores de óxido metálico y ópticos, se diseñó e implementó un prototipo para dar soporte al funcionamiento de estos sensores, mediante los criterios de diseño tanto electrónicos como mecánicos de narices electrónicas detallados en el capítulo 2. Se obtuvo un sistema robusto programable con un sistema de cámaras de sensado donde se encuentran todos los sensores seleccionados y calibrados, un manejo de muestras de frutas en descomposición mediante un recipiente incorporado en el prototipo, entrega de muestras gaseosas provenientes de las frutas localizadas dentro del recipiente hacia las cámaras de sensado, limpieza de las cámaras de sensado y un sistema de adquisición de datos provenientes de los sensores basado en Arduino.

Cuando se trabaja con sensores de óxido metálico se debe tener a consideración de que su comportamiento puede variar dependiendo de las condiciones ambientales, es decir temperatura y

humedad. En el presente trabajo se empleó un sistema de refrigeración para mantener a las cámaras de sensado con una temperatura lo más cercana posible a la ambiental, este sistema se encuentra en contacto con la parte inferior de las cajas metálicas. Este sistema cumplió con el objetivo de evitar que la temperatura dentro de las cámaras se eleve demasiado y de esta manera se puedan mantener las condiciones de temperatura para la que fueron calibrados los sensores.

Es conveniente indicar que los sensores de las cámaras apuntan hacia la zona superior de las cajas metálicas, en este contexto, se recomienda verificar si el cambio de posición de las celdas a un lugar más próximo a la fuente de calor (bobina de calentamiento de sensores de óxido metálico) mejora el desempeño de enfriamiento del sistema. Adicionalmente, se recomienda la revisión de otras alternativas más eficientes, como el enfriamiento por medio de líquidos, por ejemplo.

Existen muchos factores que pueden resultar inconvenientes para el correcto funcionamiento de los sensores de óxido metálico, entre estos, la intrusión de VOCs extraños que pueden provocar errores de lectura de las muestras, elementos como la silicona que suelen formar parte de los prototipos como agente de fijación de componentes emiten VOCs y por lo tanto pueden provocar este fenómeno, se recomienda fijar los componentes de las cámaras de sensado con recursos mecánicos como tornillos, pernos, postes y sócalos con el fin de evitar la utilización de este producto.

Por otro lado, la cámara de sensado óptico fue pintada con pintura negra mate para fines de mejora de la respuesta de los sensores, sin embargo, esta pintura emite un fuerte olor y con la finalidad de evitar cualquier medida errónea se la dejó en ventilación durante tres semanas antes de ser instalada en el prototipo, se sugiere una ventilación adecuada de los componentes que deban

localizarse cerca de los sensores y requieran la utilización de sustancias que emiten VOCs previo a cualquier medición.

Para el diseño y la implementación de las matrices de sensores, es importante tomar en cuenta que no se puede soldar a los sensores de óxido metálico directamente sobre el circuito, debido a que esto limita a la nariz y hace que no se pueda reemplazar al sensor, por estos motivos se recomienda utilizar sócalos para todos los sensores de óxido metálico.

Cuando se utilizan señales provenientes de sensores analógicos y digitales en una misma placa, es importante diseñar al circuito con las pistas de tierra con un camino independiente hasta llegar al punto de contacto con la referencia de la fuente, de modo que no se cortocircuiten las tierras, debido a que esto puede ocasionar errores en los datos entregados por los sensores.

En el prototipo se utilizó una única bomba de limpieza para todas las cámaras de sensores, por cuestión de espacio, no obstante, la utilización de una bomba de limpieza por cada una de las cámaras repercute en el tiempo de recuperación de los sensores, entonces, si este parámetro es importante en aplicaciones futuras, se recomienda tener en cuenta este detalle.

5.1.3. Protocolo de medidas de frutas en descomposición

Teniendo en cuenta las consideraciones de las características físicas iniciales de las frutas, los criterios de medición encontrados en trabajos anteriores relacionados a este campo, además de las prestaciones del prototipo diseñado para el funcionamiento óptimo de los sensores y el manejo adecuado de las muestras gaseosas, se realizó una selección de diez plátanos y diez peras, tomando en cuenta que debían poseer características similares de tamaño, color, textura y tiempo de almacenamiento, esto permitió tener un punto de partida adecuado para el protocolo de experimentación, cuyo propósito fue ofrecer robustez a las mediciones de las frutas durante su

descomposición. Además, se determinó que el periodo de mediciones sería de 28 días con la finalidad de observar cambios importantes en la estructura de la fruta y consecuentemente de sus VOCs emitidos.

Finalmente, el protocolo de experimentación se ejecutó durante los 28 días, para las 20 frutas con un orden aleatorio de medida cada día, con secuencias bien definidas de acción que fueron programadas en el prototipo después de realizar pruebas de tiempos de respuesta de los sensores con muestras de fruta descompuesta. Como se puede observar en la Figura 58 y en el Anexo 14, la selección de días fue adecuada para evidenciar los cambios físicos presentes en la descomposición de las frutas seleccionadas, y de acuerdo a los resultados de los modelos de regresión expuestos en el Capítulo 4, también fueron apropiadas para demostrar cambios en la emisión de VOCs durante este proceso biológico.

De acuerdo a algunos trabajos centrados en el análisis de los VOCs de frutas en distintas fases de maduración, es recomendable el almacenamiento de los ejemplares de estudio en bolsas que sean capaces de retener los VOCs emitidos y de esta forma puedan ser captados adecuadamente por los sensores durante el proceso de medición. En el presente trabajo se realizaron las medidas extrayendo a la fruta de la bolsa y colocándola directamente en el recipiente de muestras, en este contexto, se recomienda el análisis de los resultados obtenidos cuando se coloca a la fruta junto con su bolsa de almacenamiento abierta dentro del recipiente, es decir, sin extraerla.

5.1.4. Análisis del desempeño de los sensores

Una vez almacenados los datos de los sensores obtenidos durante los 28 días de medición de las 20 frutas, se obtuvieron distintas curvas para cada sensor con respecto a la fruta y al día de medición, a estas señales se les aplicó una función de suavizado en Matlab y posteriormente se

determinaron tres características que se iban a analizar en todas las curvas, las cuales fueron, diferencia de voltaje antes y después del transitorio de la inhalación, máxima pendiente durante el transitorio de inhalación y tiempo de respuesta de la curva. De acuerdo a los resultados mostrados en la sección 4.4 del Capítulo 4, estas características respondieron satisfactoriamente, en diferente medida para cada sensor, para la caracterización del día de descomposición tanto de la pera como del plátano.

El análisis del desempeño de los sensores estuvo basado en la obtención de modelos de regresión tanto lineales como cuadráticos a partir de los parámetros extraídos de todas las curvas de respuesta de los sensores, se obtuvieron modelos a partir de cada sensor con respecto a cada una de las tres características a la vez, de cada sensor con respecto a las tres características simultáneamente y finalmente, de grupos de sensores definidos por su localización dentro de las diferentes cámaras de sensado con respecto a una de las tres características a la vez. Se obtuvieron resultados variados de acuerdo a las combinaciones de variables analizadas tanto para el plátano como la pera.

En el análisis realizado tomando una sola característica junto a cada sensor, de manera general los sensores de óxido metálico tuvieron mejor respuesta, para las tres características, sin embargo, existieron canales del módulo de espectrometría que evidenciaron brindar una respuesta mínima como son los casos del canal C que maneja una longitud de onda de 450 nm , frente a la diferencia de voltaje en su regresión lineal para plátano, los canales L (705 nm) y U (860 nm) para el tiempo de respuesta en su regresión lineal para la pera, los canales W (940 nm) y C (450 nm) frente a la diferencia de voltaje en regresión cuadrática para la pera, los canales S (760 nm) y U (860 nm) frente a la máxima pendiente en su regresión cuadrática para la pera. Se puede concluir que algunos

de los VOCs presentes en la descomposición de las frutas poseen niveles de absorbancia dentro de las longitudes de onda localizadas entre los 450 *nm* y los 940 *nm*.

En cuanto a los sensores de óxido metálico, para cada una de las características de manera individual, se evidenció una mejor respuesta por parte de los sensores TGS, siendo los que más modelos mejor ajustados presentaron bajo las condiciones de análisis de un sensor frente a una característica, de acuerdo a los resultados expuestos en la sección 4.4 del Capítulo 4, los sensores TGS tuvieron 23 ajustes con un valor de R^2 mayor a 0.4, mientras que los sensores de la familia MQ presentaron 18 ajustes con la misma condición de evaluación para R^2 .

Los sensores que mayor cantidad de ajustes con un valor de R^2 mayor a 0.4 de las dos familias fueron los sensores TGS-826 con 10 ajustes, TGS-822 con 6 ajustes, MQ-135 con 7 ajustes y MQ-3 con 6. Cabe destacar que, durante las mediciones realizadas con las sustancias puras, los sensores TGS-826 y sensores MQ-135 no presentaron respuestas favorables tanto al etanol como al ácido acético, sin embargo, se ha demostrado después de las mediciones de las frutas en descomposición que estos sensores están dentro de los mejores para la detección de VOCs emitidos en este proceso, esto se debe a la presencia de muchos otros VOCs en la descomposición. Por otro lado, los sensores TGS-822 y MQ-3, respondieron favorablemente ante el etanol durante las mediciones con esta sustancia pura, lo que indica que efectivamente se evidenció la presencia del etanol durante el proceso de descomposición tanto del plátano como de la pera.

En el caso del análisis de los sensores de manera individual frente a las tres características simultáneamente, se observó que los sensores de óxido metálico también ofrecieron mejores resultados, sin embargo, algunos canales del sensor espectrométrico ofrecieron resultados relevantes, los canales del módulo de espectrometría respondieron mejor ante la descomposición

de la pera como es el caso de los canales C (450 *nm*) y U (860 *nm*) para el modelo lineal de regresión y los canales D (485 *nm*) S (760 *nm*) y U (860 *nm*) para el modelo cuadrático de regresión de esta fruta. Se evidencia que están incluidos valores de longitud de onda que abarcan desde los 485 *nm* hasta los 860 *nm*.

En cuanto a los sensores de óxido metálico analizados frente a las tres características simultáneamente, nuevamente los sensores de la familia TGS mostraron resultados superiores a los de la familia MQ, siendo los que mejores resultados ofrecieron, los sensores TGS-826 con 3 ajustes (configuración en serie con regresión lineal para plátano, configuración en serie con regresión lineal para pera y configuración en amplificador operacional con regresión lineal para pera), TGS-con 3 ajustes 2602 (configuración en serie con regresión lineal para plátano, configuración en serie con regresión cuadrática para plátano y configuración en serie con regresión cuadrática para pera) y TGS-2600 con 3 ajustes también (configuración en serie con regresión lineal para plátano, configuración en serie con regresión cuadrática para plátano y configuración en serie con regresión lineal para pera), en contraste con el MQ-135, que a pesar de tener 3 ajustes (configuración en serie con regresión lineal para pera, configuración en amplificador operacional con regresión lineal para pera y configuración en serie con regresión cuadrática para pera), fue el único de la familia en estar dentro de este grupo.

Finalmente, en el caso en el que se analizaron a los sensores como grupos definidos por las cámaras de sensado a la que pertenecían se observó que al trabajar con todos los sensores como variables independientes simultáneas se obtuvieron, en general, ajustes con un valor de R^2 mayores a 0.4, lo que demostró que los ajustes tomando como variables dependientes a los sensores involucrados simultáneamente en cada caja tiene un mayor peso que las regresiones individuales.

La cámara de sensores ópticos no presentó ajustes con valores de R^2 mayores a 0.4 para el caso de las regresiones lineal y cuadrática del plátano y para la regresión lineal de la pera considerando todos los sensores, sin embargo, para el caso de la pera, mostró tener valores de R^2 mayores a 0.6 para el caso de la regresión cuadrática, lo cual es señal de que los VOCs presentes en la descomposición de la pera son más susceptibles de ser detectados por el sensor de espectrometría.

Las cámaras diseñadas con la configuración en serie compuestas por sensores de las familias TGS (cámara 3) y MQ (cámara 1), obtuvieron valores de R^2 mayores a 0.4. En el caso de la cámara de sensado 2 se tuvieron los mejores ajustes para la regresión lineal tomando en cuenta la máxima pendiente para el plátano, así como también aquella que considera al tiempo de respuesta para la regresión lineal del plátano, en el caso de las regresiones con respecto a la pera, tanto las lineales como las cuadráticas presentaron valores altos de R^2 . En cuanto a la cámara 3 los mejores ajustes estuvieron presentes para las regresiones lineales del plátano que tomaban a cada una de las características, para la regresión lineal de la pera tomando en cuenta la diferencia de voltaje y para todas las regresiones cuadráticas de la pera con cada una de las características.

Por su parte las cámaras de sensado que poseían a las configuraciones de retroalimentación con amplificador operacional, para la familia MQ (cámara 4) y familia TGS (cámara 5) obtuvieron también ajustes con valores de R^2 cercanos a 1 aunque en menor medida que las cámaras de sensado con la configuración en serie. La cámara 4 tuvo los mejores ajustes para la regresión lineal de la pera con respecto a la diferencia de voltaje y a todas las regresiones cuadráticas realizadas para las 3 características. Por su parte la cámara 5 presentó los mejores valores de ajuste para el modelo de regresión lineal del plátano con respecto a la diferencia de voltaje, a las regresiones

lineales de la pera con respecto a la diferencia de voltaje y a la máxima pendiente y a las regresiones cuadráticas de la pera con respecto a las tres características.

Se puede notar que las regresiones cuadráticas de las tres características frente a la descomposición ofrecen los mejores valores de ajuste incluso para los sensores ópticos, por lo que se concluye que los modelos cuadráticos para la caracterización del día de descomposición son los que mejor caracterizan al proceso de putrefacción de la pera.

En resumen, los sensores de óxido metálico presentaron mejor respuesta que los sensores ópticos, de los sensores de óxido metálico, en general presentaron mejor ajuste para los modelos de regresión los sensores TGS particularmente en la configuración en serie para , finalmente el mejor ajuste de los sensores TGS se obtuvo en la regresión cuadrática hecha con las medidas de la pera, que toma en cuenta a todos los sensores frente a la característica de diferencia de voltaje para las dos configuraciones tanto en serie con un valor RMSE de 2.75 y R^2 de 0.9, como en retroalimentación con el amplificador operacional con valores de RMSE de 3.33 y R^2 de 0.84.

5.2. Trabajos futuros

El presente trabajo de investigación sirve como referente y punto de partida para estudios similares enfocados en otro tipo de frutas de interés, las sustancias analizadas y para las que se realizaron las calibraciones de los sensores, de acuerdo a los estudios mostrados, se presentan de manera general en los procesos de sobremaduración de la gran mayoría de frutas. Se recomienda tomar a consideración aquellas frutas que se ajusten a la realidad de producción del país para dotar de una mayor utilidad al estudio en virtud de aportar al desarrollo de los procesos de control de calidad en la industria ecuatoriana.

A partir de este trabajo, es posible ampliar la selección de sensores de óxido metálico y ópticos frente a otro tipo de frutas, e inclusive a otro tipo de procesos biológicos que involucren emisión de VOCs usando como punto de partida la metodología utilizada en el presente trabajo. Existen en el mercado sensores cuyos principios de funcionamiento son distintos a los de óxido metálico y los ópticos, se propone realizar estudios comparativos similares para contrastar los resultados con el presente trabajo, y buscar otras alternativas que puedan solventar las limitaciones de los sensores ópticos y de óxido metálico analizados.

Una vez descritos los sensores que exhibieron un comportamiento notable para la detección de VOCs durante la descomposición de la pera y las frutas, se sugiere diseñar narices con combinaciones de estos sensores y estudiar su comportamiento, tomando en cuenta los criterios de construcción de narices electrónicas utilizadas.

El módulo de sensores para espectrometría Spectral TRIAD AS7265x posee una limitación importante para su aplicación en la detección de gases, debido a la banda de frecuencias pequeña que maneja, sin embargo, puede emplearse para contrastar los datos registrados por los sensores de óxido metálico durante el avance de la descomposición de la fruta, mediante su uso como analizador del espectro que abarca la superficie de la fruta, esto a causa de que su rango de longitudes de onda comprende al espectro visible en su totalidad, lo cual lo hace idóneo para cuantificar la información observable a simple vista de las características de materiales sólidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agilent. (s.f.). Seminario Medioambiental Agilent. Agilent.
- Ahmad Fairuz, B. O., & Mohd Zubir, B. M. (2009). Optical Sensor in the Measurement of Fruits Quality: A Review on an Innovative Approach . *International Journal of Computer and Electrical Engineering*.
- Amirul, A. R. (05 de 2015). *Researchgate*. Obtenido de https://www.researchgate.net/figure/A-typical-simple-bubbler-system-used-for-fix-point-RH-control-modified-after-Forney-et-al_fig1_283042444
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, H., & Clifford, S. (2004). A review of gas sensors employed in electric nose applications. *Emerald Insight*.
- Baldini, F., Chester, A. N., Homola, J., & Martellucci, S. (2004). *Optical Chemical Sensors*. Erice: Springer.
- Berhal, C., De Clerck, C., Fauconnier, M.-L., Levicek, C., Boullis, A., Kaddes, A., . . . Massart, S. (16 de Mayo de 2017). First Characterisation of Volatile Organic Compounds Emitted by Banana Plants. *Scientific Reports*, 1. doi: DOI: 10.1038/srep46400
- Boylestad, R. L., & Nashelsky, L. (2009). *Electrónica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos*. México: Pearson Education.
- Burlachenko, J., Kruglenko, I., Snopok, B., & Persuad, K. (2016). Sample handling for electronic nose technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
- Chou, J. (2000). *Hazardous Gas Monitors: A practical guide to Selection, Operation and Applications*.

- Consiglio Nazionale della Ricerche. (2019). *Consiglio Nazionale della Ricerche*. Obtenido de <https://www.cnr.it/en/focus/036-2/fruit-quality-assessed-by-highly-sensitive-methods-for-volatile-organic-compounds-voc-detection-pptv>
- Correa Hernando, E. C. (2003). Desarrollo de una aplicación a la detección de aromas para una nariz electrónica del tipo Microbalanzas de Cristal de Cuarzo (QCM) para su adaptación a la determinación de calidad en frutas. Madrid, Madrid, España: Universidad Politécnica de Madrid.
- Correa, E. C. (2005). Nariz electrónica ¿Herramienta para la calidad en la industria agroalimentaria? 8. Recuperado el 14 de 05 de 2019, de http://oa.upm.es/9957/2/Correa_NEHerramientaIndAgroali_Calidad_2005.pdf
- Crespo, M. D. (2017). *Arduino en español : Arduino Mega 2560*. Obtenido de <http://manueldelgadocrespo.blogspot.com/p/arduino-mega-2560.html>
- Diaz Delgado, R. (2002). Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica. Barcelona.
- Electrónica Embajadores. (2019). *Electrónica Embajadores*. Obtenido de <https://www.electronicaembajadores.com/es/Productos/Detalle/SA5CATX1/sistemas-de-alimentacion/fuentes-de-alimentacion-conmutadas-formato-caja/fuente-alimentacion-conmutada-atx-500w>
- Electrónica, CDMX. (2019). Obtenido de <https://www.cdmxelectronica.com/producto/celda-peltier/>
- Electronics, H. (s.f.). MQ-2 Semiconductor Sensor for Combustible Gas.

Electronics, H. (s.f.). MQ-9 Semiconductor Sensor for CO/Combustible Gas. *MQ-9 Semiconductor Sensor for CO/Combustible Gas*.

Electronics, H. (s.f.). Technical data MQ - 5 Gas sensor. *Technical data MQ - 5 Gas sensor*.

Electronics, H. (s.f.). Technical Data MQ 4 sensor. *Technical Data MQ 4 sensor*.

Electronics, H. (s.f.). Technical data MQ-135 Gas Sensor. *Technical data MQ-135 Gas Sensor*.

Electronics, H. (s.f.). Technical data MQ-138 Gas Sensor. *Technical data MQ-138 Gas Sensor*.

Electronics, H. (s.f.). Technical data MQ-3 gas sensor. *Technical data MQ-3 gas sensor*.

Electronics, H. (s.f.). Technical data MQ-6 Gas Sensor. *Technical data MQ-6 Gas Sensor*.

Electronics, H. (s.f.). Technical Data MQ-7 Gas sensor. *Technical Data MQ-7 Gas sensor*.

Electronics, H. (s.f.). Technical Data MQ-8 Gas sensor. *Technical Data MQ-8 Gas sensor*.

Electronics, M. (s.f.). *MicroCare Electronics*. Obtenido de <https://electronics.microcare.com/es/resources/faqs/que-son-los-voc-por-que-representan-un-problema-que-productos-de-microcare-contienen-voc/>

Figaro. (2004). TGS-826 - for the detection of ammonia. Arlington Heights, Illinois, U.S.A.

Figaro. (Septiembre de 2013). TGS-2600 - for the detection of Air Contaminants. *TGS-2600 - for the detection of Air Contaminants*. Mino, Osaka, Japón.

Figaro. (17 de 12 de 2019). *Operating Principle*. Obtenido de Operating Principle: <https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/mos-type.html>

Figaro. (s.f.). Technical information for TGS2620. *Technical information for TGS2620*. Illinois, U.S.A.

Figaro. (s.f.). TGS 2602 - for the detection of Air Contaminants. *TGS 2602 - for the detection of Air Contaminants*. Illinois, U.S.A.

Figaro. (s.f.). TGS 2610 - for the detection of LP Gas. *TGS 2610 - for the detection of LP Gas*.

Illinois, U.S.A.

Figaro. (s.f.). TGS 822 - for the detection of Organic Solvent Vapors. *TGS 822 - for the detection of Organic Solvent Vapors*. Illinois, U.S.A.

Gobbi, E., Falasconi, M., Concina, I., Mantero, G., Bianchi, F., Mattarozzi, M., . . . Sberveglieri, G. (2010). Electronic nose and Alicyclobacillus spp. spoilage of fruit juices: An emerging diagnostic tool. *Food Control*, 1374 - 1382.

Green Facts. (2007). *Green Facts*. Obtenido de <https://www.greenfacts.org/es/glosario/mno/metano.htm>

HEDETECH. (01 de 11 de 2019). *Tedlar® PVF Gas Sampling Bags with stopcock valve with silicone septum TDL11_1L (air sample bag)*. Obtenido de HEDETECH: <http://www.hedetech.net/sale-7806223-tedlar-pvf-gas-sampling-bags-with-stopcock-valve-with-silicone-septum-tdl11-1l-air-sample-bag.html>

Hodgkinson, J., & Tatam, R. (2012). Optical Gas sensing: a review. *Measurement science and technology*, 1-3.

Informática Moderna. (2019). *Informática Moderna*. Obtenido de http://www.informaticamoderna.com/Fuente_ATX.htm

Joaquín Amat, R. (Enero de 2016). *RPubs*. Obtenido de https://rpubs.com/Joaquin_AR/219504

Joaquin Amat, R. (Julio de 2017). *RPubs*.

JOOM. (2019). *JOOM*. Obtenido de <https://www.joom.com/es/products/1492589364695499337-64-1-709-805704882>

- Kesselmeier, J., & Staudt, M. (1999). Biogenic Volatile Compounds (VOC) An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*.
- Konduru, T., Rains, G. C., & Li, C. (2015). A Customized Metal Oxide Semiconductor- Based Gas Sensor Array for Onion Quality Evaluation: System Development and Characterization. *Sensors*, 1253 - 1273.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J. E., Paul, N. D., & Hewitt, C. N. (2009). Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*, 27.
- Lebrun, M., Plotto, A., Goodner, K., Ducamp, N.-N., & Baldwin, E. (2008). Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography. *Postharvest Biology and Technology*, 122-131.
- Ligor, M., & Busaewsky, B. (2003). Study of VOC distribution in citrus fruits by chromatographic analysis. *Anal Bioanal Chem*.
- Llobet, E., Brezmes, J., Vilanova, X., Sueiras, J., & Correig, X. (1997). Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady state responses of a thick film tin oxide gas sensor array. *Sensors and Actuators*, 14-19.
- Llumiquinga Pachi, G. N. (2018). Desarrollo e implementación de una nariz electrónica usando sensores semiconductores de óxido metálico para analizar el estado de madurez de frutas como plátano y frutilla. Sangolquí, Pichincha, Ecuador. Recuperado el 14 de Mayo de 2019
- Mathworks. (2019). *MathWorks*. Obtenido de <https://la.mathworks.com/help/stats/kruskalwallis.html>
- Mechatronics, N. (12 de 2019). *Naylamp Mechatronics*. Obtenido de <https://naylampmechatronics.com/termicos/46-celda-peltier-tec1-12706-.html>

- Mildner-Szkudlarz, S., & Jeleń, H. H. (2008). The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of the adulteration of olive oil with hazelnut oil. *Food Chemistry*, 751–761.
- Minitab Blog Editor. (01 de 07 de 2013). *The Minitab Blog*. Obtenido de <https://blog.minitab.com/blog/adventures-in-statistics-2/how-to-interpret-regression-analysis-results-p-values-and-coefficients>
- Mora, X. (29 de Enero de 2018). Las temperaturas elevadas descomponen los alimentos. (R. Sociedad, Entrevistador)
- Moreno, I., Caballero, R., Galán, R., Matía, F., & Jiménez, A. (2011). La Naríz Electrónica: Estado del Arte. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática industrial*, 76-91.
- OMS. (15 de 05 de 2019). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de https://www.who.int/foodsafety/areas_work/foodborne-diseases/es/
- Pearce, T., Schiffman, S. S., Nagle, H. T., & Gardner, J. W. (2003). *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Pieczywek, P. M., Cybulska, J., Szymańska-Chargot, M., Siedliska, A., Zdunek, A., . . . Kurenda, A. (2017). Early detection of fungal infection of stored apple fruit with optical sensors – comparison of biospeckle, hyperspectral imaging and chlorophyll fluorescence. *Food Control*.
- Prometec. (2019). *Prometec*. Obtenido de <https://www.prometec.net/multiplexor-74hc4067/>
- Quintero Camacho, R. (2003). Método para linealizar la salida de un sensor. *Ciencia Investigación Academia Desarrollo*, 82-85.

- Ragubeer, C. (2015). The emission of volatile organic compounds (VOCs) from rotting fruits and wilting flowers. Pietrmarizburg, Sudáfrica.
- Reinhard, H., Fritz, S., & Otmar, Z. (2008). Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements. *Food Science and Technology*, 1906-1912.
- Rodríguez, A., Alquézar, B., & Peña, L. (2012). Fruit Aromas in mature fleshy fruits and signals of readiness for predation and seed dispersal. *New Phytologist*, 36.
- Rodríguez, V. (2 de Enero de 2019). Frutas Exóticas Ecuatorianas en Mercados Internacionales. (M. F. Granja, Entrevistador)
- Rogers, H. J., & Müller, C. T. (22 de Agosto de 2017). VOC Analysis of food.
- R-Senda. (2019). *Hoja de datos Fuente ATX*.
- Seidle, N. (2019). *SparkFun*. Recuperado el 01 de Julio de 2019, de <https://learn.sparkfun.com/tutorials/spectral-triad-as7265x-hookup-guide/all>
- Setter, J. R., & Pensore, W. R. (2001). *Electrochemistry Encyclopedia*. (Department of Biological, Chemical and Physical Sciences Illinois Institute of Technology Chicago) Recuperado el 02 de Diciembre de 2016, de <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-n01-nose.htm>
- Skoog, D., & James, L. (1994). *Análisis Instrumental*. Armenia: Mc Graw-Hill.
- Sparkfun. (2019). *Bi-Directional Logic Level Converter Hookup Guide*. Obtenido de <https://learn.sparkfun.com/tutorials/bi-directional-logic-level-converter-hookup-guide/all>
- Synacorp. (2019). *Synacorp*. Obtenido de <http://synacorp.my/v3/en/gas-sensors/812-mq-3-alcohol-gas-sensor-module-detector.html>
- Synacorp. (s.f.). MQ-3 Alcohol gas sensor Module detector.

- Vallejo Rodriguez, Z. P., & Zurita Trujillo, D. A. (Agosto de 2017). Diseño e implementación de un sistema mecatrónico portable con dopaje automático para detección de muestras explosivas. Sangolquí, Pichincha, Ecuador.
- Van Beers, R., León Gutierrez, L., Schenk, A., Nicolai, B., Kayacan, E., & Saeys, W. (2014). Optical measurement techniques for the ripeness determination of Braeburn apples. *International conference of agricultural engineering*.
- W&T. (s.f.). *W&T Conecta*. Obtenido de <https://www.wut.de/e-57618-13-apes-000.php>
- Zhang, H., Chang, M., Wang, J., & Ye, S. (2008). Evaluation of peach quality indices using an electronic nose by MLR, QPST and BP network. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 332-338.
- Zhang, H., Wang, J., & Ye, S. (2008). Predictions of acidity, soluble solids and firmness of pear using electronic nose technique. *Journal of food Engineering*, 370-378.
- Zhihui, W., Yuhua, B., & Shuyu, Z. (2003). A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing. *Atmospheric Environment*, 3771.
- Zhu, X., Qiumian, L., Jun, L., Jun, L., Weixin, C., & Xueping, L. (2018). Comparative Study of Volatile Compounds in the Fruit of Two Banana Cultivars at Different Ripening Stages. *MDPI*.

ANEXOS