

## VARIACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN SENSORES QUÍMICO-RESISTIVOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE PESTICIDAS EN UN PRODUCTO AGRÍCOLA

COLOMBIAN JOURNAL OF ADVANCED TECHNOLOGIES  
INDICATIONS FOR PAPERSON

MSc. Manuel Rivera Guerrero\*, MSc. Diego Pelaez Carrillo\*  
PhD. Oscar Gualdron Guerrero \*

\* **Universidad de Pamplona**, Sistemas Multisensorial y Reconocimiento de Patrones  
(GISM). Ciudadela Universitaria. Pamplona, Norte de Santander, Colombia.  
Tel.: 57-7-5685303, Fax: 57-7-5685303, Ext. 144  
E-mail: (manuel.rivera, diego.pelaez, oscar.gualdron)@unipamplona.edu.co

**Resumen:** En el presente trabajo se desarrolló una metodología para la cuantificación de pesticidas (organofosforados) en el duraznero (*Prunus pérsica*), presente en la región alrededor de la ciudad de Pamplona del Departamento Norte de Santander, utilizando un sistema multisensorial (nariz electrónica), el cual posee una matriz de sensores químico-resistivos, los cuales envían una señal de los volátiles presentes en las muestras, estas señales se procesan y los datos obtenidos se utilizan para realizar las técnicas de reconocimiento de patrones, se pudo observar que los sensores reaccionan ante los compuestos volátiles presentes en el durazno sin la presencia de pesticidas, a su vez con las concentraciones de pesticidas conocidas en el fruto, las técnicas de procesamiento inteligente de la información fueron, análisis estadístico de componentes (PCA), en los cuales se trabaja con una matriz de datos generada con los sensores correspondientes a cada muestra, los resultados de estas técnicas nos mostraron una clasificación de los frutos con ausencia de pesticidas y los que se encuentren contaminados, además los clasifica con diferentes concentraciones de pesticida.

**Palabras clave:** Nariz electrónica, volátiles, procesamiento de datos, PCA.

**Abstract:** In this work, it was developed a methodology for the quantification of pesticides (organophosphates) in peach tree (*Prunus pérsica*), present in the region around the city of Pamplona, Norte de Santander Department, using a multisensory system (electronic nose), which has a matrix of chemical-resistive sensors, which send a signal of the volatiles present in the samples, these signals are processed and the data obtained are used to perform the pattern recognition techniques, It was possible to observe that the sensors react to the volatile compounds present in the peach without the presence of pesticides, in turn with the concentrations of known pesticides in the fruit, the techniques of intelligent processing of the information were, statistical analysis of components (PCA), in which it works with a data matrix generated with the sensors corresponding to each sample, the results of these techniques showed us a classification of the fruits with absence of pesticides and those that are contaminated, in addition it classifies them with different concentrations of pesticide

**Keywords:** Electronic nose, volatile, data processing, PCA.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los sensores de gases semiconductores de óxidos metálicos (MOS), tienen gran uso en la actualidad, debido a la conductividad eléctrica que presentan, esta se ve regulada por la reacción que tiene el semiconductor frente a los gases presentes en el espacio de control. Al estar formados por materiales dieléctricos, cuentan con diferentes propiedades físicas, eléctricas: conductividad, pérdidas dieléctricas, polarización, entre otras. Estas propiedades les dan la capacidad de detectar, amplificar y modular señales eléctricas y ópticas (Castañeda-Aviña, 2018).

Los MOS tienen una aplicabilidad muy amplia, en las cuales se incluyen, el campo medioambiental, con el control de la calidad del aire, la seguridad de procesos industriales, con la detección de gases tóxicos y explosivos, en aplicaciones de la salud, donde se pueden dar anticipos de un diagnóstico médico mediante la respiración, en la calidad de productos agrícolas, como la presencia de pesticidas en exceso, con los cuales violan los límites mínimos permitidos. Este uso generalizado de los MOS para diversas aplicaciones, se deben a su bajo costo, simplicidad, a su alta sensibilidad, flexibilidad en la fabricación y su excelente compatibilidad con dispositivos electrónicos modernos (Gao & Zhang, 2018).

Uno de estos dispositivos electrónicos es la nariz electrónica (E-Nose), el cual es un método multisensorial, que muestra ventaja sobre otros métodos analíticos tradicionales, al ser amigable con las muestras, ya que tiene la capacidad de detectar los volátiles emitidos, sin llevar a cabo pretratamiento a la muestra y por ende no la destruye. Una variedad de estos dispositivos contiene sensores MOS, los cuales generan a un cambio en la resistencia eléctrica como consecuencia de la reacción química. Basados en estos cambios de las resistencias eléctricas, se pueden usar los datos para predecir concentraciones u otras características de un compuesto identificado (Apetrei et al., 2020).

La E-Nose es un instrumento el cual está diseñado para distinguir olores complejos, asemejándose a la nariz humana, mediante una serie de sensores. Una configuración común de este dispositivo consta de una serie de sensores de gas, que detectan los volátiles emitidos por las muestras, además cuenta

con un convertidor de analógico a digital, acoplado a una computadora que cuenta con un algoritmo de reconocimiento de patrones. Este método tiene un rango de aplicación muy grande, comparado con métodos tradicionales, dado su bajo costo, la detección rápida que presenta y al ser un método amigable con la muestra (Mohd Ali et al., 2020).

Una vez los sensores de la nariz electrónica recolecten los datos de los volátiles emitidos por la muestra es necesario contar con algoritmos de reconocimiento de patrones aptos para analizarlos, y así tener una clasificación cualitativa o cuantitativa, dependiendo del objetivo de la investigación, los que se han utilizado ampliamente en diversos trabajos incluyen, red neuronal artificial (ANN), red neuronal convolucional (CNN), análisis de componentes principales (PCA), regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) y máquina de vectores de soporte (SVM) (Tan & Xu, 2020).

La nariz electrónica es un sistema multisensorial que se ha utilizado en trabajos de investigación en la rama de la agricultura y los productos alimenticios, las cuales varían con respecto a las características de los volátiles que detectan los sensores, se puede determinar la madurez de diferentes productos (plátano, guayaba), la calidad (manzana), detección de bacterias (queso), detección de contaminación (trigo), adulteración y determinación de la vida útil (leche), lo cual muestra el buen rendimiento de este método de análisis cuando se trabaja con frutas o vegetales para proporcionar una inspección de calidad, un procedimiento rápido y más consistente. (Gliszczynska-Świgło & Chmielewski, 2017; Mohd Ali et al., 2020)

Colombia es un país que tiene la mayoría de su economía girando entorno a los procesos agrícolas, debido a la gran variedad de pisos térmicos que poseen las diferentes regiones, estos son materias primas para productos con valor agregado, o simplemente para el consumo cotidiano. Uno de los mayores inconvenientes que presentan estos procesos es el uso indiscriminado de pesticidas, los cuales son utilizados para el manejo de plagas y enfermedades, los cuales no cuentan con los efectos secundarios que esto produce, contaminación de alimentos, deterioro medioambiental al contaminar fuentes hídricas y suelos, enfermedades a largo plazo en animales y

en los seres humanos, que las consumen y los que están encargados de su cultivo (Jiao et al., 2020; Möhring et al., 2020).

En este trabajo se implementarán varios sensores en la nariz electrónica para ver su respuesta eléctrica con respecto a los volátiles emitidos por un fruto de la región (Durazno- *Prunus Persica*), además se analizará la respuesta si se le añade un pesticida característico en su proceso de cultivo, con los datos obtenidos utilizar un algoritmo de reconocimiento de patrones para demostrar si se puede realizar una respectiva clasificación.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La variación del potencial eléctrico en los sensores químico-resistivos, se realizó en el durazno (*Prunus pérsica*), primero puro y luego con la adición de diferentes concentraciones de pesticidas, según la cantidad de volátiles emitidos por cada una de las muestras, los sensores reaccionan o no, y basados en estos se evaluó la capacidad que tiene el sistema multisensorial para cuantificar la presencia de pesticidas. A continuación, se explica de donde se tomaron las muestras, como se prepararon las muestras, los sensores utilizados en la nariz electrónica y el sistema de procesamiento de datos que se utilizó.

### 2.1 Preparación de la muestra

Para las pruebas realizadas, se tomaron frutos de los alrededores de la ciudad de Pamplona, Norte de Santander, Colombia. A los duraznos se le agregó un pesticida seleccionado por un profesional, el cual realizó la elección de un pesticida que cuenta con el componente activo organofosforado, dado que este es uno de los que presenta mayor toxicidad en el cultivo y a largo plazo puede presentar problemas en la salud de los consumidores y agricultores. Las muestras se prepararon con material volumétrico en el laboratorio para garantizar precisión en las medidas, todas las pruebas se realizaron por triplicado.

### 2.2 Nariz Electrónica

Para la detección de los volátiles en las muestras puras y las que contienen una cantidad controlada de pesticida se utilizó una nariz electrónica que se fabricó en la Universidad de Pamplona (figura 1), se observa la cabina de la muestra, donde se concentran los volátiles emitidos, luego una bomba interna transporta estos volátiles a la cabina donde

se encuentran los sensores químico-resistivos, donde estos muestran una variación en el potencial electrostático dependiendo de los volátiles presentes.

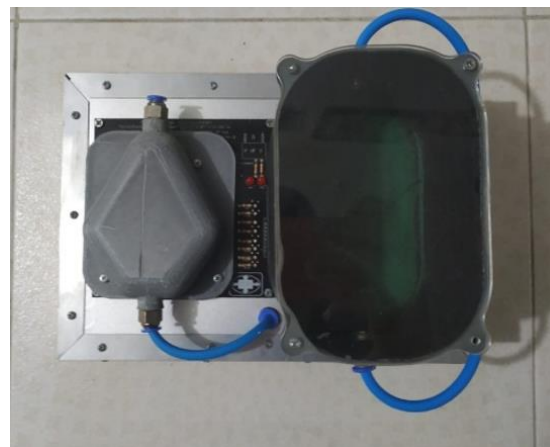


Fig. 1. Nariz electrónica Universidad de Pamplona

La elección de estos sensores se basó en la información recopilada de los volátiles emitidos normalmente por el fruto de estudio (durazno). Los sensores utilizados presentan alta sensibilidad a estos volátiles y su tiempo de vida es largo. En la tabla 1 se describen cada uno de los sensores de gases utilizados en la nariz electrónica. Los ocho sensores de gases utilizados para el desarrollo del equipo fueron de tipo semiconductor TGS (Taguchis) de la casa japonesa Figaro Inc (Wang et al., 2009).

Tabla 1: Sensores utilizados en la nariz electrónica

Sensor de gas FIGARO	Tipo de gas
TGS-821	Hidrogeno
TGS-813	Gases combustibles
TGS-832	CFC
TGS-825	Sulfato de Hidrogeno
TGS-880	Olores de la comida
TGS-822	Vapores orgánicos
TGS-800	Contaminantes de aire

El proceso de análisis de los frutos a través de la nariz electrónica cuenta por tres pasos, los cuales tienen unos tiempos característicos que permiten una toma de muestras óptima, este proceso se realizó basado en trabajos de investigación previos, realizados por el grupo de investigación:

- La etapa de muestreo donde se concentra los compuestos volátiles del fruto en una cámara para su posterior toma de datos, en esta etapa las

muestras se encuentran herméticamente cerradas (4 minutos).

- Una segunda etapa que cuenta con la medición a través de los sensores químico-resistivos donde responden a la presencia de los compuestos volátiles de la muestra, teniendo en cuenta su fabricación y principio de funcionamiento, con el fin que los sensores tomen una temperatura apta para una adecuada reacción a los volátiles expuestos (5 minutos).

- Por último la etapa de adquisición y procesamiento de las señales eléctricas que provienen de la matriz de sensores, para su posterior análisis (4 minutos)

### 2.3 Procesamiento de los datos

El proceso de reconocimiento de patrones es una fase primordial en el análisis hecho por la nariz electrónica, un buen resultado va de la mano con una buena reacción de los sensores a los volátiles presentes en la muestra. Basados en las diferencias eléctricas presentadas, se organizan los datos recopilados en una matriz  $X$ , con dimensiones  $n \times m$  donde cada columna ( $m$ ) muestra la información recopilada por los sensores y cada fila ( $n$ ) representa cada una de las muestras analizadas, primero sin la presencia de pesticidas y luego con una concentración determinada.

Estos métodos también se caracterizan por dividir las muestras, en un conjunto con el cual se realiza la predicción, que se utiliza para observar la capacidad de generalización del modelo y otro con el conjunto de calibración, con el cual se ajusta el modelo.

### Análisis de componentes principales (PCA)

PCA es un método de reconocimiento de patrones no supervisado donde la matriz  $X$  se descompone en un producto de otras dos matrices: puntajes ( $T$ ) y cargas ( $P$ ). Teniendo estas dos matrices de calculan los componentes principales (PC) usando los algoritmos correspondientes a través de MatLab. Generalmente, pero no siempre la primera PC, contiene la varianza máxima explicada del conjunto de datos de interés. La siguiente PC, la segunda contiene una varianza explicada más baja que la PC1 y más alta que la PC3, y así se continúa sucesivamente (Bona et al., 2018).

Los resultados de la descomposición de la matriz  $X$  en puntajes y cargas pueden interpretarse gráficamente: la matriz de puntajes proporciona información sobre la muestra (líneas de la matriz

$X$ ), mientras que las cargas aportan información con respecto a los variables (columnas  $X$ ). Para interpretar estos gráficos, es necesario observar las partes negativas y positivas de cada PC elegida durante el desarrollo del modelo de PCA.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

El primer objetivo de esta investigación fue observar las respuestas que tienen los sensores de gas semiconductor de óxido metálico (MOS) presentes en la nariz electrónica, a los volátiles emitidos por la fruta que se analizó (melocotón), la cual muestra una respuesta satisfactoria, ya que se observa una diferencia eléctrica en la señal (figura 2), lo que evidencia una reacción química dentro de los sensores químico-resistivos utilizados, lo que significa que se hizo una buena selección de los sensores, los cuales son adecuados para capturar los volátiles presentes.

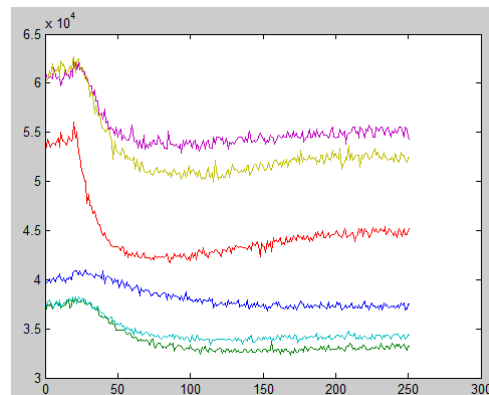


Fig. 2. Respuesta de los sensores al fruto sin pesticidas

El segundo objetivo de la investigación se divide en dos, la primera parte se centró en la respuesta de los sensores MOS, a la adición de plaguicida a la fruta (melocotón), que observó una diferencia eléctrica en las señales emitidas por los sensores elegidos, en base a esto se realizó la segunda parte, que consistió en realizar un procedimiento en el que se utilizó un sistema de reconocimiento de patrones (PCA). Una vez realizado este procedimiento, se vio en la figura 3 la capacidad de la nariz electrónica acoplada a este algoritmo para agrupar las frutas sin presencia de plaguicida (caja azul) y las frutas con presencia de una concentración conocida de plaguicida (caja roja).

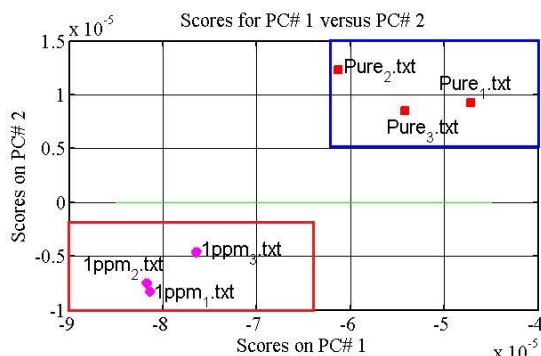


Fig. 2. PCA frutos puros (azul) y con pesticida (rojo)

#### 4. CONCLUSIONES

Los sensores de gases semiconductores de óxidos metálicos (MOS), mostraron que tienen la capacidad de detectar los volátiles presentes en el fruto (durazno), debido al cambio del potencial electrostático en las muestras, tanto en los frutos puros, como en los que contienen una concentración de pesticida conocida, esto evidencia dos aspectos importantes, el primero la elección adecuada de los sensores MOS, basados en la información conocida de los volátiles emitidos por el fruto y la segunda la posibilidad de realizar estudios posteriores, basados en las diferencias dieléctricas mostradas por los sensores debido a una reacción química llevada a cabo en su interior.

Una vez observada la respuesta satisfactoria de los sensores MOS, que se encuentran acoplados a la E-Nose, se procedió a implementar un análisis de componente principales (PCA), este evidencio que, al tener una variación del potencial electrostático de los sensores químico-resistivos, que representa la presencia de los volátiles emitidos, se puede realizar una clasificación adecuada de los frutos (durazno) sin pesticidas o puros, con respecto a los frutos a los cuales se les agrego una concentración conocida del compuesto químico, agrupándolos en diferentes clases.

El siguiente paso para este estudio es evaluar la capacidad que tiene los sensores MOS, en conjunto con la nariz electrónica y un algoritmo de reconocimiento de patrones, de tener una detección y clasificación optima, de los frutos con presencia de pesticida con una concentración aproximada a los límites permitidos por las regulaciones nacionales e internacionales.

#### RECONOCIMIENTO

Es de carácter opcional y donde se puede dar crédito a instituciones y personas por su aporte.

#### REFERENCIAS

- Apetrei, C., Bounegru, A., & Virginia, B. (2020). Electronic Noses and Traceability of Foods. In *Electronic Noses and Traceability of Foods*. Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22852-7>
- Bona, E., Março, P. H., & Valderrama, P. (2018). Chapter 4 - Chemometrics Applied to Food Control. In A. M. Holban & A. M. B. T.-F. C. and B. Grumezescu (Eds.), *Handbook of Food Bioengineering* (pp. 105–133). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811445-2.00004-0>
- Castañeda-Aviña, L. (2018). Sensores de gases basados en semiconductores. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, 6, 0. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2007-97532018000300004&nrm=iso](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-97532018000300004&nrm=iso)
- Gao, X., & Zhang, T. (2018). An overview: Facet-dependent metal oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 277, 604–633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.129>
- Gliszczynska-Świgło, A., & Chmielewski, J. (2017). Electronic Nose as a Tool for Monitoring the Authenticity of Food. A Review. *Food Analytical Methods*, 10(6), 1800–1816. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0739-4>
- Jiao, C., Chen, L., Sun, C., Jiang, Y., Zhai, L., Liu, H., & Shen, Z. (2020). Evaluating national ecological risk of agricultural pesticides from 2004 to 2017 in China. *Environmental Pollution*, 259, 113778. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113778>
- Mohd Ali, M., Hashim, N., Abd Aziz, S., & Lasekan, O. (2020). Principles and recent advances in electronic nose for quality inspection of agricultural and food products. *Trends in Food Science & Technology*, 99, 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.02.028>
- Möhring, N., Dalhaus, T., Enjolras, G., & Finger, R. (2020). Crop insurance and pesticide use

in European agriculture. *Agricultural Systems*, 184, 102902.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.agsy.2020.102902>

Tan, J., & Xu, J. (2020). Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review. *Artificial Intelligence in Agriculture*, 4, 104–115.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aiia.2020.06.003>

Wang, Y., Yang, C., Li, S., Yang, L., Wang, Y., Zhao, J., & Jiang, Q. (2009). Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP–SPME with GC–MS. *Food Chemistry*, 116(1), 356–364.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.004>