Alvaro Arrieta^{1*}, Oscar Fuentes², Reinaldo Pestana³

¹ Departamento de Biología y Química, Facultad de Educación y Ciencias, Universidad de Sucre, Sincelejo–Colombia

² Grupo de Investigación DANM, Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Universidad Pontificia Bolivariana, Montería–Colombia

³ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Montería–Colombia

Corresponding author: alvaro.arrieta@unisucra.edu.co

Graphical abstract **Portable electronic tongue based on PSoC and android technology for analysis of raw milk****Abstract**

In this paper the development of a multichannel portable electrochemical device based on PSoC technology (Programmable System on Chip) is shown, which enables the execution of an electrochemical technique for signal acquisition known as cyclic voltammetry, and an Android application with communication by Bluetooth to control the device developed. These elements are coupled as signal processing stages and data processing of an electronic tongue, with the aim to discriminate and classify milk samples according to their taste properties. The development of the device was made on a single chip, thanks to the benefits provided by the PSoC technology, FreeSoC card inside contains a PSoC5 LP chip, in which was set a whole electrochemical electronic measurement system through programming environment PSoC Creator. The Android application was developed from the Android Studio programming environment, in which two corresponding activities were designed to control device for signal acquisition and recording of these signals in a database. The technique of cyclic voltammetry was applied in three samples of milk with different taste properties and could observe the system's ability to respond with unique patterns against each substance, additionally a statistical method known Principal

Keywords

Electronic Tongue
Android
PSoC
PCA
Electrochemical sensor

Component Analysis was applied for the recognition of patterns, where it could discriminate three kinds of milk (whole, semi-skimmed and semi lactose-free), so this device is shown as a technological tool for quality control in the dairy industry.

Lengua electrónica portátil con tecnología PSoC y android para el análisis de leche cruda

Resumen

En este artículo se presenta el desarrollo de un equipo multicanal de medidas electroquímicas portátil, a base de la tecnología PSoC (Programmable System on Chip), que permite la ejecución de una técnica de adquisición de señales conocida como voltametría cíclica, y una aplicación Android dotada de comunicación bluetooth para controlar el dispositivo desarrollado. Estos elementos se acoplaron como etapas de tratamiento de señales y procesamiento de datos de una lengua electrónica, con el objetivo de discriminar y clasificar muestras de leche según sus propiedades gustativas. El desarrollo del dispositivo se hizo en un mismo chip, gracias a las prestaciones que brinda la tecnología PSoC, se usó la tarjeta FreeSoC que en su interior contiene un chip PSoC5 LP, dentro del cual se configuró todo un sistema electrónico de medidas electroquímicas a través del entorno de programación PSoC Creator. La aplicación Android se desarrolló desde el entorno de programación Android Studio, en el cual se diseñaron dos actividades correspondientes al control del dispositivo para la adquisición de señales y el registro de estas señales en una base de datos. Se aplicó la técnica de voltametría cíclica en tres muestras de leche con diferentes propiedades gustativas y se pudo observar la capacidad del sistema para responder con patrones únicos frente a cada sustancia, adicionalmente se aplicó un método estadístico conocido como análisis de componentes principales para el reconocimiento de patrones, donde se pudieron discriminar tres tipos de leche (entera, semidescremada y semideslactosada), así este dispositivo se muestra como una herramienta tecnológica para realizar control de calidad en la industria de los lácteos.

Palabras claves

Lengua electrónica
Android
PSoC
PCA
Sensores electroquímicos

Recived: 18-10-2016

Accepted: 01-11-2016

Publishing date: 15 - November - 2016

Revision Code: 20160908-MSPL [Pag. 97-105]

Corresponding author:

alvaroangel.arrieta@gmail.com

Lengua electrónica portátil con tecnología PSoC y android para el análisis de leche cruda

Alvaro Arrieta^{1*}, Oscar Fuentes², Reinaldo Pestana³

¹ *Departamento de Biología y Química, Facultad de Educación y Ciencias, Universidad de Sucre, Sincelejo–Colombia*

² *Grupo de Investigación DANM, Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Universidad Pontificia Bolivariana, Montería–Colombia*

³ *Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Montería–Colombia*

Corresponding author: alvaro.arrieta@unisucra.edu.co

Resumen

En este artículo se presenta el desarrollo de un equipo multicanal de medidas electroquímicas portátil, a base de la tecnología PSoC (Programmable System on Chip), que permite la ejecución de una técnica de adquisición de señales conocida como voltametría cíclica, y una aplicación Android dotada de comunicación bluetooth para controlar el dispositivo desarrollado. Estos elementos se acoplaron como etapas de tratamiento de señales y procesamiento de datos de una lengua electrónica, con el objetivo de discriminar y clasificar muestras de leche según sus propiedades gustativas. El desarrollo del dispositivo se hizo en un mismo chip, gracias a las prestaciones que brinda la tecnología PSoC, se usó la tarjeta FreeSoC que en su interior contiene un chip PSoC5 LP, dentro del cual se configuró todo un sistema electrónico de medidas electroquímicas a través del entorno de programación PSoC Creator. La aplicación Android se desarrolló desde el entorno de programación Android Studio, en el cual se diseñaron dos actividades correspondientes al control del dispositivo para la adquisición de señales y el registro de estas señales en una base de datos. Se aplicó la técnica de voltametría cíclica en tres muestras de leche con diferentes propiedades gustativas y se pudo observar la capacidad del sistema para responder con patrones únicos frente a cada sustancia, adicionalmente se aplicó un método estadístico conocido como análisis de componentes principales para el reconocimiento de patrones, donde se pudieron discriminar tres tipos de leche (entera, semidescremada y semideslactosada), así este dispositivo se muestra como una herramienta tecnológica para realizar control de calidad en la industria de los lácteos.

Palabras Claves

Lengua electrónica
Android
PSoC
PCA
Sensores electroquímicos

1. Introducción

En la industria de alimentos es necesario garantizar la calidad gustativa de sus productos, por esta razón los productores se ven obligados a fomentar el uso de métodos de análisis y control de calidad cada vez

más precisos y eficientes, ya que el aspecto, el olor y el sabor de los alimentos son pieza clave para el éxito y aceptación de los mismos [1-6]. Uno de los métodos más rigurosos para la evaluación gustativa de un producto alimenticio es a través de un panel de cata, conformado por un grupo de personas

previamente entrenadas capaces de evaluar características específicas en los alimentos utilizando los órganos de los sentidos [7]. Otra forma de evaluar características gustativas en un alimento es con el uso de lenguas electrónicas, los cuales son dispositivos inspirados en el sistema gustativo humano. Algunos de estos desarrollos se encuentran reportados en la literatura [8-14].

Las lenguas electrónicas están basadas mayormente en un equipo de laboratorio de medidas electroquímicas denominado potenciostato, el cual, entre otras técnicas, permite la realización de una técnica conocida como voltametría cíclica para la adquisición de señales. En términos sencillos, esta técnica consiste en suministrar una rampa de potencial a una muestra líquida mientras registra las corrientes producidas por la reacción, donde en un plano de coordenadas, corriente versus voltaje, se obtienen curvas conocidas como voltamperogramas [15-16]. Esta función es realizada por el potenciostato, utilizando tres electrodos conocidos como auxiliar, de referencia y de trabajo, por lo cual este es un método invasivo [17].

De acuerdo a lo anterior, la aplicación de una lengua electrónica muchas veces se ve limitada por su tamaño, de tal manera que el uso de estos dispositivos se ha visto limitada en diferentes sectores, en especial, en el sector lechero donde su aplicación a nivel de campo podría ofrecer muchas ventajas, en aspectos como el control de calidad de la materia prima o del producto final.

Por lo anterior, la miniaturización de sistemas analíticos surge como una alternativa idónea para permitir la implementación de sistemas analíticos de laboratorio a nivel de campo; en consecuencia, en esta investigación se planteó la combinación de la tecnología PSoC (Sistema programable en un chip), la plataforma Android y el sistema de conexión Bluetooth, para el desarrollo de una lengua electrónica portátil, capaz de ser implementada en el análisis gustativo, a nivel de campo, en el sector lacteo. Para esto, se utilizó una tarjeta FreeSoc, la cual emplea un chip compuesto por bloques analógicos y digitales reconfigurables en su interior [15,18-20].

2. Sección experimental

La lengua electrónica desarrollada consta de tres partes: una compuesta de sensores electroquímicos con selectividad cruzada, una de tratamiento de

señales y una de procesamiento de datos para el reconocimiento de patrones. A continuación, se describe el desarrollo de la etapa de adquisición y tratamiento de señales con base en la tecnología PSoC y la aplicación Android para registrar las señales producidas por el prototipo.

La aplicación de la voltametría cíclica como técnica de adquisición de señales en una lengua electrónica se realiza a través de una red de sensores electroquímicos, un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La red de sensores se elaboró a partir de la electrodeposición de polipirrol dopado con un dopante diferente en cada uno de los sensores teniendo como sustratos, los electrodos de trabajo de platino. En la Figura 1 se muestra un esquema de la red de sensores configurada para este desarrollo la cual se adquirió de BVT Technologies.

Figura 1. Red de sensores electroquímicos

Como se muestra en la Figura 1, se utilizó una red de sensores compuesta por siete electrodos de trabajo (W1 hasta W7), un electrodo auxiliar o contra electrodo (C) y un electrodo de referencia (R), donde los electrodos de trabajo, que originalmente eran metálicos, se modificaron químicamente para obtener señales diferentes entre sí y así garantizar mayor obtención de información de las sustancias en estudio. Las condiciones de preparación de los sensores han sido presentadas y discutidas previamente [21].

Por otro lado, el potenciostato suministra una rampa de potencial a una sustancia para generar una reacción electroquímica. En la Figura 2 se muestra un voltaje de entrada (V_{int}), el cual es una rampa de potencial que pasa a través de este circuito hacia la muestra, los amplificadores operacionales (OP1 y OP2) se encargan de ajustar el voltaje en el electrodo auxiliar con el fin de mantener un potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo igual al voltaje V_{int} y así provocar la reacción electroquímica necesaria [22-23]. Al registrar las corrientes producidas por esta

reacción se obtiene un patrón, el cual es una característica dependiente del material del electrodo de trabajo y las propiedades fisicoquímicas y gustativas de la sustancia analizada. Sin embargo, como ya se había dicho, para obtener la mayor información posible de una sustancia, la red de sensores se configuró a partir de siete electrodos de trabajo, por lo que el sistema de adquisición de estas señales requiere tener igual número de canales para obtener las señales de cada electrodo.

El circuito de la Figura 2 es un potencióstato con siete electrodos de trabajo, de manera que la voltametría cíclica se aplica a través de cada uno para así obtener siete voltamperogramas correspondientes a la sustancia analizada. Para obtener las señales se agregó un Multiplexor (MUX), el cual sirve para controlar el paso de las señales de sus pines de entrada hacia la salida de forma secuencial, de esta manera, las corrientes pueden ser leídas por un solo elemento de lectura de corrientes.

Para permitir el registro de las señales voltamétricas producidas, se agregó al circuito un módulo bluetooth con el fin de enviar las señales hacia un Smartphone. En este sentido, también se desarrolló una aplicación Android a través del entorno de programación Android Studio, en el cual se realizaron dos diseños responsables de la ejecución de la voltametría cíclica y el registro de estas señales a través de la generación de archivos de texto en una carpeta interna del Smartphone.

3. Resultados y discusión

3.1 Sistema multicanal de medidas electroquímicas con PSoC

El diagrama esquemático del sistema multicanal de medidas electroquímicas basado en la tecnología PSoC, se muestra en la Figura 3.

El circuito principal corresponde a un potencióstato, conformado por dos resistencias (R_1 y R_2), dos amplificadores operacionales (OP1 y OP2) y los electrodos (auxiliar y de referencia). El potencial de entrada para la aplicación de la voltametría cíclica es generado por el Conversor Digital-Análogo (DAC), mientras que las señales de voltaje y corriente son registradas por los Conversores Análogo-Digital (ADC_V y ADC_I). Para leer las corrientes fue necesario el uso de un Amplificador de Trans-Impedancia (TIA), responsable de convertir señales de corriente en señales de voltajes.

Figura 2. Diseño esquemático del sistema multicanal de medidas electroquímicas

Figura 3. Sistema multicanal de medidas electroquímicas diseñado en PSoC

Se usó un multiplexor (MUX) con siete pines de entrada y uno de salida, para conectar una sola de las señales en su entrada con el TIA y el ADC_I de forma controlada, así fue posible leer las señales voltamétricas de cada electrodo de trabajo. Finalmente, el sistema cuenta con un módulo de comunicación serial (UART) responsable de la comunicación vía bluetooth con la aplicación

Android instalada en el Smartphone.

Algunos de los bloques del circuito mostrado en la Figura 3 se configuraron dentro del chip del PSoC, sin embargo, estos microcontroladores no cuentan con componentes pasivos reconfigurables en su interior, por lo que fue necesario realizar un circuito externo el cual se muestra en la Figura 4.

El circuito externo cuenta con un conector de nueve pines para acoplar el sistema con la red de sensores. Se conectaron siete capacitores (C2, C3, C4, C6, C7, C8 y C9) de 22 μF a cada electrodo de trabajo y uno (C5) de 10 μF al electrodo de referencia, con el fin de eliminar ruido eléctrico de las señales de voltajes y corrientes de la voltametría cíclica. Por otro lado, se conectaron dos resistencias (R1 y R2) de 100 $\text{k}\Omega$ al potenciómetro dentro del chip, un conector de cuatro pines para acoplar el módulo Bluetooth, un capacitor (C10) de 47 μF entre el potencial de referencia del sistema y la tierra, para eliminar el ruido eléctrico del voltaje de excitación de los amplificadores operacionales internos y una resistencia (R3) de 1 $\text{k}\Omega$ acoplada al componente TIA interno con el fin de que las corrientes voltamétricas tengan un factor de conversión corriente/voltaje igual a 1.

3.2 Aplicación Android

La aplicación Android encargada de la comunicación vía bluetooth con el dispositivo y el registro de las señales voltamétricas se muestra en la Figura 5. Esta aplicación cuenta con dos actividades: La primera, mostrada en la Figura 5A, contiene un *edittext* donde se le dará nombre a la sustancia que se desea analizar, cuenta con un botón llamado “TRY” que da paso a la siguiente actividad y un botón llamado “RESET” que borra los datos guardados. La segunda, mostrada en la Figura 5B, es la encargada de brindar al usuario el control de la aplicación de la voltametría cíclica, cuenta con un botón llamado “PLAY” y uno “DETENER” para iniciar o parar la adquisición de señales voltamétricas, y finalmente un botón llamado “SAVE” encargado de guardar los datos de corriente y voltaje de la voltametría cíclica en un archivo de texto.

3.3 Aplicación a muestras de leche

En la Figura 6 se muestran las señales obtenidas para tres muestras de leche (entera, semidescremada y deslactosada).

Figura 4. Sistema multicanal de medidas electroquímicas: Diseño de circuito externo (A) y montaje del sistema completo (B).

Figura 5. Aplicación Android: Primera Actividad (izquierda), segunda actividad (derecha).

Figura 6. Voltamogramas obtenidos en muestras de leche: Muestra de leche entera (izquierda) y Muestra de leche deslactosada (derecha)

Para obtener las señales mostradas en la Figura 6, el software envía un comando vía bluetooth al equipo de medidas electroquímicas, el cual genera una rampa de potencial y la suministra a la sustancia. El equipo además registra las corrientes de cada electrodo de trabajo producidas durante la reacción y las transmite vía Bluetooth al Smartphone, donde finalmente el software se encarga de realizar los voltamperogramas. Las curvas de cada electrodo de trabajo se diferencian por sus colores, cada una se presenta con amplitudes y patrones únicos de acuerdo al material de cada sensor de trabajo y las propiedades fisicoquímicas y gustativas de la sustancia analizada, permitiendo la construcción de un patrón característico correspondiente a las particularidades fisicoquímicas de las sustancias. En la Figura 6A se muestran los voltamogramas obtenidos en una muestra de leche entera, mientras que los de la Figura 6B corresponden a leche deslactosada. Se pueden notar ciertas diferencias en las curvas por causa de las propiedades fisicoquímicas y gustativas presentes en las sustancias analizadas, lo cual indica que el sistema es capaz de responder con patrones diferentes de acuerdo al sabor, esto resulta esencial para que la siguiente etapa encargada del reconocimiento de sabores pueda discriminar una sustancia de otra.

3.4 Generación de archivos de voltametría cíclica

Luego de aplicar la voltametría cíclica con la lengua electrónica, las medidas fueron guardadas en una carpeta interna del Smartphone como se muestra en la Figura 7.

Figura 7. Archivos guardados

La aplicación Android guarda dos archivos en formato “txt” con el nombre colocado en la primera actividad antes de iniciar la aplicación más la letra “V” e “I” para indicar que son los datos de voltaje o corriente respectivamente, en la Figura 7 se pueden observar los cuatro archivos correspondientes las muestras de leche deslactosada y entera en estudio. Una vez guardados los archivos, es posible compartir la información con otros equipos de cómputo gracias a las prestaciones del Smartphone, de manera que es posible enviar estas medidas por correo, o cargarlas a una carpeta en la nube para que puedan ser observadas o procesadas en otros dispositivos de cómputo.

3.5 Análisis de componentes principales

Con el fin de observar la capacidad del sistema para discriminar muestras de leche según las propiedades fisicoquímicas y gustativas, se prepararon cinco muestras de leche entera, cinco de leche semidescremada y cinco de leche semideslactosada y se les aplicó la voltametría cíclica con la lengua electrónica, cada una de las medidas se guardó en la carpeta interna del Smartphone y luego se compartió a un computador donde se aplicó el Análisis de Componentes Principales en un software de tratamiento estadístico (Stadistica V.7). La gráfica resultante del análisis se puede observar en la Figura 8.

Después de realizar esta prueba, se pueden observar tres grupos de cinco puntos claramente definidos, correspondientes a las muestras de leche entera, semidescremada y semideslactosada.

Figura 8. Análisis de componentes principales en muestras de leche

El resultado anterior demuestra la capacidad del sistema desarrollado para discriminar muestras de leche de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas y gustativas, lo cual fue logrado gracias a la integración de la tecnología PSoC, una red de sensores electroquímicos modificados con polipirrol y la plataforma Android en un dispositivo Lengua Electrónica.

4. Conclusiones

El uso de la tecnología PSoC como etapa central en el tratamiento de señales de la lengua electrónica, juega un papel importante a la hora de implementar un dispositivo compacto y fácil de llevar al campo, con el fin de efectuar una valoración gustativa in situ, en el marco de la industria de los lácteos.

El sistema aquí descrito es capaz de reconocer los “sabores” de tres muestras de leche de distinto tipo, gracias a la aplicación del análisis de componentes principales como técnica estadística para el reconocimiento de patrones. Por lo tanto, el prototipo desarrollado se muestra como una herramienta tecnológica esencial para el control de calidad de los productos en la industria de los lácteos, así como en otros sectores de la industria de alimentos.

Agradecimientos

Autores agradecen al Program for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PSKD 2016-2020) por los fondos asociados a los costos de publicación.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Referencias

[1] A. Grover, S. Chopra, G. Mosher, “Food safety modernization act: A quality management approach to identify and prioritize factors affecting adoption of preventive control among small food facilities”, *Food Control*, 66 (2016) 241-249.

[2] L. Jespersen, M. Griffiths, T. Maclaurin, B. Chapman, C. Wallace, “Measurement of food safety culture using survey and maturity profiling tools”, *Food Control*, 66 (2016) 174-182.

[3] P. Tzamalís, D. Panagiotakos, E. Drosinos, “A ‘best practice score’ for the assessment of food quality and safety management systems in fresh-cut produce sector”, *Food Control*, 69 (2016) 179-186.

[4] D. Baiardi, R. Puglisi, S. Scabrosetti, “Individual attitudes on food quality and safety: empirical evidence

on EU countries”, *Food Quality and Preference*, 49 (2016) 70-74.

[5] B. Lindemann. “Taste reception”. *Physiological Reviews*. 76 (1996) 719-766.

[6] L. Lu, X. Hu, S. Tian, S. Deng, Z. Zhu. “Visualized attribute analysis approach for characterization and quantification of rice taste flavor using electronic tongue”. *Analytica Chimica Acta*. 919, (2016) 11-19.

[7] A. González, X. Cetó, M. del Valle. “Electronic tongue for nitro and peroxide explosive sensing”. *Talanta*. 153, (2016) 340-346.

[8] S. Jiang, J. Wang, “Internal quality detection of Chinese pecans (*Carya cathayensis*) during storage using electronic nose responses combined with physico-chemical methods”, *Postharvest Biology and Technology*, 118 (2016) 17-25.

[9] S. Mohtasebi, A. Sanaeifar, M. Ghasemi-Varnamkhasti, H. Ahmadi, “Application of MOS based electronic nose for the prediction of banana quality properties”, *Measurement*, 82 (2016) 105-114.

[10] S. Güney, A. Atasoy, “Study of fish species discrimination via electronic nose”, *Computers and Electronics in Agriculture*, 119 (2015) 83-91.

[11] B. Prieto-Simón, X. Cetó, N. Voelckler, “Bioelectronic tongues: New trends and applications in water and food analysis”, *Biosensors and Bioelectronics*, 79 (2016) 608-626.

[12] C. Lee, C. Phat, B. Moon, “Evaluation of umami taste in mushroom extracts by chemical analysis, sensory evaluation, and an electronic tongue system”, *Food Chemistry*, 192 (2016) 1068-1077.

[13] C. Blanco, R. de la Fuente, I. Caballero, L. Rodríguez, “Beer discrimination using a portable electronic tongue based on screen-printed electrodes”, *Journal of Food Engineering*, 157 (2015) 57-62.

[14] Á. Arrieta, M. Rodríguez and J. De Saja. “Aplicación de una lengua electrónica voltamétrica para la clasificación de vinos y estudio de correlación con la caracterización química y sensorial”. *Química Nova* 33 (2010) 787-793.

[15] Á. Arrieta, O. Fuentes and M. Palencia. “Android and PSoC Technology Applied to Electronic Tongue Development”. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*. 10 (2010) 782-788.

[16] A. Arrieta, A. Jaramillo, O. Fuentes, J. Mendoza, “Síntesis y caracterización de películas conductoras preparadas a partir de almidón de yuca y polipirrol como uso potencial en el desarrollo de un acumulador electroquímico de carga”, *Puente Revista Científica*, 8 (2010) 7-13.

[17] J. González. “Técnicas y métodos de laboratorio clínico”. Masson, S.A. 2da Edición. Barcelona, España, (2005) pp. 199.

[18] M. Mar, B. Sullam, E. Blom. “An architecture for a configurable mixed-signal device”. *Solid-State Circuits, IEEE Journal* 38 (2003) 565-568.

- [19] J. Cabrera and J. Velasco. "Implementación de Filtros Análogos Usando PSoCs/FPAAs". Revista Colombiana de Física. 40 (2008) 399-401.
- [20] J. Cabrera, J. Velasco. "Diseño e Implementación de un Sistema Embebido para el Procesamiento de Señales Ultrasónicas". Revista Colombiana de Física. 43 (2011) 100-104.
- [21] A. Arrieta, J. Diaz, O. Fuentes. Elaboración y optimización de una red de sensores electroquímicos para una lengua electrónica, Revista de la Sociedad Química del Perú, 82 (2016) 152-161.
- [22] M. Steinberg, P. kassal, I. Kerekovic, I. Steinberg, "A wireless potentiostat for mobile sensing and biosensing", Talanta, 143 (2015) 178-183.
- [22] M, Orazem. B, Tribollet. "Electrochemical Impedance Spectroscopy". Wiley. New Jersey, Estados Unidos, (2008) 101.