



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA (UPV)



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE
INGENIERÍA DEL DISEÑO (ETSID)



**ESTUDIO DE LA PROBLEMÁTICA DE LA
CONGELACIÓN DE CÍTRICOS EN EL SECTOR
AGROALIMENTARIO MEDIANTE LA TÉCNICA
DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS
ELECTROQUÍMICAS Y DISEÑO DEL CIRCUITO
EQUIVALENTE. APLICACIÓN EN POMELOS.**

Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería Eléctrica



31 DE JULIO DE 2020
AUTOR: ROMERO FOGUÉ, DAVID
TUTOR: LAGUARDA MIRÓ, NICOLÁS

Resumen:

Este Trabajo de Fin de Grado consiste en la aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) con el fin de garantizar que es una técnica válida para la detección de daño por heladas en cítricos, en este caso del pomelo. Además, se ha realizado un análisis eléctrico del circuito equivalente para conocer de qué manera afecta la congelación en las distintas partes del cítrico.

Resum:

Aquest Treball de Fi de Grau consisteix en l'aplicació de la tècnica d'espectroscopia d'impedàncies electroquímiques (EIS) per tal de garantir que és una tècnica vàlida per a la detecció de dany per gelades en cítrics, en aquest cas de l'aranja. A més, s'ha realitzat una anàlisi elèctrica del circuit equivalent per conèixer de quina manera afecta la congelació en les diferents parts del cítric.

Abstract:

This Final Degree Project consists of the application of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique to guarantee that it is a valid technique for the freeze-damage detection in citrus fruits, in this case grapefruit. In addition, an electrical analysis of the equivalent circuit has been carried out to know how freezing affects the different parts of the citrus fruit.

Índice:

BLOQUE I: OBJETO DEL PROYECTO	3
CAPÍTULO I: Introducción	3
CAPÍTULO II: Objetivos	4
CAPÍTULO III: Justificación	4
BLOQUE II: FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES	5
CAPÍTULO IV: ¿Qué es la espectroscopía de impedancias?	5
CAPÍTULO V: Aplicación de sensores en el campo agroalimentario	6
CAPÍTULO VI: Cítricos: Pomelo	7
BLOQUE III: DESARROLLO PRÁCTICO DEL PROYECTO	8
CAPÍTULO VII: Breve descripción de las tareas	8
CAPÍTULO VIII: Organigrama. Descripción temporal	9
CAPÍTULO IX: Obtención de la materia prima	9
CAPÍTULO X: Medición de temperaturas	10
CAPÍTULO XI: Instrumentación y especificaciones de la EIS	14
CAPÍTULO XII: Protocolo de trabajo en la EIS	16
CAPÍTULO XIII: Visualización del resultado de la EIS	20
CAPÍTULO XIV: Tratamiento de datos	30
CAPÍTULO XIV.I: Análisis multivariante	31
CAPÍTULO XIV.II: Análisis de Redes Neuronales (ANN)	44
BLOQUE IV: ANÁLISIS ELÉCTRICO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE	48
CAPÍTULO XV: Elección del modelo de circuito y características	48
CAPÍTULO XVI: Resolución del circuito. Impedancia equivalente	49
CAPÍTULO XVII: Método de obtención de resultados	52
CAPÍTULO XVIII: Resultados	55
BLOQUE V: PRESUPUESTOS	64
CAPÍTULO XIX: Cuadro de precios elementales	64
CAPÍTULO XX: Cuadro de precios unitarios	65
CAPÍTULO XXI: Valoración del presupuesto	67
BLOQUE VI: CONCLUSIONES	68
Bibliografía.....	69

BLOQUE I: OBJETO DEL PROYECTO

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha planteado un problema existente referente a la congelación de los cítricos y se ha tratado de hallar un método de detección eficaz. Se podría plantear como una posible solución a situaciones tales como la congelación del cultivo debida a una noche muy fría o debida a una mala conservación en una cámara frigorífica.

Este planteamiento se ha realizado teniendo en cuenta la producción de cítricos en el sector agroalimentario con el fin de conocer de una manera sencilla si la cosecha o la mercancía ha sufrido un proceso de daño por heladas para no invertir trabajo en recogida, transporte o venta de cítricos que en un plazo de unos pocos días no permanecerán en buen estado. Para conocer esto es necesario una correcta inspección.

Con el fin de comprobar que existe una respuesta eléctrica claramente diferenciada entre un cítrico antes de su congelación y después de haber sido congelado, dentro de las técnicas electroquímicas existentes se ha optado por la espectroscopía de impedancias (EIS), que más adelante se explicará con detalle, con analizador y un sensor destructivo de dos agujas de acero inoxidable que serán introducidas en distintas partes del cítrico.

La finalidad de esta respuesta eléctrica es conocer el comportamiento de las distintas partes del cítrico tanto al natural como frente a la congelación y de qué manera repercute este fenómeno en cada una de las zonas del fruto.

Con todas las respuestas eléctricas recogidas de la EIS se realizará un análisis estadístico basado en un tratamiento de datos que será de gran ayuda para valorar su eficacia y determinar si se puede considerar esta técnica como apta para la detección de daño por heladas.

Para realizar este tratamiento de datos y el análisis de redes neuronales se ha dispuesto de los programas SOLO y Alyuda respectivamente, con el fin de interpretar los resultados obtenidos de la manera más objetiva posible y recoger las conclusiones del desarrollo práctico de este proyecto de una manera precisa y exhaustiva. El análisis multivariante se ha realizado mediante Análisis de Componentes Principales (PCA) y Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLSDA).

Además, con el fin de saber de qué manera afecta la congelación a cada una de las partes del cítrico, se ha realizado un análisis del circuito eléctrico equivalente que explicará buena parte del comportamiento de la EIS cuando se analiza una muestra después de haber sido congelada y ayudará a conocer cómo afecta el daño por heladas a cada una de las partes del pomelo.

El desarrollo práctico de este estudio ha sido realizado en la Universitat Politècnica de València (UPV), en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño (ETSID), y se ha hecho uso del laboratorio ubicado en el aula Babel (N29) donde además de disponer de instrumentación, que se detallará más adelante, se ha dispuesto del programa AVISPA de análisis de respuestas eléctricas de EIS y el sensor destructivo que se ha conectado a un ordenador para la posterior recogida de estas respuestas.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

El primero de los objetivos de este proyecto consiste en comprobar la eficacia de la técnica de la Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS) como un método de detección de daño por heladas en cítricos, así como la implantación de un análisis de redes neuronales para poder implementar en un microprocesador para posibles modelos de sensores.

El segundo objetivo principal es la elección y comprobación de un circuito eléctrico que permita analizar claras diferencias eléctricas entre el mismo cítrico en condiciones normales y después de su congelación para poder llegar a unas conclusiones concretas que servirán para dar una explicación coherente a la modificación de sus propiedades debido al fenómeno de daño por heladas.

CAPÍTULO III: JUSTIFICACIÓN

Con el gran avance tecnológico existente actualmente es necesario optimizar al máximo la producción y todavía más en un sector como es el agroalimentario donde un método de detección eficaz de heladas puede evitar la recogida o transporte de toneladas de cosecha que no están o no van a permanecer en buen estado en un periodo breve de tiempo.

En este proyecto se trabaja con un cítrico como es el pomelo cuya producción a nivel mundial supera los 3,8 millones de toneladas anuales y en España la producción de 60.740 toneladas según el balance de la campaña 2019/2020¹ realizado por la interprofesional Ailimpo, por lo que, siendo conscientes de esta abundante producción, la aplicación de cualquier actividad o dispositivo que la optimice más tendría un impacto positivo en todo el sector.

Por este motivo se ha decidido realizar este estudio con la ayuda de una Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS), ya que es un método de detección previsiblemente eficaz que puede generar resultados con diferencias muy significativas entre las muestras congeladas y no congeladas en distintas zonas del fruto.

Por otra parte, también ha sido de gran utilidad para trabajar con materia orgánica, como es el caso de un cítrico, y conocer así su comportamiento eléctrico.

El desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado ha servido de alguna manera para profundizar en el aprendizaje del trabajo en el laboratorio y en la realización de estudios de investigación, además de poner a prueba una gran variedad de destrezas como el pensamiento crítico y la toma de decisiones en el laboratorio.

Del mismo modo es importante recalcar la variedad de conocimientos de las distintas materias del Grado en Ingeniería Eléctrica aplicados a este estudio como conocimientos en Matemáticas, Circuitos Eléctricos, Estadística, Electrónica, Automática u Oficina Técnica, entre otros.

BLOQUE II: FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES

CAPÍTULO IV: ¿QUÉ ES LA ESPECTROSPÍA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS?

La Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS), también llamada espectroscopía dieléctrica tiene sus orígenes en la década de los años setenta, es una gran técnica para la caracterización de sistemas electroquímicos midiendo las propiedades dieléctricas de un medio como función de la frecuencia. Aparece debido a la existencia de circuitos electrónicos optimizados en cuanto a rapidez y sensibilidad que permiten generar y analizar señales de frecuencia y fase variable.

Se trata de una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio, sensible a pequeños cambios en el sistema que permite caracterizar las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos hasta en medios que poseen una baja conductividad.

En esta técnica se aplica una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y se realiza un registro de la corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia es igual al cociente entre el potencial aplicado y la intensidad a la salida. En muchos sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia siguiendo unos patrones que guardan relación con las propiedades del material estudiado.²

Si la espectroscopía de impedancias electroquímicas se realiza en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes de manera que concuerden con los datos obtenidos, se puede encontrar una relación con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos analizados.

En los últimos años las aplicaciones de la EIS han sido muy extendidas dentro de la caracterización de los materiales. Se usa habitualmente en la caracterización de recubrimientos, baterías, pilas de combustible y fenómenos de corrosión. A su vez, también se ha empleado como una herramienta para investigar mecanismos en electrodeposición, electrodisolución, pasividad y estudios de corrosión. Se ha convertido también en una técnica muy popular en la difusión de iones a través de membranas y en el estudio de semiconductores.³

En este proyecto se le va a dar un enfoque alternativo a esta técnica que consiste en la diferenciación de un cítrico antes de su congelación y posterior a su congelación.

CAPÍTULO V: APLICACIÓN DE SENSORES EN EL CAMPO

AGROALIMENTARIO

Con el fin de optimizar todo el proceso de producción y transporte en las explotaciones agrícolas, además de mejorar su eficiencia, se ha trabajado en el desarrollo de sensores capaces de conocer el campo con exactitud.

Muchos de estos sensores permiten, además de conocer, también controlar numerosos factores como la humedad tanto en ambiente como a distintas profundidades del suelo, la luminosidad, la contaminación y gases presentes, la temperatura, la presión atmosférica, el consumo de agua, el diámetro de fruto y de tronco o el crecimiento del tallo, entre otros.

Observando algunos artículos recientes de tecnología aplicada al campo, se encuentran algunos ejemplos de sensores con aplicaciones más novedosas como son un mini sensor multiespectral capaz de ver en la tierra matices imposibles de percibir por el ojo humano. Otro ejemplo serían novedosos sensores remotos que pueden medir el pH de un terreno o si es predominante en arcilla para ajustar la cantidad de agua que se utiliza.

Atendiendo a la problemática de daño por heladas, uno de los sensores para detección de heladas es el SF110 Apogee de SENSOVANT, que está compuesto por dos sensores de temperatura en una única carcasa, uno de estos sensores simula una hoja de una planta y el otro un brote de flor. Sin embargo, pese a existir temperaturas cercanas a la de congelación, la temperatura del aire no siempre es un indicador fiable de la formación de escarcha y es por este motivo por el que se plantea el uso de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) para detectar si se ha producido el fenómeno de heladas.



Imagen 2.1. Sensor SF110 Apogee de SENSOVANT.⁴

En este proyecto se va a realizar un planteamiento teórico, que podría ser aplicable a un sensor capaz de detectar ya descongelado si un cítrico en algún momento ha rebasado la temperatura crítica de congelación en su interior o, por el contrario, no ha alcanzado dicha temperatura. Esta aplicación será posible gracias a la interpretación de una serie de comportamientos eléctricos que se observarán y se detallarán más adelante, trabajando con distintas muestras a distintas temperaturas.

CAPÍTULO VI: CÍTRICOS. POMELO

El pomelo es un cítrico que pertenece a la variedad de citrus paradisi de unos 15 centímetros de diámetro que se produce en climas tropicales y subtropicales. El pomelo como lo conocemos actualmente es un híbrido que surgió de una variedad de pomelo anterior y una variedad de naranja dulce. Según su color y sus características existen dos variedades principales de pomelo, el pomelo blanco (también denominado amarillo) y el pomelo rosado.⁵ En este caso se ha trabajado con pomelo rosado.

Respecto a su composición, el agua es el componente más abundante, que supone algo más de un 90% del pomelo. Su valor energético es bastante bajo, pues es uno de los cítricos con menos glucosa y sus pocas calorías proceden de los carbohidratos que suponen en torno al 7% de su composición total. Es una fruta rica en vitamina C y que contiene varios tipos de ácidos como el ácido fólico, málico, oxálico, tartárico y cítrico⁴, que le dan su sabor característico.⁶

Según los daños causados por temperaturas de refrigeración, por debajo de los 10°C se pueden detectar síntomas frecuentes como descomposición acuosa, susceptibilidad a pudrirse con mayor facilidad, picado y tonalidad parda del flavedo, que es la parte que da la pigmentación al pomelo.⁷



Imagen 2.2. Imagen de la comparativa entre dos pomelos, el de la derecha al natural (sin haber sido previamente congelado) y el de la izquierda ya descongelado.

También cabe recordar que, aunque por debajo de los 10°C ya se producen daños por frío, el pomelo no se congela hasta que desciende hasta la temperatura crítica de congelación en su interior. En los cítricos esta temperatura crítica suele oscilar en torno a valores comprendidos entre -0,5°C y -1,5°C. Esta temperatura crítica depende de algunos factores como el diámetro y volumen del fruto además de la cantidad de glucosa y azúcares que contiene. Un mayor tamaño y una mayor composición en azúcar y glucosa hará que el fruto sea más resistente al frío mientras que en caso contrario se congelará con mayor facilidad.

En el caso del pomelo, se trata de una fruta con una baja concentración en glucosa y azúcares por lo que su temperatura crítica de congelación es muy próxima a -0,5°C.⁸

BLOQUE III: DESARROLLO PRÁCTICO DEL PROYECTO

CAPÍTULO VII: BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS TAREAS

Para un correcto desarrollo práctico del proyecto se ha precisado de una serie de tareas con el objetivo de realizar un estudio lo más preciso posible. Dichas tareas se explicarán a continuación:

- Obtención de la materia prima: Posteriormente, dentro de este bloque, se hablará de cómo se ha obtenido la materia prima con la que se va a trabajar y de los criterios que se han tenido en cuenta para su elección.
- Medición de temperaturas: Se ha realizado mediciones de temperatura con ayuda de un multímetro antes de someter la materia prima a la EIS con el fin de obtener la mayor cantidad de información en caso de que haya variaciones significativas en los resultados de la EIS entre medidas similares.
- Montaje de la instrumentación con la que se ha trabajado y cumplimiento del protocolo a seguir: Se detallará la instrumentación requerida y su conexionado para la realización de la EIS, así como las pautas que se han establecido para obtener los resultados con la mayor fiabilidad posible.
- Puesta en marcha del programa: Se ha trabajado con el programa AVISPA al que se accederá una vez iniciado el equipo. Se comentará la utilidad de la información que proporciona de cada EIS.
- Visualización de resultados de la EIS: Después de cada EIS, se observa una gráfica en la que se muestra el valor del módulo y su fase de la impedancia respecto a la frecuencia, de tal manera que se observa la evolución del módulo de la impedancia y su fase a distintas frecuencias.
- Almacenamiento de resultados de la EIS: Si después de observar la EIS se ha comprobado que el resultado es razonable y no se ha producido ninguna alteración durante la medición, se almacenan los valores siguiendo unos patrones en el guardado de datos que se detallarán más adelante con el fin de tenerlos de una forma ordenada para su posterior análisis estadístico.
- Análisis estadístico de los resultados de la EIS: Para sacar unas conclusiones lo más precisas posibles y saber la fiabilidad de este estudio se han empleado dos métodos como son el análisis multivariante y redes neuronales artificiales de los que se hablará más adelante dentro de este bloque.

CAPÍTULO VIII: ORGANIGRAMA DESCRIPCIÓN TEMPORAL

Para una correcta organización de trabajo y del uso del laboratorio se planteó un organigrama para este estudio donde se dividió el desarrollo práctico de la siguiente manera:

- Medición de las muestras en la EIS: En los meses de febrero y marzo de 2019 se realizaron dichas mediciones realizando las mediciones de uno o dos pares de muestras por semana, lo que supone una media de 3 horas de mediciones por muestra, es decir, entre 6 y 12 horas semanales repartidas en dos o cuatro días en función de la disponibilidad del laboratorio hasta completar las mediciones de todas las muestras.
- Recogida y análisis estadístico de los resultados de las mediciones: En los meses de abril, mayo y junio de 2019 se trabajó simultáneamente con dos programas de análisis estadístico de datos, SOLO y Alyuda, en los que se separaron los resultados de las mediciones según la zona de la fruta en la que se midieron y según si las muestras estaban congeladas o no.

	feb-19	mar-19	abr-19	may-19	jun-19	feb-20	mar-20	abr-20	may-20	jun-20	jul-20
Medición de las muestras en la EIS	■										
Análisis estadístico: Tratamiento de datos			■								
Análisis estadístico: Análisis de redes neuronales				■							
Análisis eléctrico del circuito equivalente						■					
Cálculo de presupuestos									■		
Redacción del presente documento										■	

Tabla 3.1. Organigrama. Descripción temporal de las tareas realizadas en diagrama de Gantt.

CAPÍTULO IX: OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El primer paso de todo el desarrollo práctico de este estudio ha sido la obtención de la materia prima, en este caso pomelos. Se ha dispuesto de 12 pomelos rosados de la marca “Bouquet” comprados en una conocida cadena de supermercados de Valencia y la compra de estos pomelos se ha realizado a medida que se avanzaba en el desarrollo práctico del proyecto, nunca adquiriendo más de 4 unidades a la vez con el fin de trabajar con muestras lo más frescas posibles desde el momento de su recogida.

Para la elección de los 12 pomelos se ha tenido en cuenta que sean de un diámetro medio, de que la diferencia de peso sea lo más mínima posible, además de una rugosidad y pigmentación similares entre ellos.

Es necesario recordar que, pese a todas estas consideraciones, no se trata de un producto homogéneo y pueden existir pequeñas variaciones entre cada uno de ellos en su composición, forma o tamaño.

CAPÍTULO X: MEDICIÓN DE TEMPERATURAS

En este capítulo se detallan los datos de temperaturas y tiempos de espera en cada muestra. Para poder llevar a cabo el proceso de congelación, y la posterior realización de la EIS de una manera fiable, eficiente, ordenada y con la mayor agilidad posible se ha trabajado con las muestras en parejas.

Se ha tenido en cuenta la temperatura de los pomelos en su interior tanto al natural como una vez descongelados (pero este no es un dato relevante ya que, como se verá a continuación, las variaciones no siguen un patrón determinado y dependen más bien de la temperatura ambiente y del laboratorio en el que se han descongelado).



Imagen 3.1. Medición de la temperatura de los pomelos al natural en el momento de su medición con la ayuda de un multímetro. En este caso, del pomelo 1.

También se ha tenido en cuenta la temperatura en el interior del congelador empleado, al que se le ha ido regulando ligeramente la temperatura con el fin de obtener distintos grados de congelación en el interior de los frutos para cada par de muestras.

Y, por último, sin duda el dato más relevante es la temperatura en el interior de los pomelos después de haber sido congelados, es decir, recién extraídos del congelador. Este dato ayudará en gran medida a comprender la variación en el comportamiento de la impedancia de la EIS dentro de todas las muestras congeladas.



Imagen 3.2. Resultado de la medición de temperatura en el interior de los pomelos 11 y 12 inmediatamente después de haber sido congelados.

A continuación, se muestran todos los datos mencionados anteriormente para cada pareja de muestras:

POMELOS 1 y 2:

- Temperatura de los pomelos al natural en su interior en el momento de la realización de la EIS: 20,1 °C
- Temperatura interior del congelador: -9°C.
- Tiempo que han permanecido los pomelos en el congelador: 6 horas.
- Temperatura en el interior de los pomelos congelados: -0,7 °C.
- Tiempo de espera desde su congelación hasta su medición: 19 horas.
- Temperatura de los pomelos descongelados en su interior en el momento de la realización de la EIS: 19,8 °C.

POMELOS 3 y 4:

- Temperatura de los pomelos al natural en su interior en el momento de la realización de la EIS: 19,5 °C
- Temperatura interior del congelador: -7,5°C.
- Tiempo que han permanecido los pomelos en el congelador: 5 horas
- Temperatura en el interior de los pomelos congelados: -0,5 °C.
- Tiempo de espera desde su congelación hasta su medición: 17 horas.
- Temperatura de los pomelos descongelados en su interior en el momento de la realización de la EIS: 19,7 °C.

POMELOS 5 y 6:

- Temperatura de los pomelos al natural en su interior en el momento de la realización de la EIS: 21,5 °C
- Temperatura interior del congelador: -6,8°C.
- Tiempo que han permanecido los pomelos en el congelador: 7 horas.
- Temperatura en el interior de los pomelos congelados: -0,5 °C.
- Tiempo de espera desde su congelación hasta su medición: 17 horas.
- Temperatura de los pomelos descongelados en su interior en el momento de la realización de la EIS: 19,2 °C.

POMELOS 7 y 8:

- Temperatura de los pomelos al natural en su interior en el momento de la realización de la EIS: 17,1 °C
- Temperatura interior del congelador: -8,3°C.
- Tiempo que han permanecido los pomelos en el congelador: 8 horas.
- Temperatura en el interior de los pomelos congelados: -0,7 °C.
- Tiempo de espera desde su congelación hasta su medición: 16 horas.
- Temperatura de los pomelos descongelados en su interior en el momento de la realización de la EIS: 20,4 °C.

POMELOS 9 y 10:

- Temperatura de los pomelos al natural en su interior en el momento de la realización de la EIS: 20,6 °C.
- Temperatura interior del congelador: -10,2°C.
- Tiempo que han permanecido los pomelos en el congelador: 6 horas.
- Temperatura en el interior de los pomelos congelados: -0,9 °C.
- Tiempo de espera desde su congelación hasta su medición: 16 horas.
- Temperatura de los pomelos descongelados en su interior en el momento de la realización de la EIS: 21,7 °C.

POMELOS 11 y 12:

- Temperatura de los pomelos al natural en su interior en el momento de la realización de la EIS: 21,1 °C.
- Temperatura interior del congelador: -10,9°C.
- Tiempo que han permanecido los pomelos en el congelador: 6 horas.
- Temperatura en el interior de los pomelos congelados: -1,1 °C.
- Tiempo de espera desde su congelación hasta su medición: 17 horas.
- Temperatura de los pomelos descongelados en su interior en el momento de la realización de la EIS: 21,6 °C.

CAPÍTULO XI: INSTRUMENTACIÓN Y ESPECIFICACIONES DE LA EIS

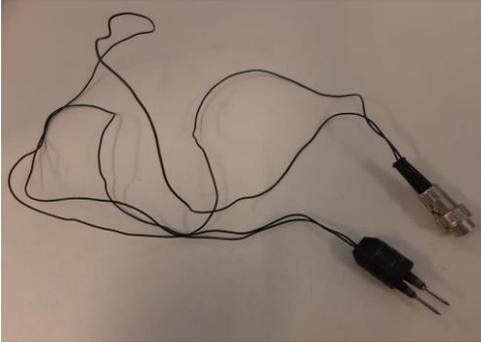
Para la realización práctica de este proyecto se ha hecho uso del Aula Babel (N29) ubicado en la ETSID (Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño), en el que hay un analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría conectado al ordenador y a la red mediante un enchufe. El sensor de doble aguja se conecta al analizador para que éste pueda estar en contacto con la muestra. Y, a su vez, para la medición de temperaturas se ha hecho uso de un multímetro.

- Analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría



Imagen 3.3. Analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría del laboratorio.

- Sensor de doble aguja de acero inoxidable de electrodos de 1mm de diámetro, 15 mm de largo y 10 mm de separación entre cada aguja.



Imágenes 3.3 y 3.4. Sensor de doble aguja de acero inoxidable del laboratorio.

- Multímetro

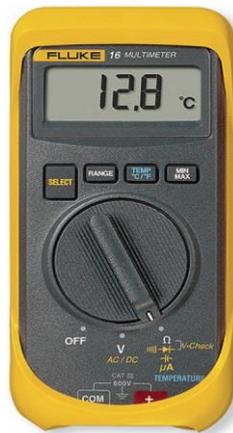


Imagen 3.5. Multímetro FLUKE 16 empleado en el laboratorio.

Además de todo esto, se ha dispuesto del ordenador con una aplicación de software como es el programa AVISPA, que representa la respuesta de datos del analizador a través de una Transformada Discreta de Fourier (DFT), que muestra la amplitud y fase de las señales de tensión y corriente y, por tanto, el valor de la impedancia resultante.

Las especificaciones del sistema de medida de la EIS son las siguientes:

Parámetro	Especificaciones
Rango de frecuencia	1Hz a 1MHz
Amplitud de la señal	Hasta 500mV
Tipo de señal	Senoidal
Método de cálculo de la impedancia	Transformada discreta de Fourier
Parámetros de medida	Tensión y corriente
Datos resultantes	Módulo y fase de la impedancia
Conjunto de datos por ensayo	Hasta 100 datos (50 por módulo y 50 por fase)

Tabla 3.2. Especificaciones del sistema de medida EIS con el que se ha trabajado.

Es importante destacar que, aunque el rango de frecuencia comprenda de 1Hz a 1MHz, el último dato, es decir, la menor frecuencia que guarda el programa es de módulo y fase de la impedancia a frecuencia 99,96 Hz. Esta consideración será importante para el análisis eléctrico del circuito equivalente.

CAPÍTULO XII: PROTOCOLO DE TRABAJO EN LA EIS

En este estudio se ha dispuesto de 12 muestras que se han medido antes y después de su congelación en tres zonas distintas: en la piel, sin la piel y entre dos gajos. En cada zona se han realizado tres mediciones en tres puntos distintos y, a su vez, en cada punto se ha precisado de tres iteraciones con el fin de garantizar unos resultados fiables, por lo que se han realizado un total de 648 mediciones.

De las 648 mediciones se han realizado 54 por muestra, 27 antes de su congelación y las otras 27 restantes después de su congelación. De esas 27 mediciones, 9 han sido en la piel en 3 puntos distintos, otras 9 han sido sin dicha piel en 3 puntos distintos (eliminando tan solo un trozo de piel para poder trabajar con la misma muestra después de su congelación) y las 9 mediciones restantes se han realizado entre dos gajos en 3 puntos distintos.

Teniendo cada par de muestras, el siguiente paso ha sido establecer el siguiente protocolo de trabajo para realizar el desarrollo práctico de este estudio:

1. **Conexión del analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría, y encender ordenador:** En primer lugar, se conecta el sensor de doble aguja al analizador y se comprueba que el analizador esté conectado al puerto USB del ordenador, si no es así se conecta, y se conecta a la red. Cuando ya se ha realizado esta comprobación se enciende el ordenador hasta acceder al programa AVISPA.

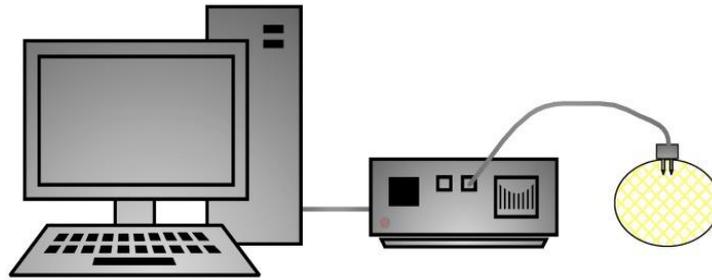


Imagen 3.6. Esquema del sistema de espectroscopía de impedancias electroquímicas.⁹

2. **Limpiar y preparar cada muestra:** Cada una de las muestras con las que se ha trabajado se ha limpiado con agua destilada y se ha secado con ayuda de papel desechable para eliminar partículas de polvo, suciedad o químicos que pudiera contener cada pomelo y así evitar que afecte al resultado en la medición de la EIS. Cuando ha sido necesario se ha empleado la tapa de una botella para mantener la muestra fija con el fin de evitar que se mueva durante la medición.

Cuando se ha terminado de realizar todas las mediciones en la piel se retira cuidadosamente un trozo de piel donde no se haya realizado ninguna medición para realizar las mediciones en el interior (sin piel y entre dos gajos). Es importante realizar las mediciones en puntos donde no se haya medido, ya que las perforaciones de las agujas del sensor podrían alterar el resultado de la EIS en un punto determinado.

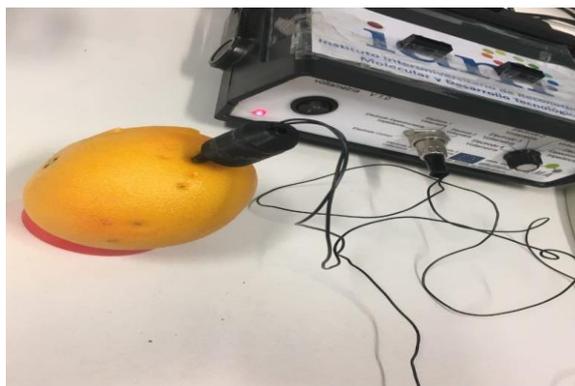


Imagen 3.7. Medición de un pomelo en la piel.



Imagen 3.7. Medición de un pomelo sin piel.



Imagen 3.8. Medición de un pomelo entre dos gajos.

Como consideración también se ha retirado tan solo un trozo de la piel porque otra zona debe de quedar libre para la medición en la piel posterior a su congelación.

3. **Limpiar y preparar el sensor:** El sensor destructivo de dos agujas de acero inoxidable también se la limpiado antes de la medición en cada uno de los puntos elegidos de cada muestra, de manera muy cuidadosa, aplicando agua destilada sobre las puntas y se ha secado con suavidad con ayuda de papel desechable para no dañar las agujas. También es importante asegurarse de que está bien conectado al analizador para evitar problemas o mediciones erróneas.
4. **Pinchar sobre la muestra:** Una vez se ha realizado el paso anterior, se debe pinchar sobre un punto de la muestra cercano al ecuador asegurándose de que las agujas estén completamente en contacto con la muestra, es decir, que no se vea la parte metálica de ninguna aguja.

5. **Hacer el ensayo:** Cuando ya está todo listo se procede a iniciar el ensayo pulsando el botón de la parte superior izquierda de la ventana principal del programa y se pone en marcha el análisis de la EIS que empieza a la frecuencia de 1.000.000 Hz y termina en 99,96 Hz. Cada ensayo tiene una duración de unos 2 minutos aproximadamente.
6. **Guardar y almacenar datos:** Los datos de cada ensayo se guardarán dentro de una carpeta, en un fichero con un nombre que siga el siguiente formato:

POMELOX_(CONG)_Y_Z_ZONA

Donde:

- “X” es el número de la muestra (del 1 al 12).
- “CONG” se pondrá en caso de que la muestra se haya congelado, si es al natural se omitirá, es decir, no se pondrá nada.
- “Y” es el punto escogido para medir (del 1 al 3).
- “Z” es la iteración sobre el punto escogido (del 1 al 3).
- En “ZONA” se pondrá en qué zona de las tres se ha medido: PIEL, SINPIEL o DOSGAJOS.

Se requiere del uso de la barra baja “_” ya que los ficheros generados no admiten un nombre que contenga espacios.

A continuación, se generan todos los ficheros de todas las muestras, que se descargarán en formato Excel, donde se muestra el valor de la impedancia y de la fase para cada uno de los valores de frecuencia con los que ha trabajado la EIS.

Una vez ya están todos los ficheros descargados, se agrupan en 12 hojas de cálculo Excel, una por muestra. En cada una de estas 12 hojas se encuentran todos los valores agrupados de los ficheros correspondientes a las mediciones en las tres zonas descritas anteriormente antes de su congelación y después de esta. Por tanto, cada hoja contendrá las 54 mediciones de cada muestra.

Para la realización del análisis estadístico con los programas Alyuda y SOLO, que se mostrará a continuación, se han agrupado estas 12 hojas en 3 hojas en función de la zona en la que se han realizado las mediciones. Cada hoja contendrá las 216 mediciones de cada zona ordenadamente del 1 al 12. A estas hojas se les ha añadido una columna con “1” a las mediciones al natural y “0” a las mediciones congeladas para que le puedan dar una interpretación a los valores obtenidos.

CAPÍTULO XIII: VISUALIZACIÓN DEL RESULTADO DE LA EIS

En el presente capítulo se va a mostrar algunas de las gráficas donde se ve el resultado de los diagramas de Bode de la EIS a distintas frecuencias, con la evolución del módulo y de la fase de la impedancia, que recoge datos en frecuencias comprendidas entre 1MHz y 99,96 Hz.

Para la elección de las gráficas se ha tenido en cuenta la temperatura de congelación de cada uno de los pomelos, escogiendo dos de los pomelos que alcanzaron una temperatura de congelación mínima y otra cercana al punto de congelación (sabiendo, como se ha detallado anteriormente, que se encuentra en torno a $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), además de un tercero que alcanzó una temperatura media entre las dos anteriores para ver si se producen diferencias significativas entre ellos.

Se van a mostrar en cada una de las tres zonas (piel, sin piel y dos gajos) para comprobar también las diferencias que se producen en condiciones de temperatura de congelación similares y también para tratar de comprender de qué manera afecta la congelación en cada zona.

En el pomelo 4 se alcanzó una temperatura cercana al punto de congelación siendo de $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que en el pomelo 7 fue de $-0,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, y en el pomelo 12 se alcanzó la temperatura mínima en el interior, es decir, la mayor congelación siendo de $-1,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A continuación, se mostrará cada una de las gráficas comparativas de módulo y fase entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación para estas tres muestras:

Pomelo 12 (Temperatura mínima: -1,1 °C)

PIEL

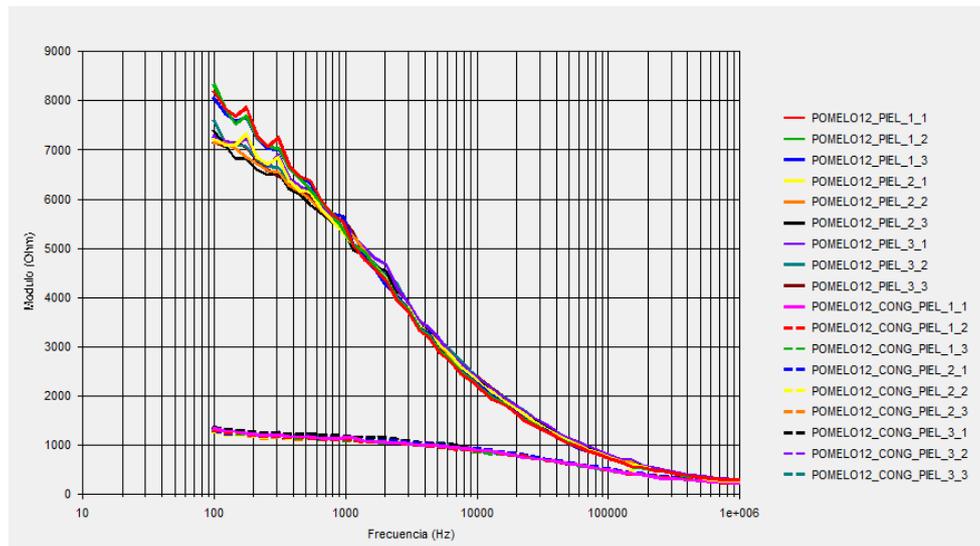


Imagen 3.9. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 12 en la piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

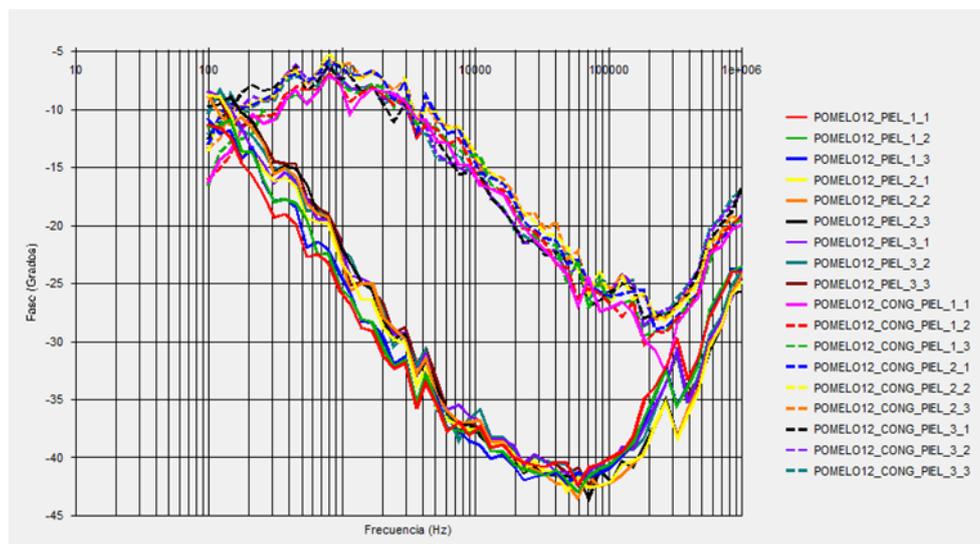


Imagen 3.10. Gráfica comparativa de la fase del pomelo 12 en la piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

Como se puede observar en estas dos gráficas hay una clara diferencia entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación tanto en el módulo como en la fase, viendo especialmente en el módulo cómo a frecuencias bajas esa diferencia es de entre unos 6000 Ω y 7000 Ω .

SIN PIEL

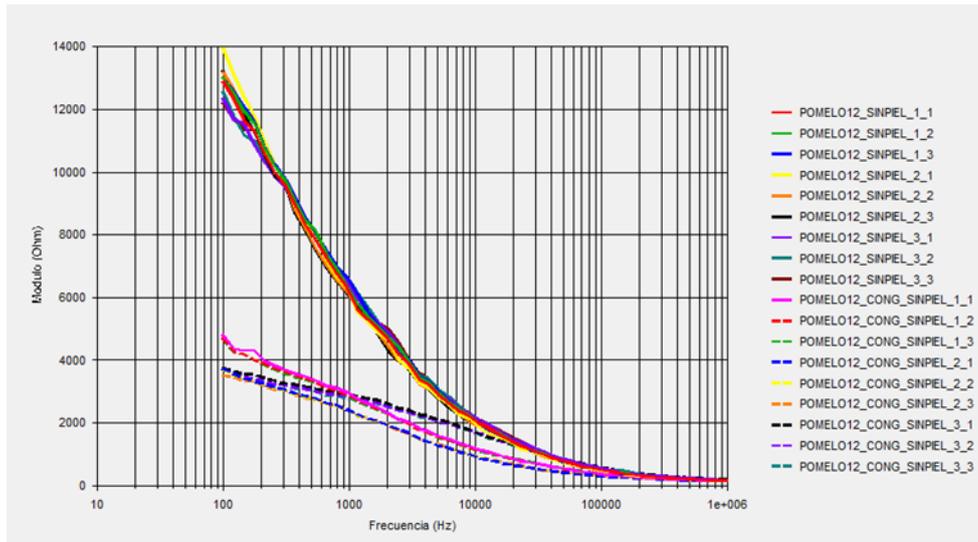


Imagen 3.11. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 12 sin piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

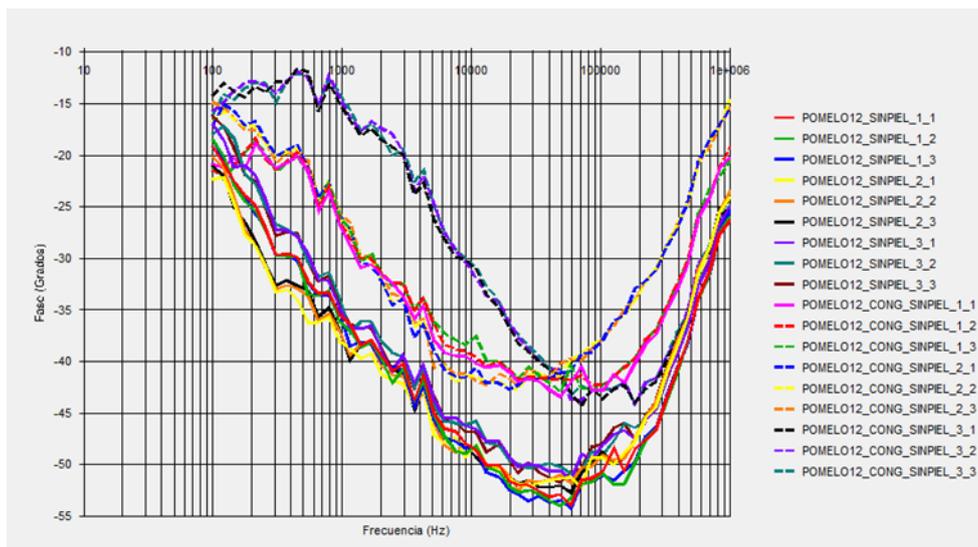


Imagen 3.12. Gráfica comparativa de la fase del pomelo 12 sin piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

Del mismo modo que en las mediciones en la piel, hay una clara diferencia entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación tanto en el módulo como en la fase, viendo especialmente en el módulo cómo a frecuencias bajas hay una diferencia aún mayor de entre unos 7500 Ω y 10000 Ω .

DOS GAJOS

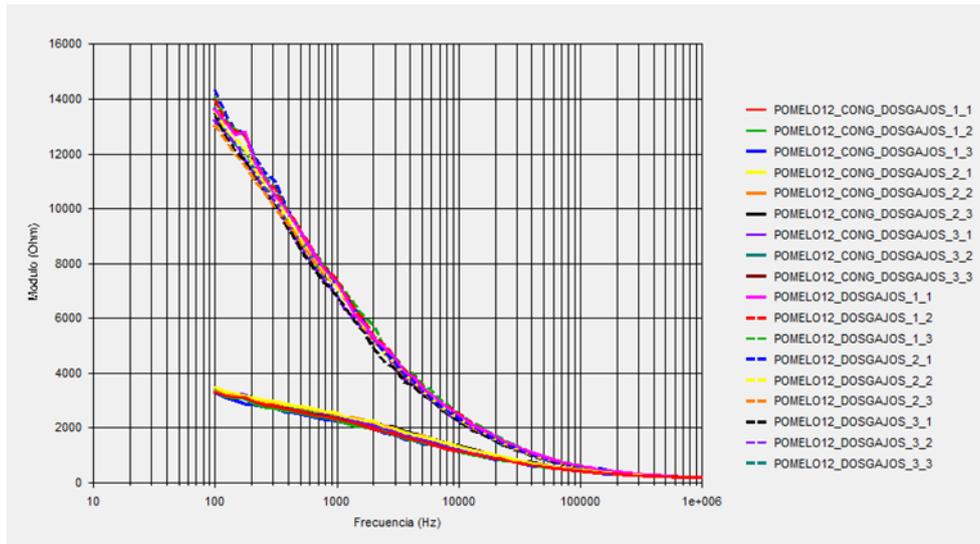


Imagen 3.13. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 12 entre dos gajos entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

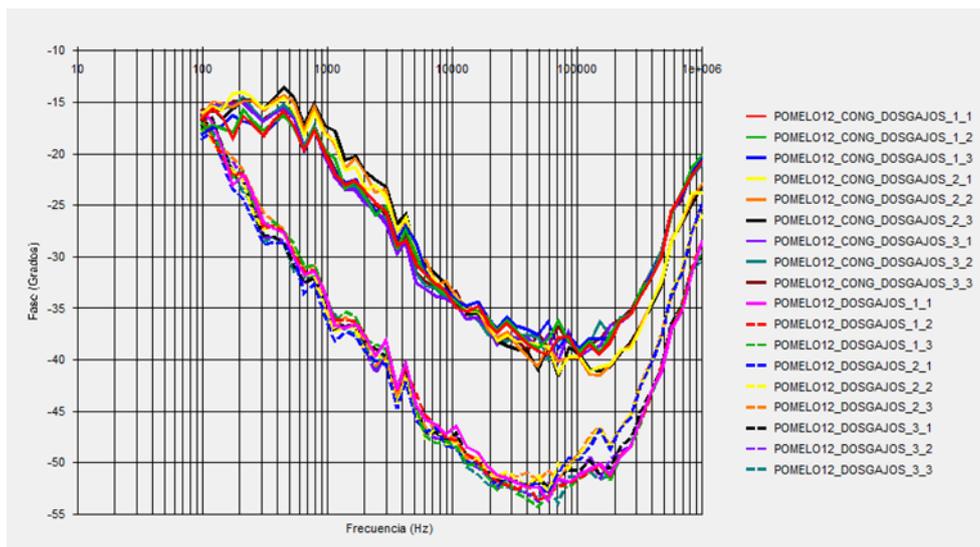


Imagen 3.14. Gráfica comparativa de la fase del pomelo 12 entre dos gajos entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

Como se puede observar en este caso, no existe una gran variación en las mediciones sin piel y entre dos gajos y sigue habiendo una clara diferencia entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación tanto en el módulo como en la fase, viendo especialmente en el módulo cómo a frecuencias bajas hay una diferencia aún mayor si cabe respecto al caso anterior de entre unos 10000 Ω y 10500 Ω .

Pomelo 7 (Temperatura media: -0,7 °C)

PIEL

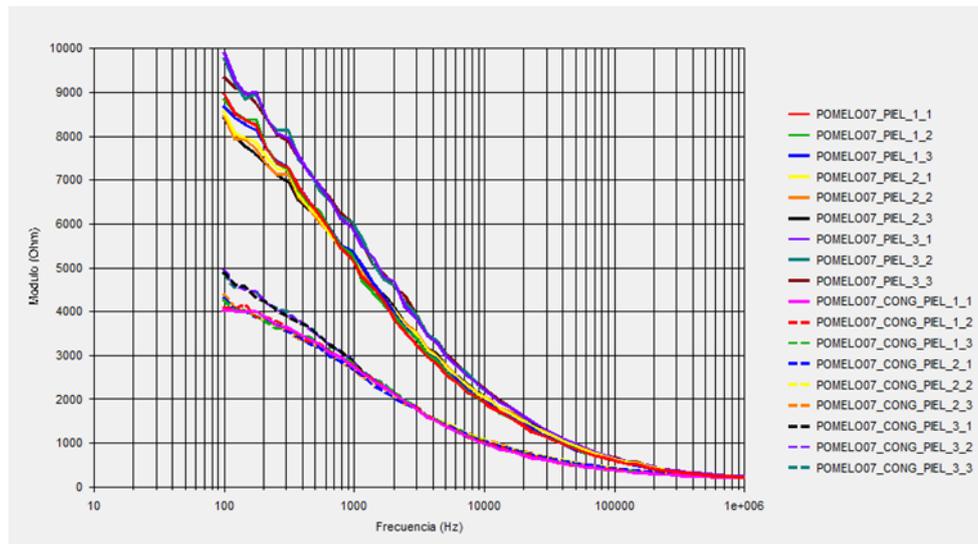


Imagen 3.15. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 7 en la piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

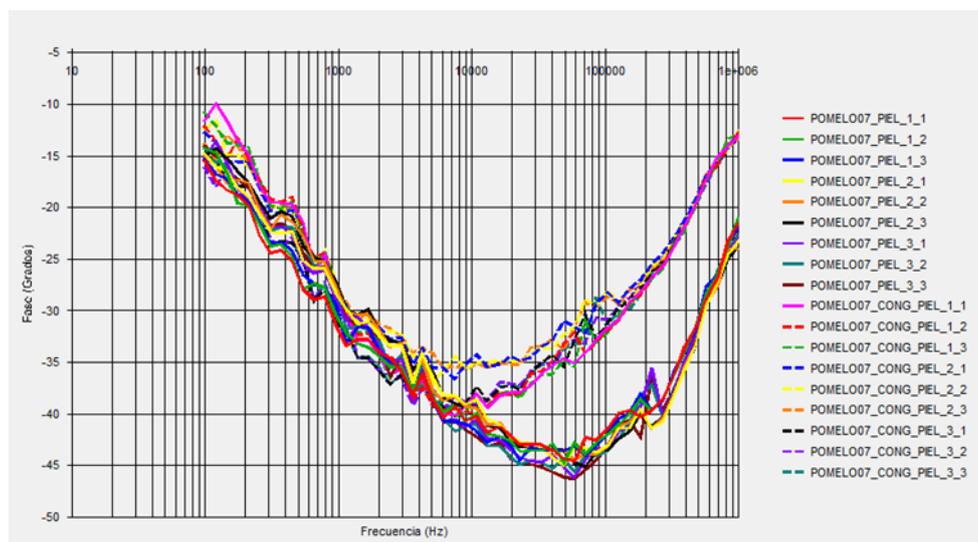


Imagen 3.16. Gráfica comparativa de la fase del pomelo 7 en la piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

En este caso sigue habiendo una diferencia perceptible entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación tanto en el módulo como en la fase, pero ya no es tan perceptible como en la muestra anterior en la misma zona. En el módulo a frecuencias bajas la diferencia entre mediciones al natural y posteriores a su congelación es de entre unos 3500 Ω y 6000 Ω .

SIN PIEL

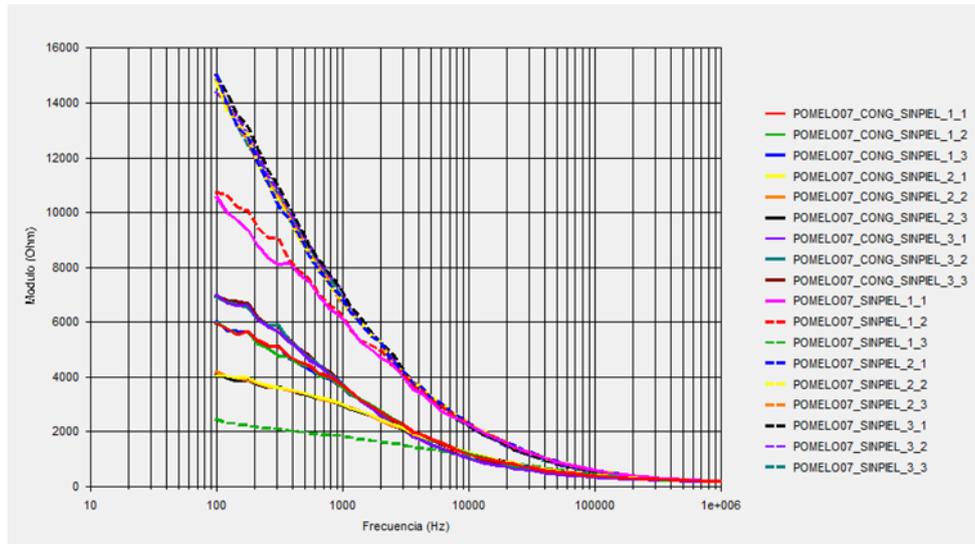


Imagen 3.17. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 7 sin piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

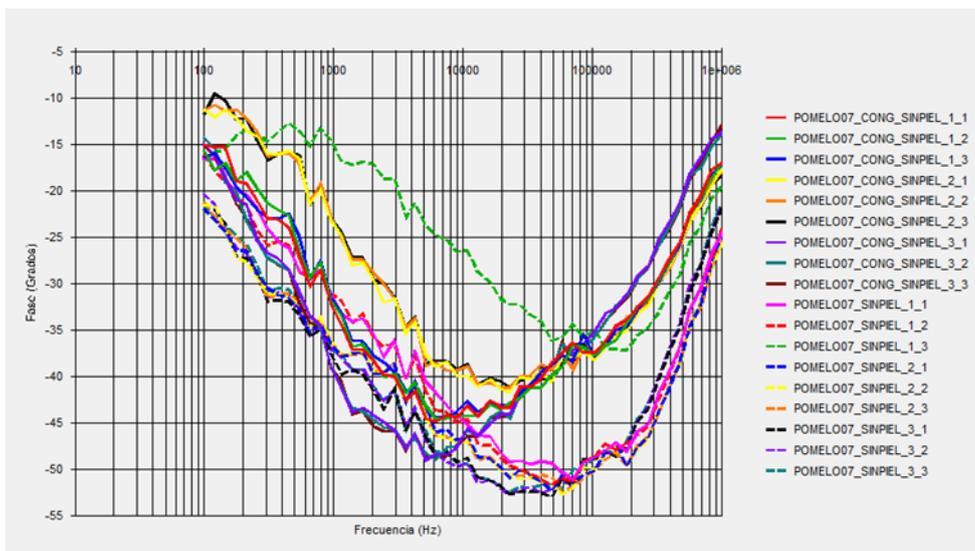


Imagen 3.18. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 7 sin piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

En este caso sigue siendo perceptible la diferencia entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación tanto en el módulo como en la fase, pero entre un rango de valores más amplio, es decir, menos exacto especialmente debido a alguna medición anómala o a que simplemente no se ha congelado uniformemente la muestra, ya que es importante recordar que, pese a que se ha intentado que las muestras se parezcan entre sí lo máximo posible, no se ha trabajado con un producto homogéneo. Teniendo en cuenta esto, en el módulo a frecuencias bajas la diferencia de las mediciones es de entre unos 3500 Ω y 9000 Ω .

DOS GAJOS

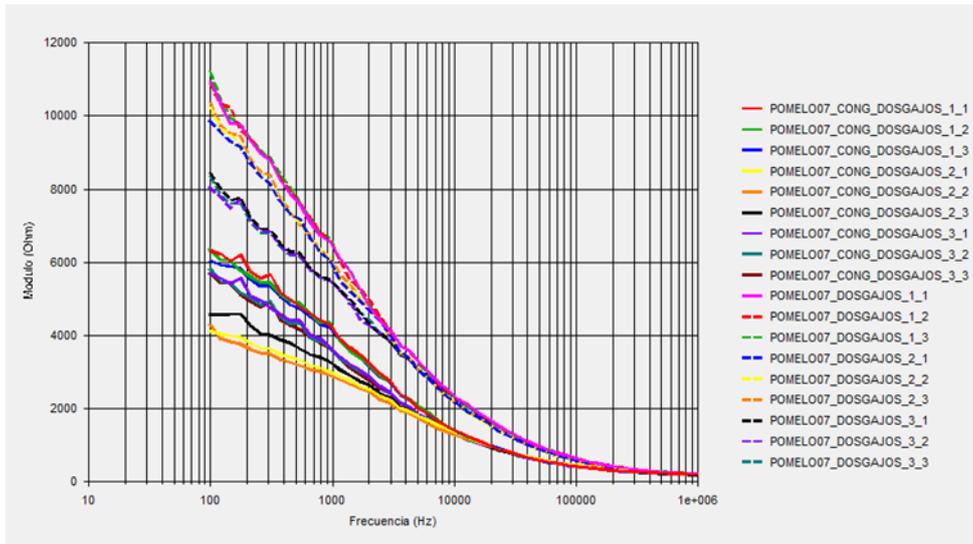


Imagen 3.19. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 7 entre dos gajos entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

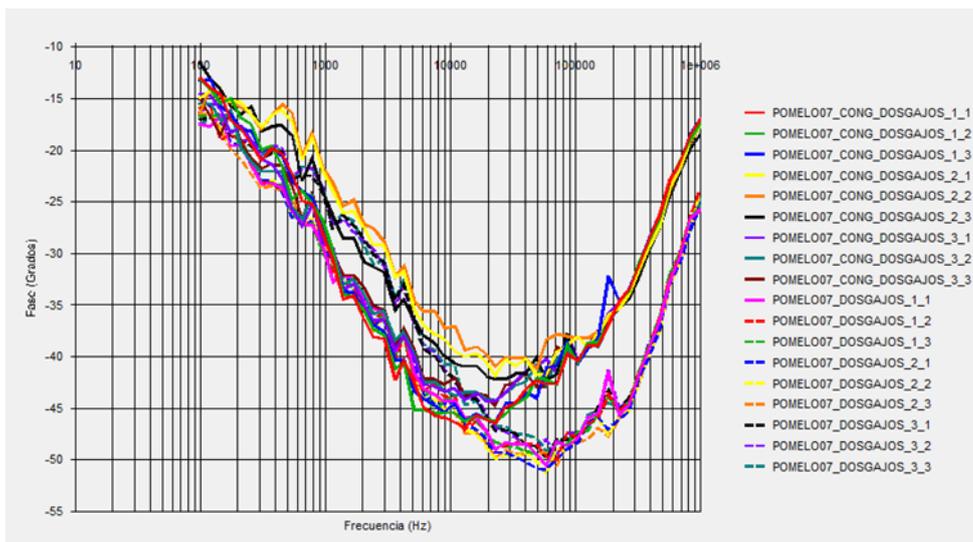


Imagen 3.20. Gráfica comparativa de la fase del pomelo 7 entre dos gajos entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

En este caso ocurre algo similar que en el sin piel, siguen siendo mediciones muy parecidas ya que el rango de valores también es mayor y hace que diferencia de módulo entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación sea también exista, pero sea menos visual. En el módulo a frecuencias bajas la diferencia de las mediciones es de entre unos 2000 Ω y 7000 Ω .

Pomelo 4 (Temperatura máxima: -0,5 °C)

PIEL

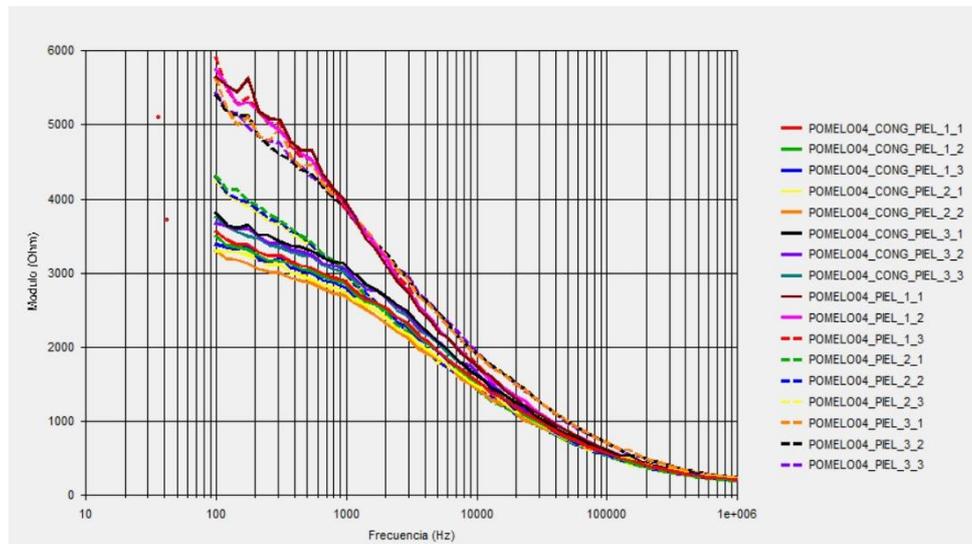


Imagen 3.21. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 4 en la piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

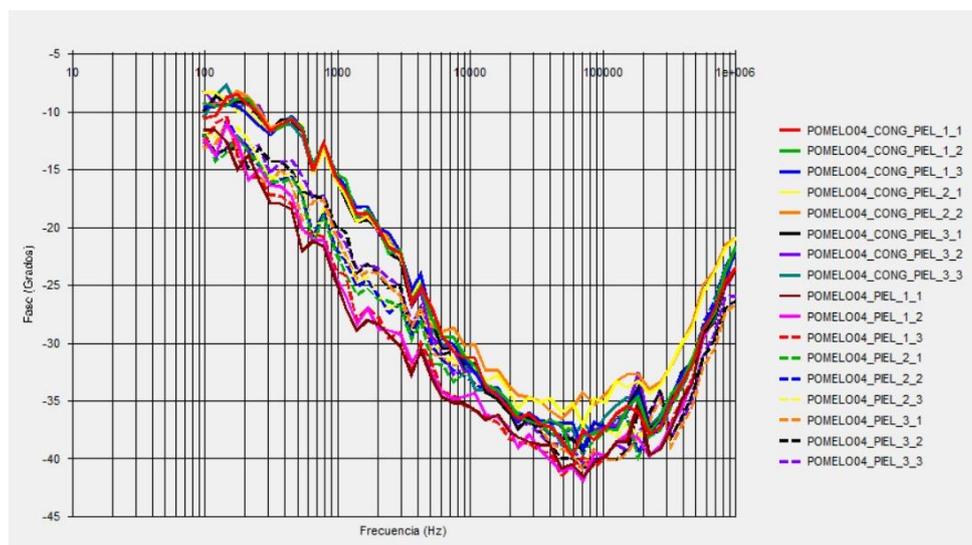


Imagen 3.22. Gráfica comparativa de la fase del pomelo 4 en la piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

En este caso, según la medición que se compare se puede percibir diferencias o no. Esto es debido a que la temperatura de congelación que se alcanzó en el interior de esta muestra fue de -0,5 °C, por tanto, es muy probable que en varios puntos de la muestra no se llegara a congelar por completo. En el módulo a frecuencias bajas la diferencia entre mediciones al natural y posteriores a su congelación es de entre 500Ω y 2500 Ω.

SIN PIEL

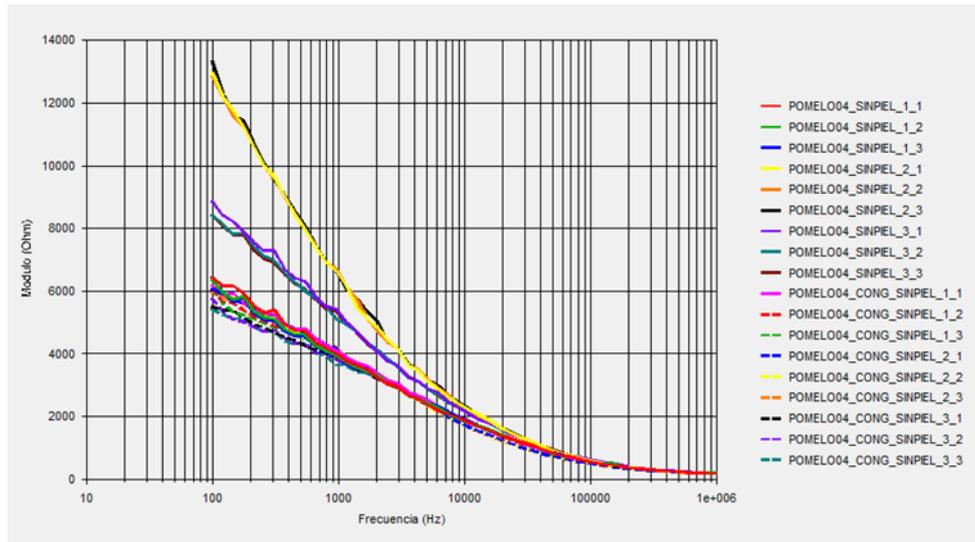


Imagen 3.23. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 4 sin piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

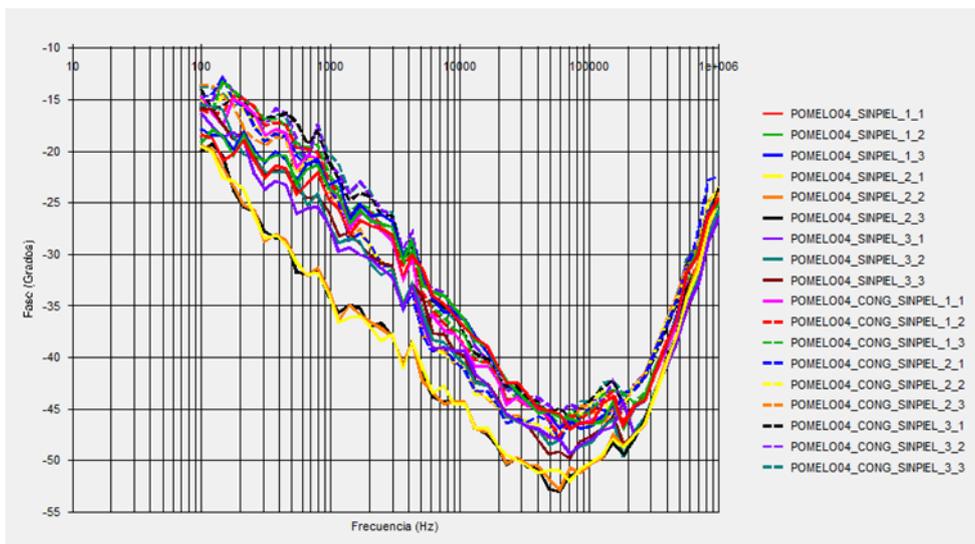


Imagen 3.24. Gráfica comparativa de la fase del pomelo 4 sin piel entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

En este caso, según la medición que se compare se puede percibir diferencias o no. Esto es debido a que la temperatura de congelación que se alcanzó en el interior de esta muestra fue de $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por tanto, es muy probable que en varios puntos de la muestra no se llegara a congelar por completo. En el módulo a frecuencias bajas la diferencia entre mediciones al natural y posteriores a su congelación es de entre prácticamente $0\ \Omega$ y $8000\ \Omega$.

DOS GAJOS

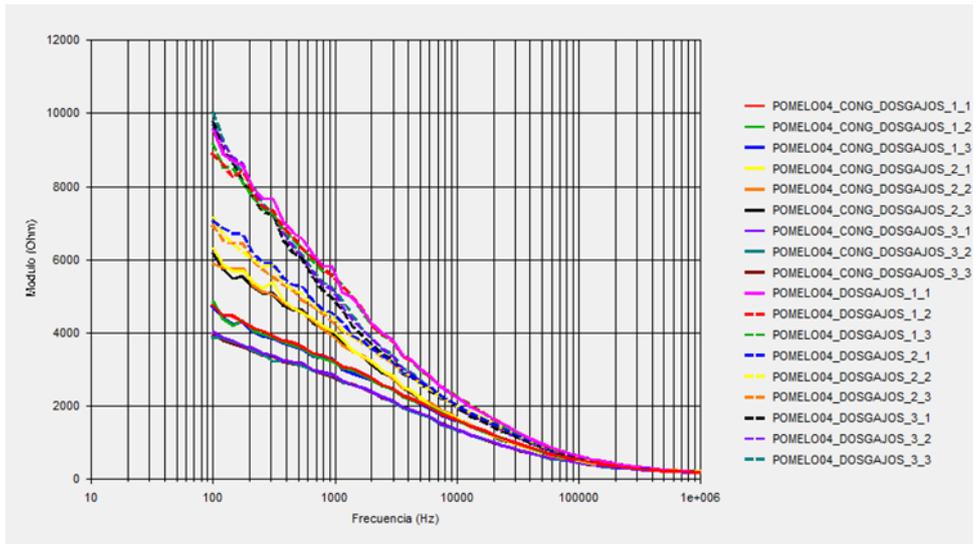


Imagen 3.25. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 4 entre dos gajos entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

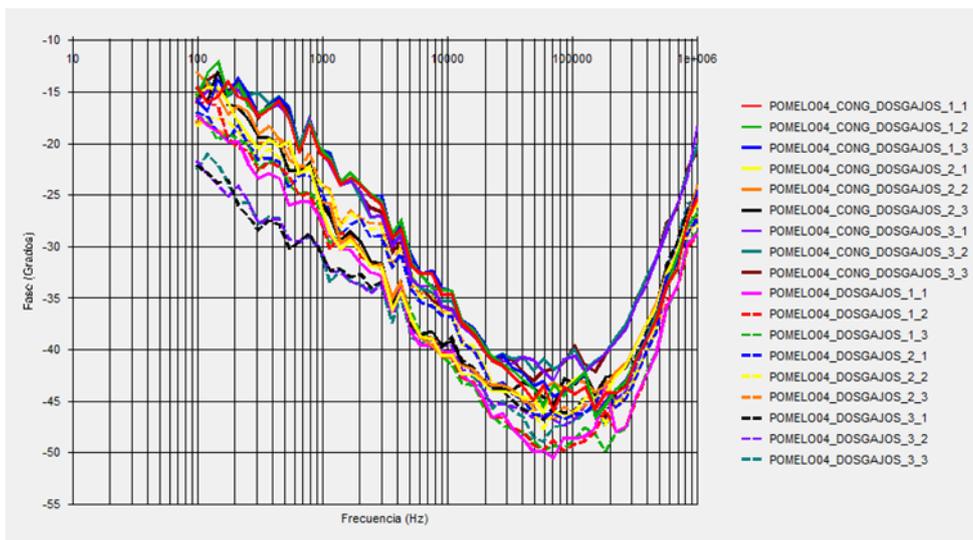


Imagen 3.26. Gráfica comparativa del módulo del pomelo 4 entre dos gajos entre las mediciones al natural y posteriores a su congelación.

En este último caso, se observa mejor alguna diferencia en el módulo, pero también según la medición que se compare se puede percibir diferencias mayores o prácticamente nulas tanto en módulo como en fase. En el módulo a frecuencias bajas la diferencia entre mediciones al natural y posteriores a su congelación es de entre 700 Ω y 6000 Ω .

CAPÍTULO XIV: TRATAMIENTO DE DATOS

Para realizar el tratamiento de datos se van a seguir dos métodos como son el análisis multivariante y redes neuronales artificiales.

Para realizar el análisis multivariante se ha precisado de Análisis de Componentes Principales: PCA (en inglés Principal Component Analysis) y de Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales: PLS-DA (en inglés Partial Least Square Discriminant Analysis). Este análisis se ha realizado mediante el programa SOLO.

El objetivo de los PCAs es corroborar que los datos se van a agrupar diferenciando claramente las mediciones de las muestras congeladas de las no congeladas. En este proyecto, se utilizará para corroborar que los datos obtenidos tienden a agruparse de manera natural, mostrando diferencias entre los pomelos congelados y no congelados.

Por otro lado, el objetivo de los PLS-DAs es discriminar las muestras analizadas y comprobar si existen diferencias significativas entre ellas respecto a las variables obtenidas con el fin de verificar que las muestras se clasifican claramente en dos grupos, muestras al natural y posteriores a su congelación mostrando así una alta sensibilidad para las fases de calibración y predicción. Dos tercios de los valores (66,7% de los valores) se han utilizado para la calibración del modelo y el tercio restante (33,3% de los valores) para comprobar la eficacia del modelo.

Respecto al uso de redes neuronales artificiales (ANN), este método se ha realizado gracias al programa Alyuda y con el fin de modelar la respuesta electroquímica de los pomelos por ser fácil de usar y de implementar en un ordenador porque no requiere de una gran complejidad de cálculo en comparación con otros métodos tradicionales de tratamiento de datos estadísticos. De este modo, este método se podría implementar en un dispositivo portátil para análisis in situ que permita detectar daños por congelación en frutas siendo fácil de usar y de baja potencia. La precisión de este modelo se ha analizado mediante el coeficiente de determinación "R²" y los errores cuadrados medios de raíz de validación cruzada y predicción (RMSCV y RMSEP).

El análisis de redes neuronales se han realizado varios ensayos iniciales, uno por cada zona de la muestra en la que se ha medido (piel, sin piel y dos gajos). Para ello, se han escogido los 20 primeros datos de cada medición del módulo de la EIS, empezando a contar desde las frecuencias más bajas ya que es donde existen más diferencias entre las muestras.

En estos ensayos se fijó el tipo y la estructura para cada red, y a continuación, se escogió la arquitectura específica de cada red (capas y neuronas en cada capa) y las funciones que se aplicarán en cada neurona y los algoritmos para trabajar dentro de las capas. De todo el conjunto de datos se han creado tres subconjuntos de datos de manera aleatoria para el diseño de las redes: capacitación (70%), validación (15%) y prueba (15%). La utilidad de la capacitación es evaluar el modelo y utilizarlo de cara a las próximas fases de validación y de prueba.

Del mismo modo que en los PLS-DAs, se han aplicado acciones correctivas eliminando los valores atípicos.

Para evitar sobreajuste, se ha seleccionado una estructura de red proporcional al tamaño del conjunto de datos y se ha evitado el sobreentrenamiento usando un bajo número de iteraciones. La precisión de este análisis de redes neuronales está expresado en términos de la tasa de clasificación correcta (%CCR) y la matriz de confusión asociada.^{9, 10}

CAPÍTULO XIV.I: ANÁLISIS MULTIVARIANTE

- Análisis de Componentes Principales (PCA)

El estudio de PCA se ha realizado en las tres zonas del fruto (piel, sin piel y dos gajos). Para ello, se ha dividido en dos clases dando un 1 a las muestras al natural y un 0 a las muestras medidas posteriormente a su congelación.

Para este estudio no se ha precisado de ninguna acción correctiva como la eliminación de valores atípicos (en inglés, outliers), ya que habría que eliminar más de un 5% para obtener mejoras significativas y la eliminación de los valores más críticos apenas incrementaría la eficacia.

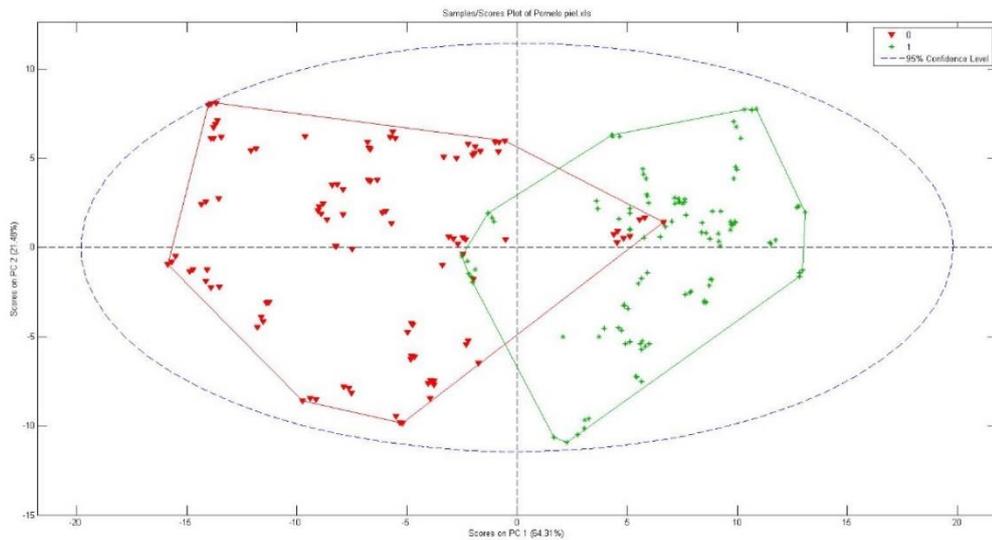


Imagen 3.27. Análisis de componentes principales (PCA) de los pomelos medidos en la piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde).

Este PCA ha detectado el 64,31% de la varianza con una única variable latente y podría detectar un 21,48% adicional si se añadiera una segunda. Por tanto, el modelo puede clasificar hasta el 85,79% de los valores.

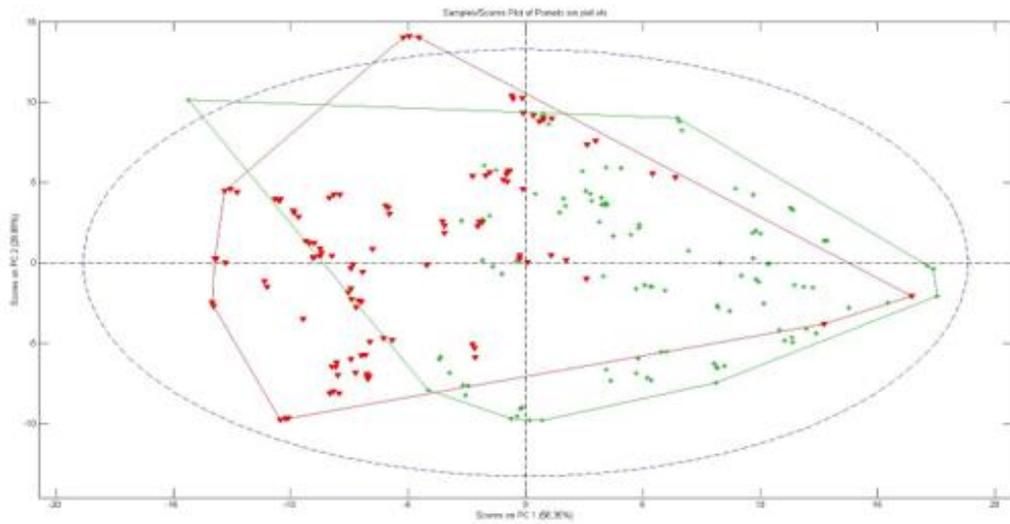


Imagen 3.28. Análisis de componentes principales (PCA) de los pomelos medidos sin piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde).

Este PCA ha detectado el 58,35% de la varianza con una única variable latente y podría detectar un 28,89% adicional si se añadiera una segunda. Por tanto, el modelo puede clasificar hasta el 87,24% de los valores.

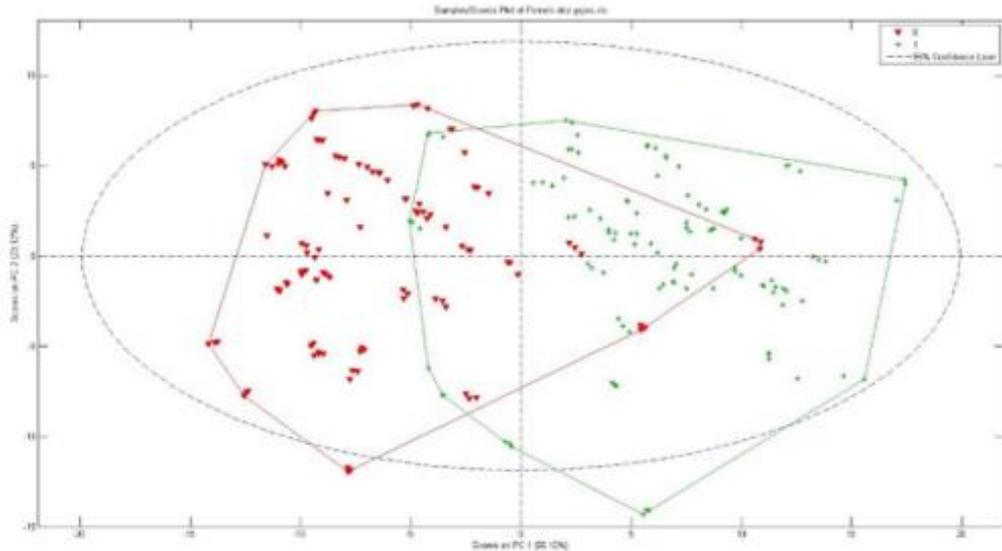


Imagen 3.29. Análisis de componentes principales (PCA) de los pomelos medidos entre dos gajos comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde).

Este PCA ha detectado el 65,10% de la varianza con una única variable latente y podría detectar un 23,12% adicional si se añadiera una segunda. Por tanto, el modelo puede clasificar hasta el 88,22% de los valores.

En definitiva, el Análisis de Componentes Principales (PCA) ha sido de gran utilidad en este estudio para observar que en los datos extraídos de las mediciones de la EIS existe una tendencia de los datos a agruparse según si las mediciones realizadas han sido anteriores o posteriores a la congelación de las muestras.

- **Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA)**

El estudio de PLS-DA se ha realizado en las tres zonas del fruto (piel, sin piel y dos gajos). Para ello, se ha dividido en dos clases dando un 1 a las muestras al natural y un 0 a las muestras medidas posteriormente a su congelación.

En este estudio, a diferencia del anterior, se ha precisado de acciones correctivas, eliminando valores atípicos (en inglés, outliers), pero teniendo en cuenta que la eliminación de estos valores no debe de superar el 5% con el fin de obtener mejoras significativas sin alterar la fiabilidad del estudio.

En este caso se ha optado por dos métodos, primero reservando los terceros puntos de cada zona para probar la eficacia de dicho modelo y luego reservando las terceras iteraciones para volverlo a probar. En ambos casos suponen un tercio del total de las muestras analizadas, como se ha explicado anteriormente.

MÉTODO 1

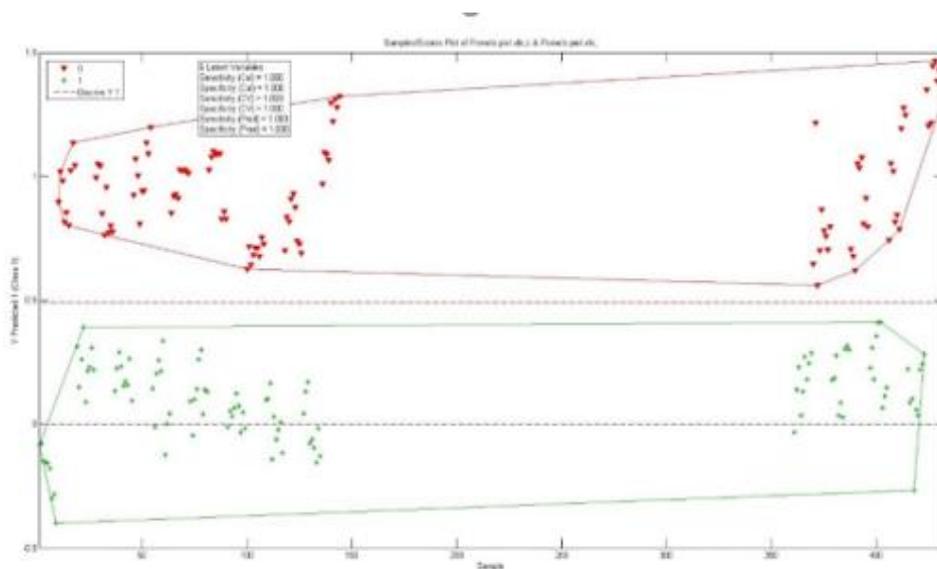


Imagen 3.30. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceros puntos para probar el modelo, de los pomelos medidos en la piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde).

Este PLS-DA ha clasificado el 100% de los datos sin necesidad de ninguna acción correctiva.

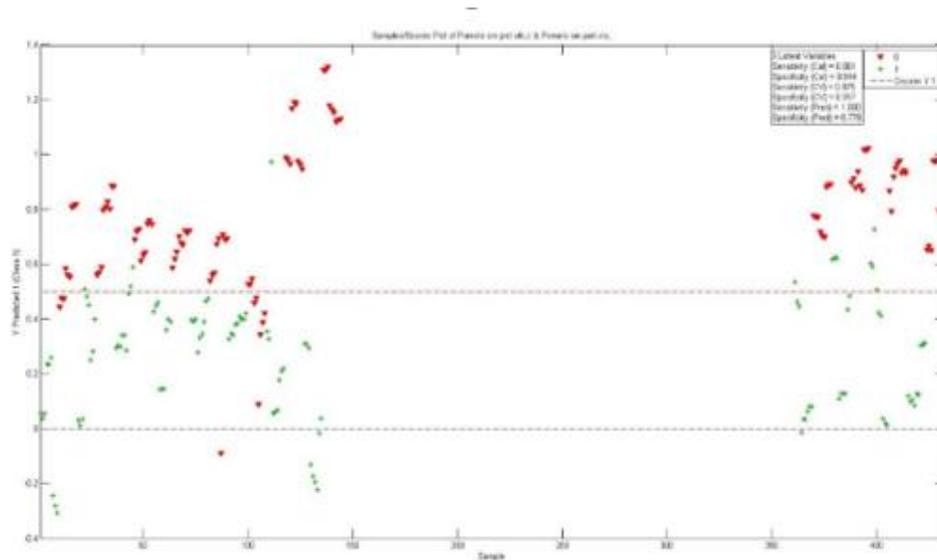


Imagen 3.31. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceros puntos para probar el modelo, de los pomelos medidos sin piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde).

A continuación, se va a aplicar una acción correctiva que consiste en la eliminación de valores atípicos (en inglés, outliers) para demostrar que los valores de las mediciones de las muestras tienden a agruparse de manera diferenciada y también para saber a qué muestras pertenecen los valores atípicos.

En este caso, se han eliminado solo los valores más atípicos y no todos, ya que para lograr una diferenciación del 100% de los valores sería necesario eliminar más del 5% del total.

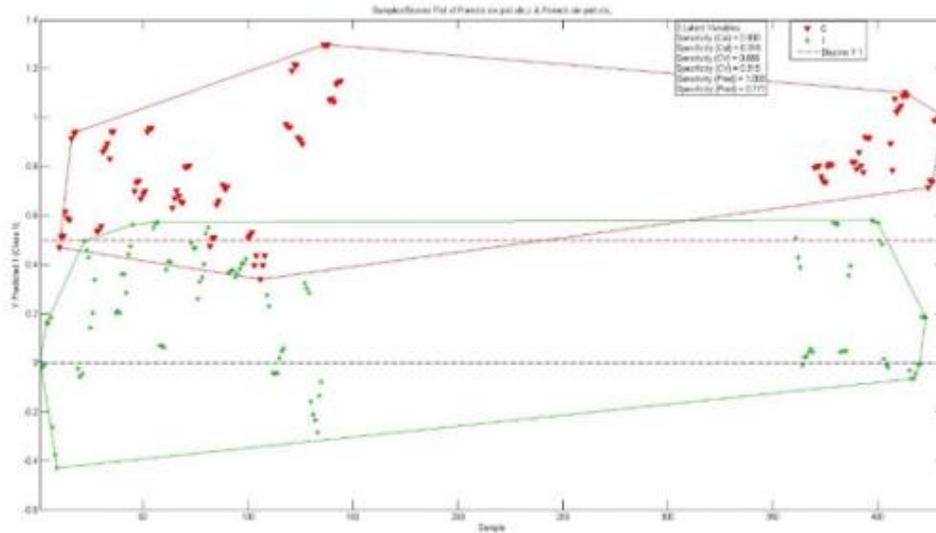


Imagen 3.32. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceros puntos para probar el modelo, de los pomelos medidos sin piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde) después de eliminar valores atípicos.

Valores atípicos eliminados:

- P05_CONG_2_3_SINPIEL
- P06_CONG_2_3_SINPIEL
- P07_1_3_SINPIEL
- P11_1_3_SINPIEL

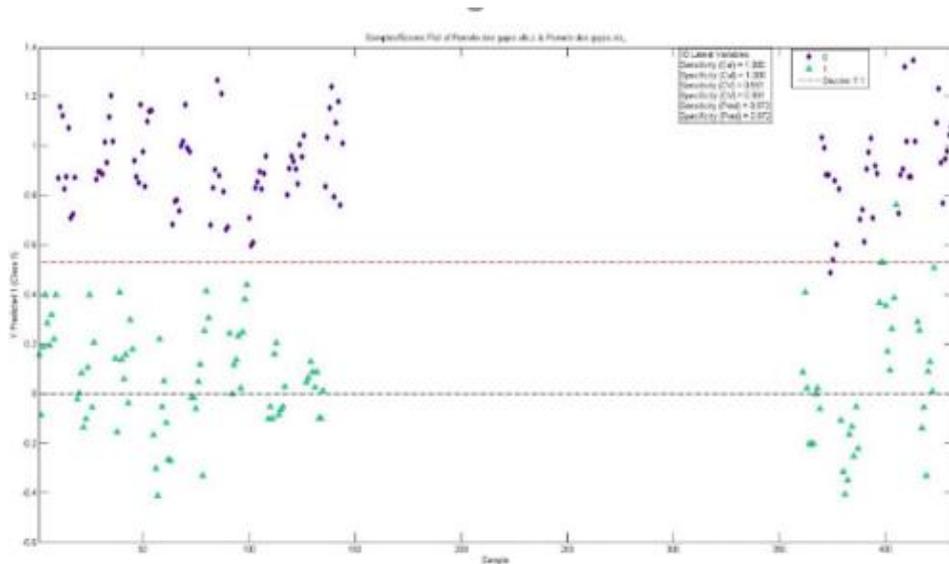


Imagen 3.33. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceros puntos para probar el modelo, de los pomelos medidos entre dos gajos comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde).

Del mismo modo que en el caso anterior se van a eliminar los valores atípicos, pero, en este caso como se verá a continuación, se han podido eliminar todos los valores atípicos ya que eran menos del 5% del total.

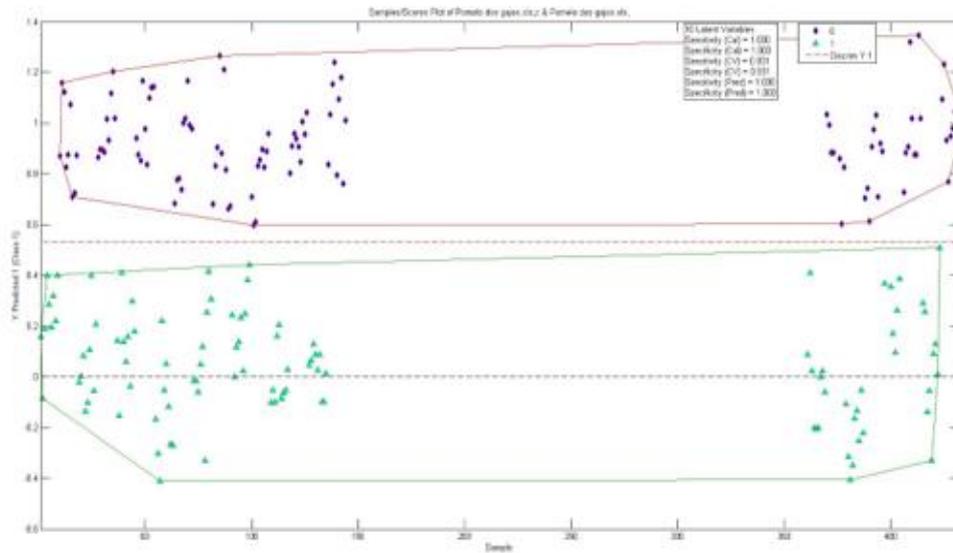


Imagen 3.34. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceros puntos para probar el modelo, de los pomelos medidos entre dos gajos comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde) después de eliminar valores atípicos.

Valores atípicos eliminados:

- P05_CONG_1_1_DOSGAJOS
- P05_CONG_1_2_DOSGAJOS
- P05_CONG_1_3_DOSGAJOS
- P05_CONG_3_1_DOSGAJOS
- P05_CONG_3_2_DOSGAJOS
- P05_CONG_3_3_DOSGAJOS

Después de eliminar dichos valores, este PLS-DA ha clasificado el 100% de los datos.

MÉTODO 2

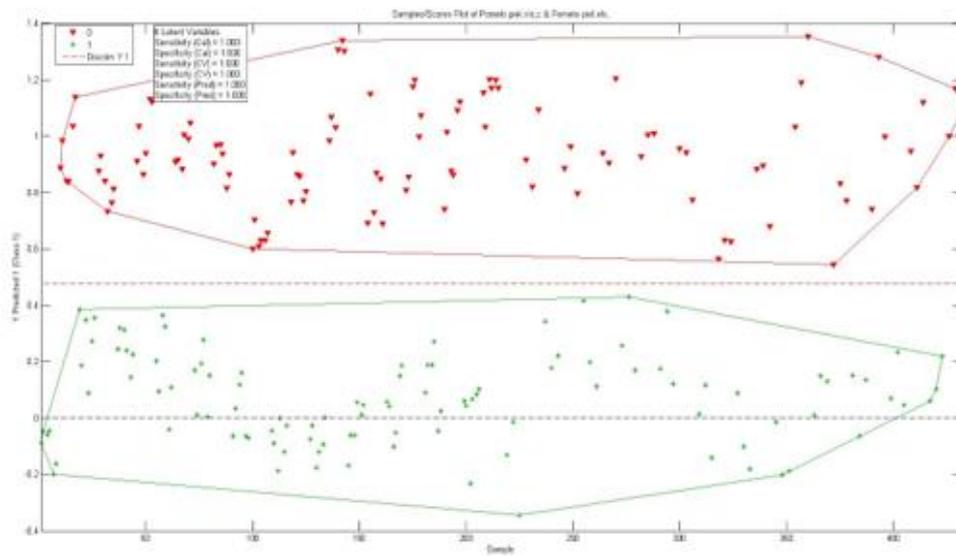


Imagen 3.35. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA) de los pomelos medidos en la piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde) reservando terceras iteraciones.

Este PLS-DA ha clasificado el 100% de los datos sin necesidad de ninguna acción correctiva.

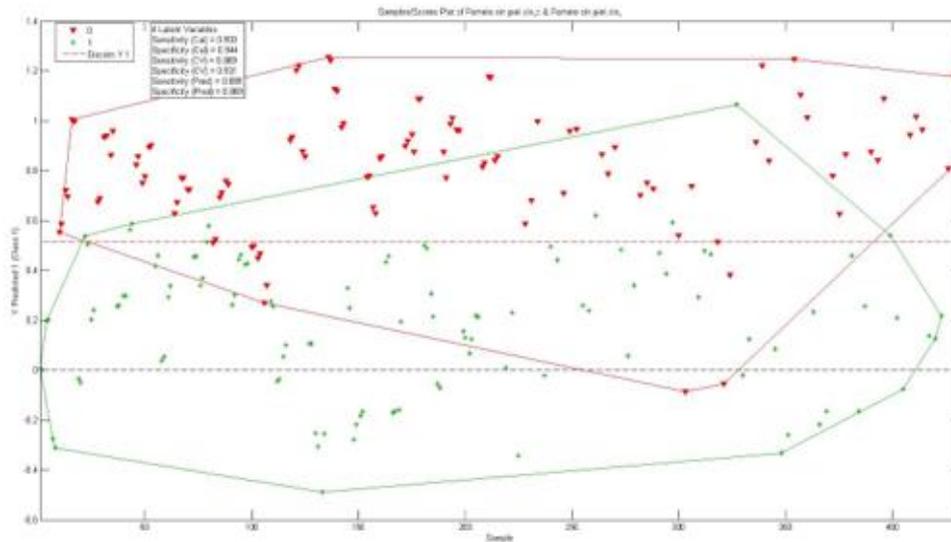


Imagen 3.36. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceras iteraciones, de los pomelos medidos sin piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde).

Del mismo modo que en el método anterior en la zona sin piel, se han eliminado solo los valores más atípicos y no todos, ya que para lograr una diferenciación del 100% de los valores sería necesario eliminar más del 5% del total.

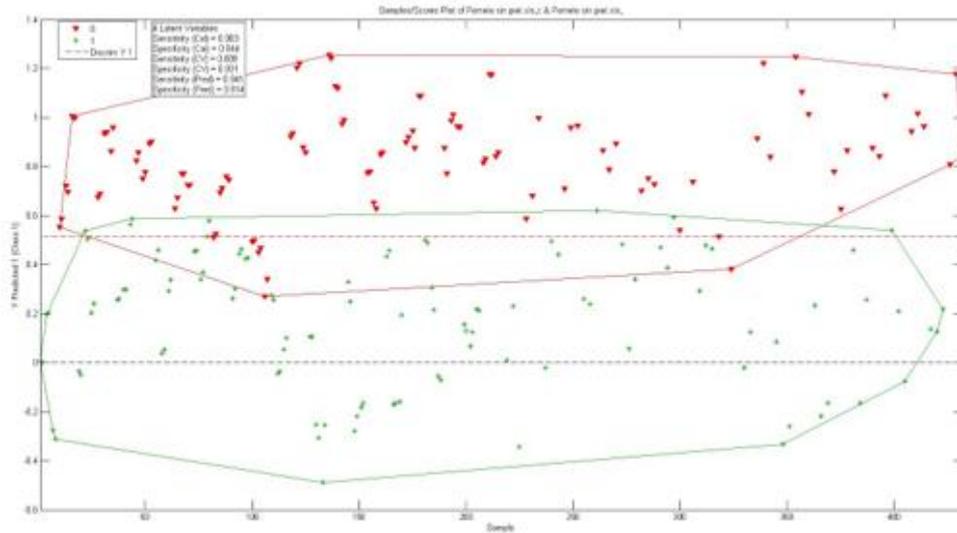


Imagen 3.37. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceras iteraciones, de los pomelos medidos sin piel comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde) después de eliminar valores atípicos.

Valores atípicos eliminados:

- P05_CONG_2_3_SINPIEL
- P06_CONG_2_3_SINPIEL
- P07_1_3_SINPIEL

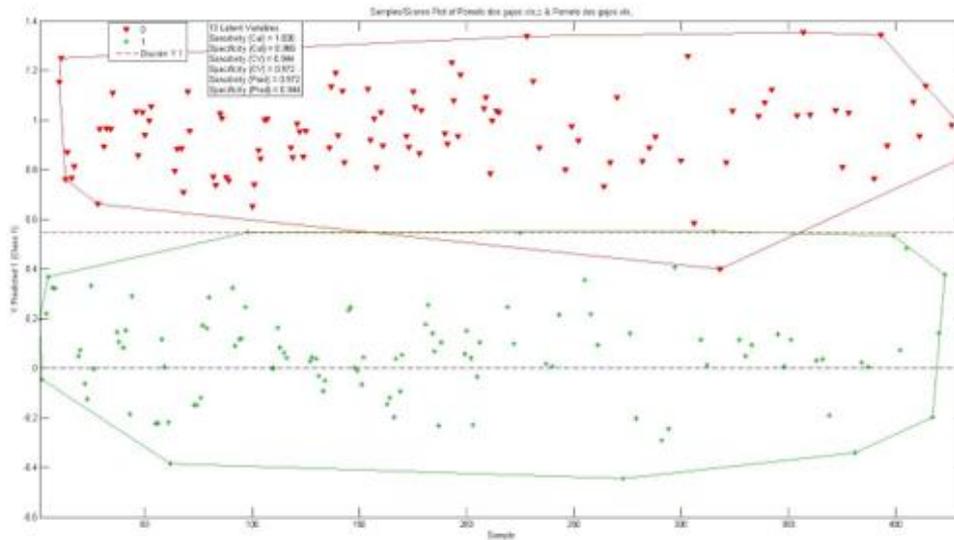


Imagen 3.38. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceras iteraciones, de los pomelos medidos entre dos gajos comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde) después de eliminar valores atípicos.

Del mismo modo que en el método anterior en la zona entre dos gajos se van a eliminar los valores atípicos, pero, en este caso como se verá a continuación, se han podido eliminar todos los valores atípicos ya que eran menos del 5% del total.

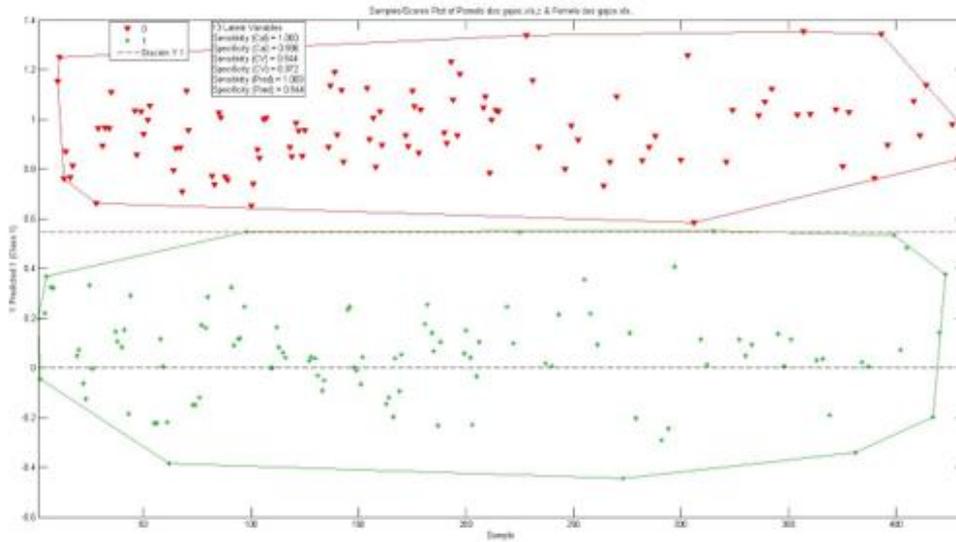


Imagen 3.39. Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA), reservando terceras iteraciones, de los pomelos medidos entre dos gajos comparando datos entre muestras al natural (rojo) y posteriores a su congelación (verde) después de eliminar valores atípicos.

Valores atípicos eliminados:

- P6_CONG_1_3

Después de eliminar ese valor, este PLS-DA ha clasificado el 100% de los datos.

CAPÍTULO XIV.II: ANÁLISIS DE REDES NEURONALES (ANN)

PIEL

Para las mediciones en la piel, la estructura seleccionada ha sido una 20-10-1, es decir, 20 nodos de entrada conectados a una capa oculta de 10 nodos con una capa de salida final. Esta arquitectura de análisis de redes neuronales ha dado el mejor resultado utilizando la función de propagación inversa en línea: "Online Back Propagation", que ha sido la seleccionada para llevar a cabo el modelado de análisis de redes neuronales.

Además, se han realizado varias pruebas que emplean diversas funciones de nodo para la capa oculta y para el nodo de salida que han permitido seleccionar la función de logística "Logistic" para los nodos de capa oculta y la función de entropía cruzada "Cross-entropy" para la capa de salida.

Después de diseñar el análisis de redes neuronales, se han aplicado las fases de capacitación, validación y prueba para conocer si es un buen diseño.

Parameters		
	Training	Validation
CCR, %:	100	100
Network error:	0,001096	0
Error improvement:	9,97E-08	
Iteration:	7208	
Training speed, iter/sec:	1092,121544	
Architecture:	[20-10-1]	
Training algorithm:	Online Back Propagation	
Training stop reason:	No error improvement	

Tabla 3.3. Parámetros de la red neuronal de las mediciones en la piel.

Network Properties Definition

Hidden layer activation FX: Logistic

Output properties:

Column #2

Output neurons: 1

Output error FX: Cross-entropy

Output activation FX: Logistic

Classification model: Confidence limits

Accept level [0..1]: 0.5

Reject level [0..1]: 0.5

Buttons: OK, Cancel, Defaults

Tabla 3.4. Propiedades de la red neuronal de las mediciones en la piel.

Training	Validation	Test	Total																																																
<table border="1"> <tr> <td>Target</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>output:</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>72</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>76</td> </tr> </table>	Target			output:	1	0	1	72	0	0	0	76	<table border="1"> <tr> <td>Target</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>output:</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>20</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>14</td> </tr> </table>	Target			output:	1	0	1	20	0	0	0	14	<table border="1"> <tr> <td>Target</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>output:</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>15</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>17</td> </tr> </table>	Target			output:	1	0	1	15	0	0	0	17	<table border="1"> <tr> <td>Target</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>output:</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>107</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>107</td> </tr> </table>	Target			output:	1	0	1	107	0	0	0	107
Target																																																			
output:	1	0																																																	
1	72	0																																																	
0	0	76																																																	
Target																																																			
output:	1	0																																																	
1	20	0																																																	
0	0	14																																																	
Target																																																			
output:	1	0																																																	
1	15	0																																																	
0	0	17																																																	
Target																																																			
output:	1	0																																																	
1	107	0																																																	
0	0	107																																																	

Tabla 3.5. Matrices de confusión de la red neuronal de las mediciones en la piel.

Valores atípicos eliminados: 55 y 155, que corresponden a:

- POMELO04_1_1_PIEL
- POMELO09_CONG_1_2_PIEL

SIN PIEL

Para las mediciones sin piel, la estructura seleccionada ha sido una 20-13-1, es decir, 20 nodos de entrada conectados a una capa oculta de 13 nodos con una capa de salida final. Esta arquitectura de análisis de redes neuronales ha dado el mejor resultado utilizando la función de descenso de gradiente conjugado "Conjugate Gradient Descent", que ha sido la seleccionada para llevar a cabo el modelado de análisis de redes neuronales.

Además, se han realizado varias pruebas que emplean diversas funciones de nodo para la capa oculta y para el nodo de salida que han permitido seleccionar la función de logística: "Logistic" para los nodos de capa oculta y la función de entropía cruzada "Cross-entropy" para la capa de salida.

Después de diseñar el análisis de redes neuronales, se han aplicado las fases de capacitación, validación y prueba para conocer si es un buen diseño.

Parameters		
	Training	Validation
CCR, %:	100	90,909091
Network error:	0,000628	0
Error improvement:	2,17E-19	
Iteration:	384	
Training speed, iter/sec:	91,428565	
Architecture:	[20-13-1]	
Training algorithm:	Conjugate Gradient Descent	
Training stop reason:	No error improvement	

Tabla 3.6. Parámetros de la red neuronal de las mediciones sin piel

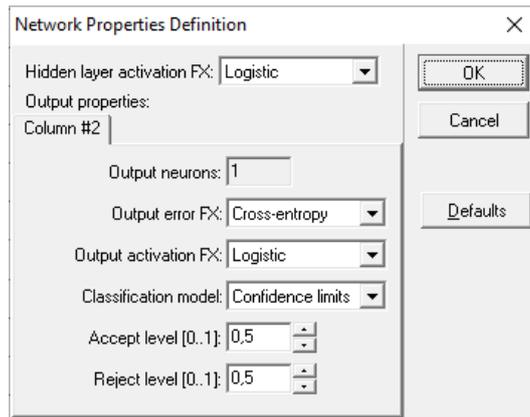


Tabla 3.7. Propiedades de la red neuronal de las mediciones sin piel.

Training			Validation			Test			Total		
Target			Target			Target			Target		
output:	1	0	output:	1	0	output:	1	0	output:	1	0
1	73	0	1	15	0	1	18	0	1	106	0
0	0	74	0	0	18	0	0	15	0	0	107

Tabla 3.8. Matrices de confusión de la red neuronal de las mediciones sin piel.

Valores atípicos eliminados: 55, 80 y 105, que corresponden a:

- POMELO04_1_1_SINPIEL
- POMELO05_3_2_SINPIEL
- POMELO06_CONG_2_3_SINPIEL

DOS GAJOS

Para las mediciones entre dos gajos, la estructura seleccionada ha sido una 20-9-1, es decir, 20 nodos de entrada conectados a una capa oculta de 9 nodos con una capa de salida final. Esta arquitectura de análisis de redes neuronales ha dado el mejor resultado utilizando la función de descenso de gradiente conjugado “Conjugate Gradient Descent”, que ha sido la seleccionada para llevar a cabo el modelado de análisis de redes neuronales.

Además, se han realizado varias pruebas que emplean diversas funciones de nodo para la capa oculta y para el nodo de salida que han permitido seleccionar la función de tangente hiperbólica: “Hyperbolic Tangent” para los nodos de capa oculta y la función de entropía cruzada “Cross-entropy” para la capa de salida.

Después de diseñar el análisis de redes neuronales, se han aplicado las fases de capacitación, validación y prueba para conocer si es un buen diseño.

Parameters		
	Training	Validation
CCR, %:	100	97,058824
Network error:	0,000747	0
Error improvement:	1,21E-13	
Iteration:	490	
Training speed, iter/sec:	116,666659	
Architecture:	[20-9-1]	
Training algorithm:	Conjugate Gradient Descent	
Training stop reason:	No error improvement	

Tabla 3.9. Parámetros de la red neuronal de las mediciones entre dos gajos.

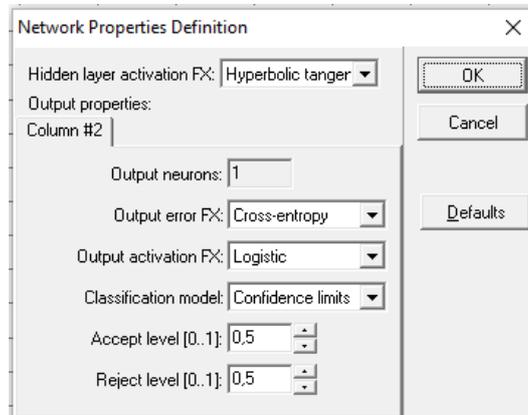


Tabla 3.10. Propiedades de la red neuronal de las mediciones entre dos gajos.

Training			Validation			Test			Total		
Target	output:		Target	output:		Target	output:		Target	output:	
1	74	0	1	15	0	1	17	0	1	106	0
0	0	72	0	0	19	0	0	17	0	0	108

Tabla 3.11. Matrices de confusión de la red neuronal de las mediciones sin piel.

Valores atípicos eliminados: 84 y 146, que corresponden a:

- POMELO05_CONG_1_3_DOSGAJOS
- POMELO09_1_2_DOSGAJOS

BLOQUE IV: ANÁLISIS ELÉCTRICO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

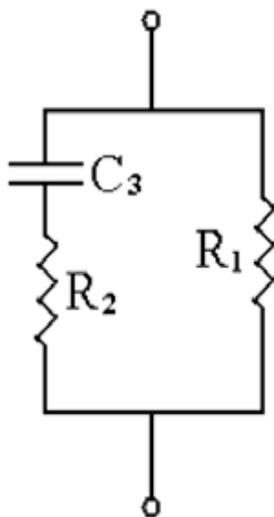
CAPÍTULO XV: ELECCIÓN DEL MODELO DE CIRCUITO Y CARACTERÍSTICAS

Uno de los objetivos principales de este proyecto consiste en conocer las diferencias eléctricas entre un fruto que no ha sido sometido a cambios bruscos de temperatura y ese mismo después de alcanzar el punto de congelación y, posteriormente, descongelarse. Todo ello con el fin de detectar si un fruto anteriormente ha sufrido, o no, un proceso de congelación.

Del mismo modo también se desea conocer las diferencias eléctricas entre las mediciones con piel, sin piel y entre dos gajos.

Para ello se disponen de varios modelos de circuitos equivalentes, tal y como se observa en otros artículos sobre el análisis de las características de impedancia en frutos que han sido sometidos a una EIS, como es el caso del artículo "*Electrical impedance spectroscopy analysis of eggplant pulp and effects of drying and freezing–thawing treatments on its impedance characteristics*", que ha facilitado varios modelos de circuito equivalente.

De entre los modelos que facilita el artículo mencionado se ha optado por el modelo propuesto por Hayden por ser un modelo simplificado con un número reducido de componentes.



Modelo de Hayden, donde:

- R_1 : Resistencia de las paredes celulares (Ω)
- R_2 : Resistencia citoplasmática (Ω)
- C_3 : Capacitancia de la membrana celular (F)

Imagen 4.1. Circuito equivalente según modelo de Hayden extraído del artículo "*Electrical impedance spectroscopy analysis of eggplant pulp and effects of drying and freezing–thawing treatments on its impedance characteristics*".¹¹

Este modelo simplificado consta de dos resistencias: R_1 y R_2 , además de un condensador C_3 , cuya asociación es en paralelo entre la resistencia R_1 y una impedancia formada por la suma en serie de la resistencia R_2 y el condensador C_3 tal y como se muestra en la imagen anterior.

Según este modelo, R_1 es la resistencia de las paredes celulares, R_2 es la resistencia citoplasmática (incluyendo vacuolas) y C_3 es la capacitancia de la membrana celular (y la resistencia de la membrana celular, que correspondería a R_3 , se omite por considerarse muy grande).

CAPÍTULO XVI: RESOLUCIÓN DEL CIRCUITO. IMPEDANCIA EQUIVALENTE

A continuación, con el fin de interpretar la respuesta eléctrica obtenida de la Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS), se va a desarrollar el cálculo de la impedancia del circuito equivalente.

La impedancia Z resultante de la asociación en paralelo de una resistencia R_1 con una resistencia R_2 y un condensador C_3 en serie es la siguiente:

$$Z = \left(\frac{1}{X_{C_3j} + R_2} + \frac{1}{R_1} \right)^{-1}$$

Sabiendo que la reactancia capacitiva $X_{C_3j} = \frac{-1}{w \cdot C_3}$, resulta que:

$$Z = \left(\frac{1}{\frac{-1}{w \cdot C_3} \cdot j + R_2} + \frac{1}{R_1} \right)^{-1}$$

$$Z = \left(\frac{1}{\frac{-1}{w \cdot C_3} \cdot j + R_2} + \frac{1}{R_1} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{\frac{-j + w \cdot C_3 \cdot R_2}{w \cdot C_3}} + \frac{1}{R_1} \right)^{-1} = \left(\frac{w \cdot C_3}{-j + w \cdot C_3 \cdot R_2} + \frac{1}{R_1} \right)^{-1}$$

$$Z = \left(\frac{w \cdot C_3}{-j + w \cdot C_3 \cdot R_2} \cdot \frac{R_1}{R_1} + \frac{1}{R_1} \cdot \frac{-j + w \cdot C_3 \cdot R_2}{-j + w \cdot C_3 \cdot R_2} \right)^{-1}$$

$$Z = \left(\frac{(R_1 + R_2) \cdot w \cdot C_3 - j}{R_1 \cdot R_2 \cdot w \cdot C_3 - j \cdot R_1} \right)^{-1}$$

Por tanto, la impedancia del circuito equivalente queda expresada como:

$$Z = \frac{R_1 \cdot R_2 \cdot w \cdot C_3 - j \cdot R_1}{(R_1 + R_2) \cdot w \cdot C_3 - j}$$

Como el objetivo es dejar la impedancia Z expresada como $Z = R + j \cdot X$, el siguiente paso consiste en multiplicar por el conjugado del denominador tanto en el numerador como en el denominador como se muestra a continuación:

$$Z = \frac{R_1 \cdot R_2 \cdot w \cdot C_3 - j \cdot R_1}{(R_1 + R_2) \cdot w \cdot C_3 - j} \cdot \frac{(R_1 + R_2) \cdot w \cdot C_3 + j}{(R_1 + R_2) \cdot w \cdot C_3 + j}$$

Multiplicando ambos numeradores y teniendo en cuenta en el denominador resultante que $(a + b) \cdot (a - b) = a^2 - b^2$:

$$Z = \frac{R_1 \cdot R_2 \cdot w \cdot C_3 \cdot j - R_1 \cdot (R_1 + R_2) \cdot w \cdot C_3 \cdot j + R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot w^2 \cdot C_3^2 - R_1 \cdot j^2}{[(R_1 + R_2) \cdot w \cdot C_3]^2 - j^2}$$

Ahora sabiendo que $j^2 = -1$:

$$Z = \frac{R_1 \cdot w \cdot C_3 [R_2 - (R_1 + R_2)] \cdot j + R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot w^2 \cdot C_3^2 - R_1 \cdot (-1)}{(R_1 + R_2)^2 \cdot w^2 \cdot C_3^2 - (-1)}$$

Por tanto, la impedancia equivalente expresada como $Z = R + X \cdot j$ queda como:

$$Z = \frac{-R_1^2 \cdot \omega \cdot C_3 \cdot j + R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + R_1}{(R_1 + R_2)^2 \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + 1}$$

Por último, se pueden separar las componentes real e imaginaria para obtener R y X respectivamente:

$$R = \frac{R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + R_1}{(R_1 + R_2)^2 \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + 1}$$

$$X = \frac{-R_1^2 \cdot \omega \cdot C_3}{(R_1 + R_2)^2 \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + 1}$$

Para conocer el comportamiento eléctrico de dicho circuito a frecuencias muy bajas y a frecuencias muy altas se debe de tener en cuenta que:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$$

- A frecuencias muy bajas:

$$\lim_{f \rightarrow 0} (Z) = \lim_{f \rightarrow 0} \left(\frac{-R_1^2 \cdot \omega \cdot C_3 \cdot j + R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + R_1}{(R_1 + R_2)^2 \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + 1} \right)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} (Z) = \lim_{f \rightarrow 0} \left(\frac{-R_1^2 \cdot 0 \cdot C_3 \cdot j + R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot 0^2 \cdot C_3^2 + R_1}{(R_1 + R_2)^2 \cdot 0^2 \cdot C_3^2 + 1} \right) = \frac{R_1}{1} = R_1$$

- A frecuencias muy altas:

$$\lim_{f \rightarrow \infty} (Z) = \lim_{f \rightarrow \infty} \left(\frac{-R_1^2 \cdot w \cdot C_3 \cdot j + R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot w^2 \cdot C_3^2 + R_1}{(R_1 + R_2)^2 \cdot w^2 \cdot C_3^2 + 1} \right)$$

$$\lim_{f \rightarrow \infty} (Z) = \lim_{f \rightarrow \infty} \left(\frac{-R_1^2 \cdot \infty \cdot C_3 \cdot j + R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot \infty^2 \cdot C_3^2 + R_1}{(R_1 + R_2)^2 \cdot \infty^2 \cdot C_3^2 + 1} \right)$$

$$\lim_{f \rightarrow \infty} (Z) = \frac{R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot C_3^2}{(R_1 + R_2)^2 \cdot C_3^2} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$$

Por tanto, a frecuencias muy bajas (cerca de 0) la impedancia del circuito equivalente tenderá al valor de R_1 : $Z \approx R_1$, y a frecuencias muy altas esta misma impedancia será próxima a la asociación en paralelo de R_1 con R_2 : $Z \approx \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$.

CAPÍTULO XVII: PROCESO DE OBTENCIÓN DE VALORES

En el capítulo anterior se ha tratado de conocer el comportamiento del circuito a frecuencias muy bajas y altas con el fin de obtener más información acerca de su impedancia en los supuestos más extremos y para conocer mejor cómo se comportan las variables que componen este circuito.

En cada uno de los resultados representados en los diagramas de las iteraciones de cada medida de la EIS realizada anteriormente, se tiene el valor del módulo de la impedancia Z y de su fase o argumento para cada una de las frecuencias con las que se trabaja. Con el módulo y la fase se puede expresar el valor de dicha impedancia en forma polar de la siguiente manera:

$$Z = |Z| \angle \varphi$$

Ahora que ya se conoce el valor de su impedancia Z en forma polar, el siguiente paso es expresar esta impedancia en forma binómica ($Z = R - X \cdot j$) para conocer el valor de las componentes real e imaginaria y así obtener los valores de R y X sabiendo que:

$$R = |Z| \cos \varphi$$

$$X = |Z| \operatorname{sen} \varphi$$

Una vez con los valores de la impedancia Z de cada iteración expresados en forma binómica y, por tanto, conociendo los valores de R y X sabemos que tal y como se ha calculado en el anterior capítulo:

$$R = \frac{R_1 \cdot R_2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + R_1}{(R_1 + R_2)^2 \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + 1}$$

$$X = \frac{-R_1^2 \cdot \omega \cdot C_3}{(R_1 + R_2)^2 \cdot \omega^2 \cdot C_3^2 + 1}$$

Por un lado, es necesario recordar que el módulo y la fase de la impedancia se dan para una frecuencia determinada, por tanto, se conoce el valor de dicha frecuencia. Con todo ello y sabiendo que $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, el sistema que se plantea es de dos ecuaciones con tres incógnitas (R_1 , R_2 y C_3), por lo que el número de combinaciones sería infinito.

En el anterior capítulo se conoció el comportamiento de la impedancia Z cuando la frecuencia tiende a cero y a infinito con el fin de fijar una incógnita y tener un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

Los resultados de la EIS se encuentran en un diagrama que muestra un rango de frecuencias entre 99,96 Hz y 1.000.000 Hz, por lo que se toman ambos valores como referencia pero teniendo en cuenta que, aunque en el caso de 99,96 Hz se trata de una frecuencia muy reducida, su valor no es nulo y en el caso de 1.000.000 Hz se trata de una frecuencia muy elevada pero tampoco se puede considerar que sea un valor que tienda a infinito. Se considerará que tiende a infinito cuando el valor del módulo de la impedancia $|Z|$ se haya estabilizado.

Con el fin de obtener una mayor precisión de este estudio, para conocer en qué frecuencia se estabiliza $|Z|$ se ha ido alargando la tendencia de la curva más allá de 1.000.000 Hz con ayuda de una hoja de cálculo Excel.

A continuación, se muestra un ejemplo con una de las iteraciones:

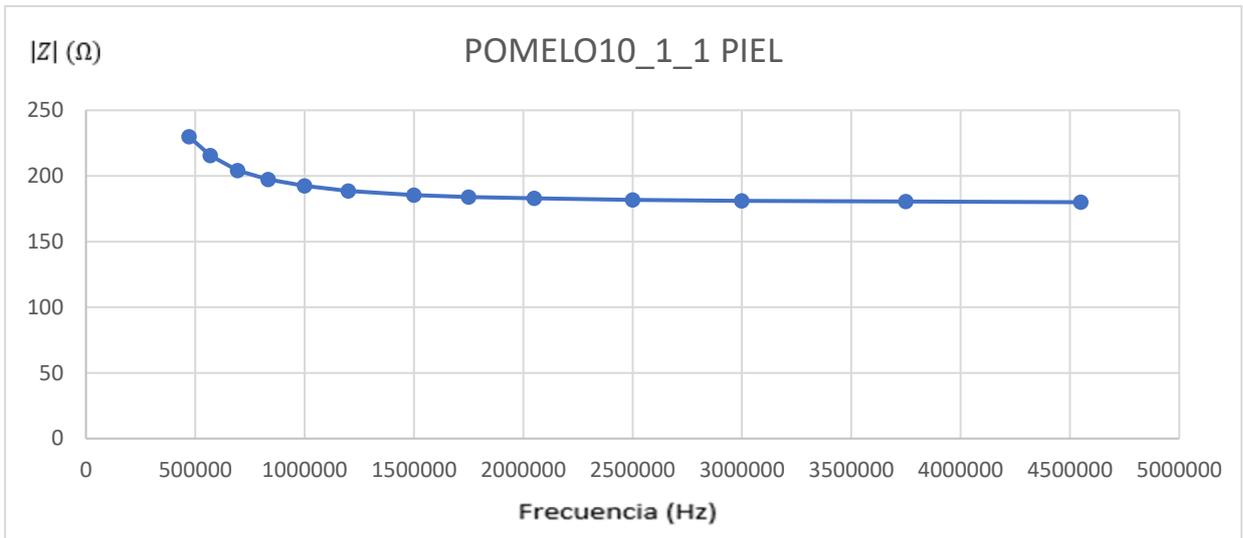


Imagen 4.2. Gráfica del módulo de la impedancia $|Z|$ de la iteración POMELO10_1_1_PIEL a frecuencias muy altas hasta que alcanza un valor estable.

Observando la gráfica se puede conocer que, en torno a 4.000.000 Hz el módulo de la impedancia $|Z|$ se estabiliza, por lo que se asume la impedancia a esa frecuencia como $|Z|_{f \rightarrow \infty}$.

Una vez que se conoce en qué frecuencia se estabiliza el módulo de la impedancia $|Z|$, la cual se considera como infinito, se sabe que la fase a frecuencias muy elevadas tiende a ser nula, ya que la impedancia capacitiva es despreciable, también se asume que $Z_{f \rightarrow \infty} = |Z|_{f \rightarrow \infty}$. De hecho, se puede observar que la impedancia Z a frecuencias muy altas tiende a comportarse como la asociación en paralelo de R_1 y R_2 tal y como se ha demostrado anteriormente. Por tanto, el resultado de dicha asociación será el valor de una resistencia.

Por otro lado, se conoce que a frecuencias muy bajas la impedancia Z tiende a asemejarse al valor de R_1 pero realmente no alcanzará ese valor si no se asume que la frecuencia es nula.

Con todo ello, es necesario fijar una variable y, después de haber analizado las dos ecuaciones y tanteado con distintos valores de R_1 , R_2 y C_3 con ayuda de una hoja de cálculo Excel, se sabe que las variables que más condicionan los valores de R y X son R_1 y C_3 , mientras que R_2 tendrá un valor ligeramente superior al del módulo de la impedancia Z , es decir $|Z|$, a 4.000.000 Hz aproximadamente que es cuando se asume que la frecuencia tiende a infinito. Por tanto, teniendo todo esto en cuenta se fijará R_2 .

Ahora ya se tiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas en el que se ha realizado un tanteo de valores con las variables R_1 y C_3 hasta llegar a los valores de R y X de la EIS.

Por último, con el fin de lograr una mayor precisión, una vez obtenido el valor de R_1 ya se podría obtener el valor exacto de R_2 de la siguiente manera:

$$R_2 = \frac{R_1 \cdot |Z|_{f \rightarrow \infty}}{R_1 - |Z|_{f \rightarrow \infty}}$$

Como se verá en los ejemplos que se muestran a continuación, la diferencia entre el valor fijado de R_2 antes de obtener los valores de R_1 y C_3 y el valor exacto es mínima y para nada afecta significativamente al resultado de la EIS.

CAPÍTULO XVIII: RESULTADOS

El objetivo es obtener los resultados de R_1 , R_2 y C_3 con la piel del pomelo, sin dicha piel y entre dos gajos, tanto antes como después de haber sido congelado con el fin de conocer la medida en que afectan la piel y las fibras al comportamiento eléctrico.

La obtención de los valores de dichas variables se ha realizado con la ayuda de los resultados de la EIS de R y X a 99,96 Hz (frecuencia mínima) de tres iteraciones escogidas aleatoriamente entre todas aquellas que no presentaban datos anómalos.

Las iteraciones escogidas han sido las siguientes:

- POMELO03_2_1
- POMELO09_1_3
- POMELO10_1_1

En primer lugar, de los resultados de la EIS extrae el valor de la impedancia en forma polar a 99,96 Hz que se dejará expresado en forma binómica como se ha explicado en el anterior capítulo:

- POMELO03_2_1 PIEL: $Z = 7836,364 \angle -12,71^\circ \Omega = 7644,34 - 1724,13 \cdot j \Omega$
- POMELO03_2_1 SIN PIEL: $Z = 9331,912 \angle -21,63^\circ \Omega = 8674,79 - 3439,85 \cdot j \Omega$
- POMELO03_2_1 DOS GAJOS: $Z = 11163,000 \angle -18,03^\circ \Omega = 10614,84 - 3455,12 \cdot j \Omega$

- POMELO03_CONG_2_1PIEL: $Z = 2755,689 \angle -13,63^\circ \Omega = 2678,08 - 649,38 \cdot j \Omega$
- POMELO03_CONG_2_1 SIN PIEL: $Z = 5411,224 \angle -17,32^\circ \Omega = 5165,86 - 1610,97 \cdot j \Omega$
- POMELO03_CONG_2_1 DOS GAJOS: $Z = 4721,069 \angle -22,55^\circ \Omega = 4360,12 - 1810,48 \cdot j \Omega$

- POMELO09_1_3 PIEL: $Z = 8303,294 \angle -16,90 \Omega = 7944,70 - 2413,79 \cdot j \Omega$
- POMELO09_1_3 SIN PIEL: $Z = 12487,33 \angle -20,07 \Omega = 11729,03 - 4285,25 \cdot j \Omega$
- POMELO09_1_3 DOS GAJOS: $Z = 10476,56 \angle -20,61 \Omega = 9806,04 - 3687,80 \cdot j \Omega$

- POMELO09_CONG_1_3 PIEL: $Z = 3780,648 \angle -15,29 \Omega = 3646,83 - 996,97 \cdot j \Omega$
- POMELO09_CONG_1_3 SIN PIEL: $Z = 5903,103 \angle -16,90 \Omega = 5592,14 - 1890,66 \cdot j \Omega$
- POMELO09_CONG_1_3 DOS GAJOS: $Z = 4251,168 \angle -17,70 \Omega = 4049,92 - 1292,50 \cdot j \Omega$

- POMELO10_1_1 PIEL: $Z = 8080,264 \angle -19,16 \Omega = 7632,66 - 2652,00 \cdot j \Omega$
- POMELO10_1_1 SIN PIEL: $Z = 10335,26 \angle -17,93 \Omega = 98335,26 - 3181,76 \cdot j \Omega$
- POMELO10_1_1 DOS GAJOS: $Z = 14916,52 \angle -19,36 \Omega = 14073,06 - 4944,86 \cdot j \Omega$

- POMELO10_CONG_1_1 PIEL: $Z = 2918,899 \angle -18,32 \Omega = 2770,96 - 917,48 \cdot j \Omega$
- POMELO10_CONG_1_1 SIN PIEL: $Z = 6448,458 \angle -13,15 \Omega = 6279,37 - 1467,03 \cdot j \Omega$
- POMELO10_CONG_1_1 DOS GAJOS: $Z = 4292,487 \angle -17,48 \Omega = 4094,27 - 1289,35 \cdot j \Omega$

Después de haber obtenido los valores de la impedancia Z expresada en forma binómica, ya se tiene los valores de R y X para cada iteración.

El siguiente paso es, tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, conocer el valor de $Z_{f \rightarrow \infty}$ para cada una de las iteraciones conociendo el valor de la impedancia Z a la frecuencia más alta de la EIS. Por tanto, se asume que:

- POMELO03_2_1 PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 170 \Omega$
- POMELO03_2_1 SIN PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 127 \Omega$
- POMELO03_2_1 DOS GAJOS: $Z_{f \rightarrow \infty} = 151 \Omega$

- POMELO03_CONG_2_1 PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 144 \Omega$
- POMELO03_CONG_2_1 SIN PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 127 \Omega$
- POMELO03_CONG_2_1 DOS GAJOS: $Z_{f \rightarrow \infty} = 141 \Omega$

- POMELO09_1_3 PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 198 \Omega$
- POMELO09_1_3 SIN PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 178 \Omega$
- POMELO09_1_3 DOS GAJOS: $Z_{f \rightarrow \infty} = 189 \Omega$

- POMELO09_CONG_1_3 PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 174 \Omega$
- POMELO09_CONG_1_3 SIN PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 162 \Omega$
- POMELO09_CONG_1_3 DOS GAJOS: $Z_{f \rightarrow \infty} = 162 \Omega$

- POMELO10_1_1 PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 180 \Omega$
- POMELO10_1_1 SIN PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 183 \Omega$
- POMELO10_1_1 DOS GAJOS: $Z_{f \rightarrow \infty} = 177 \Omega$

- POMELO10_CONG_1_1 PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 155 \Omega$
- POMELO10_CONG_1_1 SIN PIEL: $Z_{f \rightarrow \infty} = 143 \Omega$
- POMELO10_CONG_1_1 DOS GAJOS: $Z_{f \rightarrow \infty} = 141 \Omega$

Con el valor aproximado de $Z_{f \rightarrow \infty}$ y sabiendo que, como se explica anteriormente, el valor de R_2 será ligeramente mayor al de $Z_{f \rightarrow \infty}$ y que una ligera variación de R_2 no influye de manera significativa en el resultado de la EIS, se dará a R_2 el mismo valor que a $Z_{f \rightarrow \infty}$ para cada una de las iteraciones y una vez se obtengan los valores de R_1 y C_3 se ajustará R_2 .

El cálculo de estos valores se ha realizado con ayuda de una hoja de cálculo Excel introduciendo los valores de R_1 , R_2 , C_3 y de la frecuencia.

Por último, se ha comprobado que el valor de R_2 coincida con el valor exacto:

$$R_2 = \frac{R_1 \cdot |Z|_{f \rightarrow \infty}}{R_1 - |Z|_{f \rightarrow \infty}}$$

Los resultados se muestran a continuación:

- POMELO03_2_1:

POMELO03_2_1_PIEL			
R1 (Ω)	8042		
R2 (Ω)	174	R (Ω)	7644,179228
C3 (F)	4,471E-08	X (Ω)	-1724,3139
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	7644,34-1724,13j
-------------------------	------------------

POMELO03_2_1_SINPIEL			
R1 (Ω)	10059		
R2 (Ω)	129	R (Ω)	8674,827449
C3 (F)	6,289E-08	X (Ω)	-3439,64543
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	8674,79-3439,85j
-------------------------	------------------

POMELO03_2_1_DOSGAJOS			
R1 (Ω)	11756		
R2 (Ω)	153	R (Ω)	10614,91775
C3 (F)	4,415E-08	X (Ω)	-3455,45245
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	10614,84-3455,12j
-------------------------	-------------------

POMELO03_CONG_2_1_PIEL			
R1 (Ω)	2845		
R2 (Ω)	152	R (Ω)	2678,669005
C3 (F)	1,361E-07	X (Ω)	-649,265448
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	2678,08-649,38j
-------------------------	-----------------

POMELO03_CONG_2_1_SINPIEL			
R1 (Ω)	5681		
R2 (Ω)	130	R (Ω)	5165,944872
C3 (F)	8,76E-08	X (Ω)	-1610,9895
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	5165,86-1610,97j
-------------------------	------------------

POMELO03_CONG_2_1_DOSGAJOS			
R1 (Ω)	5137		
R2 (Ω)	145	R (Ω)	4360,615636
C3 (F)	1,293E-07	X (Ω)	-1809,98024
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	4360,12-1810,48j
-------------------------	------------------

- POMELO09_1_3:

POMELO09_1_3_PIEL			
R1 (Ω)	8697		
R2 (Ω)	203	R (Ω)	7944,966889
C3 (F)	5,574E-08	X (Ω)	-2413,64818
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	7944,70-2413,79j
-------------------------	------------------

POMELO09_1_3_SINPIEL			
R1 (Ω)	13319		
R2 (Ω)	180	R (Ω)	11728,97626
C3 (F)	4,376E-08	X (Ω)	-4285,66947
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	11729,03-4285,25j
-------------------------	-------------------

POMELO09_1_3_DOSGAJOS			
R1 (Ω)	11220		
R2 (Ω)	192	R (Ω)	9805,875819
C3 (F)	5,35E-08	X (Ω)	-3687,78827
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	9806,04-3687,80j
-------------------------	------------------

POMELO09_CONG_1_3_PIEL			
R1 (Ω)	3933		
R2 (Ω)	182	R (Ω)	3646,680531
C3 (F)	1,111E-07	X (Ω)	-997,151062
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	3646,83-996,97j
-------------------------	-----------------

POMELO09_CONG_1_3_SINPIEL			
R1 (Ω)	6251		
R2 (Ω)	166	R (Ω)	5592,620823
C3 (F)	8,639E-08	X (Ω)	-1890,92606
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	5592,14-1890,66j
-------------------------	------------------

POMELO09_CONG_1_3_DOSGAJOS			
R1 (Ω)	4480		
R2 (Ω)	168	R (Ω)	4050,126923
C3 (F)	1,139E-07	X (Ω)	-1292,8388
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	4049,92-1292,50j
-------------------------	------------------

- POMELO10_1_1:

POMELO10_1_1_PIEL			
R1 (Ω)	8576		
R2 (Ω)	184	R (Ω)	7632,283059
C3 (F)	6,468E-08	X (Ω)	-2651,92727
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	7632,66-2652,00j
-------------------------	------------------

POMELO10_1_1_SINPIEL			
R1 (Ω)	10882		
R2 (Ω)	186	R (Ω)	9832,969311
C3 (F)	4,743E-08	X (Ω)	-3181,70487
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	9833,31-3181,76j
-------------------------	------------------

POMELO10_1_1_DOSGAJOS			
R1 (Ω)	15833		
R2 (Ω)	179	R (Ω)	14073,7335
C3 (F)	3,538E-08	X (Ω)	-4944,49791
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	14073,06-4944,86j
-------------------------	-------------------

POMELO10_CONG_1_1_PIEL			
R1 (Ω)	3093		
R2 (Ω)	163	R (Ω)	2770,852195
C3 (F)	1,716E-07	X (Ω)	-918,010125
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	2770,96-917,48j
-------------------------	-----------------

POMELO10_CONG_1_1_SINPIEL			
R1 (Ω)	6630		
R2 (Ω)	146	R (Ω)	6279,339084
C3 (F)	5,617E-08	X (Ω)	-1466,91016
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	6279,37-1467,02j
-------------------------	------------------

POMELO10_CONG_1_1_DOSGAJOS			
R1 (Ω)	4515		
R2 (Ω)	146	R (Ω)	4094,579192
C3 (F)	1,114E-07	X (Ω)	-1289,18096
F (Hz)	99,96		

Valor EIS (Ω):	4094,27-1289,35j
-------------------------	------------------

Con todos los valores de R_1 , R_2 , C_3 ya calculados para cada una de las iteraciones en todas las condiciones mencionadas anteriormente se puede establecer una serie de conclusiones que se explicarán en dicho capítulo.

BLOQUE IV: PRESUPUESTOS

CAPÍTULO XIX: CUADRO DE PRECIOS ELEMENTALES

En este capítulo se detallarán los precios unitarios de todo lo que ha sido necesario para realizar este proyecto.

- **Cuadro de materiales:**

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)
M1	Ud.	Sensor de doble aguja de acero inoxidable EIS	125
M2	Ud.	Multímetro digital Fluke 16	193
M3	Ud.	Ordenador torre ASUS	368,07
M4	Ud.	Congelador vertical pequeño	81,82
M5	L	Agua destilada	0,70
M6	Ud.	Vaso de precipitados 600 mL	4,65
M7	Ud.	Frasco lavador de plástico	2,60
M8	Ud.	Bobina papel industrial de 400 metros	7,31
M9	Ud.	Analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría EIS	10.000
M10	Ud.	Pomelo rosado "Bouquet"	0,50

*Es importante tener en cuenta que el precio de cada uno de los materiales está liberado de IVA, el cual se considerará en la valoración final del presupuesto.

- **Cuadro de mano de obra:**

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)
H1	h	Investigación del alumno	20
H2	h	Tutorías con director de proyecto	50
H3	h	Redacción documento	20

- **Softwares utilizados:**

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)
S1	Ud.	Licencia programas informáticos (AVISPA, Alyuda, Solo)	550

- **Consumo de energía eléctrica:**

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)
E1	kWh	Energía eléctrica consumida	0,1424

* Suponiendo que se opta por una Tarifa de Iberdrola de Plan Estable para Profesionales, el coste carece de discriminación horaria y de temporada anual por lo que se mantiene en un valor constante que, actualmente (año 2020), es de 0,1424 €/kWh.¹²

CAPÍTULO XX: CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS

En este capítulo se detallará el gasto económico necesario para el desarrollo y la ejecución de este proyecto, teniendo en cuenta la cantidad de cada material empleado para la realización de este estudio de investigación.

- **Cuadro de materiales:**

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Total (€)
M1	Ud.	Sensor de doble aguja de acero inoxidable EIS	125	Amortización del 10% del valor	12,50
M2	Ud.	Multímetro digital Fluke 16	193	Amortización del 10% del valor	19,3
M3	Ud.	Ordenador torre ASUS	368,07	Amortización del 10% del valor	36,807
M4	Ud.	Congelador vertical pequeño	81,82	Amortización del 10% del valor	8,182
M5	L	Agua destilada	0,70	5	3,50
M6	Ud.	Vaso de precipitados 600 mL	4,65	1	4,65
M7	Ud.	Frasco lavador de plástico	2,60	1	2,60
M8	Ud.	Bobina papel industrial de 400 metros	7,31	1	7,31
M9	Ud.	Analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría EIS	10.000	Amortización del 10% del valor	1000
M10	Ud.	Pomelo rosado "Bouquet"	0,50	12	6,00
<i>Total:</i>					<i>1100,85</i>

*La amortización para todos los materiales de medio o alto coste de este proyecto se ha considerado lineal de un 10% teniendo en cuenta que hay más alumnos, docentes y personal de investigación que van a hacer uso de todos ellos.

- **Cuadro de mano de obra:**

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Total (€)
H1	h	Investigación del alumno	20	70	1400
H2	h	Tutorías con director de proyecto	50	20	1000
H3	h	Redacción documento	20	100	2000
<i>Total:</i>					<i>4400</i>

En primer lugar, se han establecido las horas estimadas en el laboratorio realizando mediciones. Se han realizado un total de 648 mediciones a una media de 2 minutos por medición. Aun así, debido al tiempo de preparación de muestras y material, además de visualización de gráficas y de guardado de datos, se han considerado de 3 minutos.

Esto supone un total de: $648 \times 3 = 1944$ minutos = 32,4 horas.

Por otra parte, se ha tenido en cuenta las horas estimadas trabajando en el tratamiento de datos con programas de análisis estadístico que se han considerado de en torno a 17,6 horas dando lugar a un total de 50 horas de trabajo en el laboratorio.

Por último, también se ha precisado de 20 horas para la realización del análisis eléctrico del circuito equivalente de este estudio dando así lugar a las 70 horas de investigación del alumno.

A su vez, se ha estimado un total de 20 horas de tutorías y 100 horas de redacción de este documento.

- **Softwares utilizados:**

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Total (€)
S1	Ud.	Licencia programas informáticos (AVISPA, Alyuda, SOLO)	550	1	550
<i>Total:</i>					<i>550</i>

- **Consumo de energía eléctrica:**

Para conocer el consumo eléctrico durante la realización de este proyecto ha sido necesario conocer lo que ha consumido cada uno de los aparatos que se han utilizado, es decir, lo que ha consumido el ordenador, el analizador y el congelador.

Para ello, en primer lugar, se debe de conocer la potencia de cada aparato, que es la siguiente:

- Ordenador torre ASUS: 300 W (0,3kW).
- Analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría EIS: 100 W (0,1kW).
- Congelador vertical pequeño: 200 W (0,2kW).

Sabiendo potencia de cada aparato y coste del kW/h, solo falta determinar el número de horas que se ha empleado cada uno:

- Ordenador torre ASUS: 150 horas (32,4 horas de laboratorio, 17,6 horas de tratamiento de datos y 100 horas de redacción de documento).
- Analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría EIS: 32,4 horas.
- Congelador vertical pequeño: 36 horas.

Ahora ya se puede conocer el consumo de energía eléctrica de todos los aparatos expresados en kWh:

- Ordenador torre ASUS: $150h \times 0,3kW = 45 \text{ kWh}$.
- Analizador de respuesta en frecuencia y voltimetría EIS:
 $32,4h \times 0,1 \text{ kW} = 3,24 \text{ kWh}$.
- Congelador vertical pequeño: $36 \times 0,2kW = 7,2 \text{ kWh}$.

Por lo tanto, el consumo total de energía eléctrica es de: $45 + 3,24 + 7,2 = 55,44 \text{ kWh}$.

Referencia	Unidad	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Total (€)
S1	kWh	Energía eléctrica consumida	0,1424	55,44	7,89
<i>Total:</i>					<i>7,89</i>

CAPÍTULO XXI: VALORACIÓN DEL PRESUPUESTO

Descripción	Coste (€)
Materiales	1100,85
Mano de Obra	4400
Softwares Utilizados	550
Consumo de energía eléctrica	7,89
Total (antes de IVA y Beneficio Industrial):	6058,74
IVA (21%)	1272,34
Beneficio Industrial (20%)	1211,79
Total:	8542,87

El coste total del proyecto es de 8542,87 €.

BLOQUE V: CONCLUSIONES

En primer lugar, y como era de esperar, de la visualización de las gráficas de módulo y fase de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) se extrae que cuanto más se han congelado las muestras, los resultados de las mediciones presentan una impedancia menor. Es por ese motivo por el que aquellas muestras que han alcanzado en su interior una temperatura mayor, es decir, que se han congelado menos presentan valores más próximos a los de esas mismas mediciones antes de haber sido congelados, esta consideración se aplica siempre comparando entre mediciones en la misma zona. Por tanto, en este caso la EIS es una técnica que ha sido de gran ayuda reflejando el valor de las impedancias para detectar cuando se ha producido daño por heladas.

Por otra parte, para distintas zonas se ha observado que en las mediciones en la piel la impedancia es menor mientras que en las mediciones sin piel y entre dos gajos se han obtenido valores bastante similares, pero tratando de encontrar alguna diferencia se ha hecho una media de todos los valores de las mediciones sin piel y, por otro lado, de todas las mediciones entre dos gajos. Después se ha comparado y se ha llegado a la conclusión de que la impedancia de las mediciones sin piel es algo más elevada. Esto se puede explicar ya que en las mediciones entre dos gajos existe mayor presencia de fibras que los dividen, acercándose ligeramente a los valores de las impedancias de las mediciones en la piel, donde es evidente que existe un tejido fibroso mucho mayor. Esto ha sido de gran utilidad para comprender la relevancia de las fibras existentes entre los gajos a la hora de realizar este estudio.

El análisis eléctrico del circuito equivalente ha servido para corroborar todo lo explicado en el párrafo anterior, además de saber que la variable más sensible en este estudio es la resistencia de las paredes celulares (R_1), que al producirse un fenómeno de heladas su valor cae drásticamente. La resistencia citoplasmática (R_2) disminuye ante tal fenómeno, pero en menor medida y su variación apenas influye en el valor de la EIS. La capacitancia de la membrana celular (C_3) aumenta entre dos y tres veces respecto a su valor inicial.

Para comprobar la eficacia real de este método se ha realizado un tratamiento de datos en el que, dentro del análisis multivariante, el Análisis de Componentes Principales (PCA) ha clasificado los datos en dos grupos claramente diferenciados entre las medidas de las muestras al natural y congeladas, y el Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA) ha permitido corroborar la eficacia del modelo. Respecto al tratamiento de datos a través de Análisis de Redes Neuronales (ANN), los resultados han mostrado que esta técnica ha sido capaz de clasificar con éxito prácticamente el 100% de las muestras analizadas, diferenciando claramente las muestras que se habían congelado de las que no habían sido congeladas. La presencia de estos valores atípicos se debe a distintos motivos tales como que la composición y forma de cada muestra sea distinta o que la temperatura de cada par de muestras ha sido diferente, así pues, en algunas muestras donde la temperatura de congelación en el interior ha sido más cercana a valores positivos es posible que no haya alcanzado un daño homogéneo por heladas. De todos modos y teniendo en cuenta todo ello, el resultado ha sido satisfactorio y, por tanto, se puede presentar como una alternativa a procesos de laboratorio existentes que requieren de una compleja instrumentación, además de ser lentos y caros.

Con los resultados obtenidos es evidente que la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) es una técnica más que eficaz para la detección de daño por heladas en pomelos.

Bibliografía

1. Asociación interprofesional de Limón y Pomelo AILIMPO:
<https://www.ailimpo.com/2019/10/09/ailimpo-estima-una-cosecha-de-pomelo-en-espana-de-60-740-toneladas-para-la-campana-2019-2020/>
2. EMPLEO DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES. APLICACIÓN A UNA ALEACIÓN BIOMÉDICA DE Co-Cr-Mo:
https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/12346/TesisMaster_LuisVazquez.pdf?sequence=1
3. Metrohm. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), parte 1. Principios básicos:
<https://www.metrohm.com/es-mx/aplicaciones/AN-EIS-001>
4. SF110 detección para la prevención de heladas en campos, huertos y cultivos:
<http://sensovant.com/productos-aplicaciones/agricultura/humedad-temperatura/articulo/sistema-detector-control-prevencion-emision-generacion-heladas-frio-congelacion-escarcha-hielo-campos-huertos-plantas-cultivos-SF110.html>
5. Pomelo rosado versus pomelo blanco. Lori A. Selke: https://muyfitness.com/pomelo-rosado-versus-info_12338/
6. Pomelo: ¿Cuáles son sus principales nutrientes? Cuidateplus.
<https://cuidateplus.marca.com/alimentacion/nutricion/2016/04/14/pomelo-cuales-son-principales-nutrientes-112401.html>
7. F. Artés y F. Artés Fernández. Daños por frío en la postrecolección de frutas y hortalizas
<http://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/500/dfp.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
8. FAO congelación fruta: Capítulo 4. El daño producido por las heladas:
<http://www.fao.org/3/y7223s/y7223s05.pdf>
9. Ochandio Fernández, A.; Olgúin Pinatti, CA.; Masot Peris, R.; Laguarda-Miro, N. (2019). Freeze-Damage Detection in Lemons Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Sensors.
10. Emma Serrano-Pallicer.; Marta Muñoz-Albero.; Clara Pérez-Fuster; Rafael Masot Peris; Nicolás Laguarda-Miro (2018). Early Detection of Freeze Damage in Navelate Oranges with Electrochemical Impedance Spectroscopy.
11. Long Wu, Yukiharu Ogawa, Akio Tagawa (2007). Electrical impedance spectroscopy análisis of eggplant Pulp and effects of drying and freezing-thawing treatments on its impedance characteristics.
12. Precio del kWh de Iberdrola: <https://tarifasgasluz.com/comercializadoras/iberdrola/precio-kwh>