



UNIVERSIDAD DE MURCIA
DEPARTAMENTO DE INFORMÁTICA Y
SISTEMAS

Automatización del Control de Calidad global y exhaustiva
de Productos Hortofrutícolas mediante técnicas Láser
No Destructivas

D. Félix Antonio Navas Moya

2014



Universidad de Murcia

Facultad de Informática
Departamento de Informática y Sistemas

Facultad de Química
Departamento de Química Física
Grupo de Láseres, Espectroscopia Molecular y Química
Cuántica

Facultad de Economía
Departamento de Organización de Empresas y Finanzas
Grupo de Visión, Robótica y Proyectos de Ingeniería

**Automatización del control de calidad global y
exhaustiva de productos hortofrutícolas mediante
técnicas láser no destructivas**

Memoria que para aspirar al grado de
Doctor por la Universidad de Murcia presenta

Félix Antonio Navas Moya

Murcia 2014

El trabajo contenido en esta Memoria fue subvencionado parcialmente por el Instituto de Fomento de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y la Fundación Séneca, a través de las “Becas asociadas a la realización de Proyectos de Investigación Aplicada”(1999-2000) y las “Becas asociadas a la realización de Proyectos de Investigación en I+D, Innovación y Transferencia de Tecnología”(2000-2003), Consejería de Trabajo y Política Social de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, y cofinanciado por el Fondo Social Europeo a través del Programa Operativo Integrado para la Región de Murcia (2000-2006).

Contenido

PRÓLOGO	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. TÉCNICAS DE MEDIDA DE ATRIBUTOS DE CALIDAD EN PRODUCTOS HORTOFRUTÍCOLAS	9
2.1. Introducción	9
2.2. Atributos	11
2.2.1. Firmeza	11
2.2.1.1. Técnicas de ultrasonidos	12
2.2.1.2. Técnicas de respuesta acústica (vibración sónica)	13
2.2.1.3. Resonancia Magnética (RM)	15
2.2.1.4. Características de la deformación tras aplicación de una fuerza	16
2.2.2. Aroma	16
2.2.3. Grados Brix y Residuo Seco	19
2.2.4. Acidez y pH	20
2.3. Técnicas espectroscópicas	20
2.3.1. Penetración de la radiación visible e infrarroja en el tejido vegetal	21
2.3.2. Configuraciones ópticas	22
2.3.3. El láser como fuente de radiación visible intensa	22
2.3.4. Técnicas espectrométricas como analizadoras en el control de procesos	24
2.4. Selección de las técnicas más ventajosas	28
3. MATERIALES, MÉTODOS Y MODELOS	31
3.1. Materiales e instrumentos empleados	31
3.1.1. Materiales	31
3.1.2. Instrumentos	33
3.2. Métodos de medida	39

3.2.1.	Captura del espectro visible e infrarrojo cercano	39
3.2.2.	Medidas destructivas	42
3.3.	Modelos matemáticos	45
3.3.1.	Modelos matemáticos lineales	45
3.3.2.	Modelos matemáticos no lineales	46
3.3.3.	Modelos matemáticos basados en <i>kernel</i>	46
3.4.	Modelos de comportamiento de la radiación visible en tejidos	47
3.4.1.	Primeros estudios científicos	48
3.4.2.	Visión por computador. Iluminación de escenas y cuerpos.	51
3.4.3.	Modelo luminotécnico	51
3.4.4.	Otros modelos	52
4.	RESULTADOS	55
4.1.	Propiedades	55
4.1.1.	Apariencia exterior	55
4.1.2.	pH	57
4.1.3.	Grados Brix (°Brix)	57
4.1.4.	Volumen de sosa (acidez)	58
4.1.5.	Índice de maduración	61
4.1.6.	Dureza superficial (Turgencia o punción)	61
4.1.7.	Dureza interna (Firmeza)	61
4.1.8.	Residuo seco	65
4.1.9.	Color interior	67
4.1.10.	Resumen de los datos	67
4.2.	Comparación de propiedades entre sí	69
4.2.1.	Resumen de la comparación entre atributos	92
4.2.2.	Cambios de escala	92
4.3.	Ensayo previo con 160 tomates	94
4.4.	Espectros	98
4.4.1.	Espectros rango visible	98
4.4.2.	621-700 nm. 45° horizontal	98
4.4.3.	621-700 nm. 45° vertical	98
4.4.4.	621-700 nm. 90° horizontal	101
4.4.5.	621-700 nm. Transmisión	104
4.4.6.	576-620 nm. 45° horizontal	106
4.4.7.	576-620 nm. 45° vertical	108
4.4.8.	576-620 nm. 90° horizontal	108
4.4.9.	576-620 nm. Transmisión	111
4.4.10.	551-590 nm. 45° horizontal	111

4.4.11. 551-590 nm. 45° vertical	113
4.4.12. 551-590 nm. 90° horizontal	113
4.4.13. 551-590 nm. Transmisión	113
4.4.14. 481-560 nm	116
4.4.15. 451-490 nm	121
4.4.16. 421-460 nm	122
4.4.17. Resumen espectros rango visible	122
4.4.18. Espectros rango infrarrojo cercano	122
4.5. Consistencia de las mediciones del espectro	123
4.6. Modelos matemáticos lineales	125
4.7. Modelos matemáticos no lineales	129
4.7.1. Espectros 621-700 nm. Configuración 45° horizontal	132
4.7.2. Espectros 621-700 nm normalizados. Configuración 45° horizontal	136
4.8. Modelos matemáticos basados en <i>kernel</i>	143
4.9. Valores de reflexión y difusión de la radiación visible medida sobre muestras	144
4.9.1. Medidas experimentales realizadas sobre tomates	144
4.10. Modelado empírico de la difusión interna de la radiación láser visible . . .	150
4.10.1. Teoría de Mie	150
4.10.2. Teoría de Smoluchowsky-Einstein	151
4.10.3. Modelos propuestos con técnicas de visión por computador y leyes de atenuación	151
4.10.4. Difusión isotrópica	151
4.10.5. Difusión isotrópica y atenuación exponencial	152
4.10.6. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia al cuadrado . . .	153
4.10.7. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia	155
4.10.8. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia, con coeficientes	157
4.10.9. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia y distancia al cuadrado	157
4.10.10. Difusión \cos^n	158
4.10.11. Difusión \cos^n y atenuación con la distancia	160
4.10.12. Difusión \cos^n y atenuación con la distancia al cuadrado . . .	160
4.10.13. Difusión \cos^n con atenuación exponencial	160
4.11. Resultados utilizando el modelo de propagación de la radiación visible seleccionado	167
4.11.1. Resultados lineales y no lineales del modelo propuesto	167
4.12. Evaluación de la difusión y absorción	168
4.13. Aplicación de los modelos simplificados sobre cinta transportadora	169

5. DISCUSIÓN	171
5.1. Propiedades de los tomates	171
5.1.1. Cambios de escala	173
5.2. Espectros medidos	173
5.3. Modelos matemáticos lineales	175
5.4. Modelos matemáticos no lineales	176
5.5. Modelos matemáticos no lineales basados en <i>kernel</i>	179
5.6. Propagación de la radiación visible en el interior del tomate	179
5.6.1. Difusión isotrópica y atenuación exponencial	179
5.6.2. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia al cuadrado	180
5.6.3. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia	181
5.6.4. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia, con coeficientes	181
5.6.5. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia y distancia al cuadrado	182
5.6.6. Difusión <i>cosenoⁿ</i>	182
5.6.7. Difusión <i>cosenoⁿ</i> y atenuación con la distancia	182
5.6.8. Difusión <i>cosenoⁿ</i> y atenuación con la distancia al cuadrado	182
5.6.9. Difusión <i>cosenoⁿ</i> con atenuación exponencial	182
5.6.10. Elección de un modelo	183
5.7. Resultados con los espectros modificados	184
5.8. Resultados alcanzados	184
6. CONCLUSIONES	187
BIBLIOGRAFÍA	193
Índice de figuras	215
Índice de tablas	221

Prólogo

Cuando Zeus se casó con Hera, Gea, la antigua diosa de la tierra, regaló como presente a la novia tres manzanas de oro que ésta encontró maravillosas y mandó plantar en su jardín, situado en las inmediaciones del monte Atlas. Para custodiar los preciosos frutos y el árbol maravilloso que los producía, Hera encomendó la vigilancia del lugar a un monstruoso dragón de cien cabezas ayudado en su función de guarda por las tres Hespérides o *ninfas del atardecer*: Egle o *resplandeciente*, Eritia o *roja* y Hesperaretusa o *Aretusa de Poniente*, responsables de los matices cromáticos que adopta el cielo cuando el sol va hacia el ocaso.

El párrafo anterior pertenece a uno de los relatos de las doce pruebas de Heracles, recogidos por el escritor griego Pausanias (siglo II d.C.), que puede considerarse como una de las primeras referencias conocidas de la historia de la humanidad en la que se relacionan los dos aspectos principales que trata la presente Tesis: los productos hortofrutícolas y el espectro electromagnético. Actualmente, casi 2.000 años más tarde, ambos temas constituyen un campo de investigación y desarrollo científico-técnico de primer orden.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de mi Tesis, los profesores Alberto Requena Rodríguez y Luis Manuel Tomás Balibrea, quienes me animaron a unirme a sus grupos de investigación y que tanto me han enseñado durante todos estos años. Sin su apoyo y ayuda nada de esto habría sido posible.

Agradezco el apoyo del resto de miembros y colaboradores del grupo de investigación de Láseres, Espectroscopia Molecular y Química Cuántica. José Zuñiga Román, Adolfo Bastida Pascual, Beatriz Miguel Hernández, Jose Miguel Bolarín Guillén, Antonio Vázquez Palazón, José Pedro Cerón Carrasco, Carlos Cruz Valcárcel, Agustín Escámez Chimeno y Olga Fernández González, todos ellos consiguieron que me sintiera integrado en su grupo de trabajo. Ana Requena Candela enfocó los aspectos agrónomos de esta Tesis y me ayudó a la consecución de los objetivos. También deseo agradecer la colaboración de los investigadores del Grupo de Visión, Robótica y Proyectos de Ingeniería, durante la etapa inicial de desarrollo.

Me gustaría mostrar mi gratitud a todo el Departamento de Química Física,

en especial a los sucesivos Directores, los profesores M^a Carmen López Martínez, Francisco Guillermo Díaz Baños, Francisco de Asís Martínez Ortíz y a los sucesivos Secretarios del Departamento, los profesores Joaquín González Sánchez y José Ginés Hernández Cifré, así como también a María Úrsula Carrilero y Pedro Dólera por la ayuda que me han prestado en todo lo que he necesitado.

María José Martínez Yélamos, además de facilitarme la escritura del texto, llena mi corazón de paz y felicidad. La amo.

Alea iacta est.

Hay dos formas de vivir tu vida: Una es pensar que nada es un milagro. La otra es pensar que todo es un milagro. (*Albert Einstein*)

A mis padres, por su amor, bondad y educación.

A mis abuelos.

A todas aquellas personas a las que, por la elaboración de esta Tesis, no les pude dedicar el tiempo, la atención y el cariño que se merecen. Os quiero.

Siempre estaréis en mi corazón.

CAPÍTULO 1

Introducción

El sector agrícola murciano cuenta con 363.884 hectáreas de secano y 187.064 hectáreas de regadío en las que trabaja en torno al 8% de la población activa de la Región. Los principales cultivos de secano por extensión son el almendro, el viñedo para vino, la cebada, el olivar, la avena y el trigo, mientras que entre los cultivos de regadío destacan el limonero, el melocotonero, la lechuga, el brócoli, el naranjo y el albaricoquero[8, 9, 10, 11]. La agricultura de la Región está basada en el regadío, fundamentalmente de cultivos hortofrutícolas, pues con un tercio de la superficie de cultivo genera el 94,4% del valor de la producción vegetal total[9].

En frutas, la Región es la segunda productora nacional de limón, melocotón y albaricoque, y tercera en ciruela y uva de mesa. En vegetales, Murcia se erige como primera productora de alcachofa, con unos volúmenes que suponen en torno al 35% de la producción nacional, y segunda en pimiento[8].

España es el segundo productor hortofrutícola de la Unión Europea y noveno en el mundo. Cuenta con un espacio cultivado de dos millones de hectáreas y una media anual de más de 16 millones de toneladas de producción, con tan sólo el 15% de hectáreas del total cultivado en la Europa de los 27[8].

Murcia tiende cada vez más a la producción hortofrutícola de primor que, incluso, ha desbancado a algunos de los cultivos tradicionales y se ha convertido en el tipo de producto más cotizado en el Mercado Europeo[190]. Las características del sector hortícola murciano colocan a la Región entre uno de los principales productores del país, con una adecuada estructura de comercialización y distribución de los mismos y unas condiciones climáticas idóneas[6].

En el actual contexto de incertidumbre y crisis económica que tan negativamente afecta al acceso de las empresas al crédito y al aumento de la demanda de sus productos, una campaña más, el sector agrario murciano continúa siendo un importante motor de la economía, máxime ante el deterioro experimentado por otros sectores,

especialmente la construcción y el *cluster* industrial y de servicios constituido a su alrededor[9]. El sector hortofrutícola murciano es uno de los más importantes del país si se tiene en cuenta el espacio que ocupa, el empleo que genera y los volúmenes que alcanza en cuanto a producción y comercialización exterior. En los últimos años el terreno dedicado a cultivos hortofrutícolas no ha retrocedido sino que se ha mantenido estable en promedio gracias a la concentración de las explotaciones, aunque el volumen de negocio no se ha incrementado debido a que se ha tenido que absorber el aumento de costes asociados a la bajada de precios y encarecimiento de los combustibles[11]. Aún así en torno al 10 % de la producción nacional hortofrutícola procede de la actividad agrícola murciana. En la campaña 2010-2011 la producción total de frutas ascendió a 1.133.661 toneladas. De ellas, 393.380 toneladas corresponden a frutales no cítricos, 108.769 toneladas a uva de mesa y 631.512 toneladas a cítricos, de las que más de la mitad (57,3 %), 382.617 toneladas, son de limones. En esta misma campaña la producción total de hortalizas alcanzó 1.504.684 toneladas, repartidas entre unas 35 especies diferentes, pero donde tomate, lechuga y melón acapararon el 57,4 % y junto al brócoli, pimiento, sandía, alcachofa y apio aportaron el 91,7 % de la producción hortícola total[8].

Murcia cuenta con claras ventajas para el desarrollo de cultivos hortofrutícolas. Las condiciones climatológicas de la Región reducen los costos de explotación, siendo además el tiempo de maduración de la fruta y la hortaliza mucho menor que en el resto de países de la Unión Europea[6].

Aunque la producción murciana es muy variada cabe destacar que este subsector agrícola se ha concentrado principalmente en un grupo limitado de artículos. Nueve productos, entre frutas y hortalizas, como son tomates, limones, lechugas, melocotones, melones, brócoli, naranjas, pimientos y uvas de mesa suponen casi el 82 % de la Producción Agraria Total[8].

En lo que a hortalizas se refiere, la producción de alcachofa, secundada por la lechuga y el brócoli están dejando atrás a cultivos tradicionales como el algodón y el pimiento de bola. Las hortalizas se presentan como el producto del futuro, teniendo una excelente aceptación en los países comunitarios. El volumen de producción de alcachofa y brócoli alcanza cifras realmente significativas dentro del panorama agrario regional. Las hortalizas ocupan alrededor de 48.733 hectáreas de las que 13.596 se emplean para el cultivo de la lechuga, 10.618 para el brócoli, 5.989 para melón, 6.694 para alcachofa y 2.780 para tomate. Sólo los mencionados productos están suponiendo un 80 % del total de la producción de hortalizas[9].

En total Murcia produce 311.065 toneladas de tomate, siendo Águilas, Lorca, Mazarrón y el Campo de Cartagena las principales zonas de cultivo de esta hortaliza. El producto se comercializa en el mercado regional, nacional y comunitario, en todas sus diferentes variedades *-liso, asurcado y cherry-* y subtipos *-canario, de calibre,*

grueso, leopardo, nancy, carmelo y muchamiel-. Además existen tres campañas de recolección de este cultivo: verano, invierno al aire libre y la de invernadero[6].

En lo que respecta a la lechuga, el tipo *iceberg*, es la reina de las exportaciones, en su mayor parte a países comunitarios, y coloca a Murcia a la cabeza del resto de las provincias españolas. La Región cuenta con unas excelentes condiciones climatológicas que permiten el cultivo de lechugas *iceberg, romana, trocadero y baby* con una extraordinaria calidad. La producción en la campaña de 2010-2011 fue de 333.102 toneladas[8].

La alcachofa es otra de las protagonistas en la producción hortícola de la Región, siendo Lorca una de las zonas en donde se concentran grandes extensiones de plantaciones de esta hortaliza. Su comercialización se desarrolla por medio de nuevas fórmulas como son las corridas o las subastas públicas. En Lorca existen alrededor de cinco corridas dedicadas exclusivamente a la comercialización de la alcachofa[6]. La producción en la campaña de 2010-2011 fue de 78.320 toneladas[8].

En cuanto al conjunto de frutas, y en términos de valor, Murcia contribuye con un 10 % al producto final nacional, lo que demuestra un fuerte dinamismo del subsector frutícola de la Región, encontrándose tan sólo por detrás de comunidades como la andaluza y la valenciana. Dentro de la Producción Agraria Total murciana, los cítricos absorben un 25 % del valor mientras que las frutas no cítricas aportan en torno al 20 %. Entre los cítricos el limón representa más de la mitad del total murciano. La superficie de la Región de Murcia dedicada al cultivo del limonero asciende a 22.764 hectáreas y la distribución por variedades se reparte en unas 8.000 hectáreas de *Fino*, 10.000 hectáreas de *Verna* y unas 500 de otras como el *Eureka* y el *Lisbón*[6]. Entre los no cítricos el albaricoque, la ciruela, el melocotón y la uva de mesa, contribuyen conjuntamente a un 40 % de la producción total de frutas. La producción de albaricoque en Murcia, con unas 59.823 toneladas sobre unas 8.957 Ha, es muy superior al resto de las otras regiones españolas y supone alrededor del 40 % nacional. Algo muy parecido ocurre con la ciruela, en la que en muy poco tiempo la Región ha pasado a un tercer lugar con respecto a la producción nacional (25.475 toneladas en 2.018 Ha)[8].

En todos los productos hortofrutícolas la exportación representa una parte importante del volumen de negocio, superando el millón de toneladas en el caso de las hortalizas (24 % del total de las exportaciones españolas), y en frutas se acerca a las 985.000 toneladas (incluidos los cítricos, equivalente al 13 % del total de las exportaciones españolas). Destacan los cítricos del resto, con un porcentaje de exportación aproximado del 50 % de la producción nacional, y también el tomate, la lechuga y las coles (incluido el brócoli). Los países comunitarios son los principales compradores, como consecuencia directa de la proximidad geográfica y del nivel de renta. Alemania y el Reino Unido suponen más del 50 % de la demanda

total, seguidos de Francia, Italia, Holanda y Bélgica. En cuanto al comercio exterior de la Región a pesar del creciente deterioro de la economía y su consiguiente efecto en la demanda de bienes, la presión sobre los precios y la creciente dificultad de las empresas para competir, en la campaña 2010-2011 las exportaciones agrarias de la Región de Murcia se incrementaron, en términos globales, respecto a la anterior, en un 2% en valor. Aumentaron las exportaciones de cítricos y se mantuvieron las de hortalizas, suponiendo un total de más de 1.672 millones de euros el valor del producto exportado[8].

Aunque los datos anteriores se refieren sólo a la Región de Murcia, el suministro de alimentos a la población se va convirtiendo ya en la actividad económica más importante del mundo[224]. La industria agroalimentaria ha pasado a ocupar un lugar preferente en el interés de los países. Por ejemplo Francia, en unas décadas, de ser un país importador se ha convertido en el primer exportador mundial de productos agroalimentarios, por delante de Estados Unidos. Estas industrias son ahora un claro motor de la economía francesa, por delante de sectores como el automóvil, el aeronáutico o la industria de productos de lujo. También en España, en el contexto de la industria y la economía nacionales, la industria agroalimentaria juega un papel protagonista, de sector claramente estratégico, llegando a ser el primer sector industrial, tanto en lo que se refiere a generación de empleo, directo o indirecto, como en términos de producción o de fijación de población y generación de riqueza. Y lo mismo se puede decir si nos referimos a nuestra Región de Murcia, recalcando que de ninguna manera se puede ignorar que la industria agroalimentaria es la principal actividad productiva de nuestra Región, además de ser la más ligada al territorio y, en consecuencia, la menos volátil[6], junto a la turística.

Durante los últimos 75 años, las empresas que llevan a cabo las distintas fases de esta actividad de suministro de alimentos a la población han crecido desde el tamaño familiar hasta un tamaño de gran empresa, que ha dado lugar a un sistema de abastecimiento de alimentos cada vez más sofisticado e integrado. En nuestra Región tenemos importantes ejemplos de estas grandes empresas, tanto en el sector cárnico como en el conservero. A partir de los años 80, la industria agroalimentaria entró en una fase de reestructuración mundial, que todavía se mantiene. Tanto es así que este sector de actividad ha ostentado todos los récords de Ofertas Públicas de Adquisición, tanto en número como en volumen. Las multinacionales de la alimentación están entre las más potentes, después de las petroleras, y desempeñan un papel esencial en la homogeneización alimentaria del mundo[6].

Esta expansión de la industria agroalimentaria, ha dado lugar a que se tengan que abordar nuevos problemas como el del control de calidad sobre grandes volúmenes de producto. Esto requiere un conocimiento de la composición del mismo, de la naturaleza de los agentes de deterioro y el uso del análisis estadístico y técnicas

científicas[6].

Las leyes básicas de la física, la química y la biología expresadas en el lenguaje matemático permiten analizar la relación entre los elementos que componen un sistema, sea una parte de una máquina, una máquina completa o una línea de elaboración de alimentos. La aparición y desarrollo de la Informática en el siglo pasado hasta nuestros días permite ahora al ser humano realizar gran número de operaciones y cálculos, con la suficiente celeridad como para controlar y automatizar procesos, modelizando y aplicando esos conocimientos. No obstante, debido a las imprecisiones que todavía se tienen de estas relaciones, las expresiones matemáticas que se obtienen se han de completar con la determinación experimental de toda una serie de constantes, y relaciones secundarias de diseño, que permiten aplicar estos modelos matemáticos a situaciones prácticas. Estas relaciones o modelos matemáticos que implican conocimientos científicos y experimentales, se aplican habitualmente con éxito al diseño y optimización de equipos automáticos y plantas de procesado de alimentos, para conseguir una fabricación de productos de calidad y al mínimo coste. También se aplican en la obtención de datos de producción que permiten mejorar los equipos existentes en fábrica y mejorar los sistemas de control. La obtención y aplicación de estos modelos matemáticos a los sistemas industriales es hoy en día uno de los grandes campos de actuación de la ingeniería del procesado de alimentos[6].

El suministro de alimentos incluye, por tanto, la producción agrícola y ganadera, la recolección, el transporte de materias primas, su almacenamiento, su procesado y conservación, su envasado, y su distribución y comercialización.

La fabricación en masa de productos de bajo valor añadido ha cedido terreno progresivamente a productos donde la diferenciación es estratégica. Además, en la actualidad *la calidad del servicio del producto alimentario* se articula alrededor de seis grandes ejes, además del precio: el gusto, la frescura, la seguridad, la salud, el aspecto cultural y la conservación del entorno[217].

Sin duda, los criterios actuales de innovación de los procesos en la industria agroalimentaria son los que surgen de la necesidad de disminuir costes de fabricación mediante el uso eficiente de la energía, el uso eficiente del agua y de las materias primas (lo que implica el aprovechamiento máximo de los subproductos para evitar el vertido y minimizar el impacto sobre el medio ambiente), y el uso eficiente de la mano de obra, con el uso del máximo nivel de automatización, llegando incluso a fábricas inteligentes que funcionan casi sin mano de obra[6].

La implantación de modelos de calidad como procesos de mejora con el objetivo centrado en dar satisfacción a los consumidores[5, 45, 174, 190], respetar el medio ambiente y mejorar la competitividad de las empresas, es algo hoy en día ya necesario. La calidad es un factor estratégico clave.

Ni que decir tiene que del aseguramiento de la calidad derivan generación de

empleo y valor añadido a las empresas, porque es un proceso continuo de autoevaluación, desde su implantación, en el que se ven implicados todos los departamentos de la empresa. La legislación vigente, que requiere examinar al menos atributos como calibre, color, calidad, uniformidad, condición y peso, ya asume no sólo la necesidad sino la conveniencia de implantar sistemas de calidad de forma generalizada.

Para la industria hortofrutícola de la Región de Murcia, gracias a las excelentes características organolépticas de sus frutas y hortalizas, uno de los aspectos más notables a destacar es el concepto de calidad tal y como lo percibe el consumidor final. Los datos claramente reflejan que el consumidor exige más sabor en las frutas y hortalizas que consume[27, 76, 129]. Por ejemplo, en el caso del tomate, se ha cambiando la presentación del producto a granel por la del producto en ramillete (*on de vine*), en un intento de hacer olvidar el poco sabor de aquellos tomates. Cada vez con mayor intensidad se perfila la necesidad de evaluar parámetros relacionados con el aroma y el sabor, que indudablemente están relacionados con los orígenes genéticos de la variedad, e influenciados por los suelos, las aguas, la nutrición vegetal, la luz y la temperatura. Los productores españoles son privilegiados en cuanto a los factores de temperatura y luz, especialmente en la Región de Murcia, luego se trata de encarar con ventaja competitiva los otros aspectos a potenciar.

Esta Tesis que se presenta está encaminada directamente a poder controlar la calidad externa e interna de productos hortofrutícolas, y por tanto se plantea en el perfil de necesidades que el propio sector se marca como objetivo a cumplir. Así uno de los propósitos de la Política Agraria Común europea (PAC) y uno de los ejes de la política de desarrollo rural regional establece la necesidad de la mejora de la competitividad para las empresas[8]. Asimismo cabe citar que, en las industrias agroalimentarias de la Región de Murcia, la evaluación de la calidad de productos hortofrutícolas se realiza mayoritariamente por operadores humanos, que trabajan en posiciones y condiciones poco o nada gratificantes, creando fatiga y causando un alto grado de errores. Por consiguiente un sistema que sea capaz de analizar los parámetros deseados de forma automática con un rendimiento aceptable supondrá una mejora de las condiciones de los empleados y una ventaja para la empresa. El presente trabajo tiene la intención de establecer las bases que permitan diseñar un prototipo de captación y tratamiento de la información, de bajo coste, como solución que posibilite la clasificación de productos hortofrutícolas de forma automática, ofreciendo el nivel de satisfacción apropiado para la calidad demandada a nivel de distribución y consumidor final. La posible utilización del láser como fuente de radiación visible potente, monocromática, coherente y direccional, y su instalación en un prototipo deberá redundar en un avance considerable en la solución espectrométrica que, de esta forma añadirá, además de las medidas de reflectancia (habituales con lámparas y diodos), las de transmisión, permitiendo la construcción de un dis-

positivo que tendrá una elevada aplicabilidad en los procesos en línea (cinta transportadora). Se entiende que será necesario resolver problemas científico-técnicos que supondrán un avance considerable y que beneficiarán al sector. En este estudio se analizará el producto tomate, por ser uno de los más representativos en cuanto a producción y comercialización de la Región de Murcia, por resultar de los más perjudicados debido a los acuerdos de la Unión Europea con terceros países, en concreto con Marruecos, y posiblemente más tarde con Mercosur, y por contar además con una forma esférica sin hueso en su interior y una piel fina. El objetivo será conseguir un control de calidad no destructivo, automatizable y aplicable a toda la producción, de forma que se eviten los costes asociados a los controles de calidad muestrales que conllevan la destrucción y pérdida de unidades. En definitiva, se deberá posibilitar ofertar los productos comercializados en fresco con una mayor homogeneización de la calidad y una menor tasa de defectos.

Esta memoria se estructura de la siguiente forma. En el Capítulo 2 se analizarán las técnicas existentes de determinación de propiedades en productos hortofrutícolas y se elegirá la forma de trabajo con la que se estime que se pueden alcanzar mejores resultados y sea más ventajosa en su estudio. En el Capítulo 3 se presentan los materiales empleados en el desarrollo de la Tesis y se describen también los métodos y los aparatos usados. Se detallan los modelos matemáticos utilizados y se proponen vías para el estudio de la interacción de la radiación visible con los tejidos. En el Capítulo 4 se reflejan los resultados obtenidos, diferenciando claramente el estudio de las propiedades, el de los espectros, el de los métodos lineales y el de los no lineales, y finalmente las aportaciones de las teorías de la radiación visible. En el Capítulo 5 se discute sobre los resultados alcanzados. Con las justificaciones propuestas y en vista de los datos obtenidos se derivan las conclusiones en el Capítulo 6. Por último se incluyen las referencias a la bibliografía utilizada. Se aconseja la lectura del texto en el orden establecido ya que en capítulos previos se detallan conceptos y métodos de trabajo que se suponen conocidos en los siguientes.

CAPÍTULO 2

Técnicas de medida de atributos de calidad en productos hortofrutícolas

2.1. INTRODUCCIÓN

En la gran mayoría de las cooperativas agrícolas de la Región de Murcia, la clasificación y el control de calidad de los productos hortofrutícolas se realiza de manera manual, resultando tareas propensas a la fatiga visual y al cansancio, y provocando una importante tasa de errores que se traduce en una no homogeneidad del producto. Además precisan abundante mano de obra, sin especialización y con bajas remuneraciones entre otros motivos por la inherente baja productividad del proceso.

Las exigencias actuales del mercado obligan a un estricto control de calidad de los productos hortofrutícolas, como se ha visto en el Capítulo 1, ante la necesidad de dar cumplimiento a los requerimientos de clasificación que ahora determinan, no sólo las leyes y directivas europeas, sino el propio distribuidor y el consumidor final del producto[4, 32, 72, 105, 121, 216].

En los últimos años un reducido número de cooperativas agrícolas ha instalado equipos comerciales que son capaces de realizar la clasificación de determinados productos hortofrutícolas en función del peso y calibre y, en tan sólo un pequeño número, en función también de la colorimetría superficial del producto. Todas estas características se consideran atributos externos.

Los más avanzados de estos sistemas, que pretenden realizar una clasificación según la maduración del producto en función de la colorimetría superficial, se basan en técnicas de visión por computador en color[37, 38, 42, 43], presentando importantes limitaciones para su implantación en las pequeñas cooperativas agrícolas como consecuencia de su elevado coste y de los requisitos específicos de cada aplicación.

Además debe tenerse en consideración que la tecnología de la visión por computador [51, 52, 149, 150, 171], principio exclusivo de funcionamiento en el que se basan estos sistemas, no permite emular más que parte del proceso de selección, el cual, todavía es mucho más selectivo cuando es el consumidor quien realiza la propia elección de los productos, ya que puede tener en consideración aspectos sensoriales complementarios a la visión humana como son el tacto -a través del cual puede determinar la textura interior de un producto (conocida como firmeza) y, en definitiva, su grado de maduración- y el olfato, el cual le permite detectar el aroma característico del producto.

Obviamente los requerimientos del consumidor están provocando que no sólo las cooperativas hortofrutícolas tengan que proporcionar productos de alta calidad sino también de calidad homogénea que, además de buena presencia exterior, presenten adecuada firmeza, color y olor[185, 190].

En muchos productos hortofrutícolas (manzana, albaricoque, aguacate, plátano, chirimoya, higo, mango, melón, kiwi, ciruela, caqui, papaya, melocotón, sandía, pera, tomate, etc.) denominados climatéricos, la firmeza es un atributo mucho más importante de cara a la conservación de sus cualidades que el tamaño o la apariencia externa[30, 94, 107, 124, 139, 146, 157, 209, 219, 243]. Si la firmeza y la maduración en el momento de la recolección presentan una amplia dispersión, influyen, de manera decisiva, en las fases posteriores de almacenamiento y en la duración del producto[36, 175]. Estos productos presentan la propiedad de que una vez que ha comenzado la maduración, incrementan enormemente la producción de etileno, que debido a su volatilidad se dispersa a elevadas concentraciones en el entorno de la fruta que está madurando. Eso provoca que, si se almacenan conjuntamente productos que acaban de iniciar el proceso de maduración con productos ya maduros, el etileno global producido acelerará la maduración del lote completo, reduciendo el tiempo de almacenamiento y, consecuentemente, acortando la vida del género y, por tanto, la posibilidad de ubicarlos en mercados lejanos[75, 148, 213].

El etileno influye primeramente en el color. A una fruta que no está madura se le puede inducir a sintetizar color y presentar así apariencia de maduración, sin que en realidad lo esté[134]. La firmeza, sin embargo, es un índice más seguro de la jugosidad de la fruta[84], porque no puede acelerarse artificialmente. Además, una fruta en su punto óptimo de tersura suele presentar, también, su punto óptimo de azúcar. Por consiguiente, la determinación de la firmeza de un producto hor-

tofrutícola es de interés no sólo para las cooperativas agrícolas, sino también para los transportistas y para los propios supermercados que determinan así el tiempo máximo de almacenamiento. Obviamente éste es un parámetro que, en la actualidad, es imposible tener en consideración por parte de los operarios manuales ya que para su determinación requiere palpar cada uno de los frutos que pasan a gran velocidad por la cinta transportadora de inspección. Por todo ello se han realizado estudios, a nivel de laboratorio, que pretenden encontrar la técnica más adecuada para proporcionar un valor de firmeza y posibilitar una clasificación de los productos en cuanto a éste y otros parámetros de calidad[125, 198, 212, 236], como se detalla en los apartados siguientes.

2.2. ATRIBUTOS

Desde el punto de vista del color, del calibre y del peso, ya existen los más variados sistemas que con unas técnicas u otras realizan de manera automática la clasificación de los productos hortofrutícolas en fábrica sobre cintas transportadores y a grandes volúmenes de producción. Es interesante por tanto abordar ahora otros parámetros complementarios, como la firmeza, el aroma, el contenido en azúcares, la acidez, etc. y las técnicas que mejor se adecúan en cada caso.

2.2.1. Firmeza

Tal y como se ha comentado la firmeza es un parámetro de capital importancia a la hora de clasificar un determinado producto hortofrutícola, de ahí que en los últimos años numerosos investigadores hayan analizado la firmeza por medio de diversas técnicas: Respuesta a ultrasonidos[22, 50, 56, 78, 100, 108, 119, 152, 157, 227, 229]; Respuesta a impacto[57, 59, 60, 63, 67, 106, 127, 134, 158]; Vibración transmitida[58, 165, 176]; Resonancia magnética[47, 53, 118, 180, 220]; Técnicas espectroscópicas[18, 20, 62, 73, 94, 111, 136, 144, 219, 223, 243]; Narices electrónicas[41, 239, 240] y características de deformación tras aplicación de una fuerza[14, 69, 107, 113, 226]. Las diversas técnicas sensoriales existentes para la determinación de la firmeza en productos hortofrutícolas se comparan en[13, 49, 79, 80, 154, 183, 202, 210, 224].

En los siguientes apartados se comentan las técnicas antes mencionadas, indicando sus principales ventajas e inconvenientes a la hora de implementarlas en laboratorio y a nivel industrial. Las narices electrónicas se detallan en el apartado de **Aroma** y de las técnicas espectroscópicas se realiza una descripción más detallada en la Sección 2.3.

2.2.1.1. Técnicas de ultrasonidos

La generación de ultrasonidos de mayor aplicación se basa en la deformación elástica que sufren los materiales ferroeléctricos bajo la acción de un campo eléctrico de alta frecuencia (corriente alterna), estando causada por la atracción mutua entre las moléculas polarizadas dentro del campo[119]. Tras la consiguiente conversión mecánica de la oscilación, las ondas de frecuencia ultrasónica se transmiten a un amplificador, de ahí al terminal y finalmente al medio objeto de estudio. Si se trabaja en modo eco el emisor actúa también de receptor pero si se actúa en transmisión el emisor y el receptor se encuentran en diferentes cabezales sensores.

Cuando las ondas pasan al medio se genera un movimiento ondulatorio continuo, longitudinal, que viaja creando ondas de compresión que en función de la frecuencia y la amplitud dan lugar a diferentes fenómenos que posibilitan un amplio rango de aplicaciones. La aparición de la cavitación allí donde las presiones y las temperaturas son importantes es de capital importancia. En cualquier caso la energía ultrasónica se propaga a lo largo del material hasta que encuentra un cambio de impedancia, es decir, cambios en la densidad y por tanto en la velocidad de la onda. Esto puede ocurrir en el interior o por la superficie, dando lugar a una reflexión de la energía que en magnitud vendrá definida por el valor de impedancia encontrado y por su tamaño o extensión. En ausencia de defectos o partes reflectantes la onda continúa su camino hacia el lado opuesto o hasta que se atenúa totalmente. La atenuación depende de la naturaleza del material y su estructura. La energía ultrasónica se propaga con facilidad en muchos tejidos biológicos.

Un sistema de ultrasonidos se compone, en general, de un generador de ondas ultrasónicas, un transmisor, un receptor y una unidad que realiza los cálculos pertinentes junto a un monitor o pantalla donde se muestran los datos.

La clasificación de las aplicaciones de ultrasonidos se realiza en función de la cantidad de energía utilizada y su frecuencia. Se habla en términos de baja y alta energía (baja o alta potencia) o baja frecuencia baja amplitud, alta frecuencia baja amplitud o baja frecuencia gran amplitud. La potencia sonora se mide en vatios (W), la intensidad en (W/m^2) y la densidad de energía en (Ws/m^3). Las aplicaciones de baja energía suelen utilizar intensidades menores a $1 W/cm^2$ y frecuencias mayores a 100 kHz (0,5 a 30 MHz en estudios médicos), y se han utilizado para tareas como la estimulación de células, la limpieza de superficies, para afectar al comportamiento de enzimas, y realizar procesos de extracción, cristalización, emulsión, secado y congelación. Desde hace ya unos cuarenta años las técnicas de ultrasonidos se están aplicando en la industria de la alimentación sobre los más variados productos[153, 155, 156, 227]. Entre los primeros trabajos en este campo destacan los intentos por determinar el contenido en grasas de carnes de cordero y cerdo, mediante reflectancia. Normalmente, especialmente en revistas de alimentación, se

han dado pocos detalles sobre el equipo, las técnicas e instrumentos utilizados en las medidas. Desde los primeros trabajos antes mencionados las aplicaciones en la industria de la alimentación se han dirigido hacia las medidas de velocidad, adoptando las configuraciones de atenuación, reflexión especular, dispersión Bragg y difusión hacia atrás. Si bien se han utilizado los ultrasonidos inicialmente con éxito en la industria alimentaria y en medicina, no fue así en cuanto a los productos hortofrutícolas. Se empleaban aparatos adaptados de los campos anteriores pero era necesario definir las frecuencias y potencias adecuadas. A pesar de los poros y cavidades presentes en los productos hortofrutícolas, los científicos e investigadores han planteado modelos que, centrados fundamentalmente en la determinación de la firmeza, han conseguido resultados y correlaciones destacables a nivel de laboratorio. Las técnicas de baja energía han tenido éxito en la detección no destructiva (control de procesos) y en la caracterización físico-química de ciertas propiedades (control de calidad).

Los ultrasonidos de alta energía utilizan intensidades mayores de 1 W/cm^2 y frecuencias entre 18 and 100 kHz. Se han utilizado en la extracción de gases de líquidos, para provocar reacciones de oxidación/reducción, para obtener proteínas y enzimas, para inactivar a estas últimas y dar lugar a procesos de cristalización. Existen incluso trabajos en los que con la combinación de los ultrasonidos, calor y presión se han inactivado enzimas resistentes al calor. También se han utilizado los ultrasonidos junto a agentes químicos antimicrobianos para la inactivación de microorganismos.

En general, para los equipos de ultrasonidos encontramos:

Desventajas:

- las aplicaciones se centran en líquidos o gases, pues en sólidos se estudian las superficies preferiblemente, aunque en materiales metálicos, donde las ondas se propagan con facilidad, se analiza la presencia o no de heterogeneidades internas.
- requieren que exista contacto entre la muestra y el equipo.

Ventaja:

- técnica apropiada y económica para la detección de daños (inhomogeneidades) en productos hortofrutícolas.

2.2.1.2. Técnicas de respuesta acústica (vibración sónica)

Clarke y Mikelson describieron por primera vez en 1942 la técnica de respuesta acústica[119] como la medida del sonido emitido por una fruta cuando vibra en respuesta a un suave golpeo con un pieza acoplada a un péndulo o mecanismo de levas. La señal es capturada con un micrófono, un acelerómetro o sensor piezoeléctrico

flexible y su frecuencia de vibración principal se calcula con una transformada de Fourier. Esta frecuencia depende, inicialmente, de la geometría de la muestra, de su masa y del módulo de elasticidad del material que la compone. El golpeo puede substituirse por un transductor piezoeléctrico que genere las deseadas frecuencias acústicas, o emplearse ambos sistemas simultáneamente[1]. Se realizan cálculos en el dominio del tiempo o el de la frecuencia. Cooke y Rand en 1973 propusieron un modelo matemático para interpretar el comportamiento vibracional de muestras de fruta. Demostraron que el módulo de elasticidad de Young puede estimarse satisfactoriamente con una expresión, para la que a priori es necesario estimar la masa y la densidad. Para la fruta el módulo de elasticidad (E) cambia conforme la fruta madura, variando su valor desde, por ejemplo, 5 MPa sin madurar, hasta 0,5 MPa cuando está completamente madura. Las técnicas acústicas son un método alternativo para evaluar la firmeza de la fruta (Shmulevich, 1988) y muchos investigadores las han estudiado con este enfoque (Abbott et al, 1968; Chen, P. et al, 1992; Galili y DeBaerdemaeker, 1996; Shmulevich et al, 1996; Galili, 1998; Shmulevich, 1998; y otros), aplicándose por ejemplo de forma satisfactoria en la determinación de la maduración de melones. El uso de la transformada rápida de Fourier (FFT) ha ayudado enormemente al cálculo de la distribución de frecuencias en unos pocos milisegundos, aunque los principales inconvenientes se encuentran en la interpretación de los datos, así como en incluir el efecto de la propia variabilidad de la fruta. Parece que con frutos esféricos se han obtenido mejores resultados. Las limitaciones de este método para fruta no esférica son minimizadas con una orientación adecuada de las muestras. Frente a esta metodología se han propuesto otras, como la de utilizar una plataforma que pueda vibrar de los 20 a los 4.000 Hz recogiendo la respuesta con un acelerómetro. También se han estudiado técnicas de transmisión de vibración y tomografía sónica. A pesar de los buenos resultados en laboratorio, todavía existen dificultades técnicas en la aplicación del método sobre una línea de clasificación industrial donde los movimientos, las vibraciones y ruidos impiden reproducir las condiciones idílicas del laboratorio.

Desventajas:

- difícil implementación en entornos industriales.
- requieren que exista contacto entre la muestra y el equipo ultrasónico.
- suele ser un método lento.
- uso de partes móviles.
- difícil interpretación de los datos obtenidos.

Ventaja:

- técnica apropiada para análisis cualitativos.

2.2.1.3. Resonancia Magnética (RM)

La Resonancia Magnética se presenta como una técnica más a la que científicos e ingenieros están buscando aplicación para determinar propiedades de productos hortofrutícolas. Ya desde los años cincuenta se ha usado para examinar productos agrícolas desde el punto de vista biológico y fisiológico[118], en un comienzo con velocidades de tratamiento lentas que no permitían un uso industrial, pero que tras los siguientes avances científicos ya sí ha sido posible, con los nuevos modelos de bobinas y de generación de gradientes, realizar estudios a nivel de procesado en línea. Como ventaja a su naturaleza no destructiva se une la característica de que es especialmente sensible en la detección de agua, grasas y azúcares, que son algunos de los componentes esenciales de los productos hortofrutícolas.

Este método se basa en que cuando un material que tiene núcleos con momento magnético (*spin*) se coloca dentro de un campo magnético, se magnetiza la muestra a nivel macroscópico. Los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo externo y de esta forma generan sobre su propio eje una frecuencia de oscilación relacionada con la magnitud del campo. Sobre el campo magnético uniforme, donde se coloca la muestra, se crean gradientes lineales de campos magnéticos (pulsados) que producen variaciones de frecuencia que se registran y que se convierten a coordenadas espaciales. La imagen por resonancia magnética es similar a una radiografía tradicional pero está basada en los cambios magnéticos de los núcleos de las partículas constituyentes y no en la atenuación del haz (rayos X). El estudio de la frecuencia del pulso es para cada aplicación un factor crítico, y debe determinarse para cada característica concreta a estudiar. Sin embargo estos métodos de resonancia magnética precisan de muchos análisis y mejoras antes de poder tener aplicaciones en línea[138, 147, 241].

Este método presenta la ventaja de evitar los peligros de la radiación ionizante, tales como rayos X y gamma, superando además a las técnicas sónicas y ópticas en el poder de penetración y medida en el interior de los tejidos.

Desventajas:

- método lento.
- escasos estudios existentes en aplicaciones industriales, se ha centrado en aspectos biomédicos.

Ventajas:

- información del interior de las muestras.
- utilización en detección de daños.

2.2.1.4. Características de la deformación tras aplicación de una fuerza

Estos métodos se basan en el estudio de las características propias de la deformación que ocurre al aplicar una fuerza dentro del límite elástico en la superficie de un producto hortofrutícola. El ángulo de incidencia y la posición de la fruta son los parámetros más importantes en la adquisición de la medida. Las frecuencias de trabajo, aunque sólo se estudien las primeras, están en torno a varios kilohertzios. En las gráficas calculadas de fuerza y deformación se producen ciclos de histéresis que demuestran por un lado pérdida de energía y por otro que es un método lento y usado a nivel de laboratorio[236].

Desventajas:

- medida puntual.
- método lento.
- escasos estudios existentes en aplicaciones industriales.

Ventaja:

- sencillez de los principios físicos y matemáticos involucrados.

2.2.2. Aroma

Con referencia a la capacidad sensorial del olfato, la técnica a la que actualmente se recurre para evaluar el olor o sabor de los alimentos es la utilización de paneles sensoriales. Ésta presenta el inconveniente de que, no sólo es muy costosa ya que requiere la participación de un considerable número de personas entrenadas y con capacidades sensoriales adecuadas que, además, tan sólo pueden evaluar durante un intervalo de tiempo reducido como consecuencia de los procesos de saturación, sino que además se trata de una técnica muestral y altamente subjetiva.

Otras técnicas utilizadas consisten en la determinación indirecta, a través de propiedades físico-químicas, con métodos analíticos (cromatografía de gases, espectrometría de masas), cuyos resultados no sólo son difíciles de correlacionar con la percepción humana, sino que se trata de un método analítico con un tiempo de respuesta elevado que no permite su utilización en línea de producción.

El ser humano ha intentado construir dispositivos que emulasen el sentido del olfato (nariz mecánica de Moncrieff en 1961, narices electrónicas de Wilkens y Hatman en 1964, Buck et al. y Dravieks y Trotter en 1965), siendo en las últimas décadas cuando en realidad han comenzado a hacer su aparición sistemas electrónicos capaces de imitar el funcionamiento del olfato humano. Estos sistemas, denominados *electronic noses* o *narices electrónicas*, constan de un conjunto de sensores de gas electroquímicos que, integrando la respuesta de todos los sensores, son capaces de identificar un gran número de olores. Esta tecnología tiene su origen en las investigaciones de Persaud y Dodd[179] que concluyeron en la posibilidad de diseñar un sistema de sensores electrónicos que imitara el funcionamiento del sentido del olfato humano. A raíz de estas investigaciones se produjeron los principales avances en este campo en la Universidad de Warwick (gracias a Gardner, Bartlett y Persaud), que en la actualidad continua liderando este campo científico. Como muestra del incipiente estado de la investigación en la que se encuentra esta temática destacar que en 1989, y a los efectos de fomentar la investigación en este campo, la OTAN organizó el primer Workshop dedicado a la olfacción artificial, organizándose el primer congreso sobre la temática en 1990. Gardner[83] definió una *nariz electrónica* como un *instrumento que consta de una matriz de sensores electroquímicos con especificidad parcial, más un sistema de reconocimiento de patrones capaz de reconocer olores simples y compuestos*. El principio de funcionamiento de estos sistemas es, al igual que en el de los mamíferos superiores, la especificidad parcial de los sensores (células olfatorias en el modelo biológico), de manera que cada sensor no es sensible a un único gas, sino que responde a una variedad de ellos. De esta manera, aunque para compuestos diferentes la respuesta de un determinado sensor sea la misma, el conjunto de respuestas de todos los sensores es único para cada olor presentado al sistema, y permite identificarlo de manera inequívoca. Basándose en este principio de especificidad parcial, estos sistemas son capaces de detectar miles de olores. La transducción del impulso químico (olor) en señal eléctrica se realiza mediante la interacción del olor con el sensor químico. El concepto de *nariz electrónica* incluye, además del sensor de olor descrito anteriormente, un sistema de reconocimiento de patrones que procesa la señal que proviene de los sensores, y mediante extracción de características relevantes que identifican el compuesto, permiten la construcción de una base de datos (base de conocimiento) donde se almacenan los perfiles característicos de cada aroma y que posteriormente permitirán identificar los olores que se vayan presentando al sistema. Comercialmente existen en la actualidad equipos contruidos a partir de sensores de gas (en la mayoría de los casos comerciales, y en otros casos de diseño propio) que integran todo el conjunto necesario para el funcionamiento: sistema de toma de muestras, sensores, y software de reconocimiento de patrones, con lo que estos equipos proporcionan como respuesta final la identifi-

cación del compuesto. Sin embargo, su elevado coste[82] impide su masiva utilización industrial, estando además diseñados para su utilización en laboratorios, no siendo susceptibles de utilización en línea de producción. Una de las actuales líneas de investigación en el campo de la sensorica está centrada en el desarrollo de sistemas de olor portátiles y de bajo coste que permitiesen su utilización en la industria. El empleo de la tecnología microelectrónica del silicio permite realizar sensores integrados que incorporan uno o varios, en un solo circuito integrado (microchip), así como la circuitería adicional necesaria para el funcionamiento y el sistema de reconocimiento de patrones. Aunque existen numerosos campos donde estos sistemas son de aplicación (monitorización medioambiental, aplicaciones biomédicas, seguridad antiterrorista y contrabando, etc.) el mayor campo donde se están desarrollando en la actualidad es en la industria alimentaria, si bien las aplicaciones a los productos hortofrutícolas en fresco, hasta la fecha, han sido muy reducidas, a pesar de ser bien conocido que, en la fase de maduración de los productos hortofrutícolas, se produce una concentración de volátiles aromáticos tanto en productos climatéricos como no climatéricos (cereza, uva, piña, mandarina, fresa, naranja, pomelo, pepino, frambuesa, etc.). Se ha demostrado que, en el caso concreto del melón, los volátiles aromáticos y el etileno son mucho más indicadores de su madurez que otros índices[151]. Se ha podido comprobar que también existe una clara relación entre la edad del producto y la cantidad de emisión de algunos volátiles, así como que las roturas producidas en la piel de los productos como consecuencia de daños mecánicos, tratamientos fungicidas o actuación de insectos pueden ser detectadas a través de un incremento en la emisión de volátiles [161]. Brown et al. 1993, y Stroshine et al. 1994, concluyeron en la posible detección, utilizando análisis de aroma, de: desórdenes fisiológicos en manzanas, mangos, limones, cebollas y pimientos; daños por efectos térmicos en el limón; y daños en la composición interna en melocotones, fresas, pimientos y melones. Todas estas investigaciones dejan patentes las potenciales aplicaciones que los sensores de olor pueden tener en la clasificación de productos hortofrutícolas[195].

De entre las aplicaciones que han sido desarrolladas en el sector agrícola y hortofrutícola utilizando sensores de olor, destaca un prototipo de robot destinado a la recolección de melones en función del estado óptimo de maduración[71]. Este sistema detecta la posición de cada melón mediante un sistema de visión artificial, y posteriormente, con un sensor de olor determina si el melón debe ser recogido o no, según su estado de maduración, de manera automática. En otro estudio se presenta una nariz electrónica capaz de distinguir entre diferentes grupos de tomates, estando cada grupo sometido a diferentes tratamientos (presión y/o irradiación)[232]. Por otra parte se describen estudios realizados con zumo de naranja en los que, con un sensor de olor, se determina el tiempo transcurrido desde la fabricación del

zumo hasta el momento del análisis, siendo también capaz de diferenciar zumo de dos variedades de naranjas diferentes[188]. En un trabajo se realiza una aplicación para clasificar fresas según su estado de maduración, distinguiendo cinco de estos estados[97] mientras en otro se utiliza un array de sensores para el reconocimiento de vino de diferentes variedades[65]. Un trabajo también destinado a la identificación y clasificación de vinos es [197], y un proyecto similar para clasificación de aceites de oliva se detalla en [140]. En cualquier caso no se han trasladado esos trabajos al entorno industrial frente a grandes volúmenes de producción[196].

En cuanto al empleo de las narices electrónicas en general, encontramos

Desventajas:

- es un método con reducida velocidad de procesado.
- suele utilizarse para discriminar de forma cualitativa no cuantitativa.
- el mantenimiento en condiciones óptimas de estos sistemas puede ser elevado.
- difícil implementación en entornos industriales.

Ventaja:

- permiten simular uno de los sentidos que tiene mayor relevancia en cuanto a las características organolépticas de los productos.

2.2.3. Grados Brix y Residuo Seco

La medida de la dulzura de una muestra es una característica muy importante a la hora de determinar su sabor, y de ahí la aceptación de ésta. Los grados Brix se definen como la cantidad de sacarosa en 100 g de disolución. En los productos hortofrutícolas no existen azúcares en forma exclusivamente de sacarosa, por lo que se mide con un refractómetro la cantidad de sólidos solubles (SSC) presentes, ya que este valor se encuentra estrechamente correlacionado con el contenido en azúcares totales (suma de los hidratos de carbono mayoritarios como fructosa, glucosa, sacarosa ...)[96, 124, 146]. Esta medida de grados Brix es válida para manzanas, melocotones, melón, tomates, nectarinas, mango, piña ...[33, 62, 68, 88, 158, 182, 187, 194, 207, 209]. En concreto para el tomate este valor se emplea junto con el de acidez para determinar un parámetro de calidad, denominado índice de maduración, relacionado con el sabor[88, 207]. Las técnicas más habituales empleadas para determinar la dulzura conllevan el uso de técnicas espectrales en el infrarrojo cercano[92, 145]. Éstas se estudian en la Sección 2.3.

La cantidad de residuo seco se obtiene al pesar lo que queda tras perder toda su humedad una muestra[15, 51, 117, 208, 228].

2.2.4. Acidez y pH

La acidez de un fruto u hortaliza es un atributo importante de cara a su sabor. El ácido cítrico, por ejemplo, se mide en mandarinas, mangos y tomates[51, 150, 158, 209], entre otros, haciendo una valoración con sosa. Al igual que con los grados Brix esta propiedad se estudia mayoritariamente mediante técnicas espectroscópicas[13, 62, 72, 85, 109, 129, 150, 170, 193, 203, 214, 230].

Para este trabajo se analizará paralelamente al valor de acidez el de pH, diferenciándose ambos en la metodología de medida[54, 81, 99, 164, 191].

2.3. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Cada vez adquiere mayor relevancia en el control de procesos el empleo de técnicas de medida no destructivas para determinar los atributos asociados a la calidad. Las ventajas de tales técnicas deben ser: ejecución rápida, limitado preprocesado de la muestra, fácil empleo en control de procesos y fácil uso en sistemas de clasificación[70, 183, 217]. Un buen ejemplo de ello lo constituyen los métodos espectroscópicos que se emplean para la determinación de medidas cuantitativas, en especial en control de procesos, o la espectroscopia de imagen para clasificación e inspección visual[72, 111, 216]. La espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR) ofrece una opción como técnica no destructiva para determinar parámetros de calidad, como pH, contenido de azúcar o firmeza en frutas y vegetales[129, 159, 167, 224]. Por ejemplo, se han descrito aplicaciones para determinar magulladuras en manzanas[177, 221], se han desarrollado estudios de contenido en azúcar en melocotones[115], manzanas[33, 51, 175], tomate[207] y melón[68], y se han efectuado medidas de la calidad interna de melocotones y nectarinas empleando espectroscopia visible y de infrarrojo cercano caracterizando su contenido en sólidos solubles (SSC)[206]. La región comprendida entre 800 y 1.050 nm se ha empleado en un modelo para la determinación del contenido en azúcar en frutas y vegetales[2]. Se ha establecido una relación entre el espectro NIR y los parámetros de calidad del fruto, tales como acidez y contenido en azúcares[76, 146, 163, 175, 204].

Todas las técnicas anteriores requieren que la radiación penetre suficientemente en el tejido de la muestra a analizar. Hasta el presente pocos estudios han analizado esta cuestión[87, 143]. La profundidad de la penetración depende de la longitud de onda, la intensidad de la radiación y la configuración del espectrómetro[48]. En un trabajo sobre los cambios en la reflectancia de discos de manzana con piel, de varios espesores, se concluyó que dependiendo de la variedad y de la longitud de onda

(solamente consideraron las comprendidas entre 480 y 800 nm), la profundidad de la penetración variaba de 0 a 7 mm. Esta poca capacidad de penetración en los tejidos de las técnicas ópticas se presenta como su mayor inconveniente[118].

Un aspecto de enorme interés relacionado con la penetración de la radiación en el tejido de la muestra es que es preciso separar la radiación reflejada debida a la difusión interna, de la debida a la reflexión superficial. Para ello en la literatura se han propuesto varias configuraciones ópticas que incluyen las fibras ópticas bifurcadas y las llamadas configuraciones $0^\circ/45^\circ$ [124, 167, 175, 178].

2.3.1. Penetración de la radiación visible e infrarroja en el tejido vegetal

Para obtener información sobre la penetración de la radiación en un tejido Lillesaeter[128] divide la información de un espectro de reflectancia de una hoja en dos componentes: 1) información procedente de la propia hoja y 2) información procedente del fondo. La traducción en el caso de frutas es inmediata, la hoja la sustituimos por la piel y el fondo por el tejido bajo ella[124].

En términos de radiación reflejada, disponemos de dos componentes, la inherente (radiación reflejada por la hoja o por la piel de la fruta) que corresponde a un fondo perfectamente negro, y la de fondo, que corresponde a un fondo no negro (el tejido vegetal bajo la piel de la fruta) alterado por la transmisión a través del tejido. Si designamos por I_0 a la intensidad de la radiación incidente, θ la transmisión por el tejido superficial, I_R la radiación total reflejada, I_i la componente inherente e I_f la componente de fondo, se puede deducir la expresión:

$$I_R = I_i + I_f = r_s I_0 + r_f \theta^2 I_0$$

siendo r_s y r_f las reflectancias del tejido superficial y del fondo. Se puede definir una reflectancia aparente del tejido superficial, r_d , como:

$$r_d = \frac{I_R}{I_0} = r_s + r_f \theta^2$$

Efectuando medidas con diferentes fondos bajo la superficie podemos deducir los parámetros necesarios[128]. Así, por ejemplo, con dos fondos medimos r_{d1} y r_{d2} , sabiendo que r_s permanece constante. Entonces se puede calcular el coeficiente de transmisión θ y la reflectancia del tejido superficial r_s y las de los fondos.

Lillesaeter comprobó que la información procedente del fondo era mayor que la de la piel, concluyendo que se obtiene información subyacente del interior de la

fruta. Se puede afirmar pues que el espectro en infrarrojo cercano y visible contiene información sobre el estado del tejido vegetal interior de un fruto. El fondo influye en el espectro de reflectancia y el coeficiente de transmisión de la piel no es nulo.

2.3.2. Configuraciones ópticas

En otro intento por separar la información que proviene del espectro de reflexión superficial de la del interior o fondo, se proponen distintas configuraciones ópticas para la iluminación de las muestras. Así la configuración bifurcada consiste en guiar desde la fuente la radiación visible hacia la muestra mediante un cable de fibra óptica, y recoger, con ese mismo cable, la que refleja la muestra y llevarla al instrumento medidor. Esto es posible gracias a que las fibras de ida y vuelta se entremezclan dentro del cable. En la punta o cabeza del cable bifurcado se sitúan al azar las fibras de la fuente y del detector. Las fibras tienen una superficie activa típica de 4 mm^2 que se mantiene apoyada sobre la superficie exterior de la muestra, y que por tanto se somete a una elevada intensidad de radiación visible en el punto donde se apoya la cabeza del cable óptico[31, 33, 51, 88, 90, 98, 124, 166, 187, 209].

La configuración $0^\circ/45^\circ$ consiste en una caja negra en la que las fibras de la fuente y del detector se sitúan formando un ángulo de 45° . El haz incidente llega perpendicularmente a la muestra, y para evitar la reflexión especular, se detecta en un ángulo de 45° . En este caso la intensidad capturada será menor que en la configuración bifurcada[175, 178], razón por la que en algunos casos se mide a 30° o se adoptan otros ángulos[34, 68].

En ambas configuraciones la radiación visible reflejada se separa en longitudes de onda individuales mediante la red de difracción de un monocromador, en función de las longitudes de onda a analizar. Finalmente se suelen emplear detectores de silicio para el visible e infrarrojo cercano (rango 300-1.100 nm) y detectores de PbS o Germanio para el resto del infrarrojo (1.000-2.000 nm).

2.3.3. El láser como fuente de radiación visible intensa

La transmisión de radiación del infrarrojo cercano es una técnica no destructiva que permite evaluar la calidad interna de ciertos productos hortofrutícolas[124, 146, 160]. Pese a que, por ejemplo, una manzana tan sólo transmite un 0,1 % de la radiación infrarroja que le incide, las características de esta radiación transmitida están relacionadas con la calidad interior del fruto. En 1958 Birth y Norris[35] describieron un instrumento para obtener el espectro de transmitancia en infrarrojo cercano de frutos enteros, como manzanas, para evaluar la madurez y los defectos internos debidos a desórdenes fisiológicos. Señalaban el cuidado que hay que poner para elegir la longitud de onda a emplear como referencia para poder tener éxito

en la determinación de la calidad interior del fruto. Se ha propuesto como un buen índice para medir el contenido de clorofila y el nivel de madurez la diferencia de densidades ópticas para 700 y 740 nm[238]. También se ha propuesto la diferencia de densidad óptica a 760 y 810 nm como un buen índice del agua interior[169]. Los parámetros que pueden determinar la madurez, como el índice de refracción y la firmeza, y algunos otros como la materia seca y sólidos insolubles en alcohol se pueden predecir con precisión aceptable en manzanas a partir del espectro de transmisión en el infrarrojo cercano[131]. También se ha determinado el nivel de madurez en naranjas empleando la espectroscopia de transmisión en el infrarrojo cercano[114].

Meurens y Moons[146] han propuesto el uso de un espectrómetro nuevo y rápido basado en matrices de detectores de CCDs (Charge-Coupled Device) y fuentes láser, que dan una mejor respuesta a los requerimientos de la clasificación de frutos. Emplearon dos fuentes, una lámpara halógena de 150 W que proporciona radiación entre 350 y 2.500 nm y como fuente láser en infrarrojo cercano emplearon un láser continuo de Titanio-Zafiro bombeado por un laser de Argón, alcanzando una potencia media de 0,7 W en el rango espectral de 730 a 830 nm. Prepararon el sistema para medir la radiación transmitida mediante un espectrómetro con detectores CCDs conectado por fibra óptica a la piel de la manzana, en la cara opuesta a la de la fuente de radiación incidente. Al estudiar la correlación entre los datos del espectro de transmisión con las dos fuentes y los datos químico-físicos, como el índice de refracción, la acidez y la firmeza, con objeto de ver cual era la correlación con los parámetros de madurez, se obtuvieron mejores resultados para la fuente láser ($R^2 = 0,8$) que para la lámpara blanca ($R^2 = 0,5$). La conclusión que se obtiene es que con la potencia adecuada se pueden realizar medidas de transmisión a través de la fruta, así como que estas medidas presentan una mayor variación que las del espectro de reflexión. Así mismo obtienen un rango de respuesta mayor en transmisión utilizando el láser, que ofrece más potencia en cada longitud de onda, que la lámpara halógena.

La radiación visible al atravesar el medio interno del fruto se ve atenuada debido a dos efectos, por una parte la tradicional absorción, pero por otro lado la difusión por el propio tejido vegetal. Para una primera aproximación al modelado empírico del comportamiento de la radiación visible, en la ley de Lambert-Beer hay que añadir un término debido a la pérdida por difusión y hay que afectar a la relación que contiene el coeficiente de extinción, la concentración y el espesor de muestra atravesada, por un coeficiente que rinda cuenta del aumento del camino óptico debido a la difusión de radiación visible que se produce, es decir, los fotones al atravesar el tejido vegetal recorren una distancia mayor que el simple espesor de la muestra. Las consecuencias son una variación en relación directa con la densidad espacial, la longitud de onda, la concentración y la distancia. Las características de la radiación láser

(direccionalidad, coherencia y monocromaticidad) le permiten atravesar los tejidos vegetales con mayor facilidad que la proveniente de una lámpara incandescente o una fuente no direccional.

2.3.4. Técnicas espectrométricas como analizadoras en el control de procesos

La determinación de cual es el mejor instrumento para una aplicación concreta es una tarea ardua y complicada. Esto ya es suficientemente difícil en el trabajo de laboratorio y se incrementa notablemente en las aplicaciones *on-line*. En el caso de la espectrometría la selección del procedimiento de medida precisa conocer factores tales como el rango de longitudes de onda de trabajo, la resolución necesaria para la tarea y el tiempo de medida. Además de estos factores, en el caso de aplicaciones *on-line* se dan otros requerimientos como robustez del equipo, rechazo de la radiación reflejada o proporcionada por elementos no implicados y la forma de presentación de la muestra.

No se debe perder de vista el objetivo final que no es otro que disponer de un instrumento capaz de funcionar rentablemente en línea, empleando la tecnología adecuada y conseguirlo a un costo asequible para que su uso pueda ser generalizado. Ello parece ser condición *sin equa non* para abordar la solución de un problema real como es la automatización del control de calidad de la fruta, considerando algo más que apariencia externa y tamaño, e integrando información interna y analizando características o atributos de calidad internos, para los que está emergiendo un nuevo mercado. Se requieren analizadores espectroscópicos y dispositivos de sensores que, por razones obvias, precisan un tratamiento específico para cada aplicación.

Muchos instrumentos de los que se han desarrollado son excelentes dispositivos para investigación pero en las aplicaciones reales lo que se demanda es versatilidad y esto hace que las partes móviles de los instrumentos se conviertan en partes caras o en partes cuya construcción es muy complicada [49, 79] y de difícil supervivencia en entornos industriales. Es muy corriente que las aplicaciones a procesos se conviertan en la adaptación de los instrumentos de laboratorio con lo que el coste casi siempre ha resultado elevado [167].

Los analizadores que se emplean en infrarrojo cercano basados en redes de difracción que barren mecánicamente o filtros rotatorios no son adecuados para su empleo *on-line* cuando se trata de una cinta transportadora y, en general, de un flujo que discurre pues es difícil sincronizar muestras que se mueven libremente y la adquisición de la medida.

Existen técnicas híbridas optoelectrónicas que proporcionan medidas en paralelo o cuasi-paralelo para cada longitud de onda, sin que se tenga que mover ninguna

parte ni óptica ni mecánica. Así el *espectrómetro con matriz de LEDs* integra una matriz de LEDs y una red monocromadora fija. De esta forma se puede hacer un barrido eléctrico en la longitud de onda y se soslayan los principales problemas que afectan al empleo de los LED en los instrumentos analíticos, que no son otros que la inestabilidad de la longitud de onda y de la respuesta y las variaciones de la longitud de onda unidad a unidad. Si a esto le unimos un detector de gran superficie obtenemos un instrumento especialmente adecuado para las medidas de transmisión en infrarrojo cercano. Los diodos ofrecen ventajas sobre las lámparas de incandescencia porque tienen mayor vida media, más brillo, consumo de baja potencia y posibilidad de modulación eléctrica. Con los diodos se puede ajustar y fijar de forma permanente la longitud de onda a las especificaciones de la muestra. Una fibra óptica sirve como ventana de salida y suministra el haz a una unidad de iluminación de la muestra[120, 122]. Esta disposición permite la iluminación directa de la muestra en varias aplicaciones de transmitancia, reflectancia y transreflectancia. Para la detección óptica se dispone un detector de silicio de gran área y bajo ruido. La matriz de LEDs habilitó 32 longitudes de onda en el intervalo 832-1.048 nm y el test dio un excelente resultado porque proporcionó salida óptica entre 6 y 76 μW por banda (lo que mejoraba en un factor de 20 a los diseños previos), salida estable gracias a la estabilidad en temperatura integrada de la matriz de LEDs, banda de longitud de onda continua, ajustable unidad a unidad mucho mejor que con filtros de interferencia, deriva mínima en la banda continua frente a la temperatura y pérdidas ópticas de radiación visible de aproximadamente un 0,10 % para la mayoría de las bandas. La combinación de pequeño tamaño, construcción sólida y bajo coste, además de su novedosa función técnica, hacen de la matriz de LEDs una excelente alternativa para los analizadores espectrométricos en infrarrojo cercano, y se pueden efectuar medidas del contenido de humedad, aceite o grasa, proteínas o azúcar en muestras ópticamente turbias, como son las frutas, entre otras. Evidentemente la tecnología espectrométrica no tiene por qué limitarse al infrarrojo cercano. De hecho también se ha desarrollado un dispositivo para las longitudes de onda del infrarrojo medio[137] y también es viable en el rango visible. Existen actualmente una amplia variedad de LEDs comerciales que cubren las longitudes de onda de entre 400 nm (azul) y 2.500 nm (infrarrojo cercano), con lo que las aplicaciones con ellos son muy amplias.

La *espectrometría de imagen* ofrece otra alternativa interesante para aplicaciones *on-line*. Permite una construcción compacta y se basa en la idea de un espectrógrafo con un detector matricial. Los componentes del módulo son prisma - red de difracción - prisma (PGP), elemento que permite que la longitud de onda central del rango especificado pase a través del elemento sin sufrir ninguna desviación ni radial ni angular. Todos los componentes ópticos están colocados sobre el eje óptico y el espectro se forma perpendicular al eje óptico, y es insensible a pequeños errores de

inclinación en el montaje de los componentes del PGP, es decir, la aberración se minimiza. Se equipa con un detector matricial (por ejemplo un CCD) y constituye un espectrómetro de imagen compacto que proporciona ventajas significativas en comparación con el empleo, habitual, de una cámara de barrido lineal en color, como son el disponer de una elevada resolución espectral y poder obtener información adicional más allá de la región visible del espectro. Una de las dimensiones del detector matricial responde a una línea de imagen a través de la ventana de entrada, mientras que la otra dimensión corresponde a la medida del espectro de cada elemento de la línea de imagen. Así, si la muestra se mueve como en una cinta transportadora o en un caudal de llenado o embotellado, por ejemplo, se puede obtener una imagen espectral total. De esta forma la espectroscopia de imagen es una poderosa técnica y muy versátil para medidas simultáneas y eficientes de mapas espaciales y espectrales de uno o varios objetos.

El espectrómetro de imagen es un medio simple y de bajo coste para añadir resolución espectral a los sistemas de visión en blanco y negro existentes, permitiendo el reciclaje de los sistemas instalados[73]. Se puede ajustar el módulo a una cámara estándar CCD con una montura *ad hoc* y de esta forma se convierte en una cámara de imagen de línea espectral en la que cada columna incluye una imagen de línea espacial para múltiples longitudes de onda.

La técnica prisma-red de difracción-prisma se puede emplear desde 340 nm hasta 2.400 nm. La resolución espectral es típicamente de 5 nm sobre un rango de 300 nm. Se han construido dispositivos[40, 89, 95] para UV e infrarrojo cercano y visible[112] e incluso uno multicanal[16, 222] para control remoto mediante fibra óptica, que reemplaza la ventana de entrada por una matriz de fibras y un sistema multiplexor con 30 canales que no tiene ninguna parte móvil.

Las tecnologías de los detectores actuales, de Ge, InGaAs, PbS y PtSi, cubren la región superior del infrarrojo cercano y se puede pensar en su uso para aplicaciones industriales, especialmente en aquellas que requieran solamente cubrir una región espectral limitada, de forma que con unas docenas de elementos para construir la matriz es suficiente. Hay matrices comerciales de InGaAs y cámaras que cubren las longitudes de onda desde 850 nm hasta 1.700 nm.

Otro ejemplo de aplicación de técnicas espectrométricas es el *detector multicanal integrado*, el cual se emplea en aquellos casos en que se tengan que efectuar sólo medidas con unos cuantos canales, sustituyendo ventajosamente a la tradicional técnica del filtro rotatorio. Permite la medida simultánea de cada longitud de onda y una construcción sin partes móviles. El detector tiene de 2 a 4 canales y cada uno de ellos comprende un filtro de interferencia específico. Los canales componentes se montan en una caja metálica, cada canal en una cámara para prevenir cruces ópticos y a su vez la caja se monta en un refrigerante Peltier para estabilizar la temperatura, que se

mide empleando un termistor, por debajo de la ambiente. Todos los componentes se mantienen herméticamente sellados. Este dispositivo ofrece una medida simultánea a cada longitud de onda y minimiza el ruido causado por las cintas transportadoras que se mueven rápidamente. Se puede emplear en un amplio rango espectral, desde el UV al IR, seleccionando el tipo de detector y el material a usar en la ventana de acuerdo con las necesidades específicas. Se han llevado a cabo varias realizaciones que avalan la tecnología comentada. Se han desarrollado aplicaciones de medida *on-line* del contenido en agua de sistemas de aceites lubricantes en circulación[102]. Ésta es una técnica con un potencial muy elevado para su empleo como analizador industrial. Se puede pensar en la ampliación del número de canales para aplicaciones en frutas diversas.

Las técnicas descritas permiten ver con mucho optimismo el desarrollo de analizadores pequeños, compactos, menos costosos que los espectroscópicos convencionales, susceptibles de emplear varias fuentes, láser incluido, y sensores espectroscópicos. Tanto la técnica con matriz de LEDs como la de detectores multicanal integrados ofrecen ventajas significativas con respecto a los analizadores espectroscópicos empleados en aplicaciones de control de procesos e instrumentos portátiles. La técnica de las matriz de LEDs es especialmente útil para los instrumentos que trabajan en infrarrojo cercano, en la región entre 800 - 1.060 nm, y es de esperar que aparezcan nuevos LED para emplearlos en longitudes de onda mayores, digamos por encima de 2.500 nm. Son una fuente de radiación compacta sin ninguna parte móvil, que permiten el barrido eléctrico de la longitud de onda, con mejor resolución que la anchura de banda de los LED y sin problemas de estabilidad del espectro de emisión de estos últimos. La técnica de detectores multicanal integrados se puede emplear en la zona superior del infrarrojo cercano, soslayando los filtros rotatorios. Presenta especiales ventajas en los casos en que se precisa determinar simultáneamente medidas a cada ciertas longitudes de onda.

La técnica de espectrómetro de imagen añade resolución espectral a los sistemas de visión en blanco y negro existentes, se puede aplicar a control de procesos *on-line* y a aplicaciones de control de calidad y para uso aéreo, especialmente para el estudio de flujos. Es capaz de medir no sólo la composición sino la distribución de esa composición en tiempo real proporcionando una respuesta completa.

En todo caso las técnicas espectroscópicas vistas son unas excelentes herramientas para dar respuesta a un mercado creciente que demanda instrumentos pequeños, fáciles de usar y de bajo costo para una variedad de aplicaciones, desde la industria alimentaria hasta la agricultura, pasando por la industria petroquímica y el control del medio ambiente[49, 79, 129, 172].

En cuanto a los sistemas espectroscópicos en general,

Desventaja:

-suelen ser medidas superficiales o de poca penetración en los tejidos estudiados.

Ventajas:

-equipos reconfigurables y ligeros.

-útiles para la determinación cuantitativa de parámetros.

-se ha aplicado con profusión sobre productos hortofrutícolas.

2.4. SELECCIÓN DE LAS TÉCNICAS MÁS VENTAJOSAS

Vistas las necesidades de las empresas de la Región, a las que se les demanda un producto con calidad tanto externa como interna, y vistos los estudios y trabajos realizados empleando diferentes técnicas con el fin de evaluar y controlar los más diversos parámetros, se propone para esta Tesis la búsqueda de un modelo de medida de propiedades que se pueda evaluar e implementar a posteriori en un prototipo. Para ello se emplean técnicas espectroscópicas, que han demostrado, como hemos visto en la Sección 2.3, ofrecer soluciones válidas para los más variados productos hortofrutícolas[34, 68, 88, 150, 166, 187, 209] y es hacia donde tienden las técnicas actuales[49, 79]. Además se pretenden obtener resultados adecuados para la clasificación del tomate, *Lycopersicon Esculentum*, por ser un producto de gran importancia en nuestra Región y a nivel mundial[74, 126, 134, 198, 203], porque ha sido objeto de estudio en variados trabajos[36, 90, 98, 207, 219, 231, 233] y porque al presentar una piel delgada y carecer de hueso en su centro debe facilitar el estudio de medidas de transmisión con láser [123, 129]. Los resultados alcanzados esbozarán el diseño de un prototipo con un sistema capaz de abordar el estudio de artículos de tamaño parecido, como limones, naranjas, melocotones, nectarinas, etc. tan relevantes en nuestra Región.

Así por ejemplo en el caso del tomate encontramos un estudio del año 1957 en el que se miden los espectros de diferentes tomates[36]. Conforme un tomate madura, se producen grandes cambios en sus espectros visibles de transmisión y de difusión[231]. También se modifican sus valores de acidez [98], de contenido en sólidos solubles[193, 207], su dureza, etc. Es la relación entre estos cambios y los espectros lo que permite determinar sus propiedades a partir del espectro observado. El láser, frente a la radiación que se consigue con una fuente de iluminación

convencional, es más adecuado por cuanto sus propiedades (monocromaticidad, coherencia, direccionalidad y brillo) permiten abordar el estudio de atributos externos e internos como consecuencia de la capacidad de penetración en los tejidos y una mejor respuesta espectral[146]. Así mismo la zona visible del espectro electromagnético correspondiente al tomate es la que sufre las variaciones más notables, motivo por el cual se ha optado por analizar y evaluar este rango en concreto[36]. También se analiza el espectro en el infrarrojo cercano[44, 130, 144, 243].

El objetivo del presente trabajo es determinar inicialmente si cuando se iluminan tomates con longitudes de onda del espectro electromagnético, comprendidas en los rangos denominados visible e infrarrojo cercano, las respuestas que se obtienen permiten determinar algunas de sus propiedades externas o internas. Esta metodología resulta interesante por ser no destructiva y, por tanto, indicada para los controles de calidad. En la actualidad, antes del empaquetado de la mercancía, la categorización la realizan operarios basándose en el calibre y el color. Se ofrecen de esta manera lotes de apariencia uniforme pero que no garantizan el buen sabor de los productos ni un valor de firmeza homogéneo. Además, los tomates recolectados demasiado pronto no llegarán siquiera a madurar[90, 3]. Por todo ello, la capacidad de controlar la calidad de este producto hortofrutícola, tan importante en ciertos municipios de la Región de Murcia, supone la presentación al mercado, tanto nacional como extranjero, de un artículo con un altísimo valor añadido y posibilita la apertura de nuevas actividades comerciales[6].

En el presente documento se ofrece una solución mediante empleo de técnicas láser, cuya mayor ventaja es su capacidad de penetración en los tejidos, soslayando el mayor inconveniente de las técnicas espectroscópicas, las cuales ya son utilizadas ampliamente en la determinación de características internas de forma no destructiva. El objetivo último planteado ha sido analizar de la forma más apropiada cada espectro y conseguir la determinación de las propiedades internas del tomate mediante el menor número de longitudes de onda, lo que aumenta la velocidad y sencillez del método y de la configuración, reduciendo a la par su coste. Para ello los datos se analizan con métodos matemáticos lineales[109, 129, 136, 147, 173] y no lineales[93, 168, 211, 234, 237, 242] encontrando las relaciones existentes entre el espectro y las características del producto, proponiendo unas ecuaciones solución sobre las muestras estudiadas y prediciendo algunas apartadas con anterioridad. Seleccionando para este estudio tomates muy heterogéneos, desde los más verdes a los más maduros, se ha pretendido tener una muestra suficientemente representativa de toda la variabilidad presente en el proceso de maduración, de forma que los modelos sean generalizables a la población. En definitiva, lo que se analiza en este trabajo es la viabilidad del análisis de la respuesta espectral del tomate a la radiación láser visible e infrarroja como instrumento no destructivo de predicción de sus características

así como la elección de la configuración más adecuada.

CAPÍTULO 3

Materiales, métodos y modelos

Se presentan a continuación los materiales que se usaron en el trabajo y los aparatos con que se efectuaron las medidas, tanto las destructivas como las no destructivas. La fuente láser también se especifica, así como las lentes y material complementario. Los métodos de medida y de operación se narran en la Sección 3.2. Los modelos matemáticos se detallan en la Sección 3.3. Por último los modelos de cálculo planteados para el comportamiento de la radiación visible se presentan en la Sección 3.4.

3.1. MATERIALES E INSTRUMENTOS EMPLEADOS

3.1.1. Materiales

En un primer ensayo se utilizaron 160 tomates de la variedad *Long-Life* calibre 75-85 mm, cedidos por la empresa PALOMA S.A., ubicada en el municipio de Mazarrón de la Región de Murcia, la cual facilitó, a su vez, la carta de colores que se observa en la Figura 3.1 en la página siguiente y que utilizan los operarios para la clasificación visual[198, 199, 203, 225, 236].

Para un segundo experimento se utilizaron 90 tomates también de la variedad *Long-Life* calibre 75-85 mm adquiridos en una gran superficie de la ciudad de Murcia. Se escogieron los tomates de forma aleatoria sobre una cantidad de producto, la que en ese momento se encontraba disponible para la venta, en la que se apreció la existencia de tomates muy maduros hasta muy verdes. Se adquirieron con anterioridad 20 muestras de la misma variedad y calibre para realizar diversas pruebas.

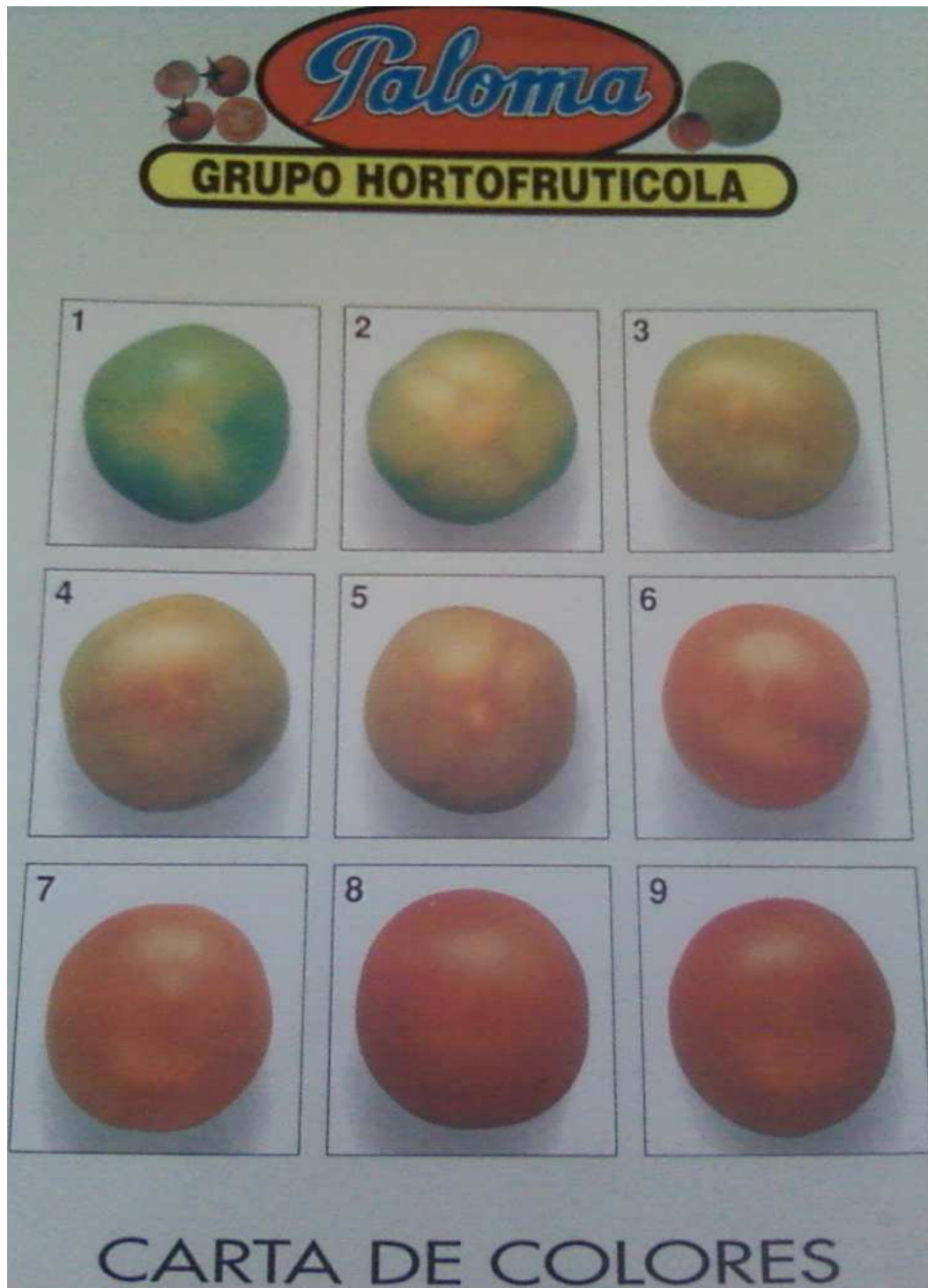


FIGURA 3.1: Carta de colores utilizada para la clasificación visual por parte de los operarios de la empresa Paloma S.A.



FIGURA 3.2: Láser utilizado.

En definitiva se han empleado 90 tomates en el ensayo principal porque en estudios anteriores se han empleado desde 63 hasta 120 tomates[53, 134, 233], también 72 así como 96, siendo este último número el más frecuente[104, 127, 198, 199].

3.1.2. Instrumentos

El láser empleado en este experimento es un láser de nitrógeno de la marca LSI, modelo VSL-337ND-S como el que se observa en la Figura 3.2. Este láser se utiliza para bombear una cubeta a la que se le añaden diferentes colorantes. Según el colorante empleado el sistema permite obtener longitudes de onda de trabajo que abarcan desde el ultravioleta al infrarrojo cercano (de 370 a 950 nm). El tamaño del spot del haz láser es de 7 x 5 mm y tiene una potencia media de 1,4 mW a 500 nm. En este estudio en particular y para el caso concreto de la adquisición del espectro completo se usaron los colorantes IR-125 (885-945nm), HITC(850-890nm), DOTC(760-830nm), Oxacina 725(695-750nm), DCM (620-705nm), Rhodamina 590 (575-625nm), Rhodamina 560 (550-590nm), Coumarin 540A (480-560nm), Coumarin 480 (450-495nm) y Coumarin 460 (420-460nm). Los colorantes se introducen en viales que se enfrentan al haz incidente dentro de su propia plataforma la cual se anexa al láser. La plataforma y un vial se observan en la Figura 3.3 en la página siguiente.



FIGURA 3.3: Plataforma para colorantes con tornillo micrómetro.

Los detectores de silicio y germanio son de la marca Thorlabs, DET-210 y DET-22 de alta velocidad, como los de la Figura 3.4 en la página siguiente. Además se utiliza una lente esférica plano convexa, con su propio soporte, de la marca CVI Laser Optics, para la focalización del haz sobre el detector, tal como se aprecia en la Figura 3.5.

La adquisición de datos se lleva a cabo mediante un osciloscopio Tektronix TDS.210, de 4 entradas (canales), con tiempo de muestreo de 1 nanosegundo y 80 de adquisición en esa resolución, tal como se observa en la Figura 3.6 en la página 36, con salida directa de las formas de onda a un ordenador donde se registran.

El color interno[23] de los tomates se midió con un colorímetro[29, 132, 133, 203, 215, 236] de la marca MINOLTA modelo Chroma Meter CR-200, aplicándolo sobre la pasta originada en el triturado del tomate[74]. El colorímetro se muestra en la Figura 3.7. Éste realiza una medición por cada disparo, presenta los valores en el sistema de coordenadas colorimétrico que se elija (xyZ , Yab , etc.) y dispone de dos placas de calibrado. Lo habitual es realizar la media de 2 o 3 medidas, en nuestro caso se realizó de 4, aumentando así en un 82% y 36% respectivamente la precisión en la determinación de la medida[29, 203].

Se realizaron también medidas referentes las características internas del tomate[193, 230] correspondiendo con el pH, la acidez y los grados Brix o contenido en sólidos solubles (SSC), inmediatamente tras los ensayos de dureza en los que se produce la destrucción de las muestras[98, 192, 207]. El pH fue medido con un peachíme-



FIGURA 3.4: Detectores empleados.



FIGURA 3.5: Lente y acoples usados en la configuración de transmisión.

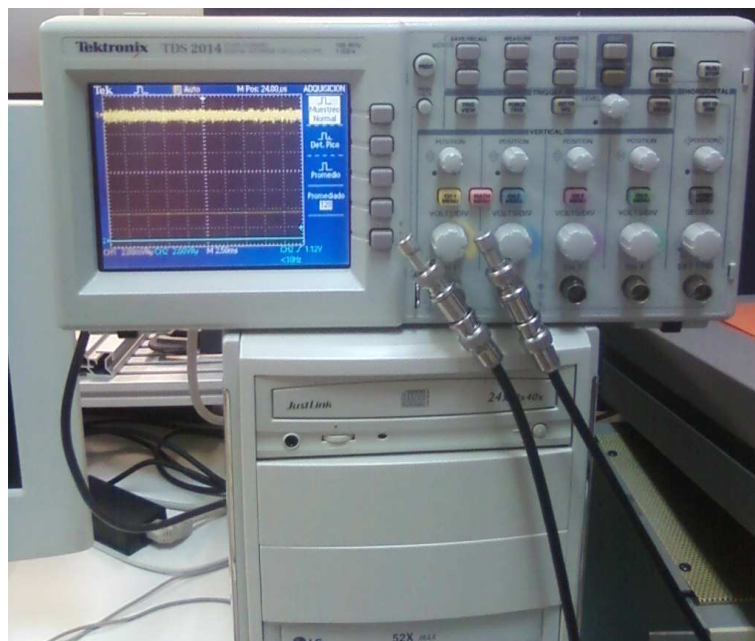


FIGURA 3.6: Osciloscopio Tektronix utilizado para la adquisición de las medidas de los detectores.



FIGURA 3.7: Colorímetro Minolta.



FIGURA 3.8: Peachímetro empleado.

tro marca Metler Toledo modelo MP220, de precisión 0,01 unidades de pH. Éste se observa en la Figura 3.8[29, 134, 199, 212, 234, 235]. Otro valor de acidez, se obtiene mediante valoración con sosa 0,1 normal de 5 ml \pm 0,1 ml del jugo del tomate previamente centrifugado. Los grados Brix se evaluaron mediante un refractómetro de la marca ATAGO de precisión 0,1 °Brix como el que se muestra en la Figura 3.9[24, 133, 134, 203, 212, 234], y la medida de dureza con un penetrómetro marca Agro-technologie modelo Penefel de punta de 0,5 cm² de diámetro y precisión de 0,1 $\frac{kg}{cm^2}$, como el de la Figura 3.10. La dureza superficial, o de punción, se diferencia de la dureza de penetración [64, 127, 134, 200] y se midió con un penetrómetro de punta 2 mm² y precisión 1 unidad. La cantidad de residuo seco, cualidad relacionada con los grados Brix, también se registró[68, 152, 181], tras el secado de la correspondiente cantidad referencia de triturado (20 g \pm 1mg).

Con respecto al análisis estadístico y multivariable lineal se utilizó el programa denominado *The Unscrambler* versión 7.1 de CAMO[28, 110, 150, 175].

Para el análisis no lineal se utilizaron redes neuronales multicapa de configuración *feed-forward* con aprendizaje *backpropagation* implementadas con el programa MATLAB 7.0[44, 39, 41, 134, 234].



FIGURA 3.9: Refractómetro utilizado para las medidas de grados Brix.



FIGURA 3.10: Penetrómetro utilizado para las medidas de dureza interna.

3.2. MÉTODOS DE MEDIDA

Dentro de esta sección se describen, por un lado, la forma en la que se realiza la captura del espectro de las muestras y, por otro, cómo se lleva a cabo el registro de las propiedades medidas y los procedimientos seguidos en los diferentes pasos del estudio. Al final se especifican las abreviaturas utilizadas para los atributos, necesarias para la claridad y sencillez de tablas y gráficas.

3.2.1. Captura del espectro visible e infrarrojo cercano

A la hora de la captura del espectro láser de una muestra hortofrutícola completa se presentan varias posibilidades. Así se puede optar por realizar medidas de difusión superficial, con las que se mide la radiación visible reflejada por el objeto, o se puede medir en transmisión, si el haz es lo suficientemente potente como para atravesar la muestra. Concretamente en este experimento se recogieron los espectros de difusión interna a 45° en los planos vertical y horizontal, difusión interna a 90° , además del espectro de transmisión, como refleja la Figura 3.11. Cada posición implica un detector que recoge la señal recibida del haz láser y la transforma en una señal eléctrica que es medida y almacenada para su posterior tratamiento y análisis. Otra vista de la disposición de los detectores se presenta en la Figura 3.12.

A los detectores de transmisión y de difusión a 90° se les dotó de unas lentes de focalización del haz con la finalidad de incrementar su sensibilidad, pues tanto en transmisión a través de una muestra completa como en una difusión interna a 90° la cantidad de fotones presentes es mínima ya que la atenuación es elevada debido a la gran distancia que han de recorrer los fotones desde el mismo instante en el que el haz láser incidió en la superficie de la muestra.

Cada tomate fue presentado al sistema de medida con láser en dos posiciones diferentes. La primera de ellas coincide con la orientación del tomate mostrando su eje ecuatorial mayor, y la siguiente, en su eje menor. La razón por la cual se realizan únicamente dos medidas es porque se determinó que la media de las medidas sobre los ejes mayor y menor es totalmente representativa de la media que se puede obtener de tres, cuatro y hasta doce puntos distribuidos uniformemente a lo largo del ecuador. Además la media de esas dos medidas láser sobre tomates era consistente y gozaba de repetibilidad, tal como se corroboró en el propio laboratorio tras un análisis estadístico de los datos, verificando la hipótesis H_0 de igualdad de medias con $\alpha = 0,95$ y nivel de significación $p < 0,02$. Es necesario realizar las mediciones del tomate por su zona ecuatorial porque en dirección vertical, sépalo hacia *blossom-*

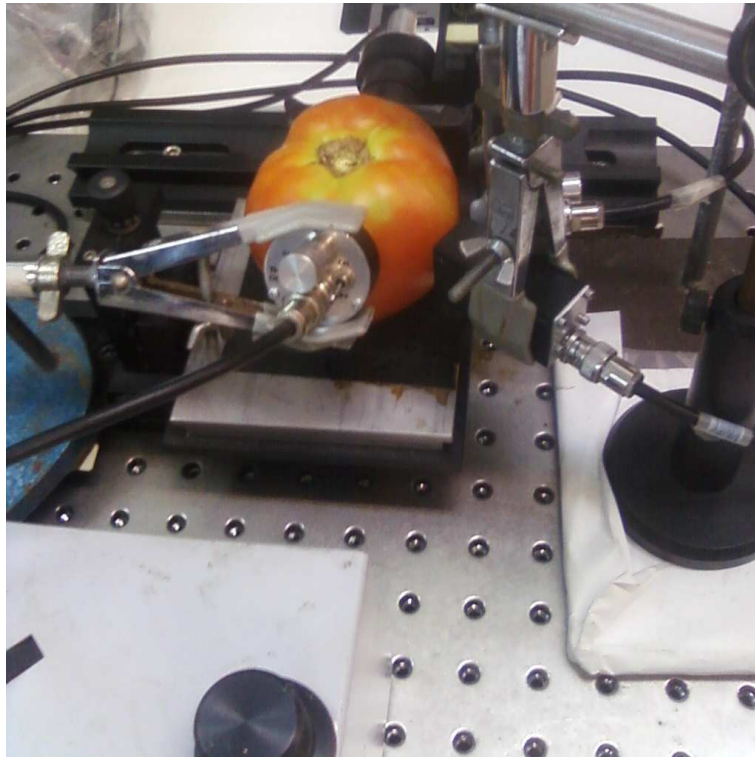


FIGURA 3.11: Disposición de los detectores.

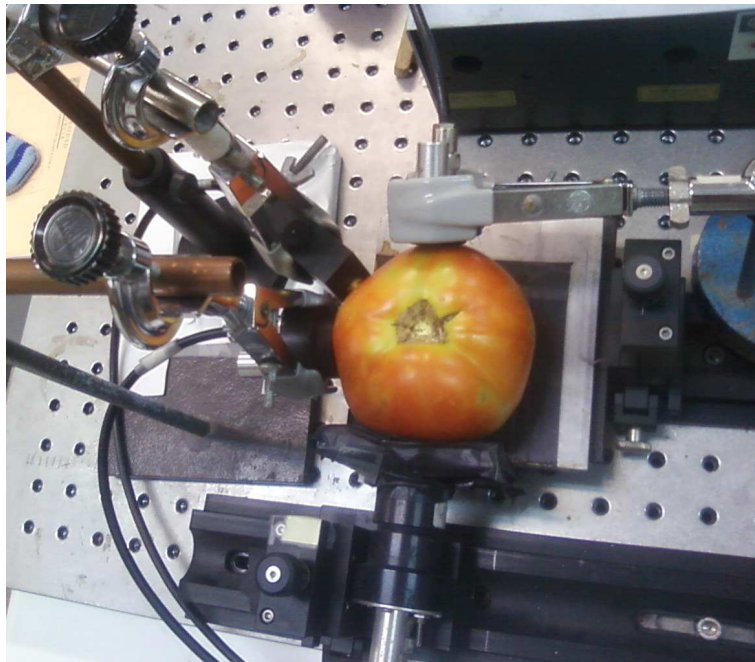


FIGURA 3.12: Vista en planta de la disposición de los detectores.

end, la presencia del propio sépalo verde dificulta el proceso de adquisición y por eso se desaconseja su uso.

El láser y la configuración de los colorantes nos permiten realizar medidas en el rango de los 420 a 945 nm, aunque los mayores cambios en el espectro según madura un tomate ocurren en la zona visible [36, 231]. Los espectros capturados serán posteriormente tratados con software *The Unscrambler* versión 7.1 de CAMO estadístico y de análisis lineal multivariable [110, 200], en búsqueda de un método que sea capaz de relacionar dichos espectros con las características internas de cada tomate.

Dos son los modos de funcionamiento de los sistemas láser: pulsado o continuo. Para poder analizar las propiedades internas de un producto es necesario que la radiación láser no tan sólo penetre en él, sino que sea capaz de atravesarlo completamente, saliendo parte de ella nuevamente al exterior. Por tanto se requerirá emplear una fuente láser de gran intensidad que si se aplicara en modo continuo podría causar daños irreversibles en el producto. De ahí que se haya optado por recurrir a la utilización de un láser pulsante, capaz de suministrar gran energía en un intervalo de tiempo reducido, con grandes potencias de pico pero reducida en valor medio, evitando así causar deterioros al producto. Con estas potencias tan reducidas ocurre que a veces, bien por el grosor del tomate o bien por su composición interna, no es posible realizar medidas en los detectores de transmisión y difusión a 90°. Con potencias de 100 mW, obtenidas con un láser de Nd:YAG, se pudo apreciar degradación del color superficial de las muestras en la zona de impacto del haz láser, con la longitud de onda de 1064 y en todas las medidas en el rango visible de 400 a 700 en pasos de 10 nm.

A la hora de evaluar el ensayo debemos tener en cuenta ciertos aspectos. El láser de nitrógeno pulsado utilizado, tiene unas frecuencias óptimas de trabajo de 1 a 10 Hz con posibilidad de trabajo hasta 30 Hz en disparo exterior. No obstante trabajaremos a una frecuencia de 8 Hz para garantizar la máxima potencia en cada pulso emitido. El cambio entre las longitudes de onda se alcanza de forma manual a través de un tornillo micrométrico. La forma de adquisición de los datos se realizó a través de la captura de la señal pulsada en un osciloscopio, el cual permite un modo de grabación continuo de la señal. Se utilizaron los cuatro canales disponibles en el osciloscopio, cada uno de ellos conectado con un detector. Así pues los espectros medidos se corresponden con el máximo de la señal captada para cada longitud de onda en concreto en cada disposición, siendo éstas las de 45° en horizontal, 45° en vertical, 90° en horizontal y transmisión horizontal, en el plano del ecuador. Para garantizar la estabilidad del valor medido, no se registró el dato de un único pulso láser, sino que se almacenó el valor máximo promedio para cada longitud de onda y disposición durante 8 segundos de funcionamiento, que a 8 Hz, supone un



FIGURA 3.13: Centrifugadora.

valor promedio de un total de 64 medidas y la atenuación del ruido aleatorio en el factor correspondiente. Además posteriormente se trataran los datos encontrados suavizando los espectros por un lado y normalizándolos al máximo por otro.

3.2.2. Medidas destructivas

Una vez realizadas las medidas con el láser sobre cada tomate, obteniendo su respuesta espectral, se procede a su destrucción y al análisis de sus atributos químicos y físicos característicos. El objetivo final es encontrar un sistema que sea capaz de ajustar la respuesta láser a dichas características internas y predecir nuevas muestras que se le presenten. Las medidas de las cualidades internas se obtuvieron a través de las técnicas destructivas que se detallan a continuación. De cada atributo, salvo que se especifique lo contrario, se promedian 4 medidas para obtener la representativa de cada muestra. Lo habitual en otros trabajos, según la bibliografía consultada, es promediar 2 o 3 medidas únicamente. Se aumenta así en un 82 % y 36 % respectivamente la precisión en la determinación de la medida.

La acidez del tomate se valoró con sosa 0,1N sobre 5 ml de jugo del tomate hasta alcanzar un pH de 8,1[86, 98, 150]. Es importante resaltar que el jugo no se obtiene filtrando el resultado de la trituración del tomate, sino que se procede a centrifugar el triturado durante 8 minutos a 3.000 r.p.m. en un centrifugador marca Orto-Alresa modelo Digicen, como el de Figura 3.13 [76, 203].



FIGURA 3.14: Peso para medir los gramos de producto inicial y desecado.

La medida de pH se realiza sumergiendo la punta medidora del peachímetro directamente en la pasta del triturado del tomate[98, 101, 175]. La acidez de un tomate es una característica importante no por sí sola, informando de lo ácido que se encuentra interiormente, sino que es un valor que se usa para calcular el índice de maduración.

La maduración del tomate se calcula como el cociente de los °Brix entre la acidez por un factor de 1,28[29, 74, 85, 133, 170, 207]. Del líquido del centrifugado se toman las gotas necesarias para determinar en el refractómetro los °Brix[124, 133, 175, 203] que se normalizan a la temperatura de 20°C[24, 116]. Por este motivo durante este trabajo se habla indistintamente de °Brix o de contenido en sólidos solubles (SSC). Una medida complementaria a esta última es el valor de residuo seco, que para cada tomate se calcula como el cociente de materia resultante tras el desecado a 70°C respecto de la cantidad inicial de triturado, en tanto por ciento. Las cantidades se pesan en un medidor como el de la Figura 3.14[15, 181, 184, 208].

El colorímetro se usaba sobre la pasta del tomate, realizando la media de cuatro medidas[98]. En todos los casos se apoyaba debajo del recipiente contenedor la placa blanca de referencia del colorímetro para garantizar el mismo fondo. El color interior es más representativo que el superficial y está más relacionado con el estado y firmeza del tomate[17, 21, 61, 205] porque la apariencia exterior puede modificarse acelerando la aparición de tonos rojizos por la presencia de etileno[36, 175].

Previamente al triturado del tomate, se realizaban las medidas de dureza superficial e interna[124], apoyando las puntas de los penetrómetros en la superficie

del ecuador del tomate y promediando ocho y dos valores respectivamente [125, 133, 203, 236]. Se obtenían en todo caso siempre las medidas en las zonas de impacto del haz láser coincidentes con el registro de su respuesta espectral, tanto en el eje mayor como menor. La medida de la firmeza, como se comentó en el Capítulo 1, es el mejor indicador del estado del tomate y es extremadamente interesante encontrar alguna relación de este parámetro con las medidas no destructivas.

Es importante también conocer los intervalos de error asociados con cada medida, para validar el acierto de los modelos de predicción que más tarde se propongan. El penetrómetro con el que se mide la dureza interior tiene un error de $\pm 0,1$ unidades de dureza ($\frac{kg}{cm^2}$). La dureza superficial de ± 1 unidad. El volumen de sosa empleado en la valoración puede oscilar en $\pm 0,1$ ml. Los grados Brix o concentración de sólidos solubles medidos con el refractómetro muestran un error de $\pm 0,05$ °Brix. El pH se proporciona con un error de $\pm 0,01$ unidades de pH. Las coordenadas colorimétricas, originalmente proporcionadas en valores x,y e Y presentan unos errores de $\pm 0,0001$, $\pm 0,0001$ y $\pm 0,01$ unidades respectivamente, que trasladados a las coordenadas $L^*a^*b^*$ supone para el cociente a^*/b^* un error máximo de $\pm 0,03$. El residuo seco y la maduración por no ser medidas directas sino expresiones calculadas con otros valores, presentan ecuaciones de error dependientes de la medida y los errores absolutos de las características implicadas, por ello se aplican las fórmulas de propagación de errores y se obtiene el intervalo de incertidumbre para estas medidas. Se obtiene un error máximo para el índice de maduración de 0,14 (°Brix/acidez) y de 0,03 % para el residuo seco.

El pH y la acidez son medidas complementarias. Debe existir algún tipo de correlación positiva entre ellas pues en definitiva miden lo ácido que se encuentra el tomate interiormente, aunque el peachímetro se utilice sobre la pasta del triturado directamente y la valoración con sosa se haga sobre una muestra del líquido que por centrifugación se extrae de dicha pasta. Análogamente los grados Brix y el residuo seco deberán estar relacionados porque el refractómetro nos muestra la cantidad de sólidos solubles (la mayoría azúcares) [175] que se encuentran en el líquido, y con el residuo seco se miden las partículas sólidas que permanecen una vez que se evapora el agua. No obstante en el residuo seco también aparecen los restos de las semillas, de las fibras que constituyen las paredes y tabiques del tomate, por lo que es más bien una medida de lo denso, o lo compacto, que se encuentra el tomate. Las relaciones entre estos parámetros se analizarán en el Capítulo 4 de resultados, en el apartado de comparación de propiedades entre sí.

Una de las propiedades o atributos que se medirán sobre cada muestra, tal y como se ha comentado en las secciones previas, será el color exterior que se abrevia durante la escritura de este documento como Col. ext, color paloma y apariencia exterior. También se mide el color interior que recibe las abreviaturas de Col. int y C. int. La

firmeza se abrevia como Firm. o se la denomina dureza interna (D. int.). La dureza superficial se abrevia como dureza sup., Dur. sup. y D. sup. a lo largo del texto. La medida del residuo seco se abrevia con R. sec. o R. seco. Es abreviatura del índice de maduración la de Ind. m., denominándosele a veces simplemente Maduración. El volumen de sosa se escribe como VNaOH aunque se nombra como sosa o acidez en determinadas líneas. A la propiedad de pH se la designa como pH en el texto.

3.3. MODELOS MATEMÁTICOS

3.3.1. Modelos matemáticos lineales

Para relacionar la respuesta espectral de los tomates a la iluminación láser con los valores medidos de sus propiedades se emplean métodos matemáticos lineales como el **MLR** (*Multiple Linear Regression*), el **PLS** (*Partial Least Squares*) y el **PCR** (*Principal Component Regression*). El software utilizado para los cálculos es el paquete estadístico *The Unscrambler* de CAMO en su versión 7.1.

El **MLR** es un conocido método estadístico basado en una regresión de mínimos cuadrados. Los coeficientes del ajuste, b , se calculan con la ecuación (3.1)

$$b = ((X^T X)^{-1}) X^T y \quad (3.1)$$

en la que X es la matriz de variables independientes, los valores obtenidos (en nuestro caso los espectros), y la y los objetivo, la variable dependiente (los parámetros destructivos). La inversión de la matriz X puede conducir, si las variables no son independientes, a problemas de linealidad. Se necesitan más muestras que propiedades. En nuestro estudio se analizará cada propiedad de forma individual frente a los espectros.

Otros modelos matemáticos que sí toleran la linealidad entre variables son los métodos de proyección tales como el **PLS** y el **PCR**. En cualquier caso se utilizará una sola variable en cada estudio cada vez. El **PLS** o *Partial Least Squares* o *Projection to Latent Structures*, modela simultáneamente los valores espectrales y los de las propiedades, e intenta encontrar las mejores relaciones de forma similar a los componentes principales. El **PCR**, *Principal Component Regression*, utiliza los componentes principales en un primer paso para después utilizarlos en el ajuste como el **MLR** en lugar de los datos originales.

Se utilizarán los espectros obtenidos de los tomates como datos de entrada en los modelos y las propiedades medidas serán las variables dependientes. Se efectuarán

los cálculos con los tres métodos comentados, para encontrar el que mejor ajuste los datos. Posteriormente sobre los resultados se irán eliminando en pasos sucesivos longitudes de onda que no aporten información para así simplificar los modelos (MLR, PLS). Esta posibilidad es muy interesante ya que si los métodos utilizan la información de las longitudes de onda de todo el rango espectral considerado, cuando se reduce su número porque algunas muestran nula o escasa correlación con la variable dependiente, se está centrando el estudio sobre aquellas que ciertamente se relacionan y son importantes. Esto puede permitir la simplificación de los sistemas de medida y tener que pasar de sistemas multiespectrales a otros que utilicen una o pocas longitudes de onda con el consiguiente ahorro en costes y aumento de la velocidad de procesado.

3.3.2. Modelos matemáticos no lineales

Para encontrar posibles relaciones no lineales entre la respuesta espectral de los tomates y las propiedades medidas se emplean *redes neuronales*. Éstas han demostrado, según tipologías, ser una herramienta capaz de aprender las relaciones existentes entre conjuntos de datos y valores relacionados con los mismos. Para los cálculos se utilizará el paquete de cálculo denominado MATLAB[39, 41, 44, 134, 234], en su versión 7.0 *Service Pack* 1. Se configuran redes neuronales de 3 o más capas con estructura *feed-forward* y aprendizaje del tipo *backpropagation*[135, 162]. Constarán de tantas neuronas de entrada como longitudes de onda presente el espectro que se utilice en los cálculos, una neurona de salida para asignar una única propiedad cada vez, y el número de neuronas ocultas se irá variando según los resultados alcanzados. Se partirá de pocas neuronas ocultas, incrementando su número si los aprendizajes no son apropiados, hasta que se consiga generalizar su aprendizaje y predecir de forma adecuada las muestras que a posteriori se le presenten. Otros valores característicos de las redes neuronales en su proceso de aprendizaje que serán modificados en busca del mejor aprendizaje posible serán el número de pasos máximo, la razón o velocidad de aprendizaje y los cambios tolerados en los pesos. Se ha empleado el método del *K-Fold cross validation* para calcular los coeficientes de correlación lineal y de error de cada análisis de los datos.

3.3.3. Modelos matemáticos basados en *kernel*

Se ha propuesto el uso de métodos basados en *kernel* para el análisis de los datos espectrales y parámetros medidos. Estos métodos son modulares, pues constan de una etapa de mapeado de los datos en un espacio dimensional diferente al inicial y de una etapa final de aplicación de algoritmos para extraer las relaciones deseadas de ese nuevo espacio. Existe la particularidad que no es necesario calcular los datos en

ese nuevo espacio sino que pueden obtenerse las soluciones a partir de los productos escalares de los datos de entrada directamente, que es lo que se conoce como *kernel*[7]. Existen gran variedad de *kernels* y algoritmos de extracción de relaciones y características. En esta Tesis se han utilizado transformaciones lineales, polinómicas (grado 2,4 y 8), Gaussiana (con distancia SSV o *spectral similarity value*) y de *spline*. Se ha empleado el método del *K-Fold cross validation* para calcular los coeficientes de correlación lineal y de error de cada análisis de los datos.

3.4. MODELOS DE COMPORTAMIENTO DE LA RADIACIÓN VISIBLE EN TEJIDOS

A pesar de la doble naturaleza de la radiación electromagnética, ondulatoria y corpuscular, los fenómenos de interferencia, difracción y polarización basados en su naturaleza ondulatoria no serán de principal importancia aquí. En la mayoría de los casos donde se pretenden calcular las fracciones de radiación visible reflejadas, absorbidas y transmitidas por una muestra, a nivel macroscópico, se emplearán tratamientos basados en su naturaleza corpuscular. El cálculo de la difusión de la radiación visible es la base de una amplia variedad de técnicas, que se emplean en las más diversas industrias, con los fines de esterilizar, clasificar o determinar parámetros de los materiales o las sustancias que tienen relevancia en el proceso productivo[6]. Son numerosas las técnicas propuestas y las leyes demostradas que justifican el comportamiento de la radiación visible para diferentes supuestos. La radiación electromagnética visible e infrarroja, en sus procesos de absorción, transmisión y difusión ha sido estudiada y justificada en unos pocos materiales, frecuentemente bajo unas condiciones de iluminación específicas, terminando por ofrecer soluciones concretas pero que difícilmente son generalizables a casos similares de diferente naturaleza[19, 32, 34, 46, 51, 55, 66, 88, 91, 103, 141, 142, 145, 166, 175, 178, 186, 189, 209, 218].

En esta sección se presentan diferentes tratamientos y estudios realizados sobre la difusión, transmisión y absorción de la radiación visible, se explican sus características principales y se indica en qué aspectos pueden ser relevantes para nuestro propósito. El objetivo perseguido es el de definir un modelo original, o concretar uno ya existente o bien emplear varios distintos dentro de un mismo razonamiento, que permita generalizar el comportamiento de la radiación láser visible incidente sobre tomates.

3.4.1. Primeros estudios científicos

Los primeros estudios de la difusión de la radiación visible se remontan a los trabajos de Tyndall, a finales del siglo XIX, en los que usaba la *teoría de Rayleigh*, aplicada a partículas de diámetro menor a la longitud de onda empleada y medios no muy concentrados. La interacción de la radiación luminosa dependía de la longitud de onda incidente λ , del índice de refracción del medio, del índice de refracción relativo entre la partícula y el medio suspensor, $m = n_1/n_2$, y del tamaño de las partículas, d . El parámetro *alpha*, α , se define según la fórmula (3.2).

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda} \quad (3.2)$$

Según el parámetro α , ante partículas cada vez más grandes la radiación visible se dispersa esencialmente hacia el frente, hacia atrás, en el sentido de volver hacia la fuente de la que proviene.

La teoría que describe la dispersión de la radiación visible por partículas esféricas y homogéneas es la *teoría de Mie*. La intensidad de la radiación visible reflejada a un ángulo θ y a una distancia R , por una partícula iluminada por una fuente de intensidad I_o , viene dada por la expresión (3.3) donde θ es el ángulo de salida, I_o la intensidad incidente y R la distancia en la dirección del ángulo θ . i_1 e i_2 son los parámetros de Mie para la intensidad de la radiación visible dispersa polarizada en las direcciones vertical y horizontal. Estos parámetros son funciones de m , α y θ .

$$I_{(\theta)} = \frac{I_o \lambda^2 (i_1 + i_2)}{8\pi^2 R^2} \quad (\text{Ley de Mie}) \quad (3.3)$$

Hay fórmulas simplificadas de la ecuación de Mie para el caso Rayleigh donde continua predominando la dispersión hacia atrás, hacia el frente de propagación. Si el tamaño de partícula es un poco menor que la longitud de onda se usa la *teoría de Rayleigh-Gans-Debye*, que define factores de forma para diferentes geometrías.

Para partículas un poco mayores se usa la *teoría de Fraunhofer* (independiente del índice de refracción de las partículas). En cualquier caso actualmente gracias a los ordenadores es recomendable utilizar la teoría de Mie sin simplificaciones siempre que sea posible. Debido a lo anterior el estudio se centrará en la fórmula de Mie. Así se puede calcular la distribución supuestamente resultante para los tomates, vistos como partículas esféricas y homogéneas, obtener el factor de forma para esa geometría, empleando el índice de refracción del tomate (su valor de °Brix) y aplicar la fórmula, con una radiación visible incidente, la del haz láser, ya sea altamente polarizada o no, para finalmente comparar esos datos con los obtenidos en los ensayos pertinentes. La longitud de onda exacta, λ , se conoce en cada medida.

Smoluchowski y Einstein reformularon la teoría de Rayleigh, pasando a aplicarla desde una partícula individual a una unidad de volumen de medio dieléctrico. La polarización de la unidad de volumen, en cualquier posición y tiempo, será suma de dos componentes, una debida a la refracción de la radiación visible y otra debida a la difusión, pues a una temperatura determinada existen fluctuaciones térmicas en las propiedades de un medio. En un fluido puro, según la teoría de las fluctuaciones, la intensidad de radiación visible depende de las variaciones de densidad y/o entropía y en una suspensión por las fluctuaciones de concentración.

$$I = K N M^2 P_{(\theta)} * B_{(c)} \quad (\text{Fórmula de Smoluchowski-Einstein}) \quad (3.4)$$

En la fórmula (3.4) K es una constante óptica, N el número de partículas que contribuyen a la difusión, M la masa de una partícula, $P_{(\theta)}$ el factor de forma, θ el ángulo de difusión y B es el factor de concentración. Esta es la fórmula usada para encontrar tamaños de partículas y otros datos de interés en disoluciones, basándose en las medidas de intensidades luminosas bajo ciertos ángulos.

En cualquier caso la radiación visible antes de poder dispersarse tras entrar en un medio o un cuerpo debe acceder a él. Por tanto, experimentará un proceso de reflexión en su superficie. En las medidas realizadas a los tomates, el proceso de reflexión superficial en el punto de incidencia del haz láser es obvio, debido a los enormes brillos que se observan a simple vista, por lo que parece lógico utilizar modelos que expliquen o indiquen procesos de esta naturaleza. La *ley de Fresnel* proporciona el cálculo de la radiación visible reflejada y transmitida por una superficie, siendo dependiente del ángulo de incidencia, la polarización y los índices de refracción. Esta ecuación se ha planteado en el estudio de la radiación visible en kiwis[26].

Para cuerpos transparentes, no es nuestro caso, se producen fenómenos de refracción en los que la *ley de Snell* proporciona la dirección de propagación. Debido a que son distintos los índices de refracción del aire y del tomate, esta ley podría aplicarse sobre un modelo esférico y evaluar los resultados comparándolos con las medidas de un tomate.

Además de los procesos de reflexión y refracción deben tener lugar fenómenos de absorción, debidos a que los fotones interactúan con los átomos o moléculas del medio, transformándose en calor, imprimiéndoles movimiento de rotación o vibración o excitación electrónica. Resulta así que el proceso depende tanto de la configuración electrónica, la longitud de onda, el grosor, la temperatura y la concentración. Por ejemplo, suponiendo una intensidad luminosa entrante a una cubeta con una disolución en su interior, y una intensidad luminosa saliente por la cara opuesta menor a la primera, y que la atenuación es debida exclusivamente a un proceso de absorción, se cumple la *ley de Beer* para disoluciones[146], concretada en una relación expo-

nencial con la distancia recorrida, o bien la equivalente *ley de Lambert* (3.5) que se expresa como:

$$I = I_o \exp \frac{-h}{d} \quad (\text{Ley de Lambert}) \quad (3.5)$$

donde I es la intensidad medida a una distancia d , I_o la intensidad inicial y h una constante.

También puede escribirse la ecuación (3.5) como

$$I = I_o \exp \frac{-k*4*\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{d} \quad (3.6)$$

ecuación (3.6) donde I es la intensidad medida a una distancia d , I_o la intensidad inicial, k una constante y λ la longitud de onda del haz incidente.

Para disoluciones donde predominan los fenómenos de absorción frente a los de difusión, es posible relacionar aquella con la concentración de soluto (3.7):

$$A = \log \frac{I_o}{I} = acd \quad (3.7)$$

donde c es la concentración y a una constante. Si en el medio también se producen pérdidas por difusión y no sólo por absorción hay dos maneras de abordar el problema[146]. En la fórmula de Lambert se puede suponer que la constante h es suma de dos componentes, una debida a la absorción y otra debida a la difusión.

$$h = h_a + h_s$$

Por otro lado podemos agregar en la fórmula de la absorción un coeficiente de difusión D que tiene que ver con unas distancias mayores recorridas por la radiación visible dispersada y un factor G relacionado directamente con las pérdidas[122, 146].

$$A = acdD + G$$

Todas estas expresiones anteriores es posible que tengan gran relevancia en el modelo que se proponga pues todas ellas suelen reflejar disminuciones de tipo exponencial en las intensidades luminosas. Además, parece lógico relacionar las concentraciones del material absorbente con algún parámetro del tomate como densidad, concentración de sólidos solubles, etc., y las distancias pueden representarse por el tamaño de la muestra. Con toda probabilidad habrá absorción de fotones en los tejidos, hecho puesto de manifiesto en la ausencia de señal transmitida en tomates muy verdes.

Por otro lado se pueden hacer suposiciones en cuanto a la atenuación sufrida a lo largo del medio, como una atenuación inversamente proporcional a la distancia, en vez de una relación exponencial:

$$I = \frac{I_o}{(c + d)}$$

donde c es una constante necesaria para definir el valor para distancias pequeñas.

También puede considerarse una atenuación inversamente proporcional a la distancia al cuadrado, o bien la *fórmula general de atenuación con la distancia* (3.8):

$$I = \frac{I_o}{(c_1 + c_2d + c_3d^2)} \quad (3.8)$$

en la que el denominador será mayor o igual uno en cualquier caso. Todas estas fórmulas de atenuación lineal son susceptibles de uso allí donde los procesos exponenciales no sean los dominantes.

3.4.2. **Visión por computador. Iluminación de escenas y cuerpos.**

En la representación de escenas mediante programas de ordenador se utilizan ciertas expresiones para calcular la iluminación del entorno y los objetos con las que normalmente se obtienen excelentes resultados. Todas ellas se pueden resumir en la aportación propiciada por tres componentes principales. Una se debe a la iluminación natural de la escena, en la que cada punto tiene un valor ambiente característico que le permite ser observado con independencia de si hay o no iluminación (color básico). Un segundo tipo de iluminación es la reflejada directa y especularmente por puntos de la escena debida a focos de luz puntuales. Por último se intenta dotar de mayor realismo a la escena mediante la presunción de difusión isotrópica en todos los puntos (Lambertian surface) o bien dependiente del coseno elevado a n del ángulo existente entre la normal y la dirección de visión (Phong Model). Estos modelos debido a su gran éxito en la representación de situaciones reales podrían suponer una parte fundamental en el modelo que se vaya a proponer.

3.4.3. **Modelo luminotécnico**

Desde el punto de vista de la *fotometría*, dentro de la luminotecnia, se definen una serie de magnitudes y unidades a la hora de describir el comportamiento de la luz, y aunque las hipótesis utilizadas para definirlos son muy restrictivas (fuente puntual,

distribución del flujo esférica y homogénea) son la base de cálculos posteriores con los que se desea representar fielmente la realidad. Así se define el *flujo luminoso* como la potencia emitida en forma de radiación luminosa a la que el ojo humano es sensible. Su unidad es el lumen (lm) y se cumple que un vatio de radiación visible a 555 nm equivale a 683 lumen. La *intensidad luminosa*, I , se define como el flujo luminoso emitido por unidad de ángulo sólido en una dirección concreta. Su unidad es la candela (cd). La *iluminancia*, E , es el flujo luminoso recibido por una superficie. Un lux (lx) es un lumen por m^2 . En la nomenclatura anglosajona se mide en *foot-candles* (fc) que equivale a 10 lx aproximadamente. La *luminancia*, L , es la intensidad luminosa visible a través de la superficie aparente en la dirección del observador. La *ley inversa de los cuadrados* determina que la iluminancia recibida por superficies perpendiculares a la dirección del rayo principal es proporcional a la inversa de la distancia al cuadrado.

$$E = \frac{I}{d^2}$$

Si la superficie no es perpendicular al haz principal en luminotecnia sólo se considera la componente que sí lo es, por lo que se descompone la inicial en dos componentes, una paralela al plano y otra normal, tomándose el valor de ésta. Los *diagramas polares* o curvas de distribución luminosa, los *diagramas isocandela* (incluido el de alumbrado público por proyección azimutal de Lambert), y los *diagramas isolux* son representaciones concretas de la ley antes presentada.

3.4.4. Otros modelos

Otros modelos que intentan describir el comportamiento de la radiación visible en diferentes situaciones y materiales se centran en el cálculo de superficies planas, llamadas capas, y en la determinación de parámetros relacionados con su absorción y difusión, con el fin de caracterizarlas. Las teorías de *Kubelka-Munk*, *Lillesaeter*[128] y la *Representative layer theory* son algunos ejemplos. Aunque parece atrevido suponer que los tomates puedan estudiarse como planos, generalizando las medidas, se podría intentar determinar los que serían sus parámetros característicos. De alguna manera si ese parámetro global pudiese relacionarse con una medida puntual bajo un cierto ángulo, o con algún modelo elegido, o un parámetro destructivo, podría determinarse un valor representativo de cada tomate quizás de una forma sencilla.

Otras teorías más generales que plantean encontrar una respuesta global a la absorción, la difusión y la transmisión simultáneamente, como la *Transport Equation Theory* o la *Rendering Equation* (caso general), se basan en la determinación de una función bidireccional de reflectancia, BRDF. Aunque lo que se busca es la BRDF característica del tomate, una vez propuesto un modelo podrían intentar jus-

tificarse mediante estas fórmulas generales cuales son los mecanismos que dan lugar al comportamiento encontrado.

CAPÍTULO 4

Resultados

4.1. PROPIEDADES

Se utilizaron 90 tomates de la variedad *Long-Life* calibre 75-85 mm a los que se les midió el color exterior, el pH, los °Brix, la acidez, el índice de maduración, las durezas superficial e interna, el residuo seco y el color interior. De cada parámetro medido se observó la distribución de los datos, y se representaron el rango de medidas y los valores individualmente, en busca de errores o datos atípicos[134, 201].

4.1.1. Apariencia exterior

Desde el punto de vista del color exterior, se recopilamos tomates desde los más rojos y maduros hasta los más verdes. En la Figura 4.1 se observa la distribución obtenida en base a la clasificación visual según la carta de colores de la empresa Paloma S.A. que aparece en la Figura 3.1. Por comodidad de cálculo se numeran del 0 al 8 en lugar del 1 al 9.

Se observa el elevado el número de tomates con color en torno a 6 y el escaso número de los de 5 y 3. Esto sucede porque hay tomates con valores intermedios, que no coinciden con valores enteros, debido a la dificultad existente a la hora de clasificar el tomate en uno u otro grupo. Aumentando la anchura de los intervalos de clase se obtienen los resultados observables en la Figura 4.2, donde ahora se aprecia que efectivamente el reparto es más uniforme en todo el rango aunque es excesivo el número de tomates con una estimación de color 6. Además sólo un tomate ofreció duda al clasificarlo entre 5 y 6 y por eso tiene asignado el valor 5.5. Hay bastantes de valor 2 y 0 (estos completamente verdes).

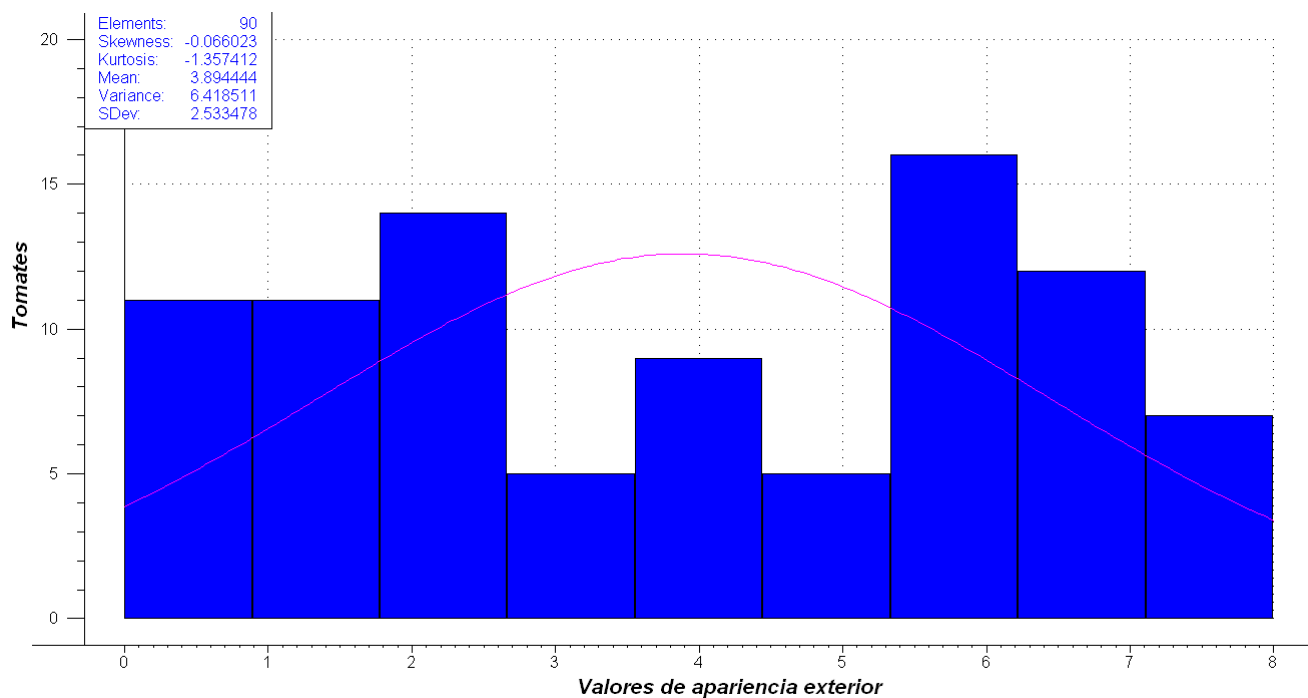


FIGURA 4.1: Histograma de valores de color exterior.

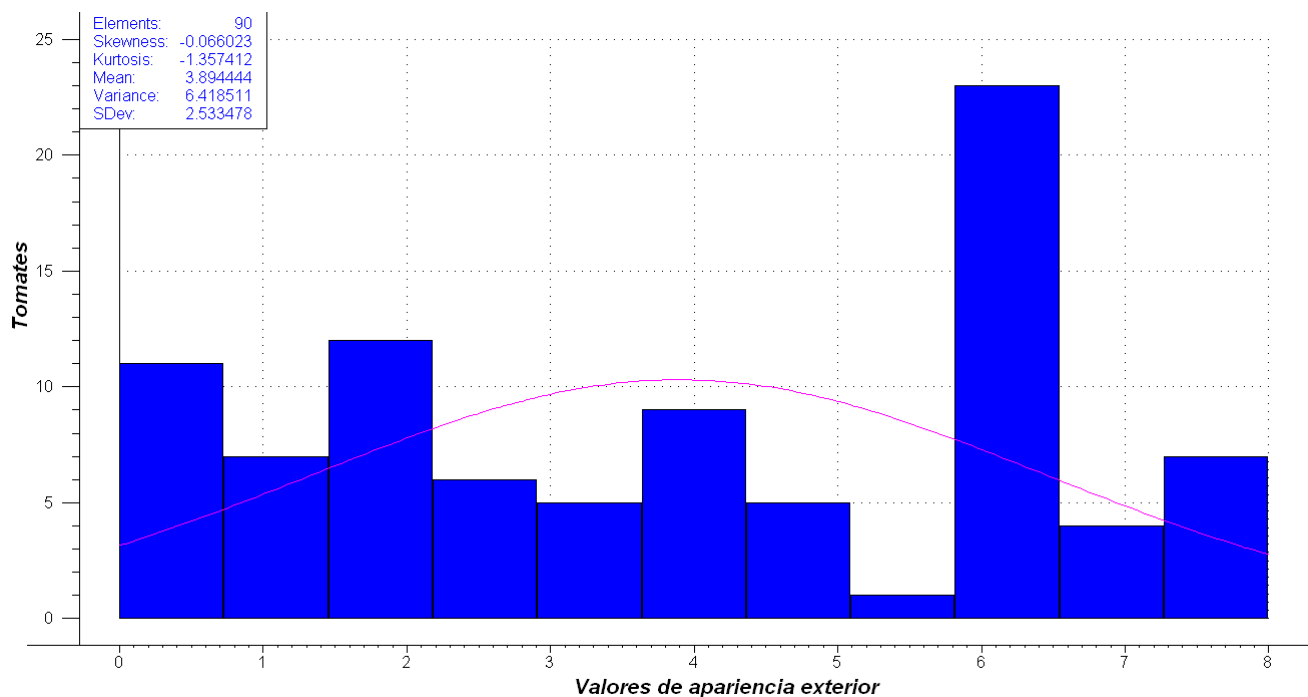


FIGURA 4.2: Histograma de valores de color exterior. Intervalo de representación ajustado.

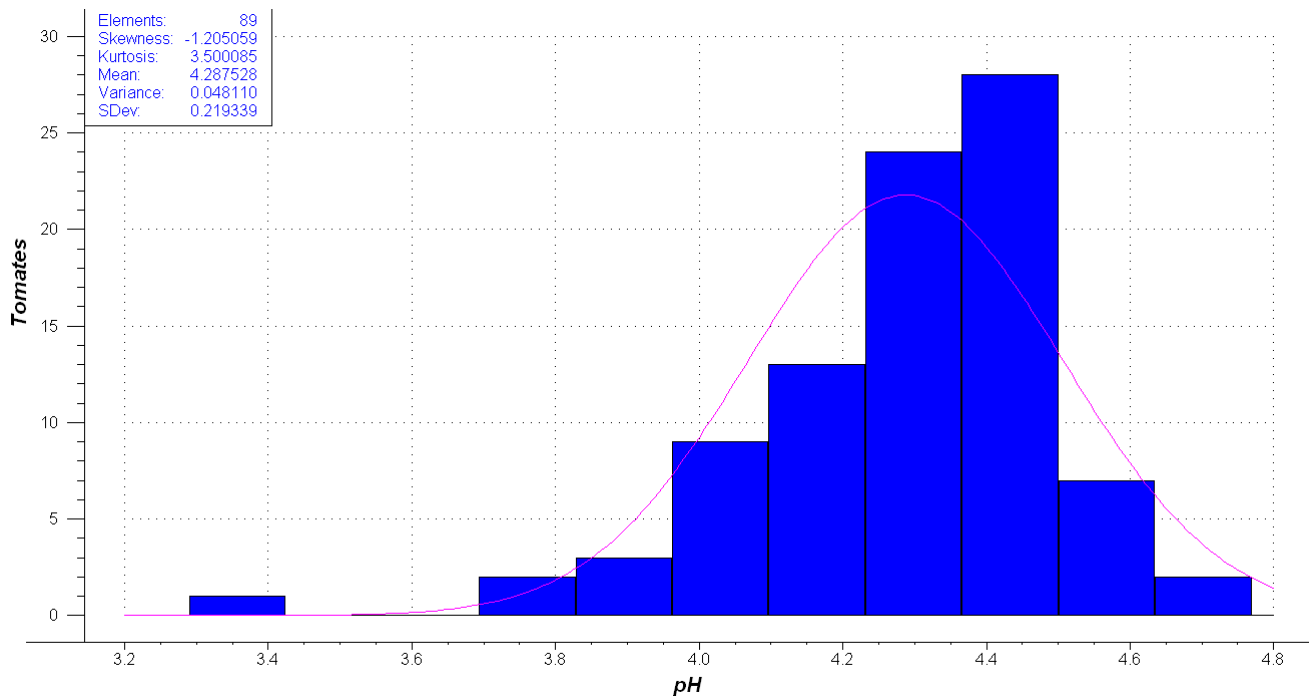


FIGURA 4.3: Histograma de valores de pH.

4.1.2. pH

La distribución de los valores de pH se muestra en la Figura 4.3. No fue posible medir el pH de uno de los 90 tomates porque el triturado del tomate se derramó.

Tan sólo un dato se aleja de los demás que muestran una distribución similar a una normal. Parece lógico eliminar ese valor en los siguientes estudios a pesar de que la descripción del tomate nos aclara que tenía apariencia de muy verde y sin embargo en su interior predominaban tejidos blandos y de color rojo. Detectar un valor tan extremo de pH puede representar una forma de descubrir este tipo de maduración interna que no se refleja externamente en su piel. Sin ese valor el histograma de valores de pH queda como se aprecia en la Figura 4.4, donde también se han eliminado valores de tomates para los que el peachímetro no estaba inicialmente bien calibrado.

4.1.3. Grados Brix (°Brix)

Al igual que con el pH, en lo referente a los grados Brix, de todos los valores uno se aleja de los demás, como se aprecia en la Figura 4.5. No es el mismo tomate que en el caso anterior y no presenta ninguna particularidad digna de mención por

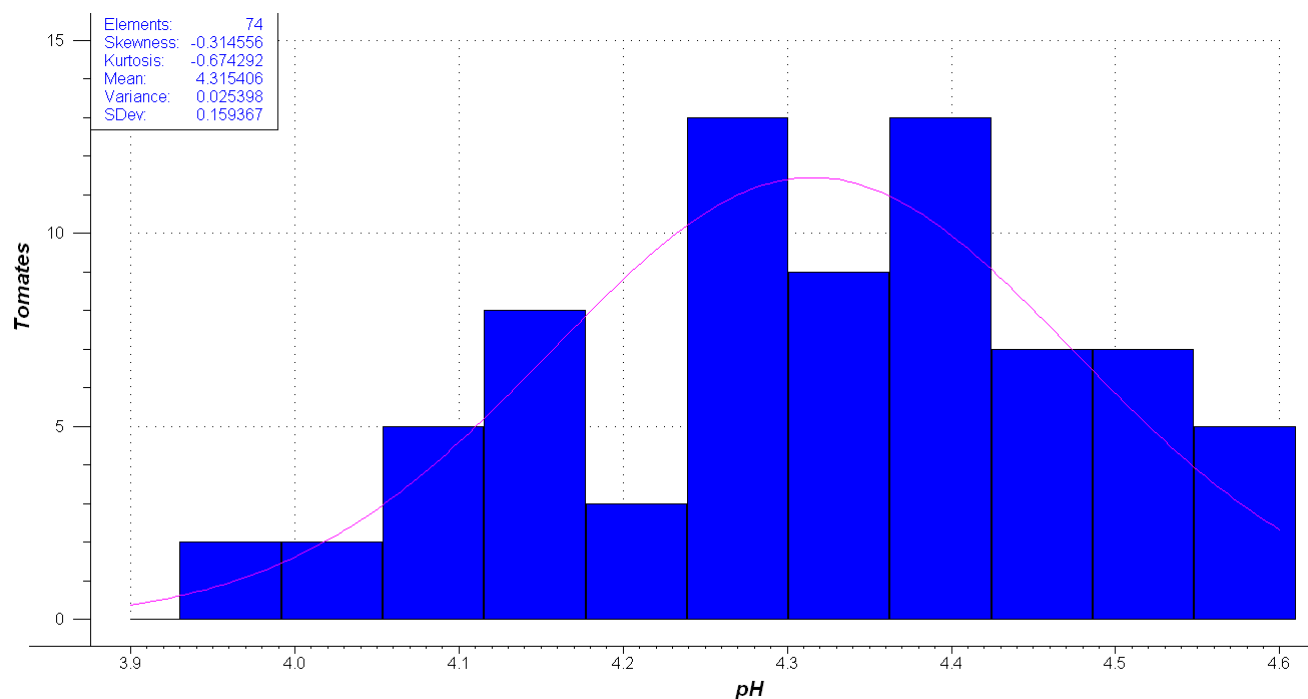


FIGURA 4.4: Histograma de valores de pH excluidos ciertos valores.

lo que se estima que es una medida errónea. Sin ese valor se obtiene el histograma de la Figura 4.6.

4.1.4. Volumen de sosa (acidez)

El volumen de sosa, referido a partir de ahora también como VNaOH, no pudo medirse correctamente en 8 de los 90 tomates, por fallos en la valoración o pérdidas del líquido previas. De la inspección de los valores conseguidos no se desprende la posible existencia de valores fuera de rango según muestra la Figura 4.7. Ningún valor se aleja más de tres veces el rango intercuartílico 1-3, pero ciertos rangos de valores tienen muchos registros. Se descartan algunos tomates de los que según la apariencia exterior hay más muestras que del resto (valor 6, o el 2 incluso), con el objetivo de obtener una gráfica más plana, obteniéndose con los valores restantes la gráfica de la Figura 4.8, donde sin embargo se mantiene prácticamente la silueta de la gráfica inicial. El mayor número de tomates con cierta apariencia exterior similar no es responsable de los picos en la gráfica de acidez.

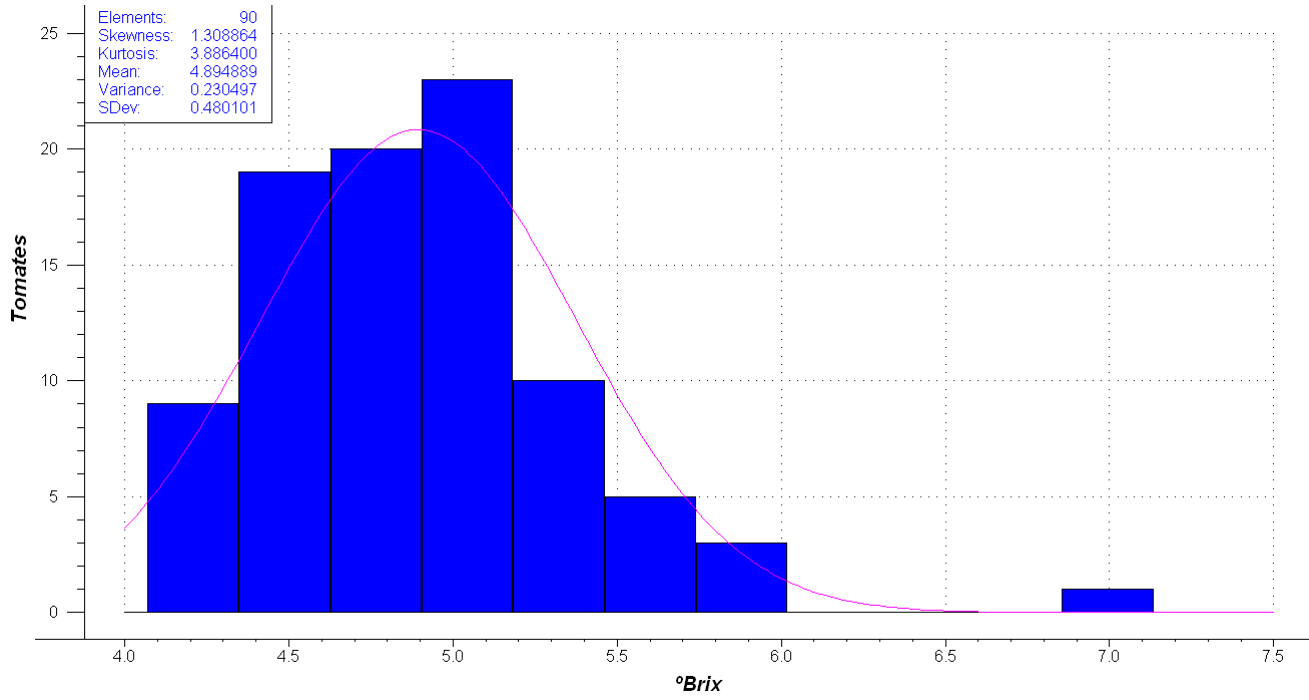


FIGURA 4.5: Histograma de valores grados Brix.

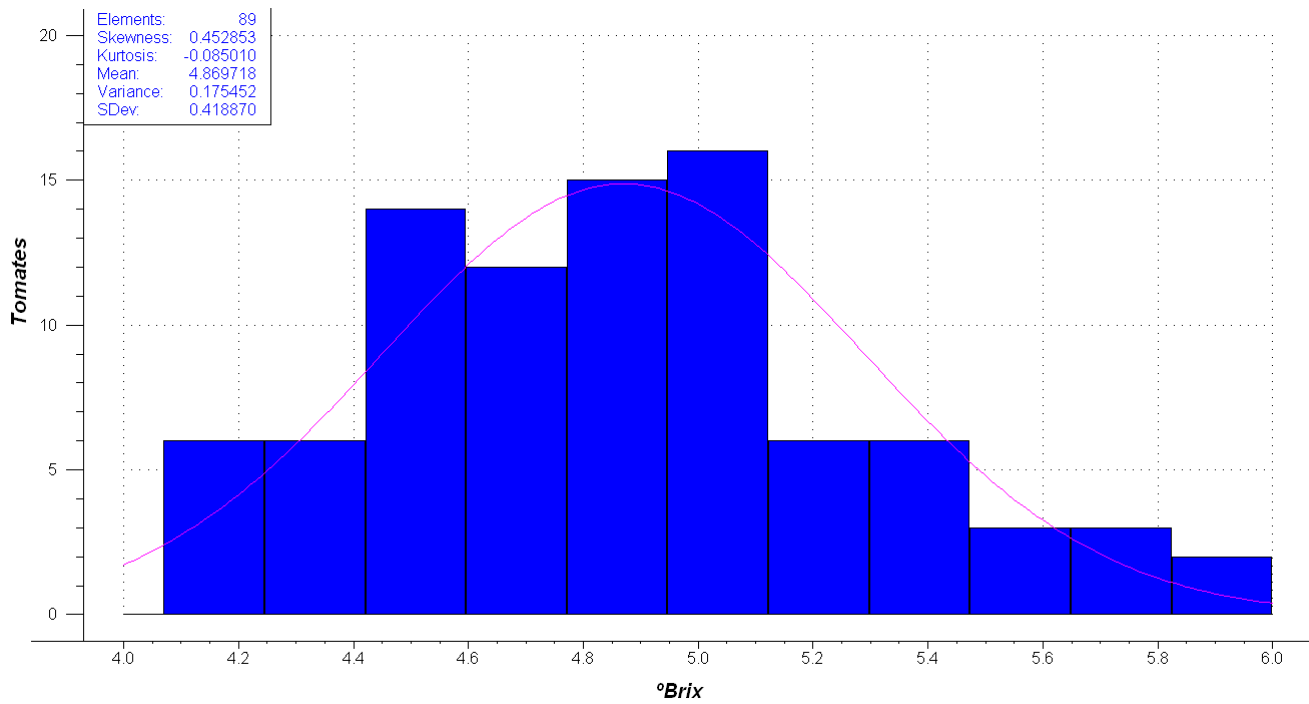


FIGURA 4.6: Histograma de valores grados Brix sin dato atípico.

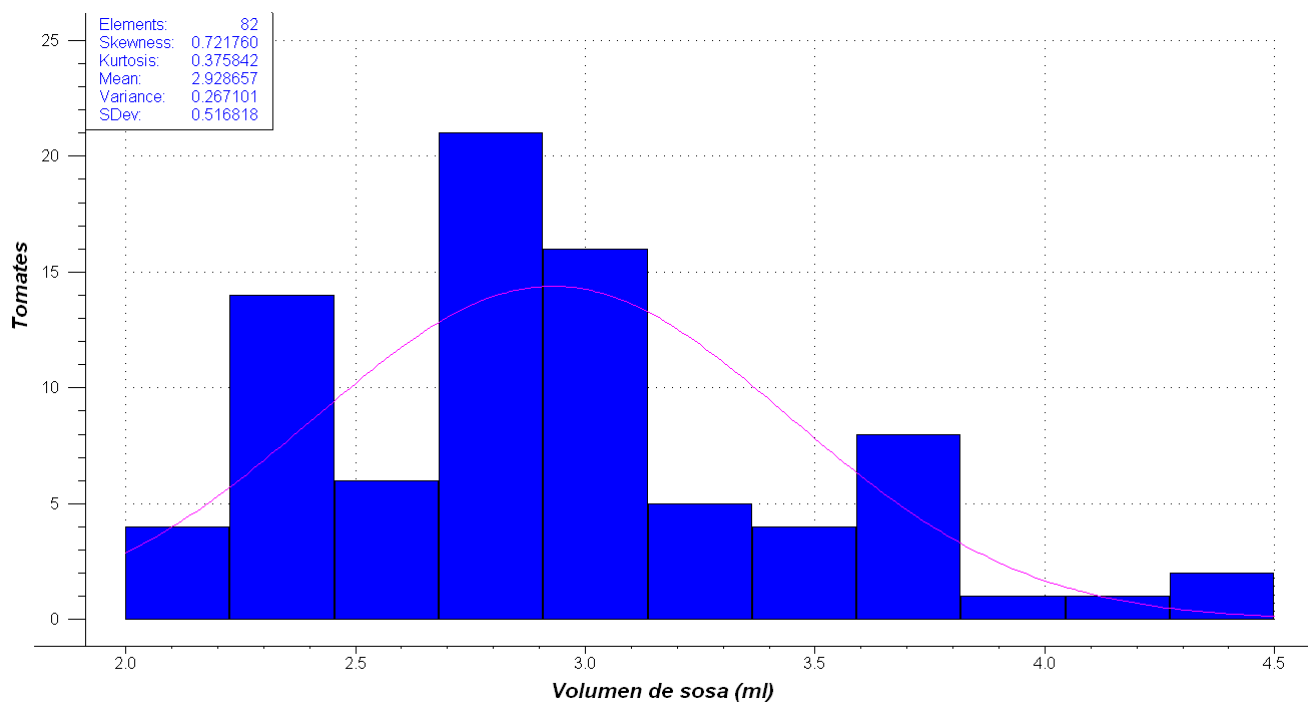


FIGURA 4.7: Histograma de valores de volumen de sosa.

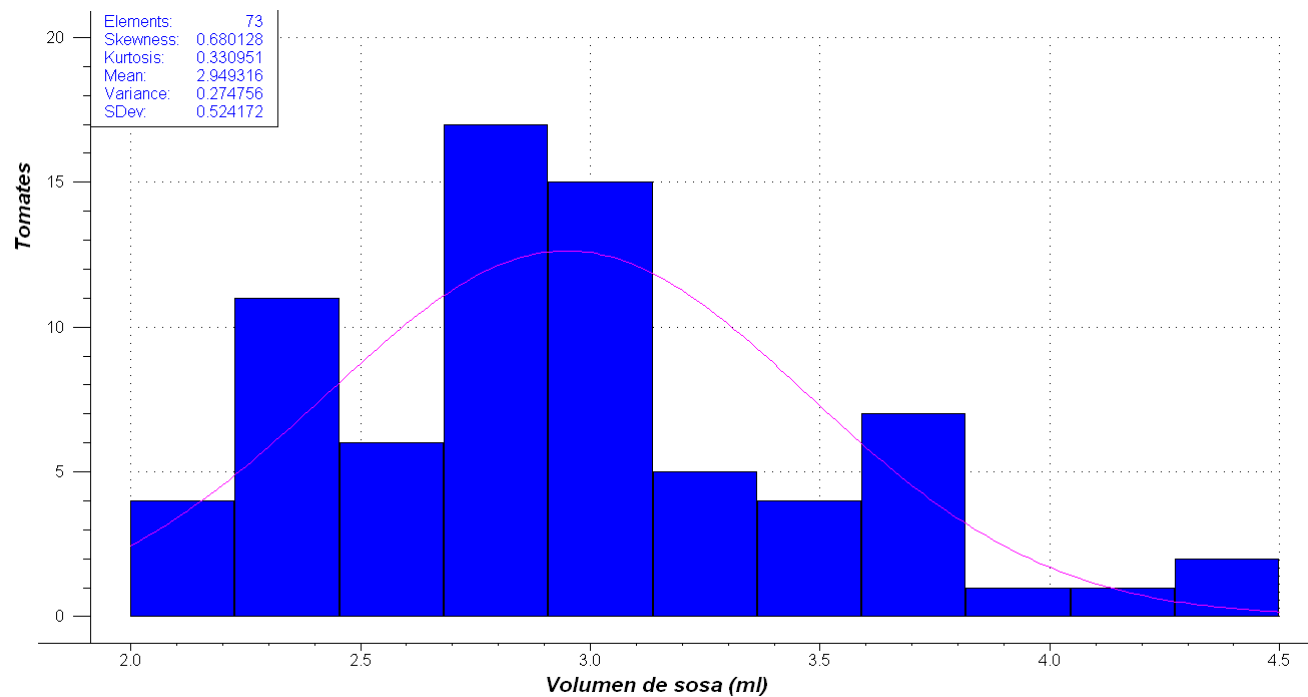


FIGURA 4.8: Histograma de valores de volumen de sosa modificado.

4.1.5. Índice de maduración

La totalidad de datos calculados se presentan en la Figura 4.9 en forma de histograma. Ya que el índice de maduración se computa a partir del volumen de sosa y éste no existía para 8 tomates, estos faltan para este parámetro, además de la medida errónea en los °Brix.

A pesar de haber seleccionado muestras de las apariencias más variadas el histograma de maduración no es plano, lo cual puede deberse perfectamente a que no exista una correlación exacta entre la apariencia exterior y el estado de maduración interno. Quitando aquellos tomates similares, de igual forma como se ha hecho con el volumen de sosa, que son excesivos en comparación a los restantes, se deriva la Figura 4.10. Presenta ahora una distribución más uniforme aunque similar a la inicial.

4.1.6. Dureza superficial (Turgencia o punción)

Los valores de dureza superficial medidos originan el histograma visible en la Figura 4.11. Sólo uno de los tomates no tiene valor de dureza superficial, pues fue triturado antes de poder realizar la medida. Un par de rangos de valores aglutinan muchos valores pero en general los datos se reparten a lo largo de todo el intervalo de dureza. Eliminando los tomates con apariencia exterior similar más repetidos se evitan picos centrales tan acentuados, aunque se mantiene un rango central con gran cantidad de medidas como se aprecia en la Figura 4.12.

4.1.7. Dureza interna (Firmeza)

Las medidas de firmeza configuran el histograma de la Figura 4.13. No se tiene medida de dos de los tomates. No se aprecian valores alejados y el conjunto sigue una distribución similar a una normal. Prescindiendo de algunos tomates como en los estudios de parámetros anteriores, el histograma mantiene su forma original como queda patente en la Figura 4.14.

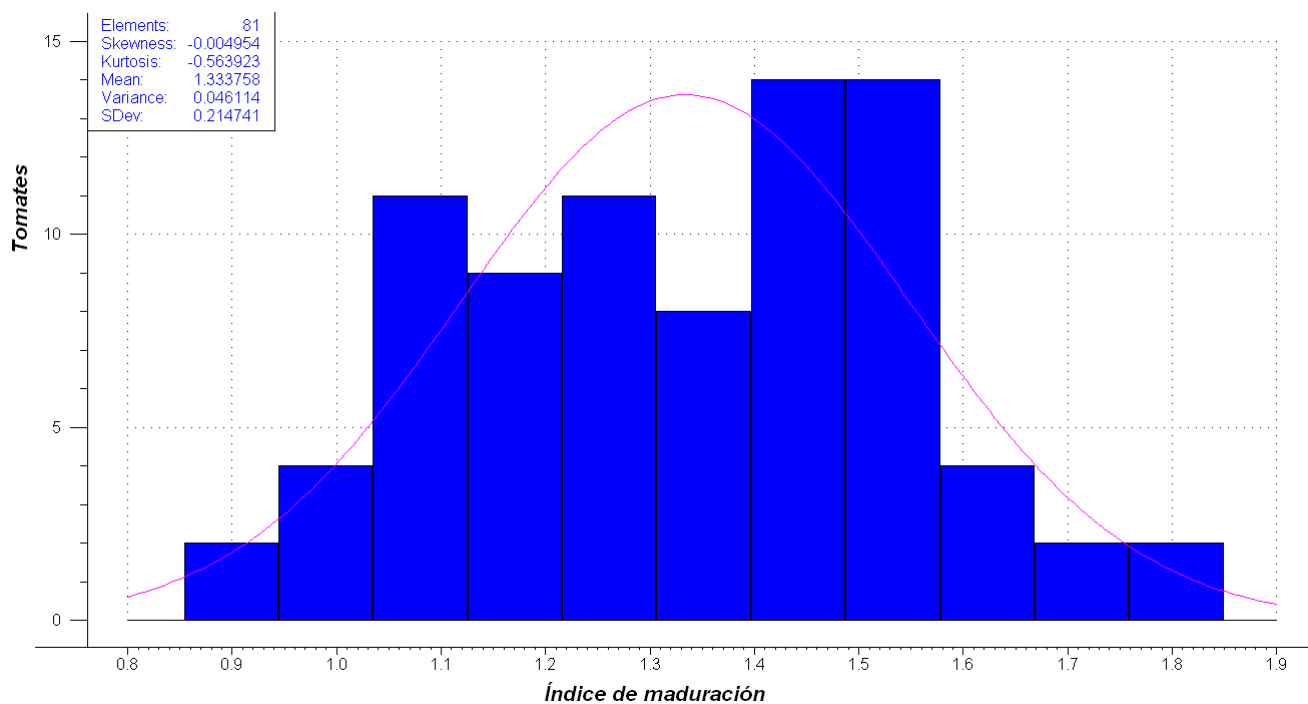


FIGURA 4.9: Histograma de valores de maduración calculados.

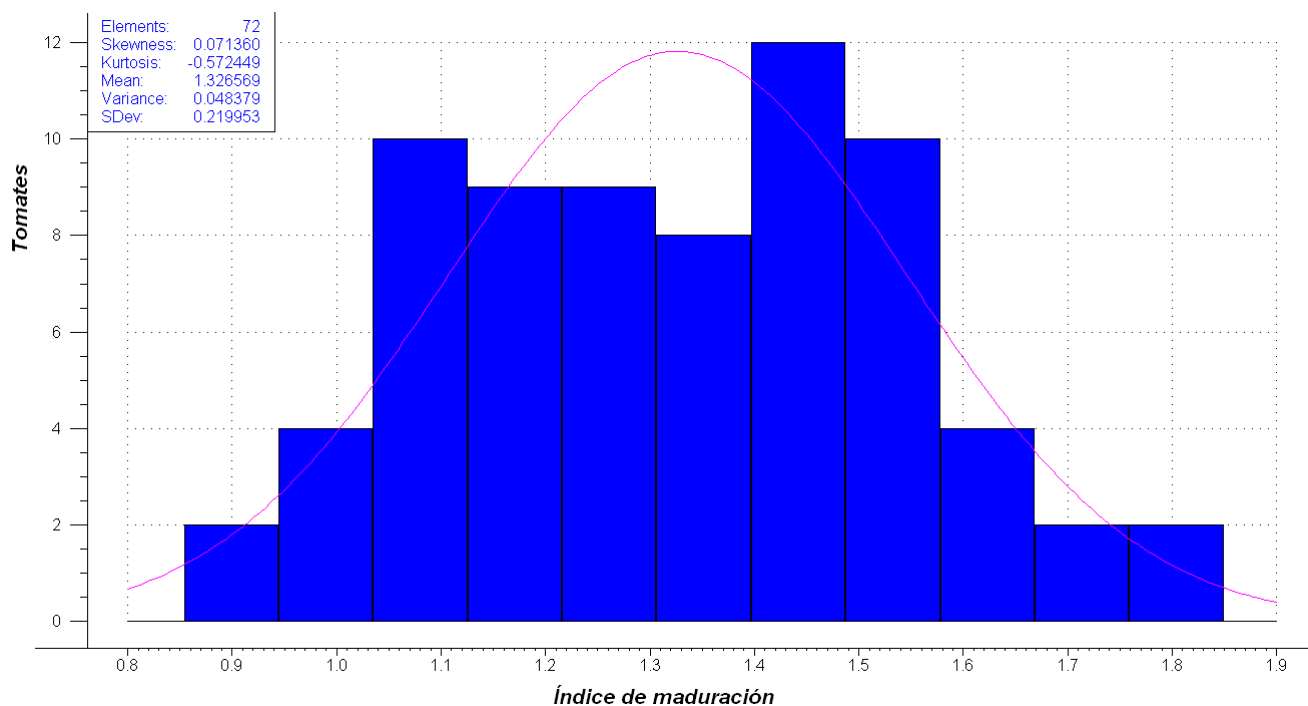


FIGURA 4.10: Histograma de valores de maduración modificado.

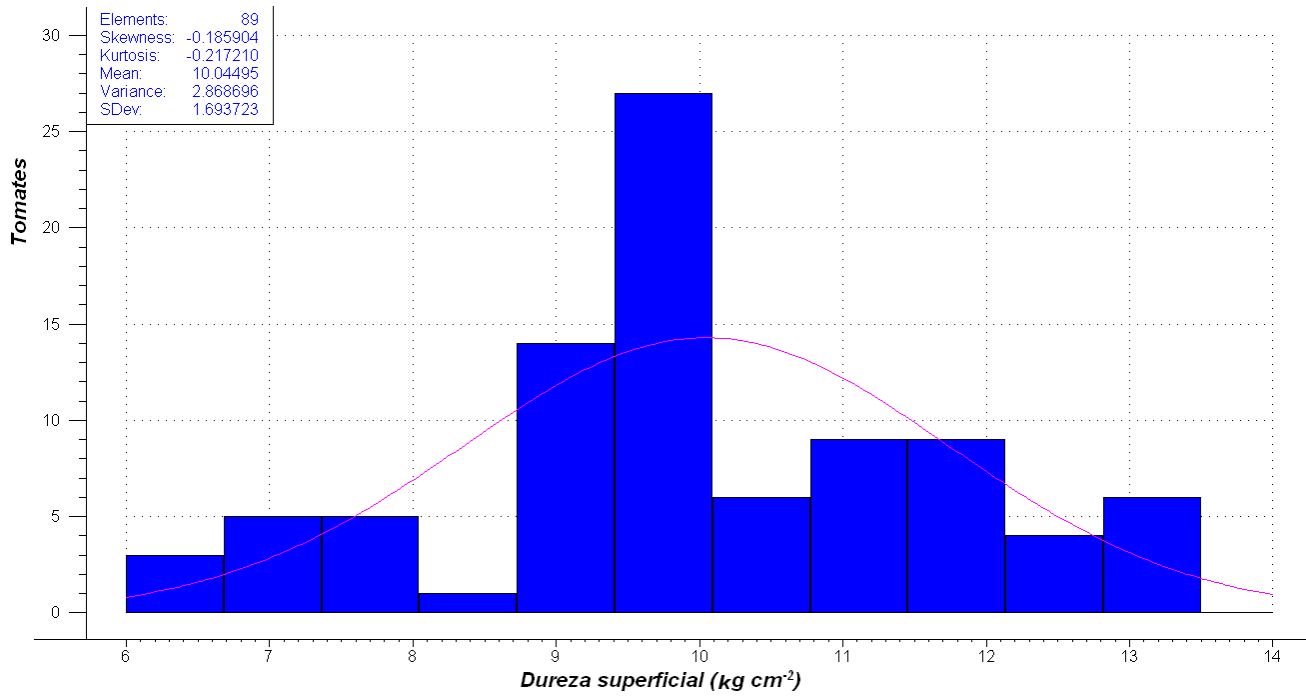


FIGURA 4.11: Histograma de valores de dureza superficial.

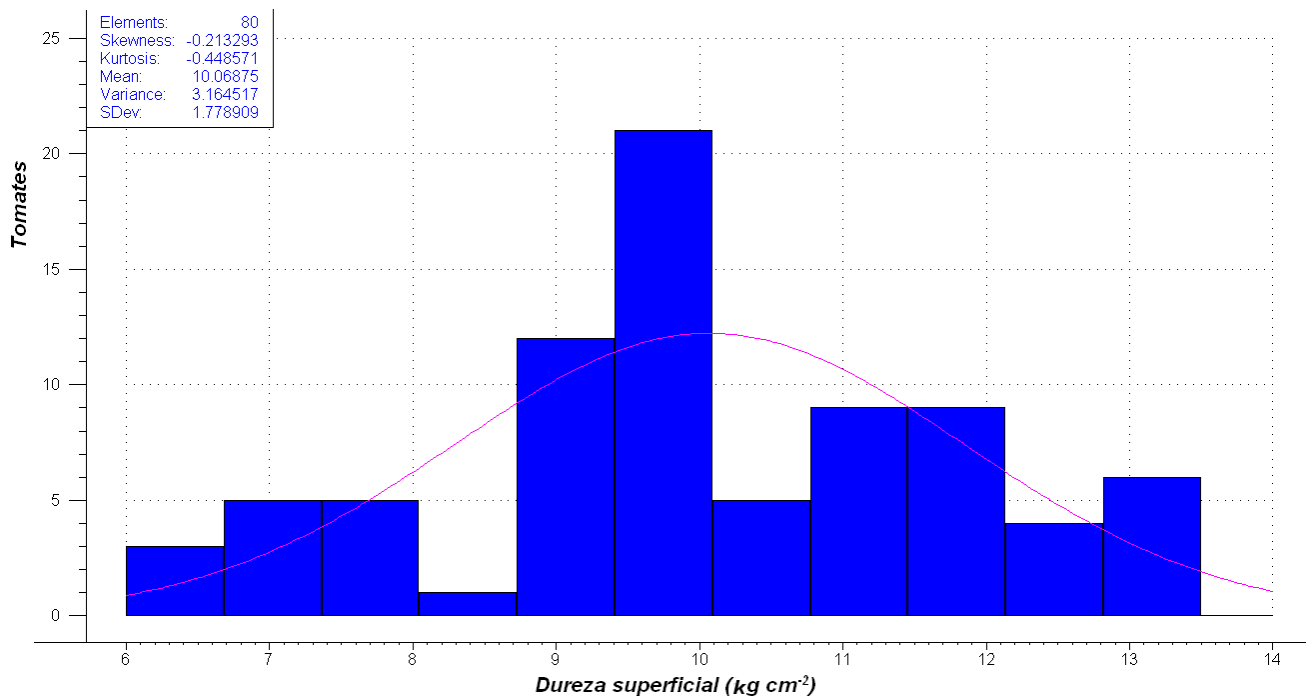


FIGURA 4.12: Histograma de valores de dureza superficial modificado.

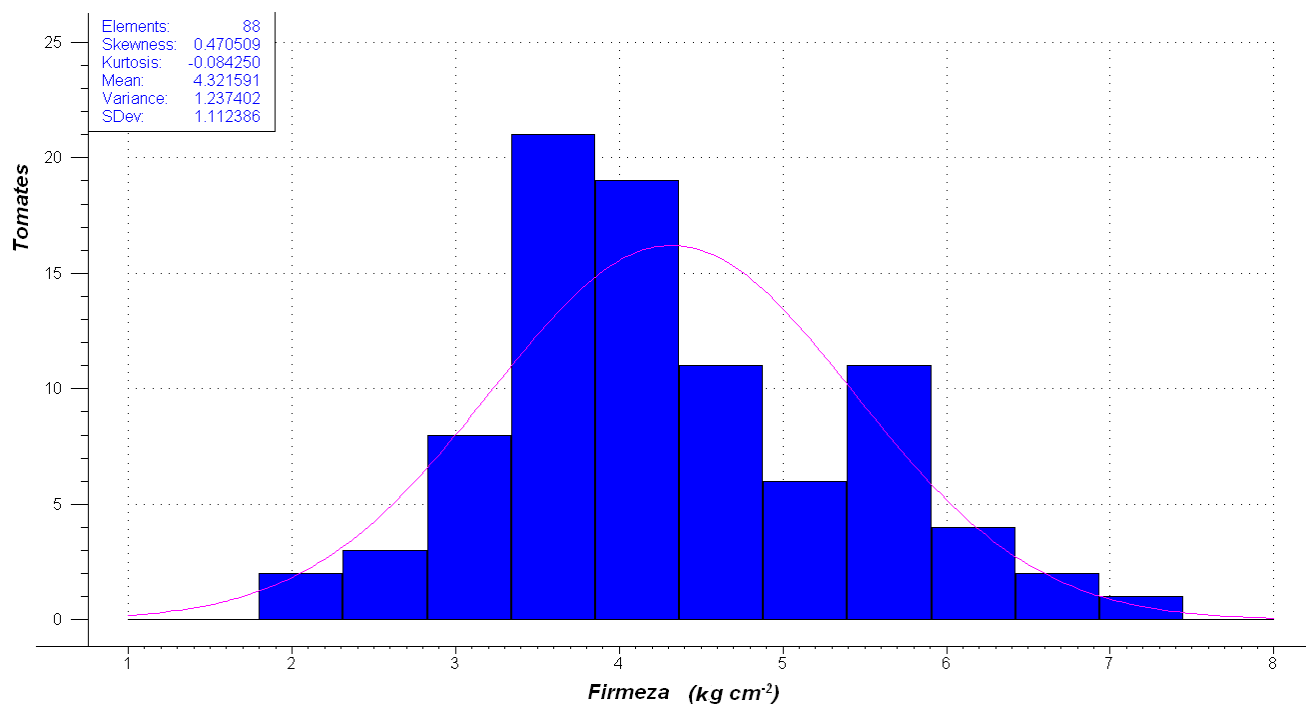


FIGURA 4.13: Histograma de valores de firmeza.

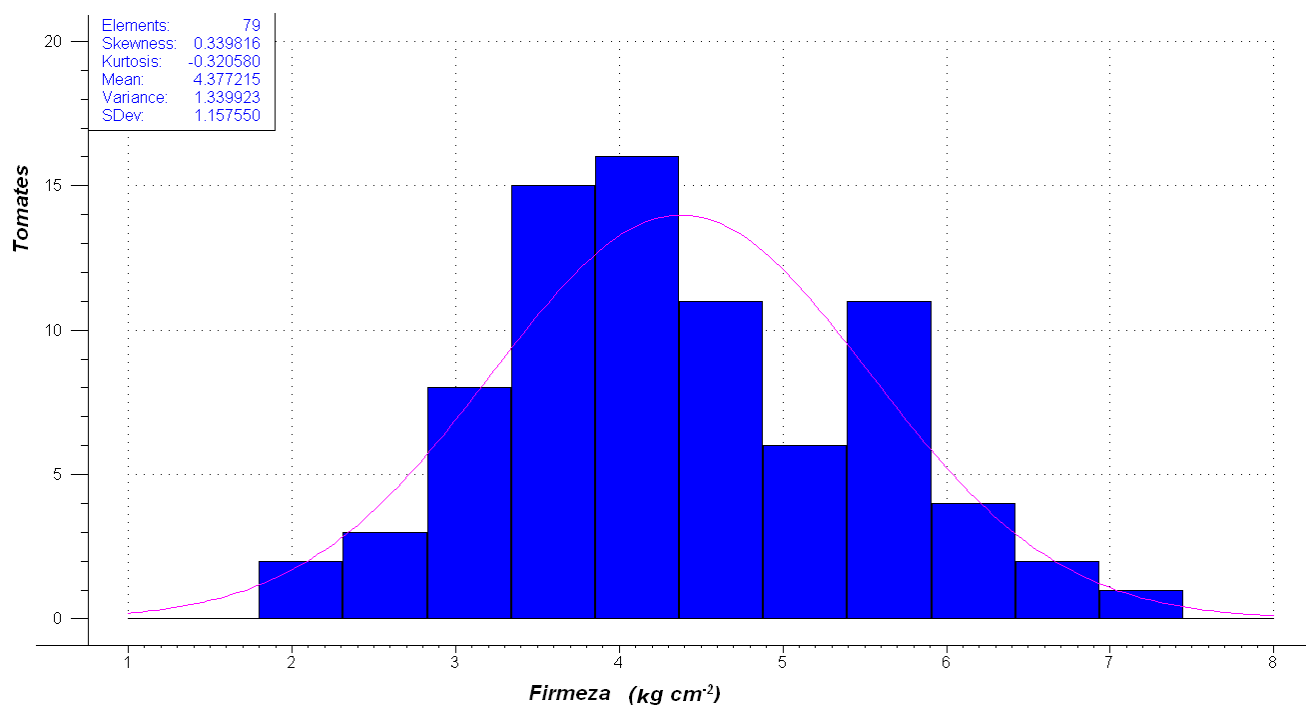


FIGURA 4.14: Histograma de valores de firmeza modificado.

4.1.8. Residuo seco

En la Figura 4.15 se observa la distribución de las medidas de residuo seco de todas las muestras excepto de dos a las que no fue posible medir este parámetro debido al derrame del triturado. Un dato se aleja del resto y por tanto puede considerarse una medida errónea. Sin embargo el tomate que da lugar a dicha discrepancia resulta ser el que para el caso de los grados Brix se alejaba de los demás. Los experimentos para conseguir ambos parámetros son tan diferentes el uno del otro que no es casualidad que sea un valor diferente por exceso en ambos casos, por lo que se considerará correcto a partir de ahora sin que ello sea óbice para que se pueda obviar en algunos momentos en búsqueda de mejores ajustes. Sin él la población se distribuye como se observa en la Figura 4.16. Como en parámetros anteriores, eliminando algunos repetidos según su color exterior resulta el histograma que se observa en la Figura 4.17.

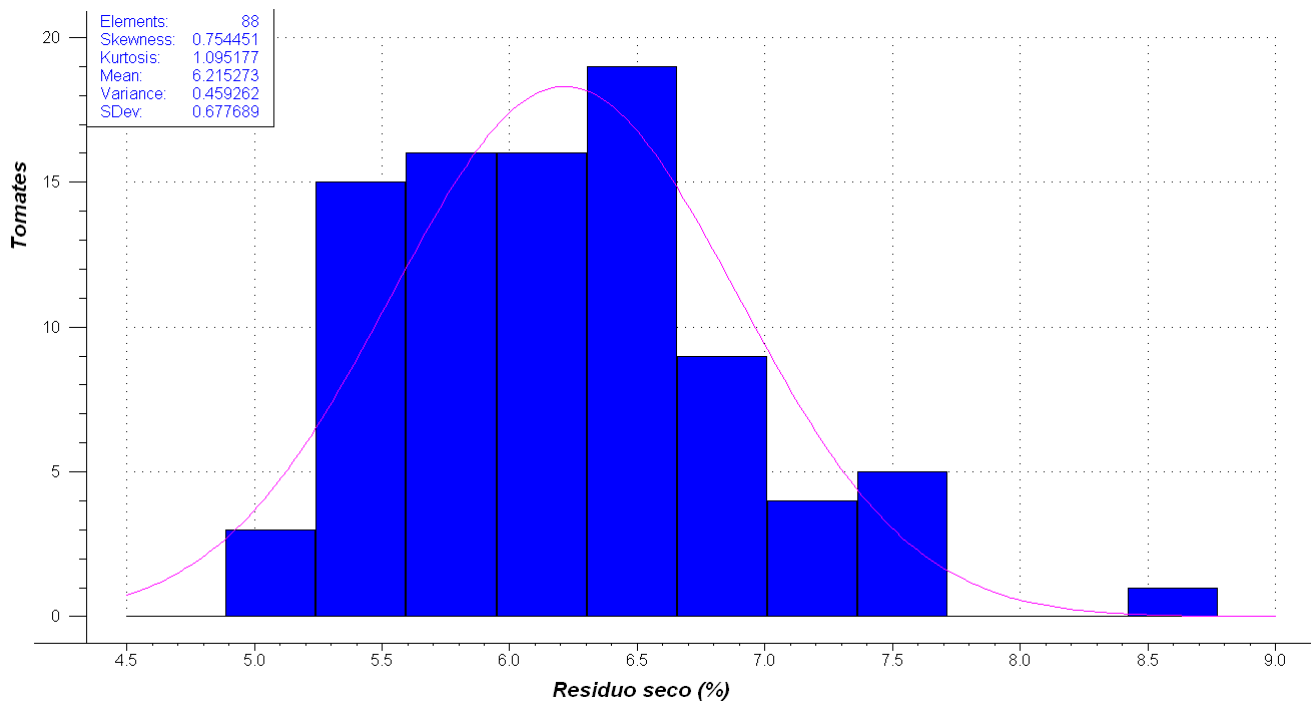


FIGURA 4.15: Histograma de valores de residuo seco.

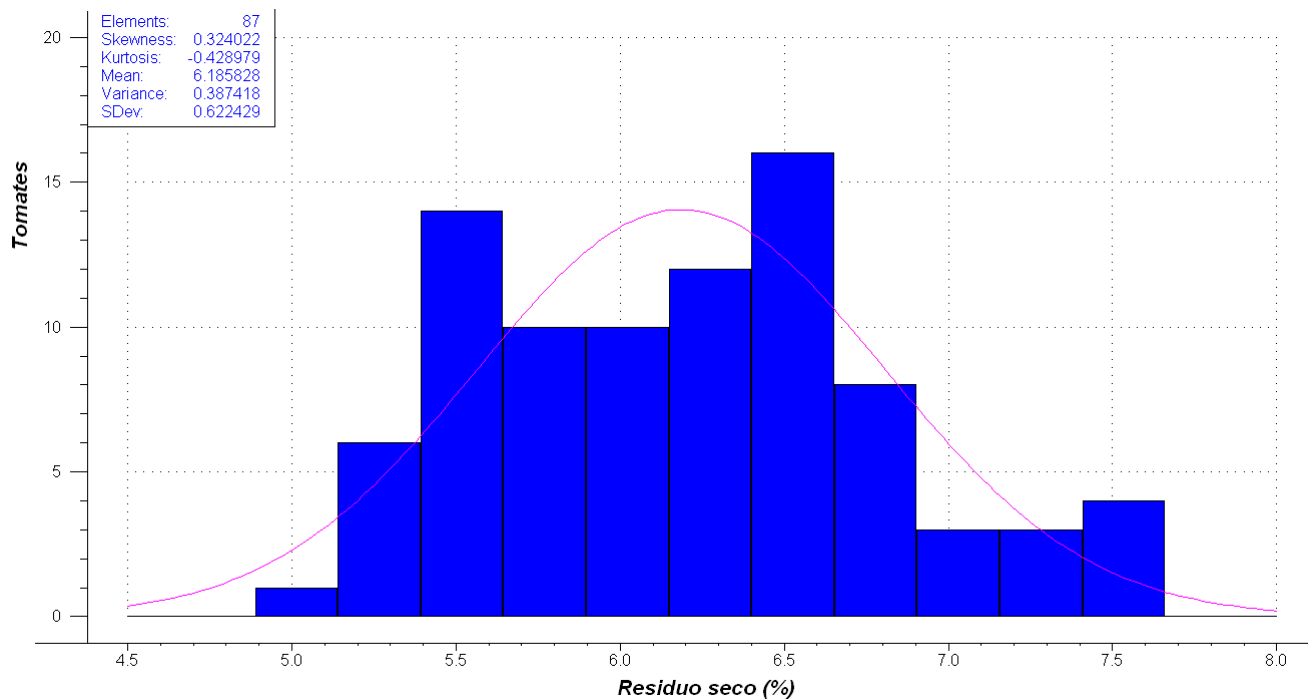


FIGURA 4.16: Histograma de valores de residuo seco eliminado el valor extremo.

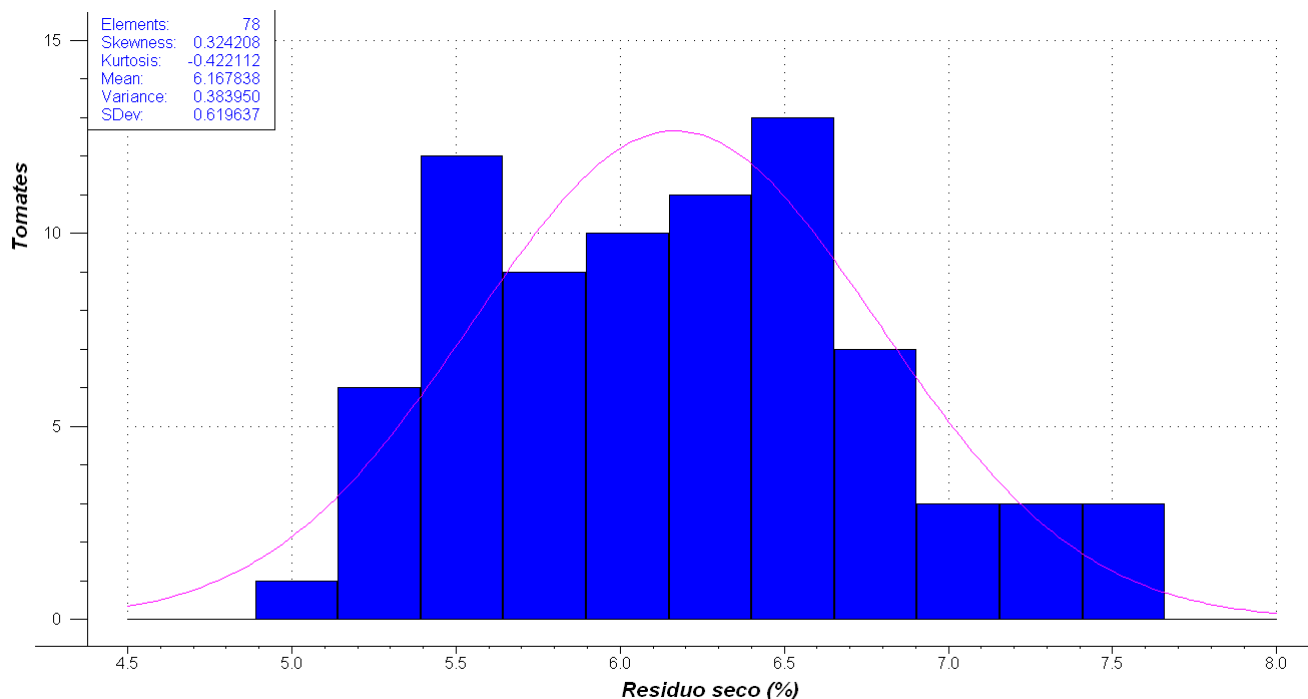


FIGURA 4.17: Histograma de valores de residuo seco modificado.

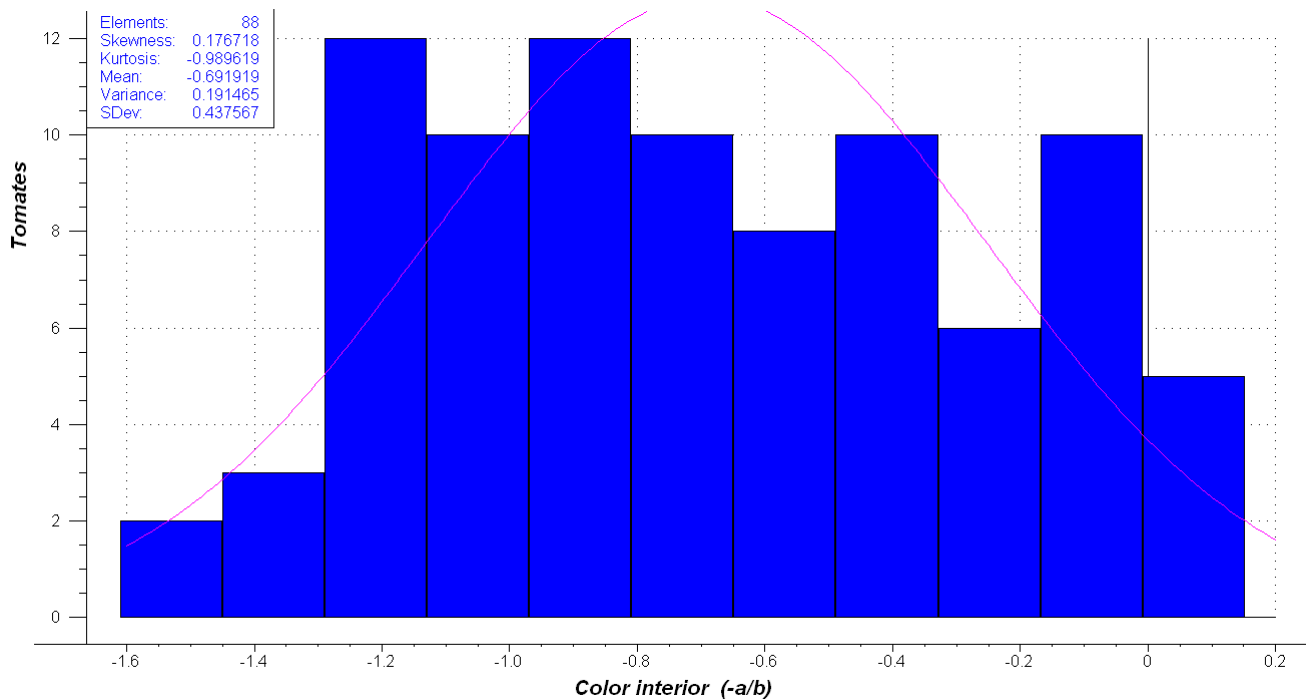


FIGURA 4.18: Histograma de valores de color interior.

4.1.9. Color interior

Según el color interior, el de la pasta del triturado, la distribución de los valores resulta ser la más uniforme obtenida hasta ahora y podría resultar ser una propiedad muy relacionada con el color exterior, como se observa en la Figura 4.18. Eliminando como en apartados anteriores ciertos tomates, se obtiene una gráfica aún más plana, la de la Figura 4.19, lo que pone de manifiesto una alta correlación entre el color interior y el color exterior si lo comparamos con todas las propiedades anteriores.

4.1.10. Resumen de los datos

El color interior falta en los tomates números 16 y 25. El residuo seco falta en el 52 y en el 82 y el 38 puede ser un valor mal medido y el 37 es aproximado. La dureza superficial falta en el 15 y la interior en ese mismo y en el 54. La apariencia exterior se registró para todos los tomates, al igual que los grados Brix pero estos últimos pueden tener mal la muestra 38. El pH falta para el 3, debe ser erróneo el 37 y es errónea la calibración del 1 al 16. El volumen de sosa o acidez no pudo medirse en 8 tomates (números 3, 64, 69 70, 71, 72 75 y 81), y para el índice de maduración faltan los datos de las muestras ausentes para la acidez así como la 38, errónea en

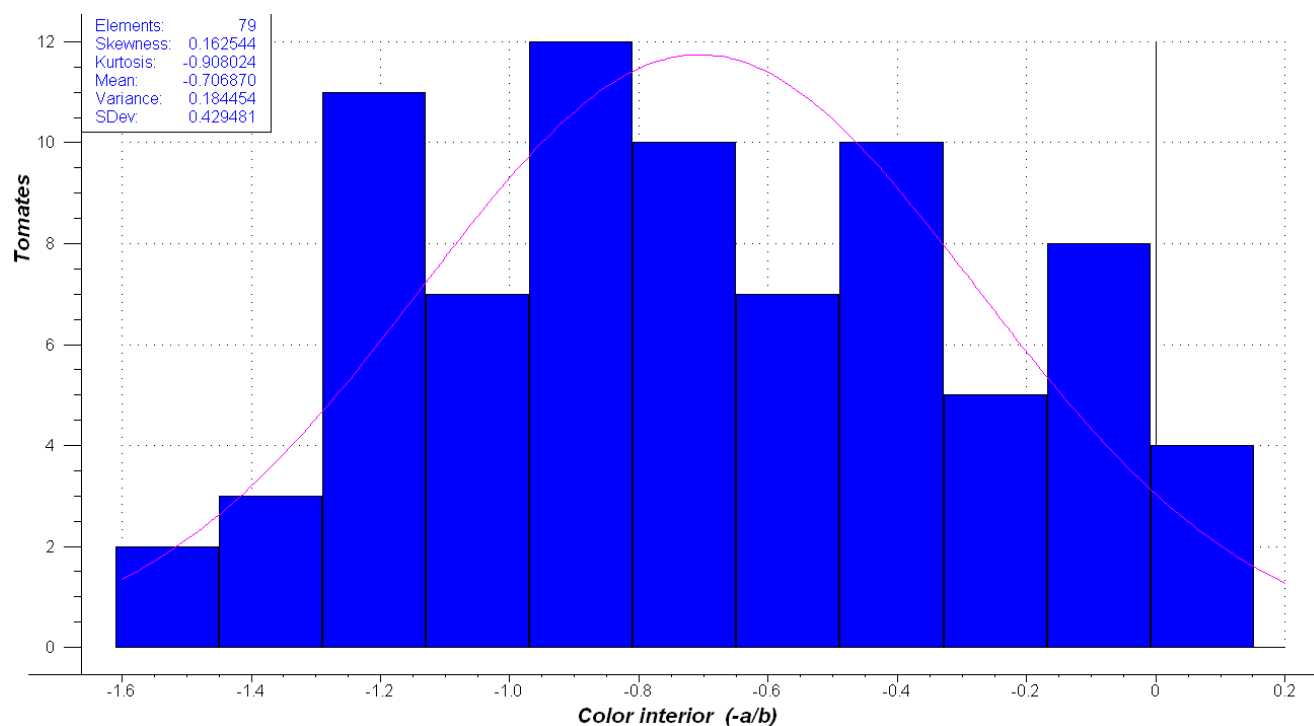


FIGURA 4.19: Histograma de valores de color interior modificado.

los °Brix. Por tanto faltan para el índice de maduración los números 3, 38, 64, 69, 70, 71, 72, 75 y 81. En la Tabla 4.1 se resumen los datos hasta aquí comentados.

Propiedad	Muestras válidas
Maduración	81
pH	73
°Brix	89
Residuo seco	86
Dureza interior	88
Dureza superficial	89
Color interno	88
VNaOH	82

TABLA 4.1: Cantidad de muestras medidas válidas para cada propiedad.

4.2. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES ENTRE SÍ

Tras representar las propiedades medidas sobre los tomates de una en una, observando la distribución de la población y los errores detectables, se analizan las correlaciones lineales existentes entre ellas, con el fin de conseguir una mejor comprensión de las medidas y de su evolución durante la maduración[134]. Si la representación gráfica de unas medidas frente a otras informa de la existencia de una correlación diferente a la lineal, se busca la ecuación que mejor ajusta a curvas logarítmicas, exponenciales o polinomiales de grado tres como máximo.

Entre la apariencia o color exterior y el pH del tomate no existe una significativa correlación lineal como se puede ver en la Figura 4.20 donde se ha eliminado un valor atípico de pH. Se mantiene esa relación a pesar de evitar 15 muestras más con valores erróneos o no correctamente calibrados inicialmente de pH.

El color exterior y los grados Brix tampoco se correlacionan linealmente en una magnitud representativa como refleja la Figura 4.21. El tomate nº38, como se analizó al estudiar los grados Brix, podría ser una medida errónea pues difiere mucho de los valores obtenidos para el resto aunque eliminándolo no se mejora la correlación entre ambos parámetros como se observa en la Figura 4.22.

Entre la la apariencia exterior y la acidez tampoco es reseñable la correlación lineal como se puede ver en la Figura 4.23.

El índice de maduración se calcula a partir de dos medidas que no están correlacionadas linealmente con el color exterior, los °Brix y la acidez. A pesar de ello el sentido de la correlación cambia a positivo una vez aplicada la fórmula, pero tampoco es significativo el valor en este caso como se observa en la Figura 4.24.

Entre el color exterior y la dureza de la piel se vislumbra cierta relación lineal, como se aprecia en la Figura 4.25. Pueden concordar de algún modo, pues ambas son características de la piel, a la que se le mide su color y también su dureza. El sentido negativo de la relación es debido a que conforme el tomate madura se torna más blando.

Sí se aprecia una correlación lineal significativa del color exterior con respecto de la firmeza en la Figura 4.26. Es incluso de mayor valor que la correlación lineal con la propia dureza de la piel.

El color exterior y el residuo seco calculado para cada tomate no muestran una relación lineal relevante como se contempla en la Figura 4.27. En esta última figura se ha eliminado un dato de residuo seco (el referido a la muestra 38) pues se observaba claramente como dato atípico.

En cuanto al color exterior y el interior sí mantienen una notable relación lineal,

como se observa en la Figura 4.28. La correlación es negativa simplemente por cómo se define el color interno, de forma que a más maduro, más rojo, corresponde un valor más negativo de coordenadas colorimétricas.

No se detecta ninguna correlación lineal entre el pH y los grados Brix, según la Figura 4.29. En esta última figura se ha eliminado un dato de grados Brix (el referido a la muestra 38) pues se observaba claramente como dato atípico.

Para el pH y la acidez, con todas las cantidades disponibles excepto un dato atípico de pH, la representación queda como en la Figura 4.30. Se repara en la presencia de una agrupación de datos central de la que se alejan unos cuantos puntos. Estos resultan pertenecer a los primeros tomates que se midieron, excepto uno, el 35 (37 del experimento), por lo que es probable que este último halla sido medido de forma errónea y que para los primeros tomates los instrumentos de medición no estuvieran inicialmente bien calibrados. Si evitamos esos posibles erróneos la correlación cambia a menos 0,72. El signo negativo del coeficiente indica que a mayor pH menor es la acidez, como se aprecia en la Figura 4.31.

Ahora con los datos más apropiados de pH se intenta recuperar la gráfica de la Figura 4.29 de correlación con los grados Brix, pero la mejora no es considerable, no se observa correlación lineal en la Figura 4.32.

Con respecto al color externo tampoco se incrementa la correlación lineal, aunque en lo referente a la maduración sí es elevada la relación lineal, como se puede advertir en la Figura 4.33.

La nube de puntos formada por el pH y la dureza superficial no define una línea clara, como se observa en la Figura 4.34. Tampoco con la dureza interna según la Figura 4.35.

No se observa en la Figura 4.36 de pH frente a residuo seco una relación que sea lineal, ni lo hace tampoco con el color interno, según la Figura 4.37.

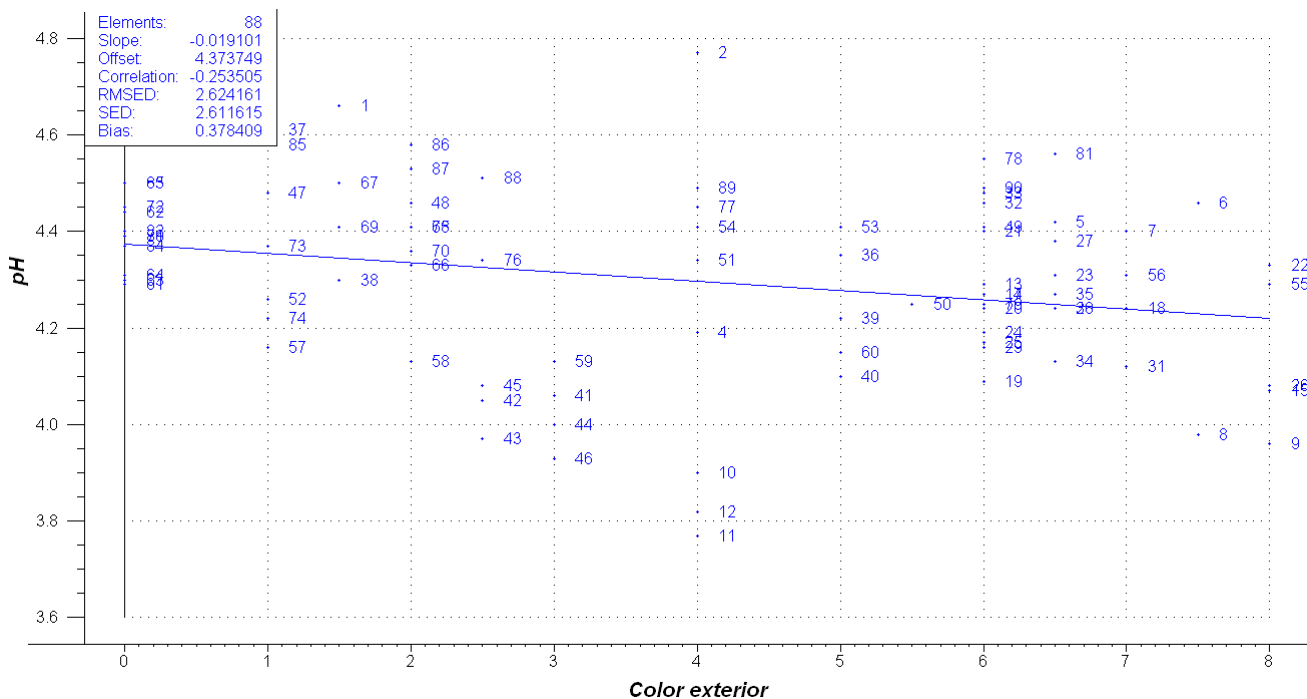


FIGURA 4.20: Valores de color exterior frente a los de pH.

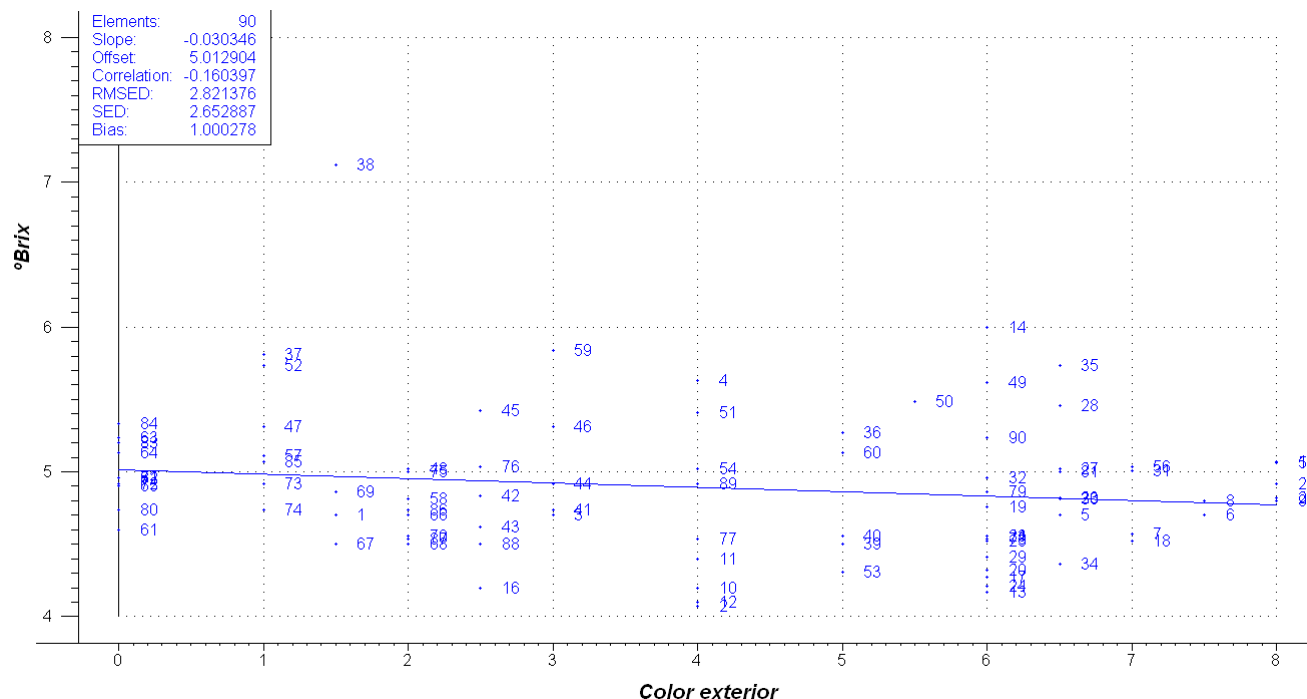


FIGURA 4.21: Valores de color exterior frente a los grados Brix.

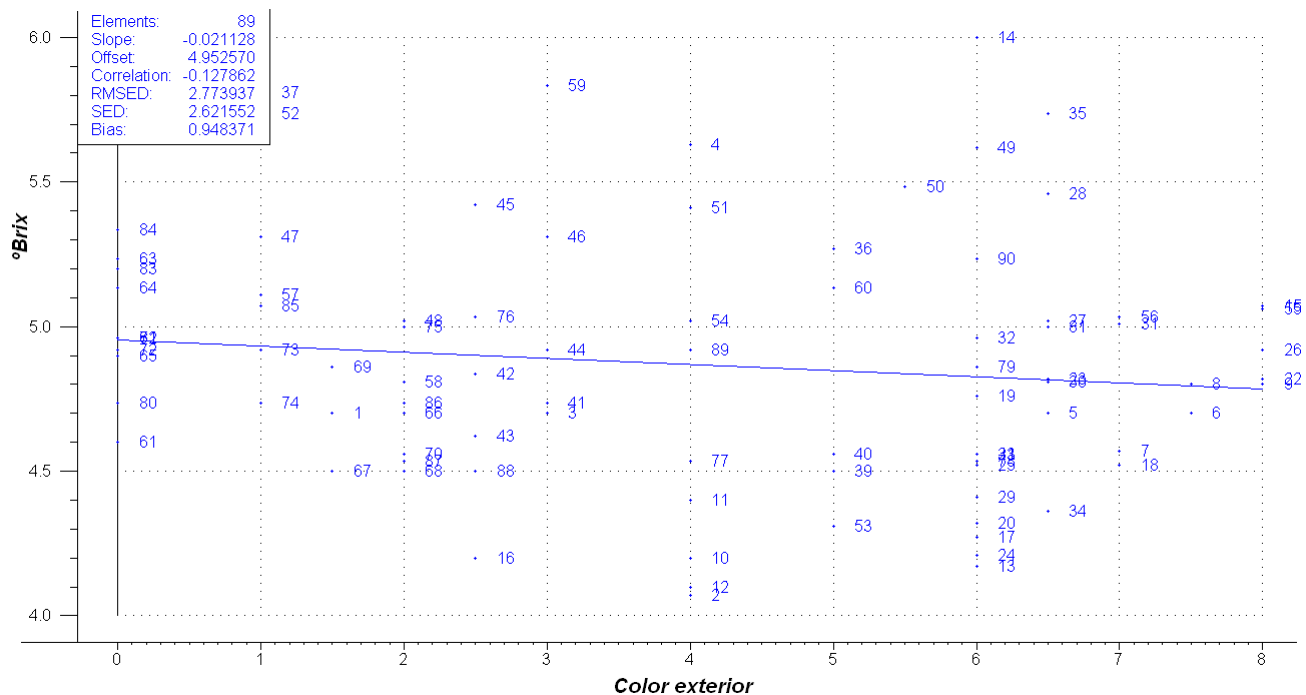


FIGURA 4.22: Valores de color exterior frente a los grados Brix eliminado un valor atípico.

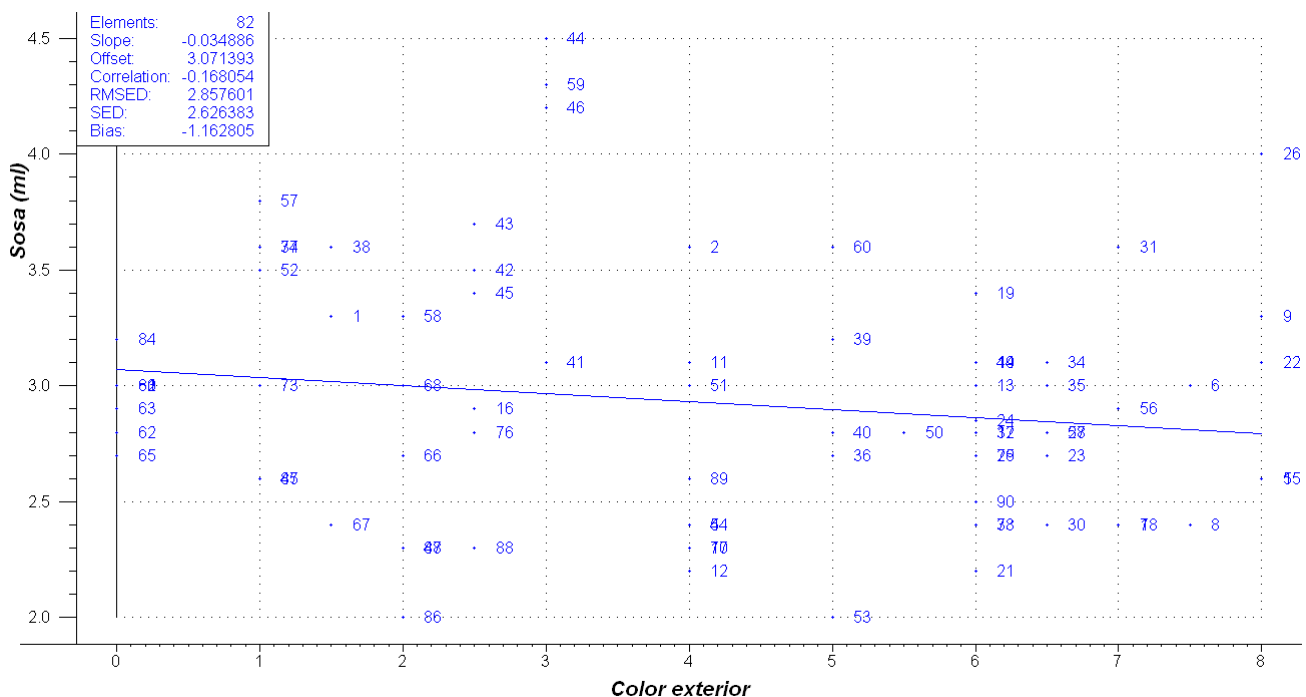


FIGURA 4.23: Valores de color exterior frente a los de sosa.

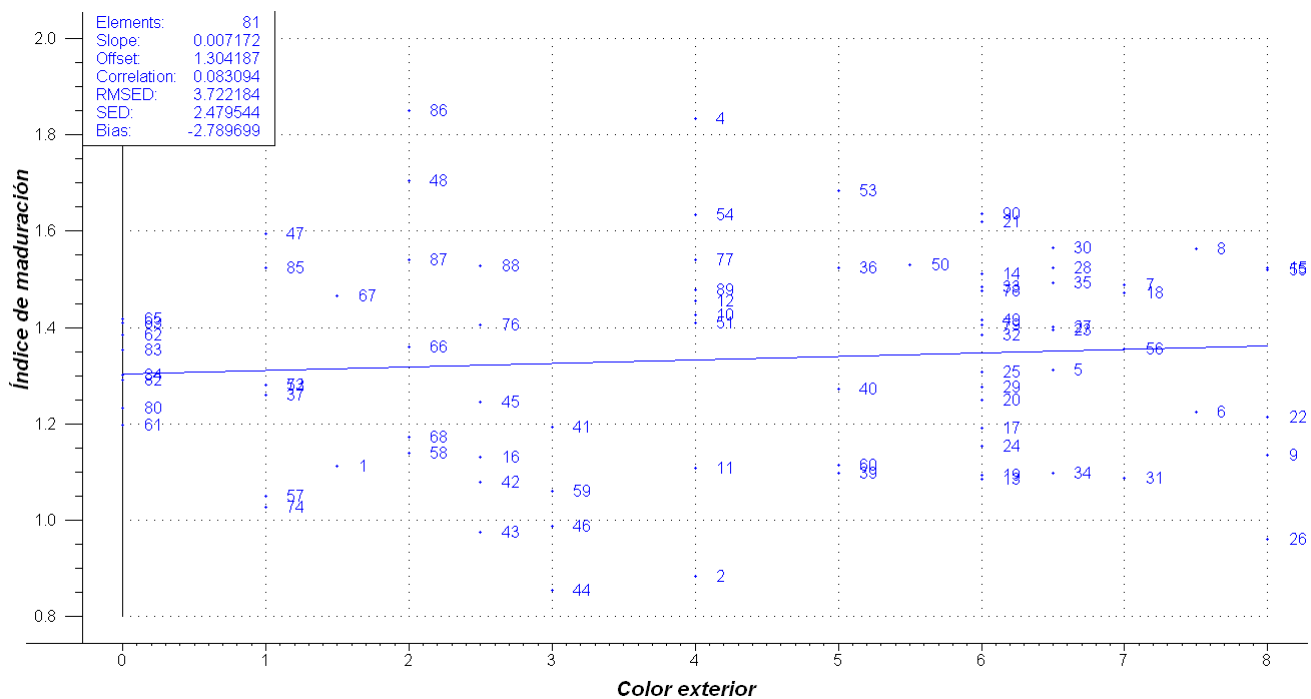
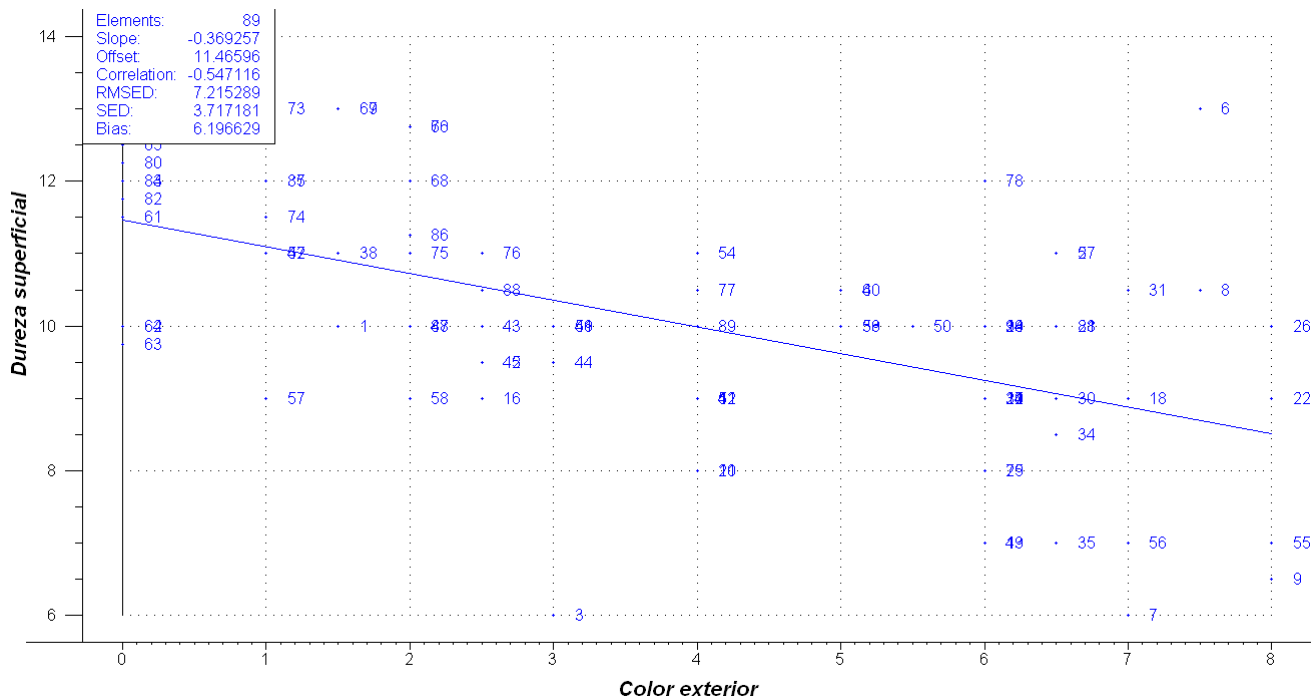


FIGURA 4.24: Valores de color exterior frente a los de maduración.



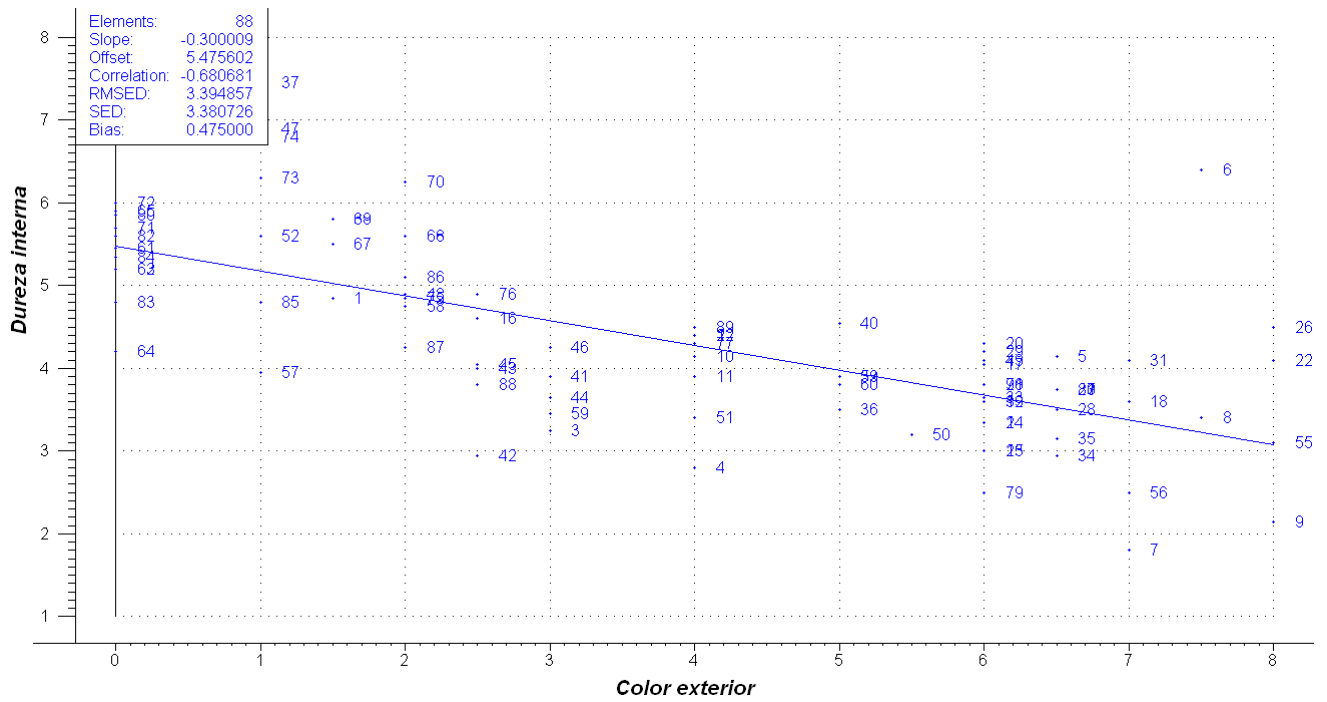


FIGURA 4.26: Valores de color exterior frente a los de la dureza interna.

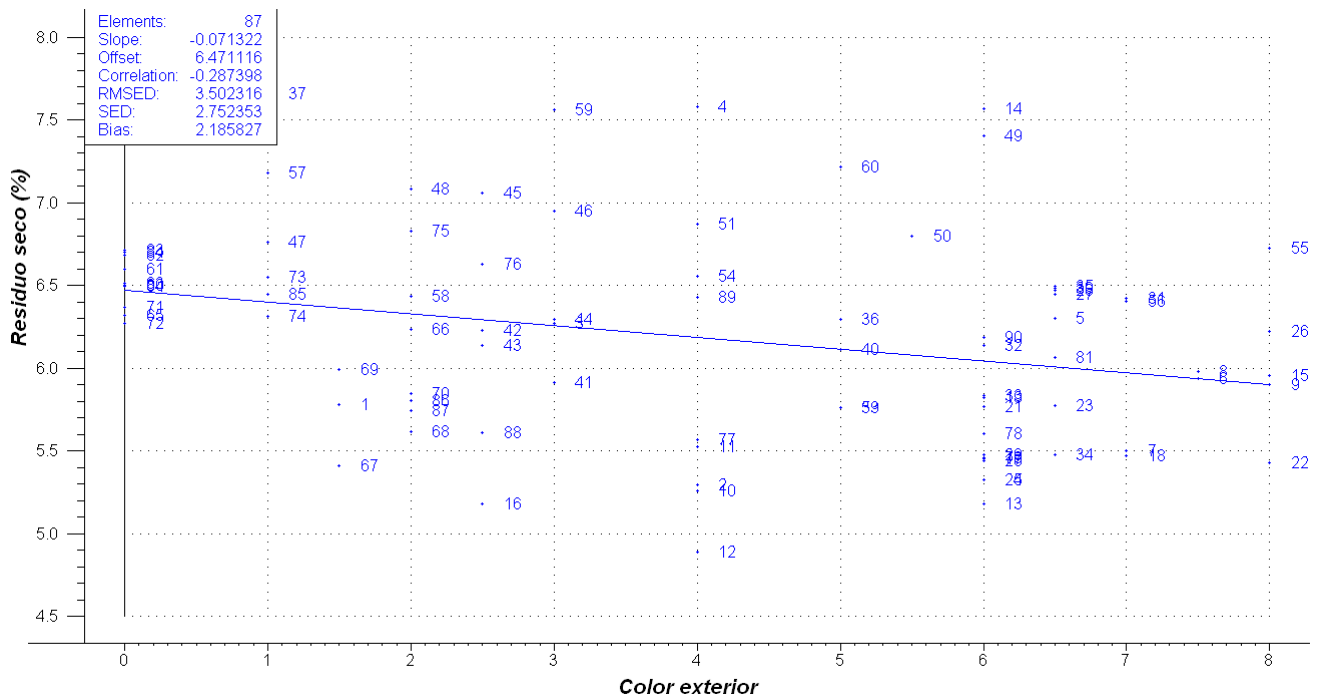


FIGURA 4.27: Valores de color exterior frente a los de residuo seco.

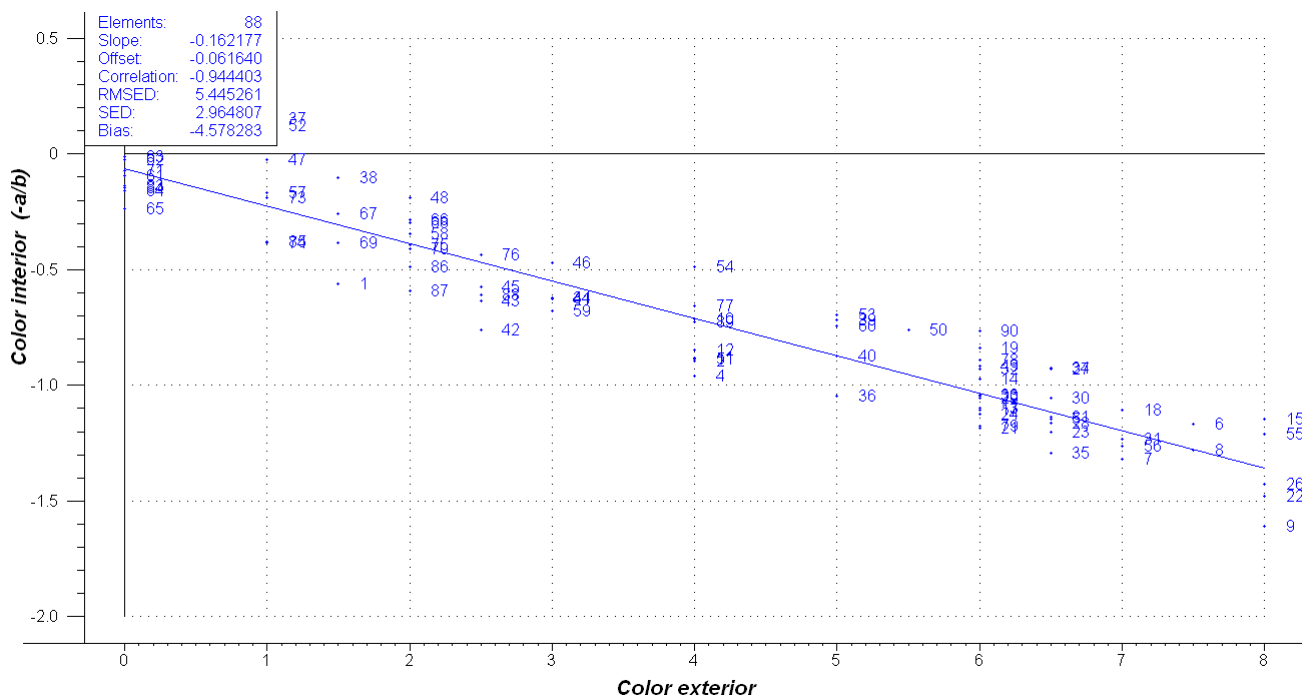


FIGURA 4.28: Valores de color exterior frente a los de color interior.

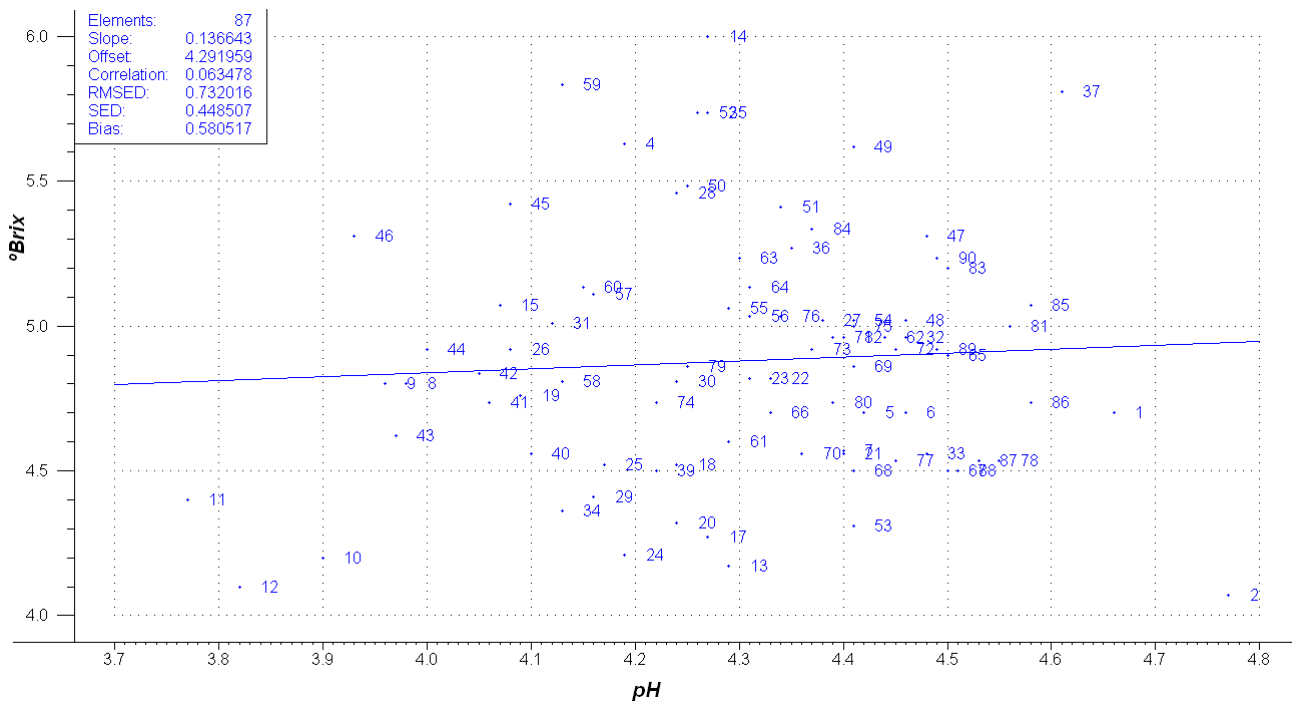


FIGURA 4.29: Valores de pH frente a los grados Brix.

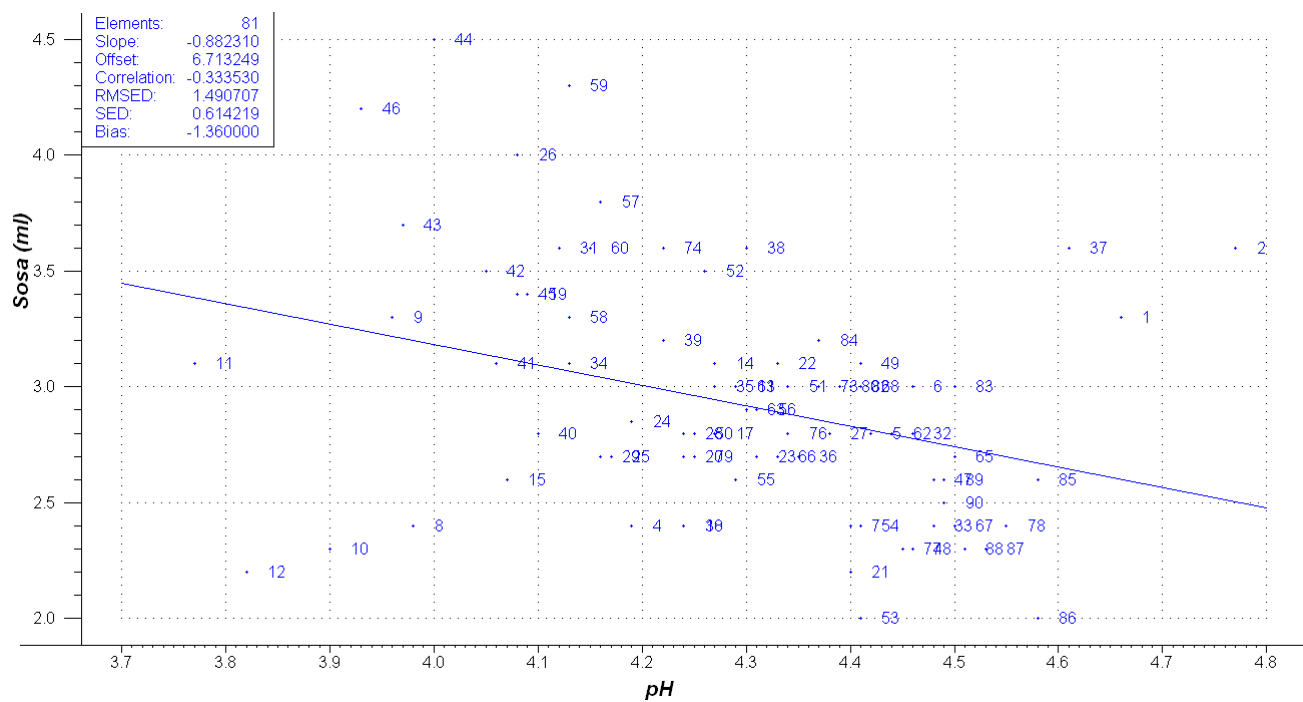


FIGURA 4.30: Valores de pH frente a los de sosa.

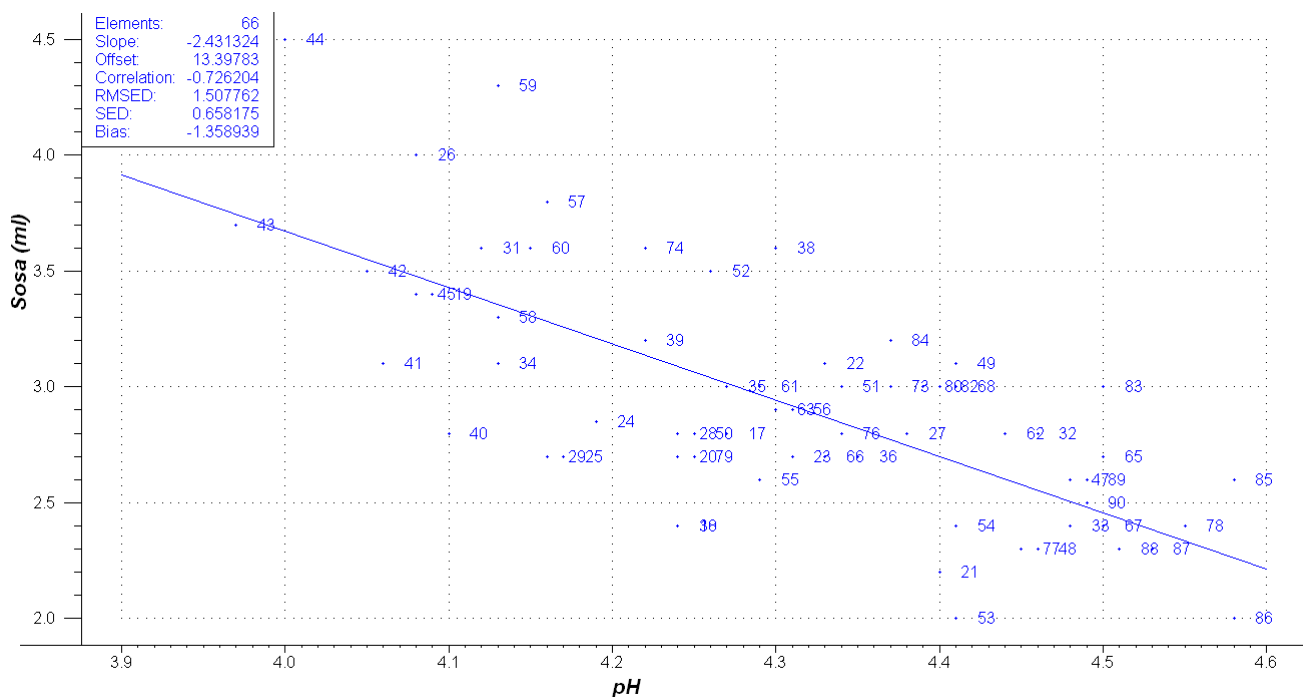


FIGURA 4.31: Valores de pH frente a los de sosa, eliminados los datos erróneos.

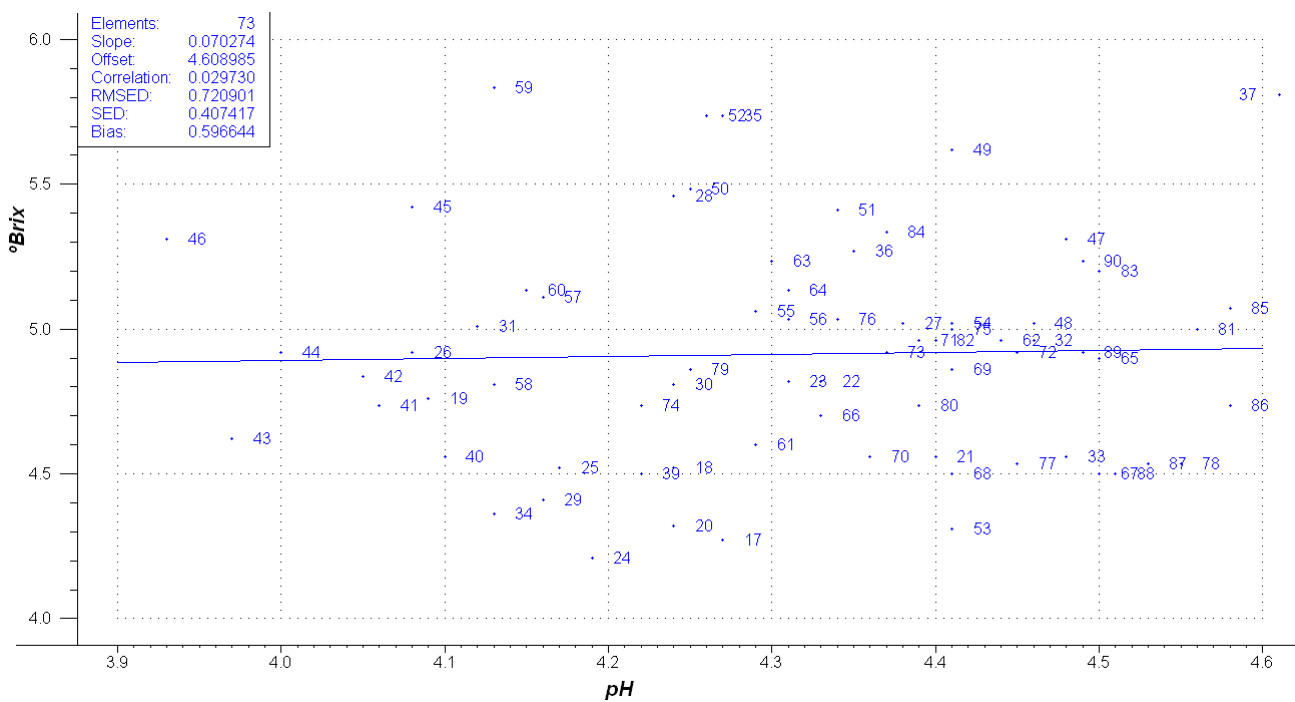


FIGURA 4.32: Valores de pH frente a los °Brix, eliminados los datos erróneos.

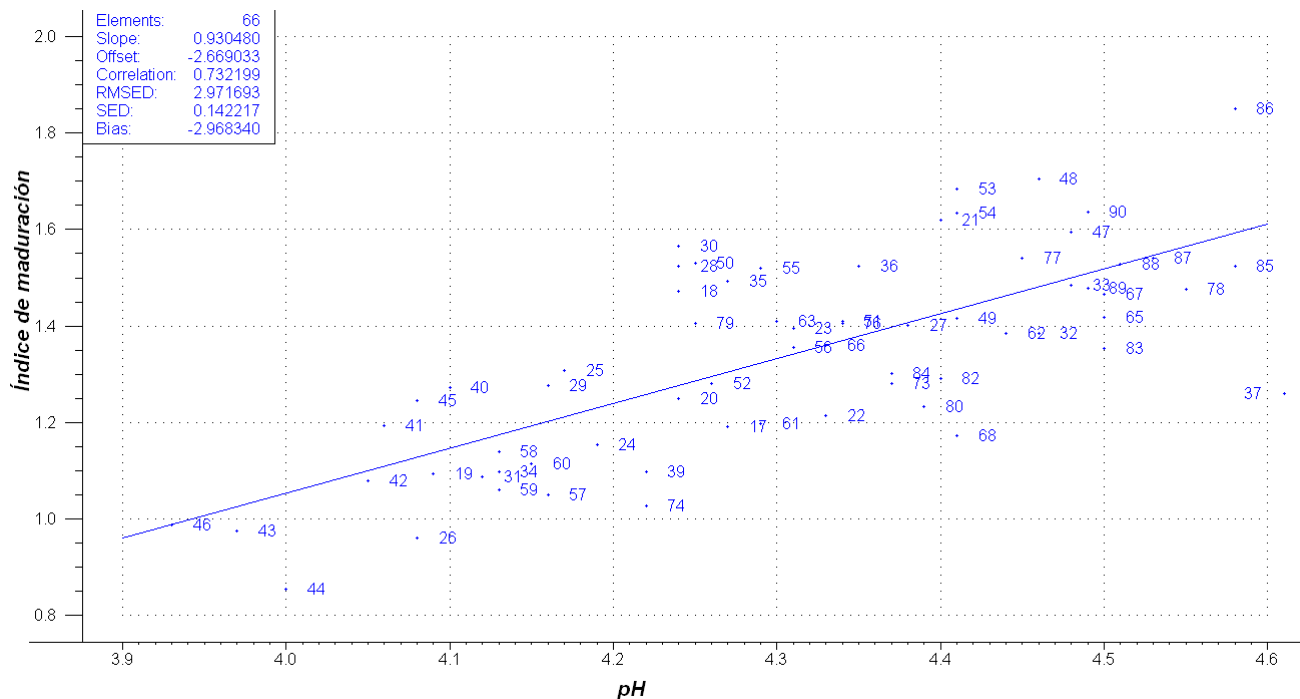


FIGURA 4.33: Valores de pH frente a los de maduración.

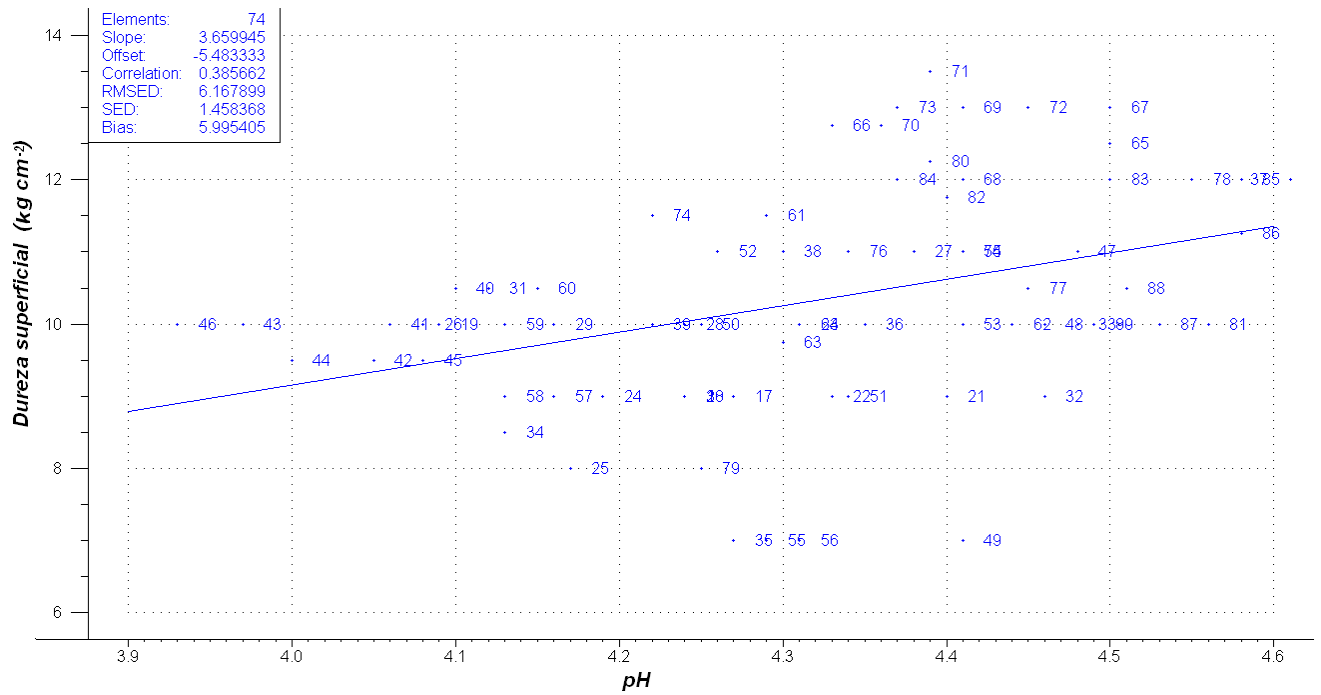


FIGURA 4.34: Valores de pH frente a los de dureza superficial.

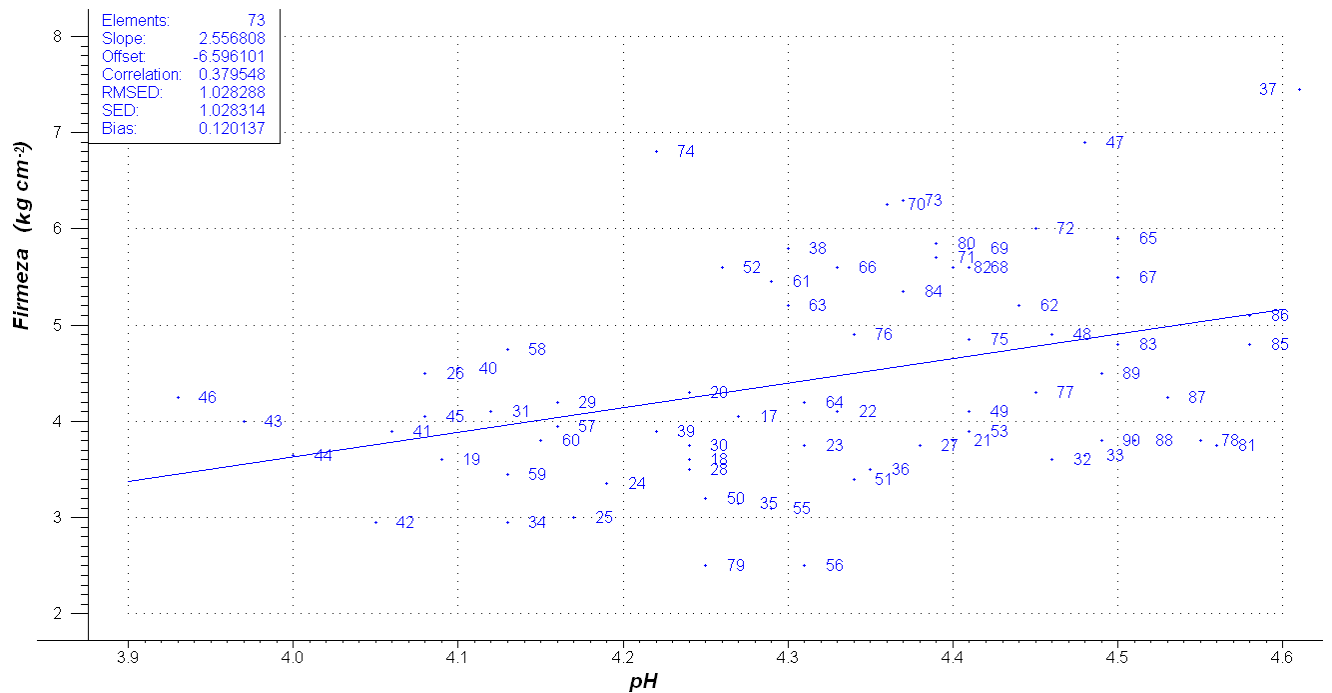


FIGURA 4.35: Valores de pH frente a los de dureza interna.

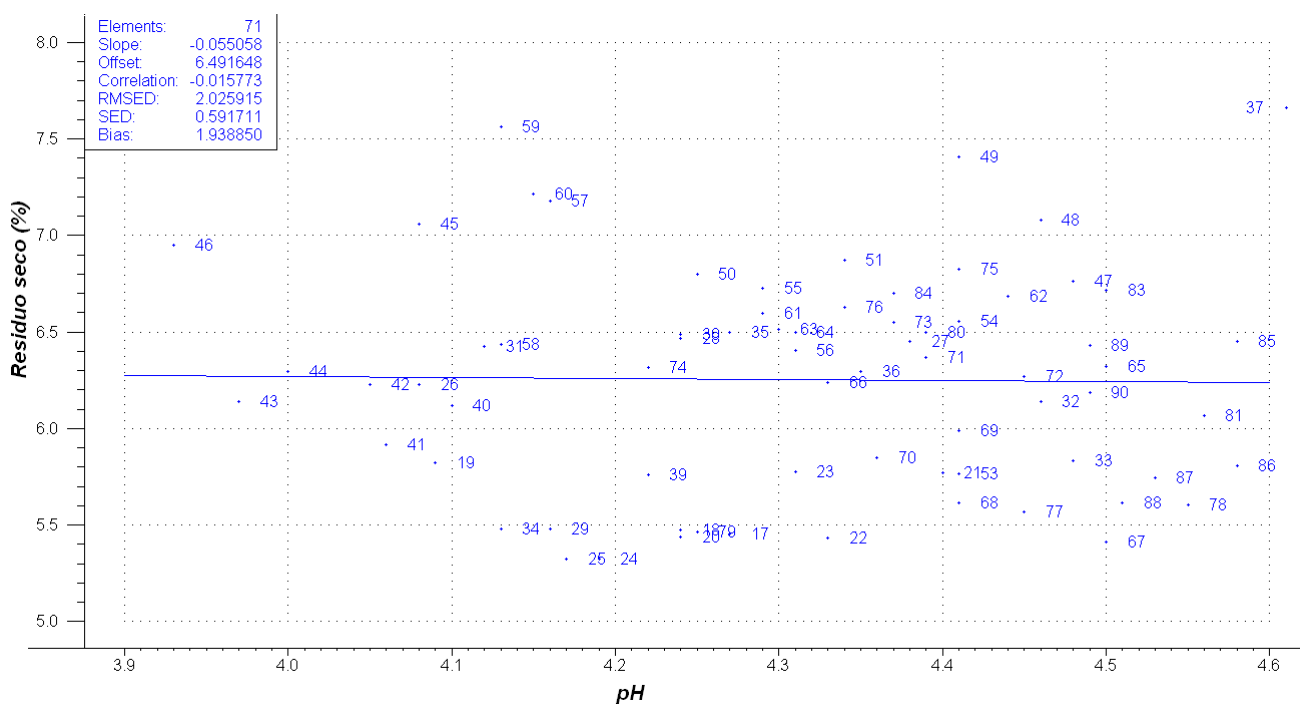


FIGURA 4.36: Valores de pH frente a los de residuo seco.

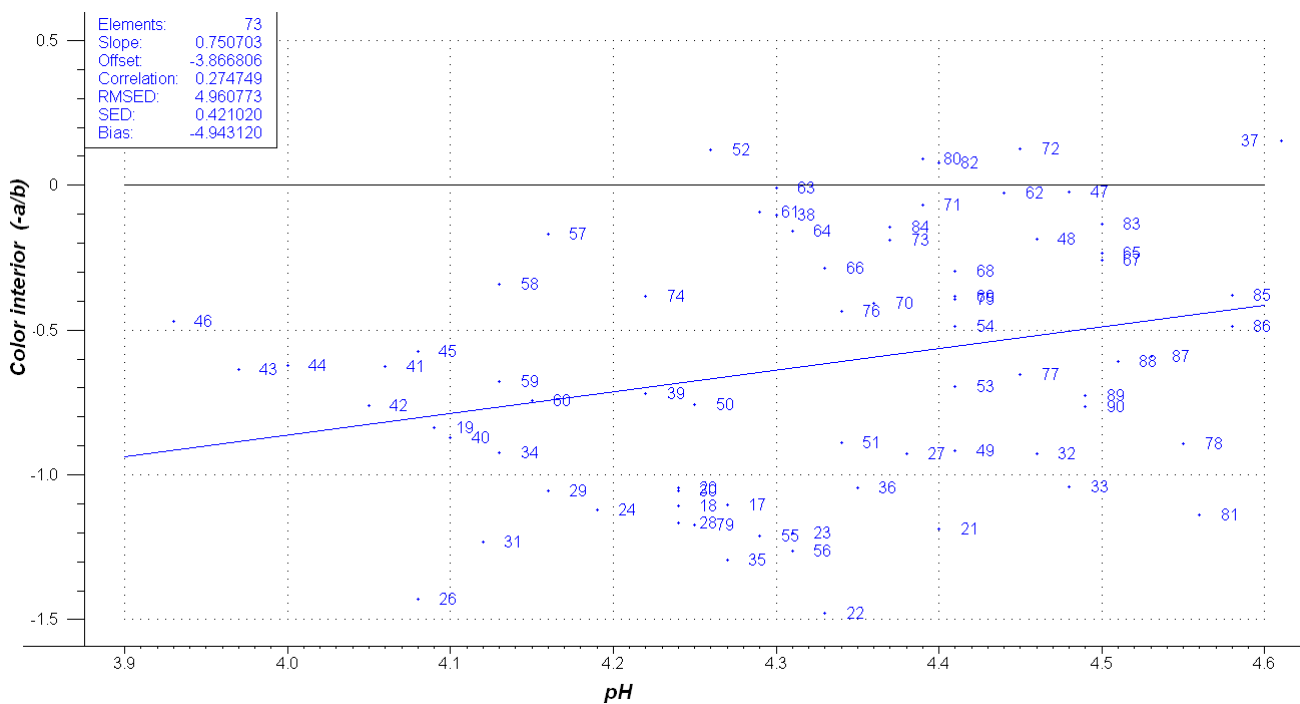


FIGURA 4.37: Valores de pH frente a los de color interior.

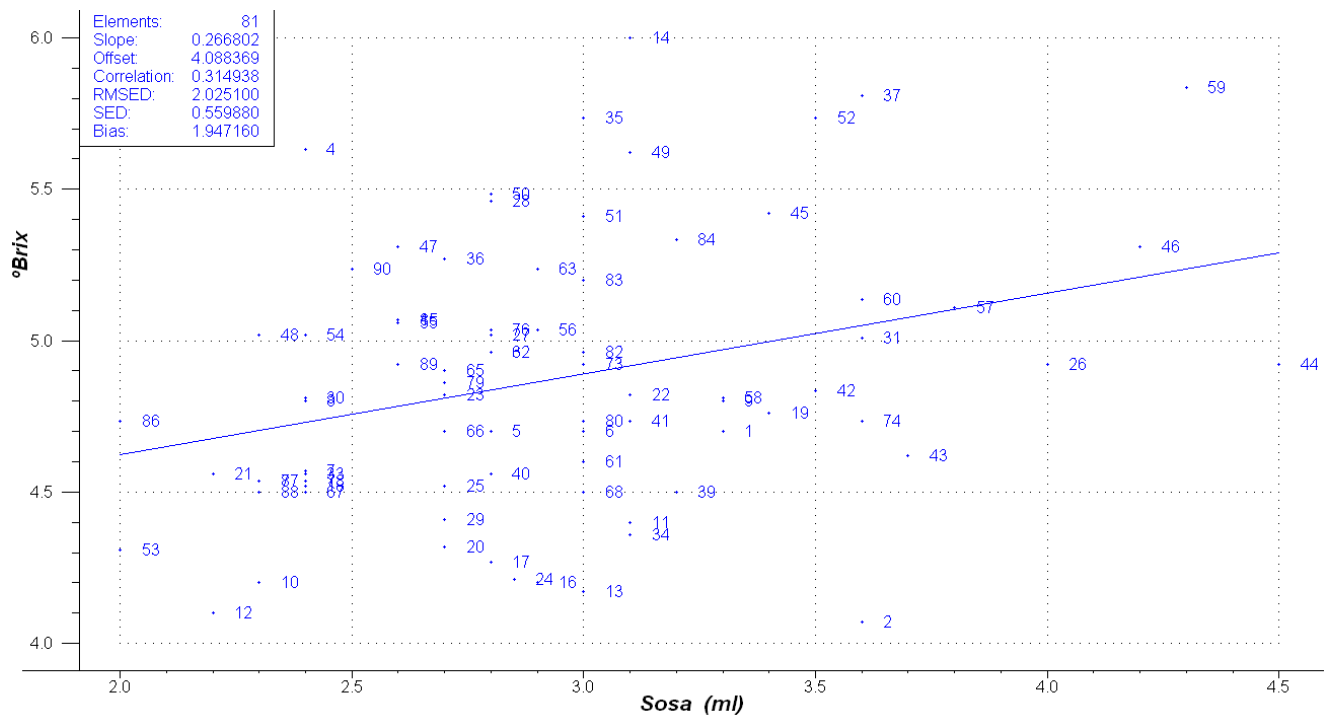


FIGURA 4.38: Valores de sosa frente a los °Brix.

El volumen de sosa y los grados Brix, según la Figura 4.38, no se encuentran correlacionados linealmente.

Como el volumen de sosa se utiliza en la ecuación de la maduración sí se aprecia en este caso una relación lineal en la Figura 4.39.

El volumen de sosa y la dureza superficial no tienen relación lineal alguna, como se observa en la Figura 4.40. El volumen de sosa y la dureza interna tampoco tienen relación lineal alguna, como se observa en la Figura 4.41.

No resultan tampoco claras las relaciones lineales de la sosa ni con el residuo seco ni con el color interior, según las Figuras 4.42 y 4.43.

Los grados Brix aunque intervienen en la fórmula de cálculo de la maduración no establecen una relación lineal con ella, como se aprecia por la Figura 4.44.

No se observa una clara correlación lineal entre los grados Brix y las durezas, ni la superficial ni la interna, como se observa en las Figuras 4.45 y 4.46.

Sí existe relación lineal entre los grados Brix y el residuo seco, como se aprecia en la Figura 4.47.

No es clara la correspondencia entre los grados Brix y el color interno según la Figura 4.48.

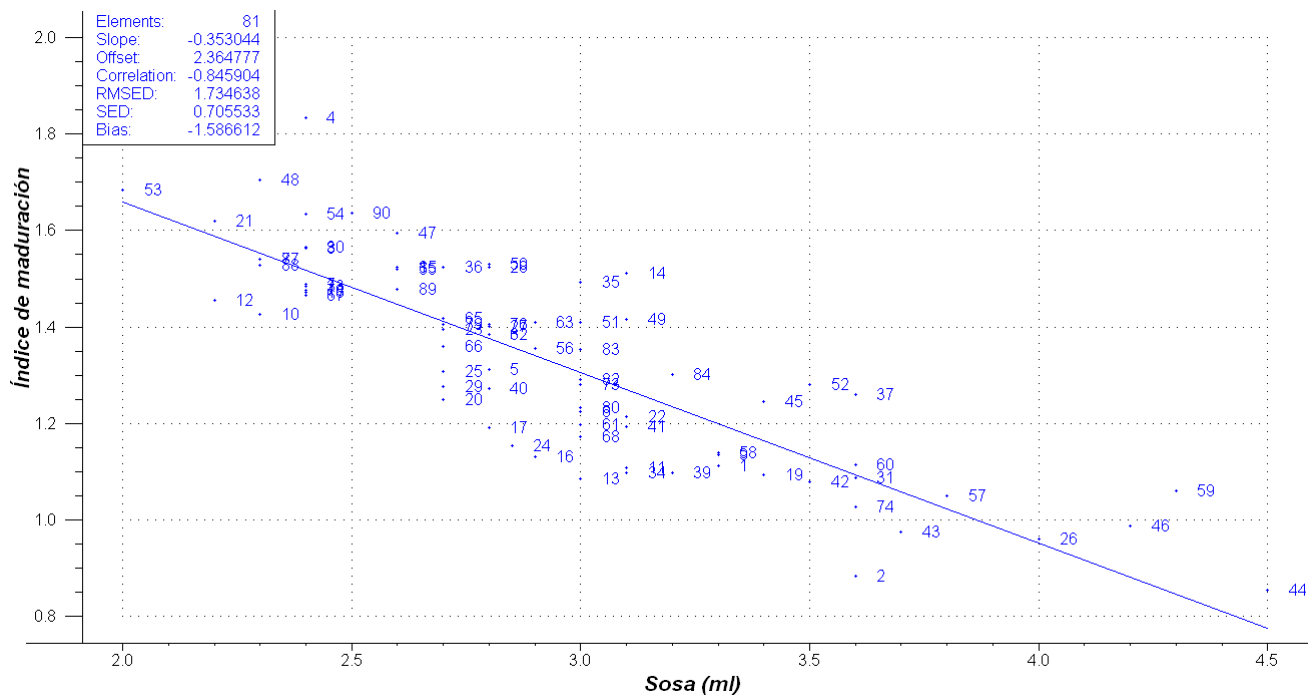


FIGURA 4.39: Valores de sosa frente a los de maduración.

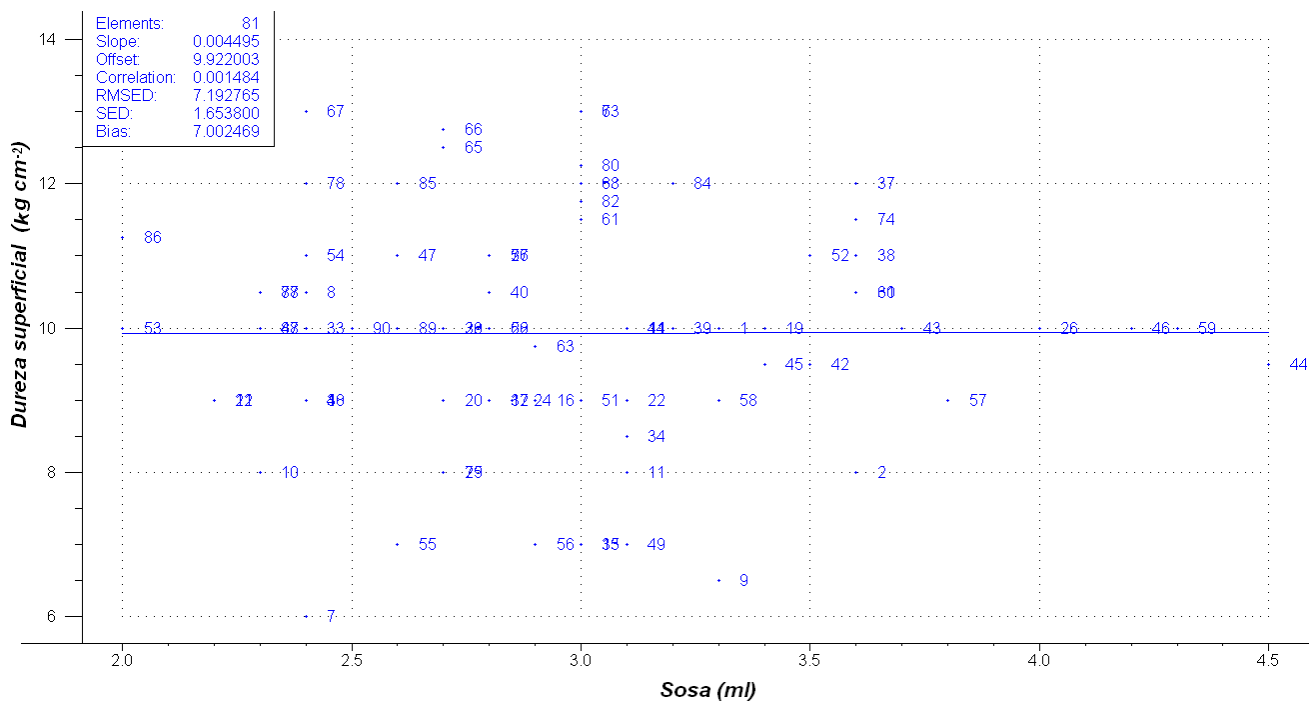


FIGURA 4.40: Valores de sosa frente a los de dureza superficial.

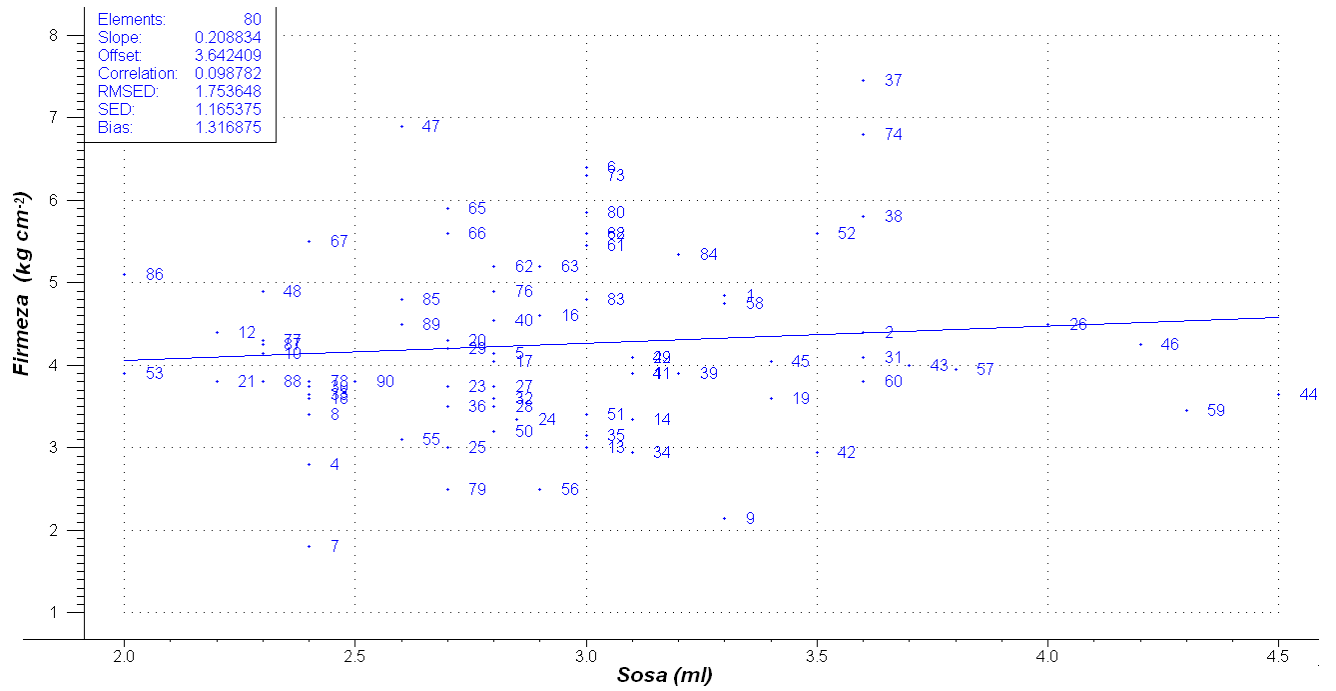


FIGURA 4.41: Valores de sosa frente a los de dureza interna.

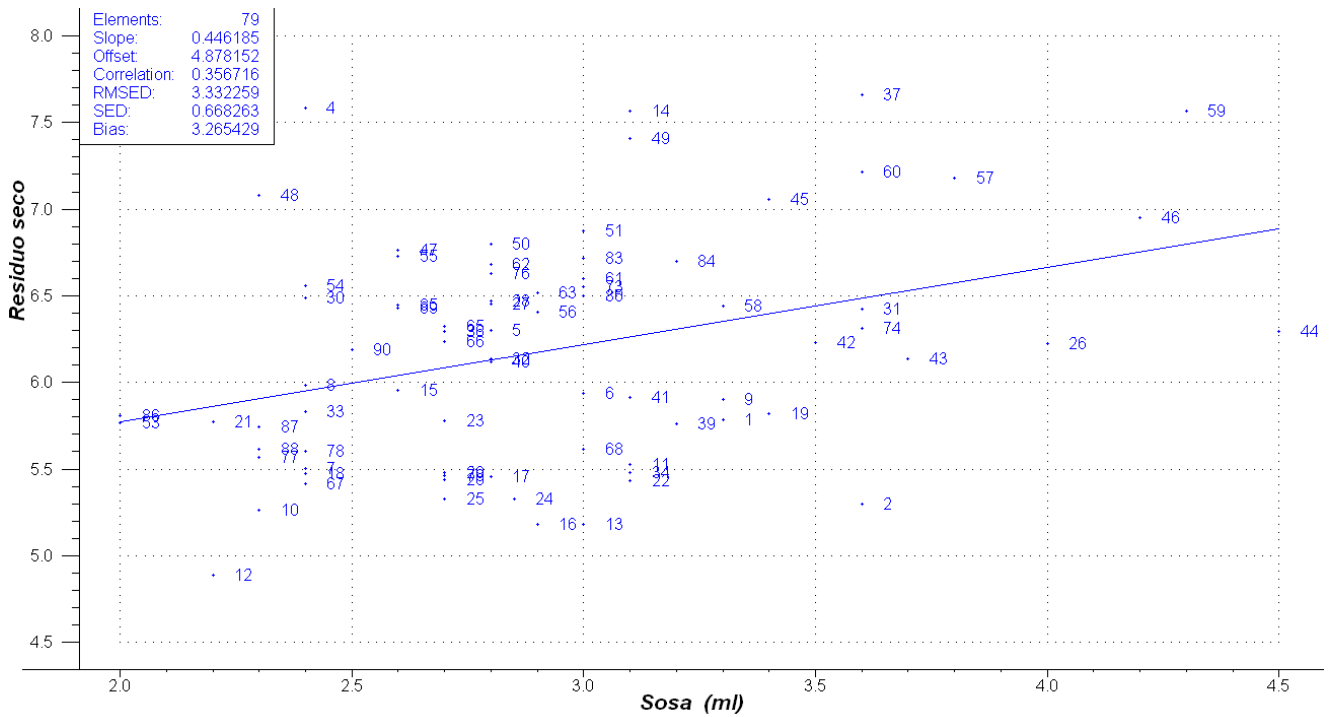


FIGURA 4.42: Valores de sosa frente a los de residuo seco.

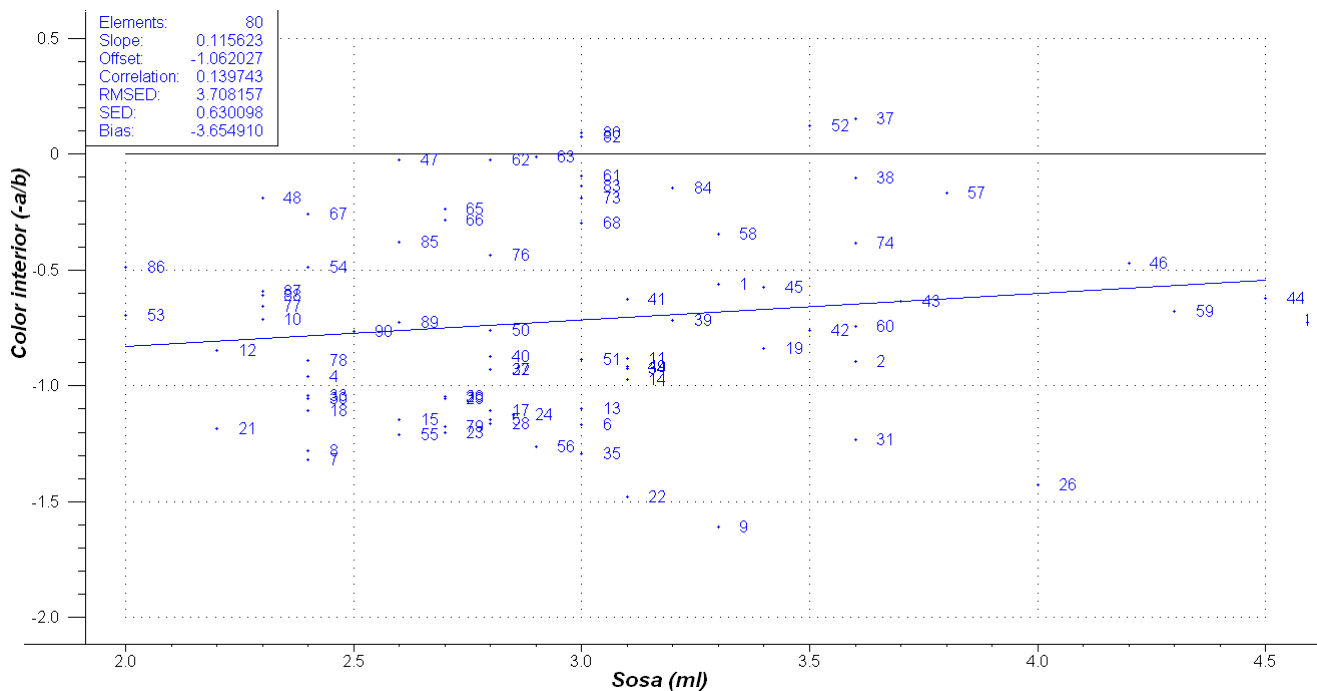


FIGURA 4.43: Valores de sosa frente a los de color interior.

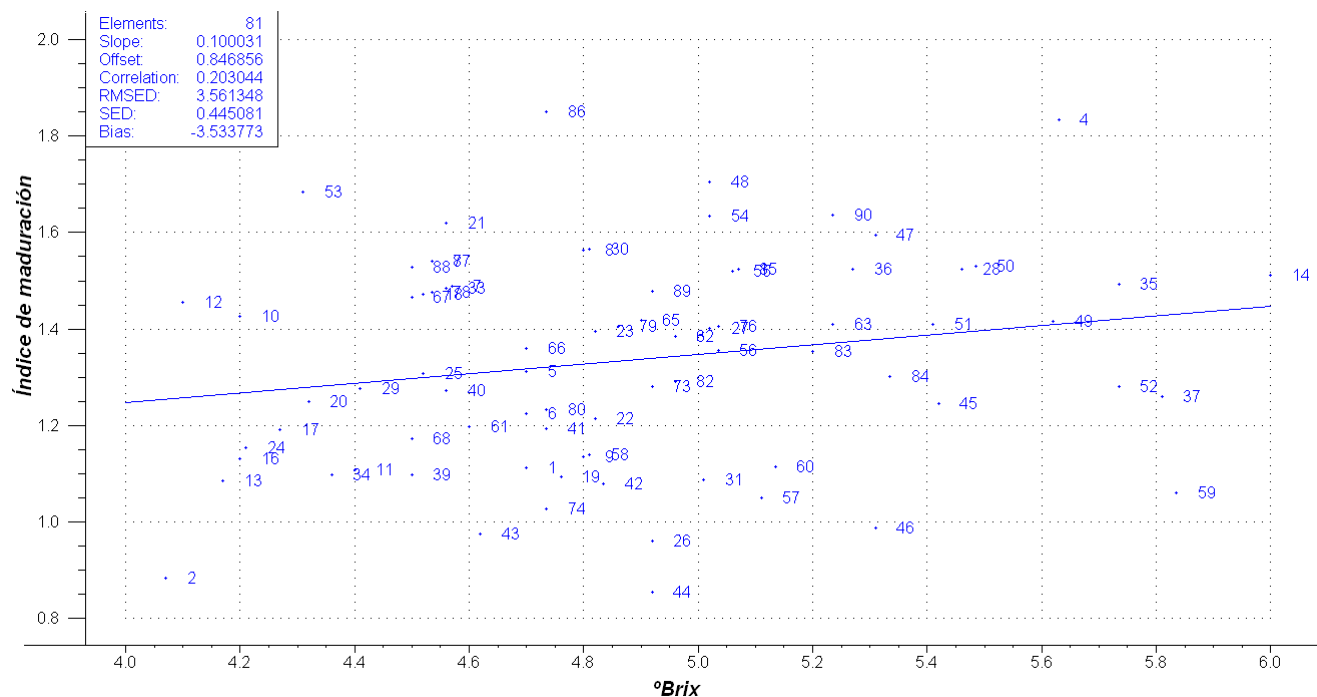


FIGURA 4.44: Valores de °Brix frente a los de maduración.

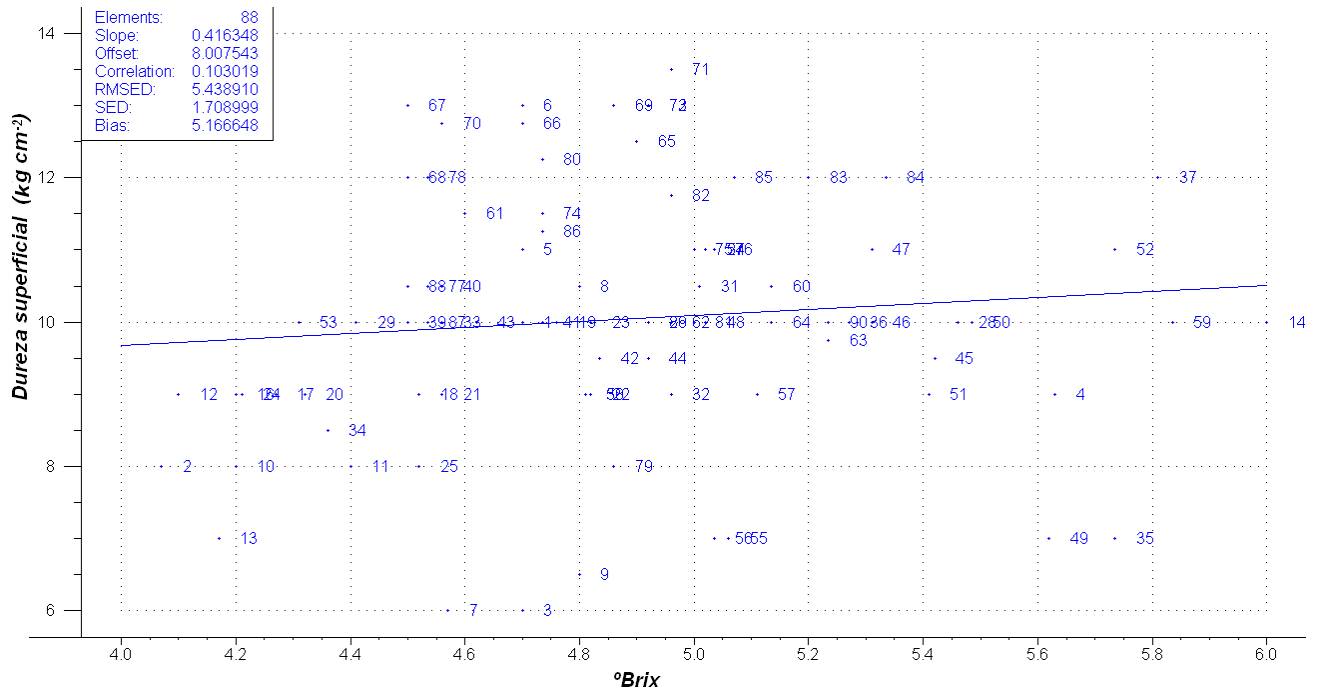


FIGURA 4.45: Valores de °Brix frente a los de dureza superficial.

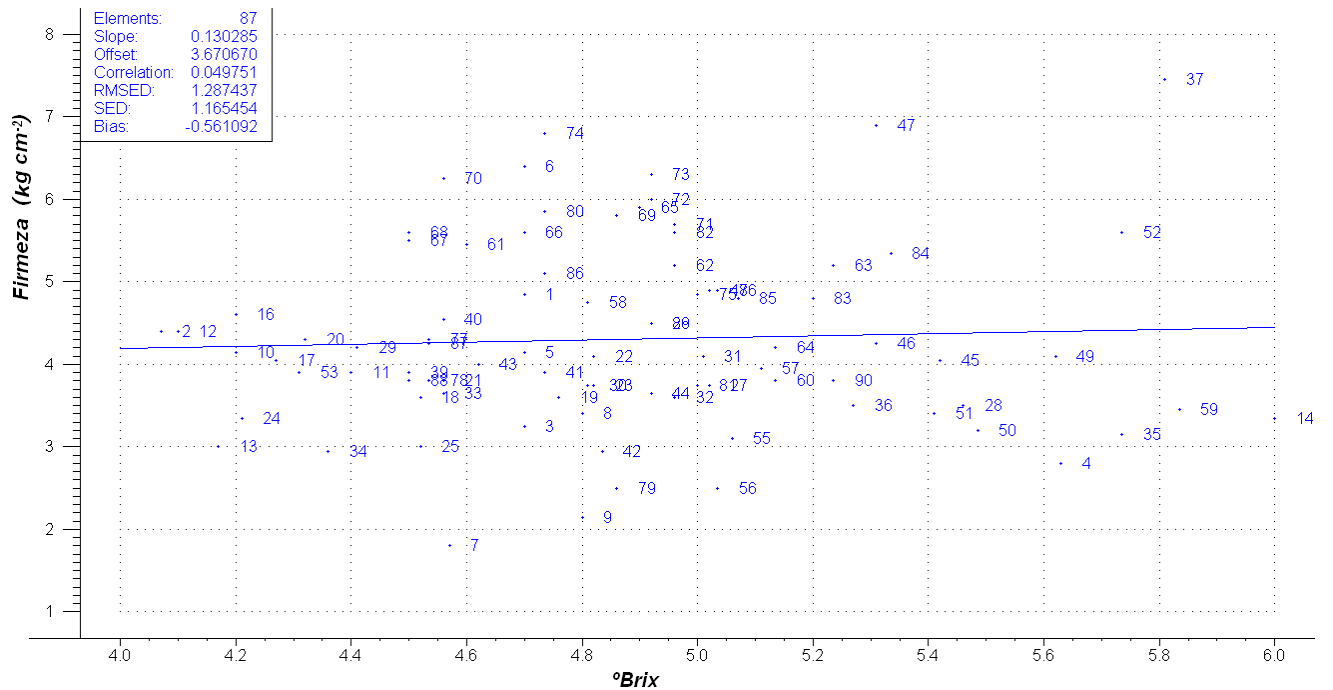


FIGURA 4.46: Valores de °Brix frente a los de firmeza.

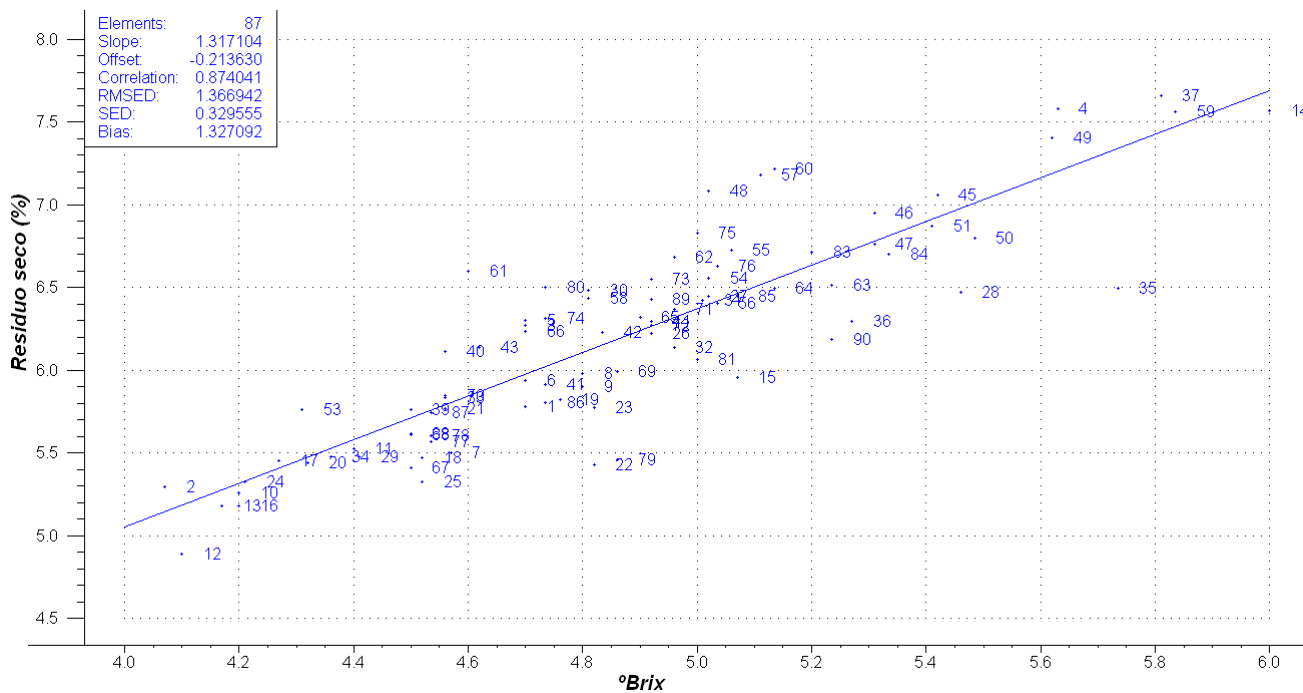


FIGURA 4.47: Valores de °Brix frente a los de residuo seco.

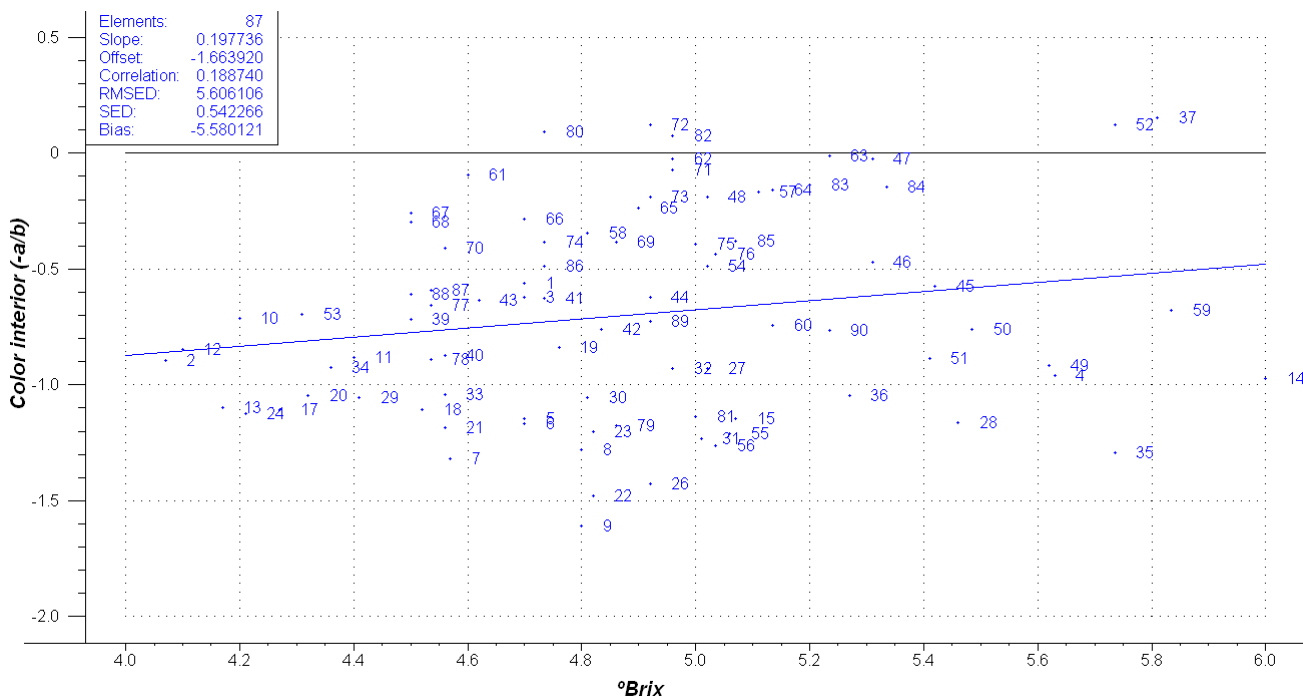


FIGURA 4.48: Valores de °Brix frente a los de color interno.

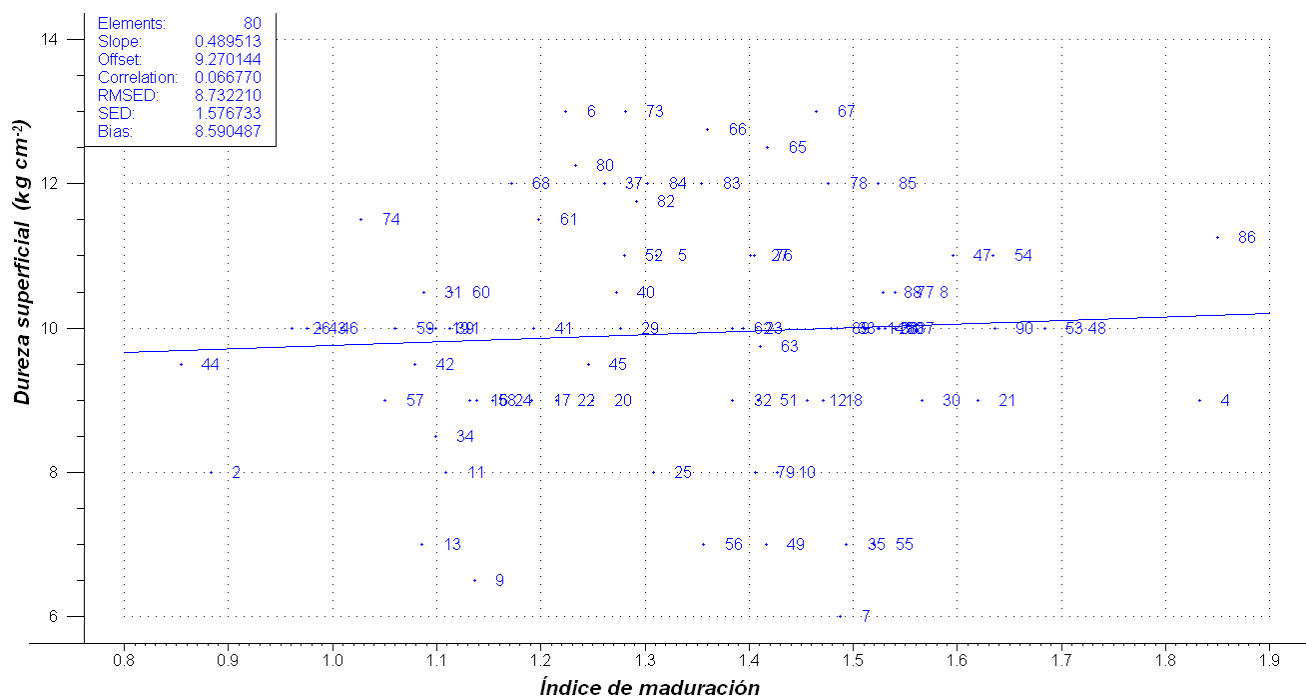


FIGURA 4.49: Valores de maduración frente a los de dureza superficial.

La maduración no se correlaciona considerablemente de forma lineal con las durezas estimadas, según la Figura 4.49 para la superficial, y la Figura 4.50 para la interior.

El índice de maduración no muestra relación lineal ni con el residuo seco ni el color interior, como se observa en las Figuras 4.51 y 4.52.

Las durezas sí exhiben una relación lineal entre sí, tal como se observa en la Figura 4.53.

El residuo seco no se correlaciona de forma lineal ni con la dureza superficial, según la Figura 4.54, ni con la dureza interna, según la Figura 4.55.

La dureza superficial parece seguir una tendencia lineal con relación al color interior del tomate, aunque el coeficiente de correlación es de sólo 0,6 como se aprecia en la Figura 4.56.

Mejor es la tendencia del color interior y la firmeza del tomate, a pesar de ser dos parámetros tan diferentes, como refleja la Figura 4.57.

Por último la relación residuo seco frente a color interior se puede ver en la Figura 4.58.

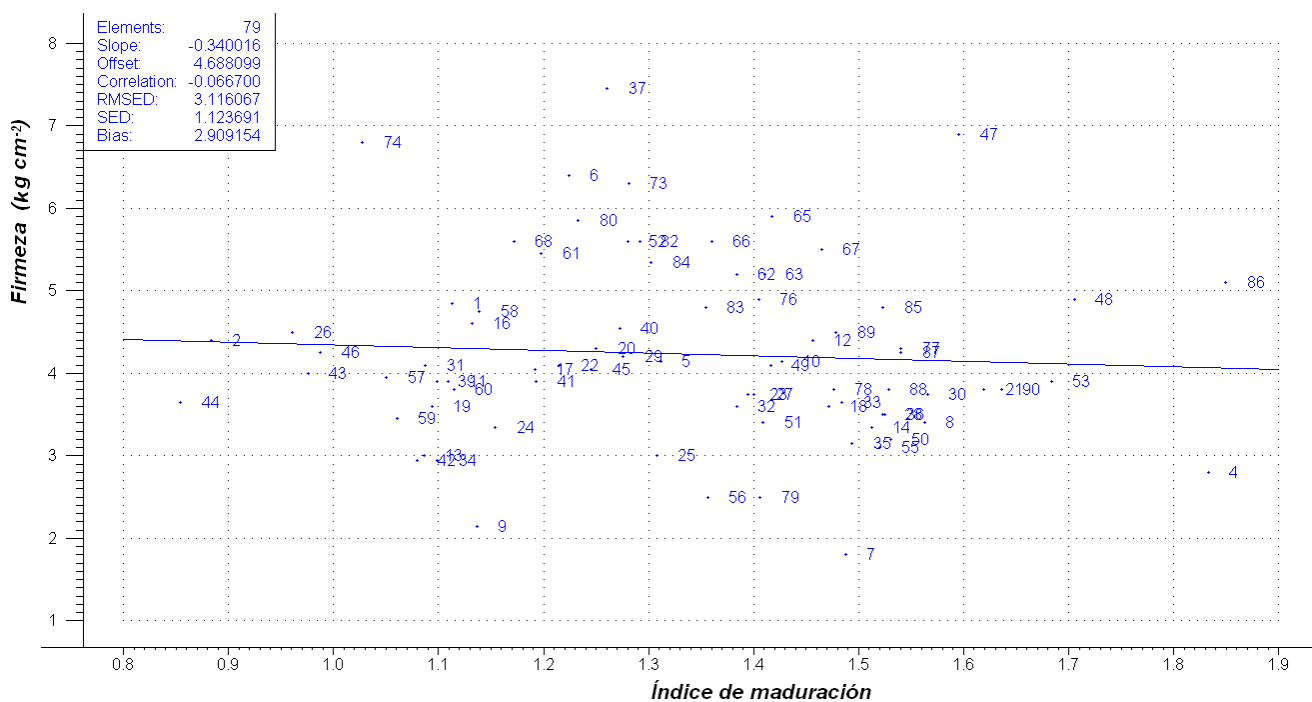


FIGURA 4.50: Valores de maduración frente a los de firmeza.

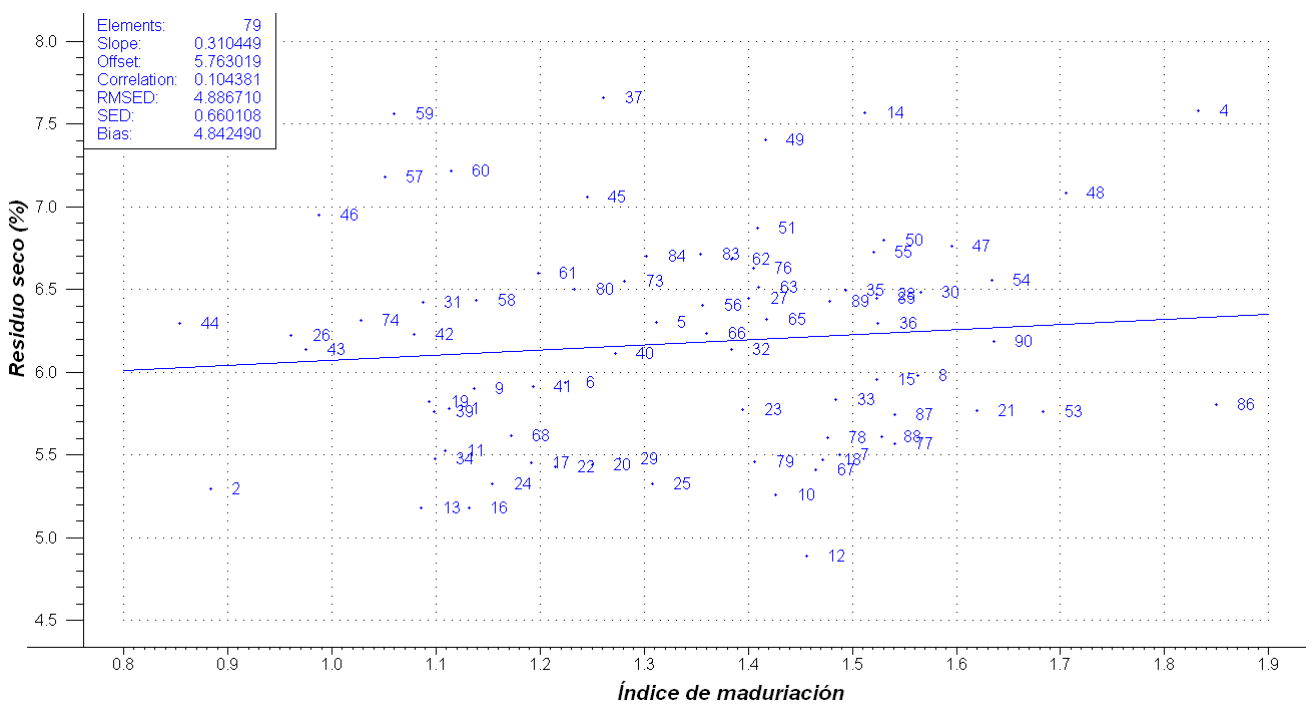


FIGURA 4.51: Valores de maduración frente a los de residuo seco.

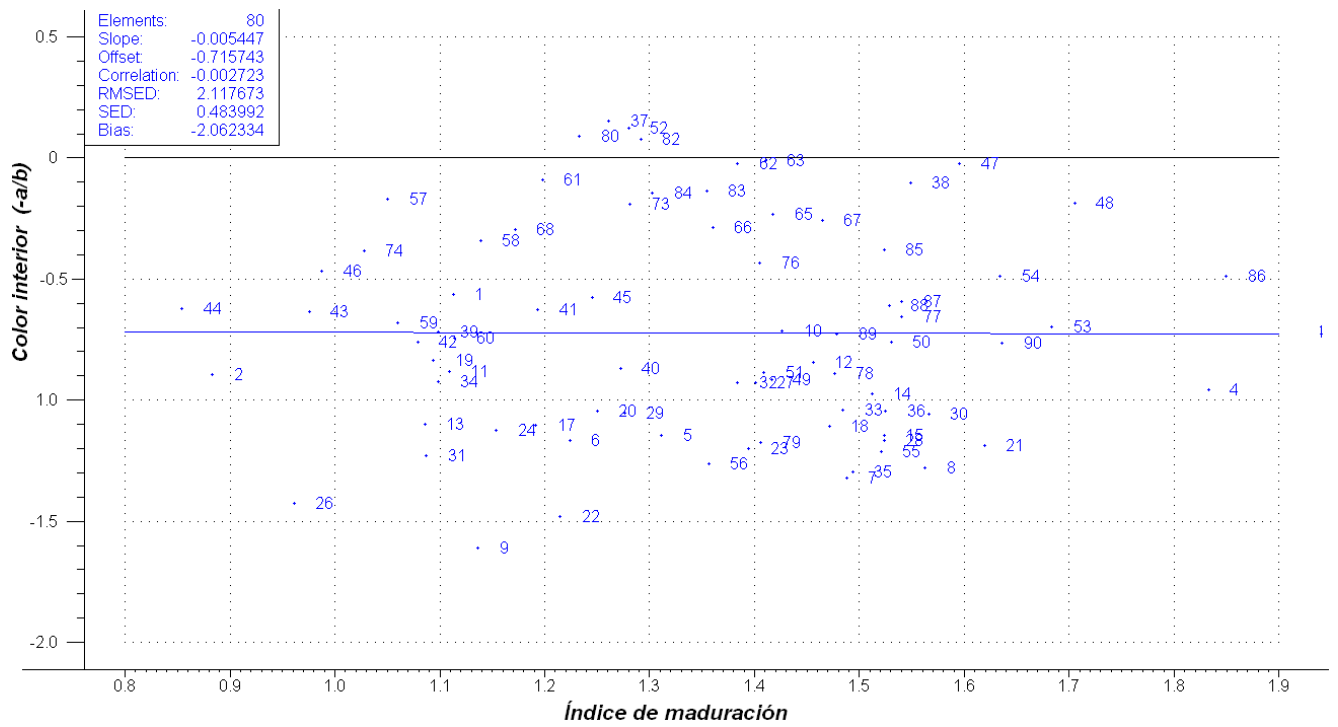


FIGURA 4.52: Valores de maduración frente a los de color interior.

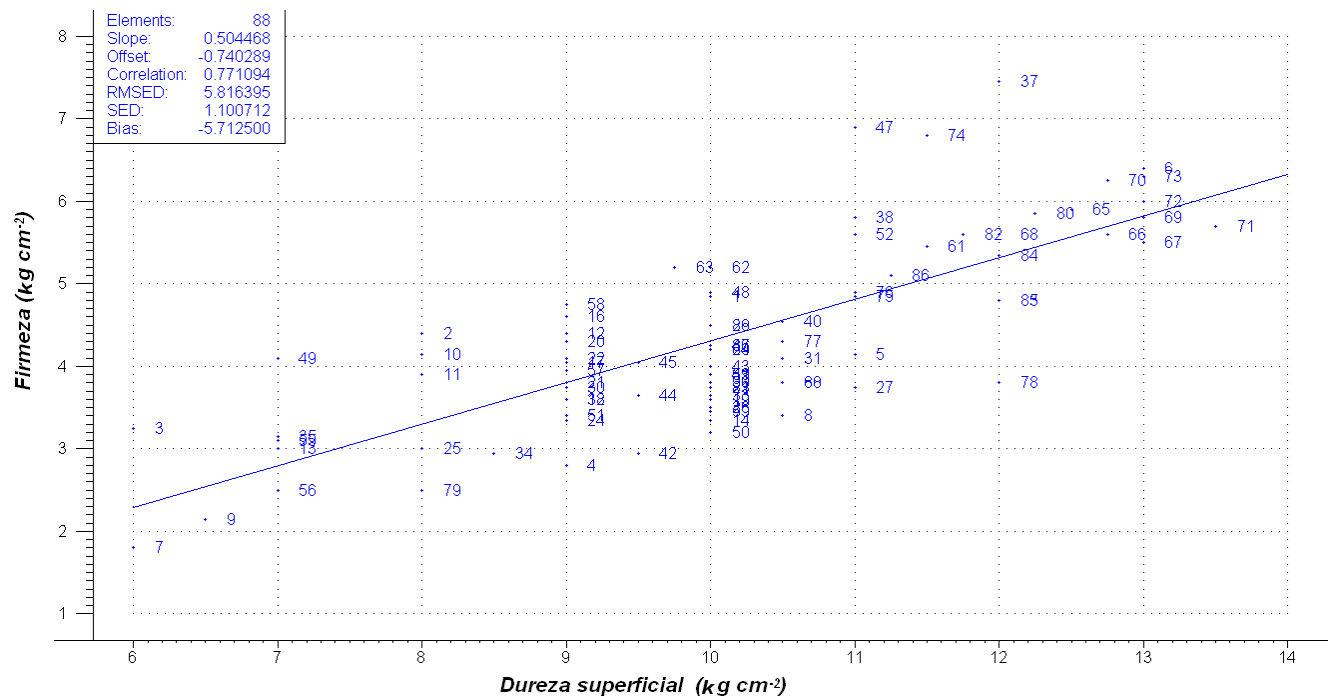


FIGURA 4.53: Valores de dureza superficial frente a los de firmeza.

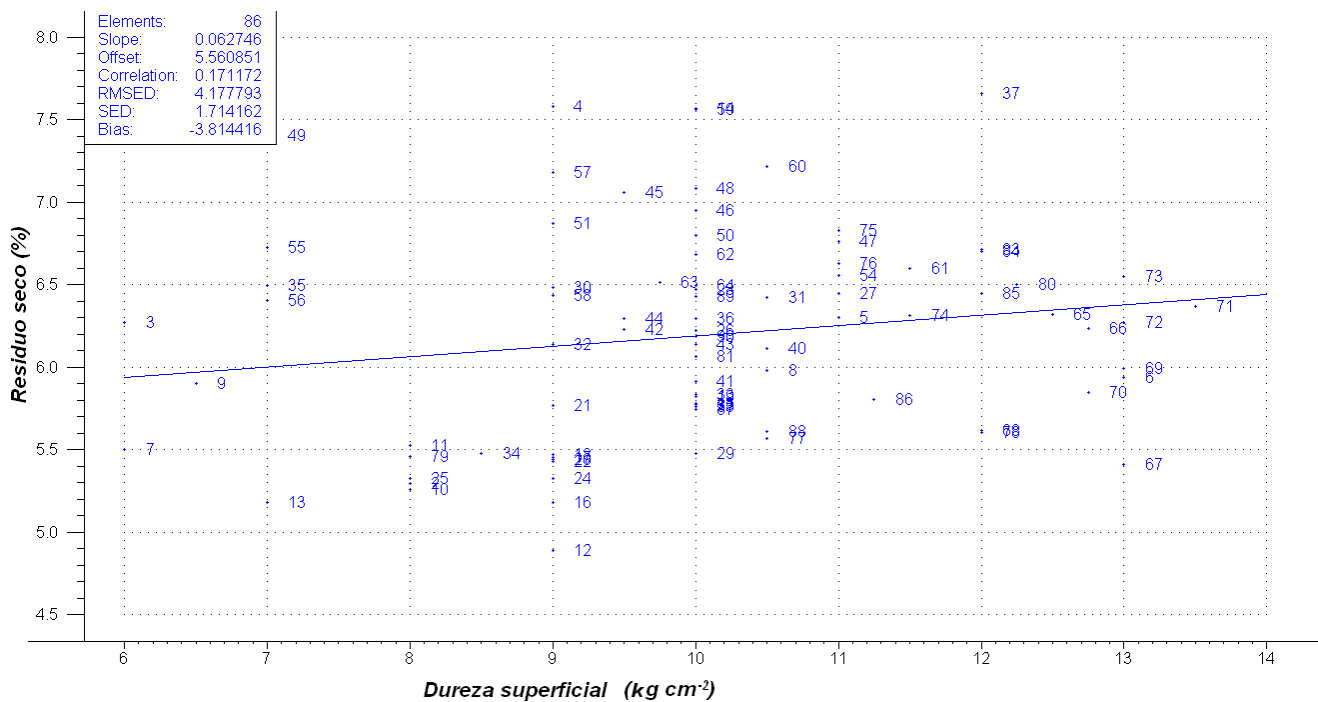


FIGURA 4.54: Valores de dureza superficial frente a los de residuo seco.

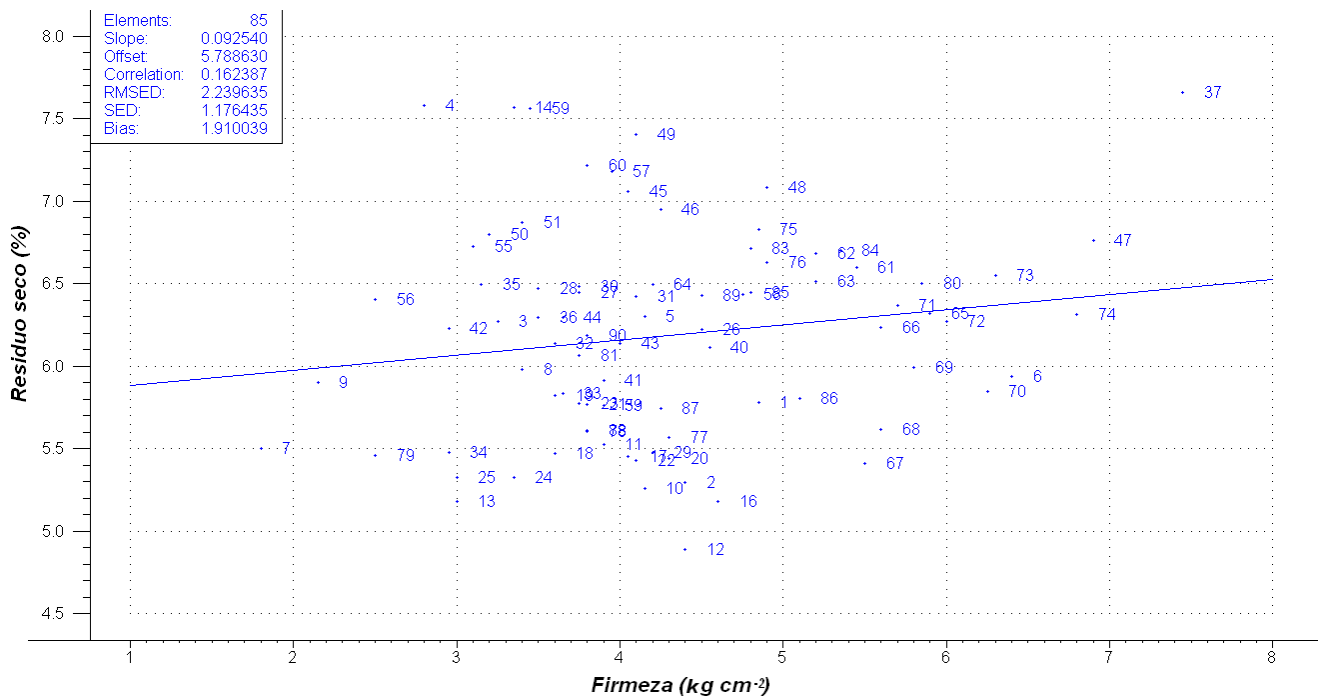


FIGURA 4.55: Valores de firmeza frente a los de residuo seco.

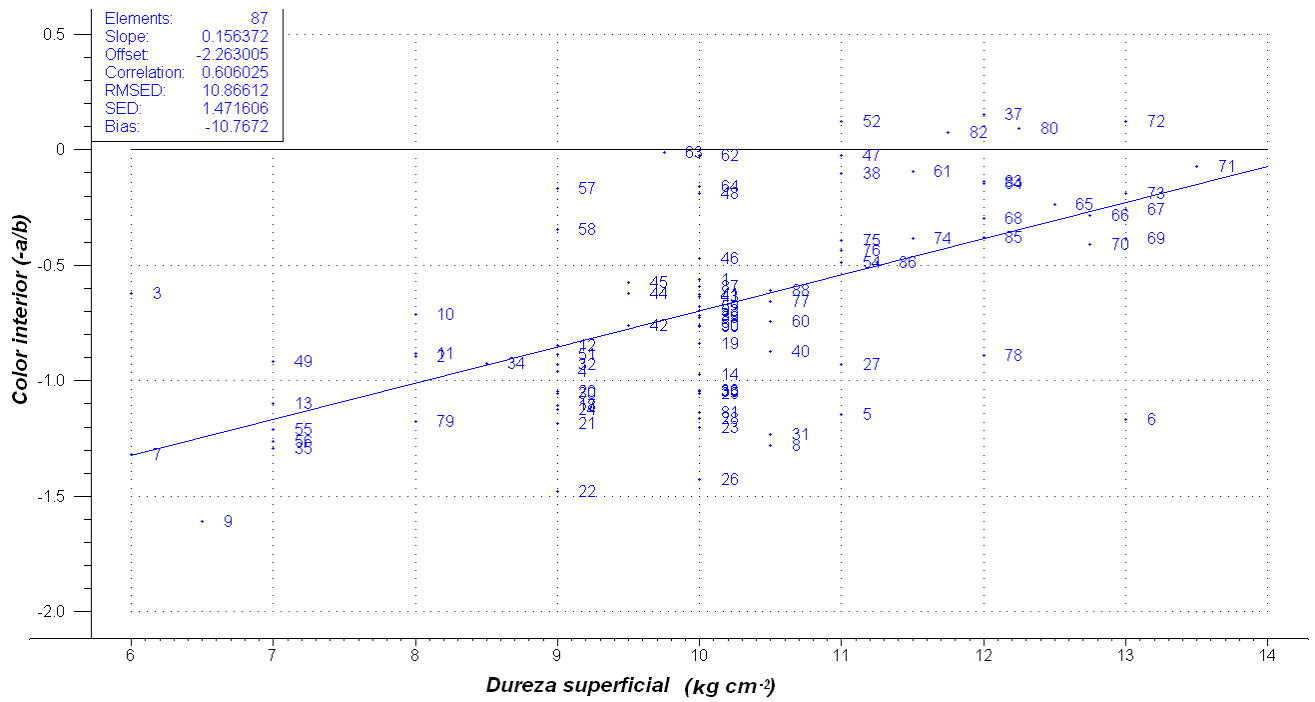


FIGURA 4.56: Valores de dureza superficial frente a los de color interior.

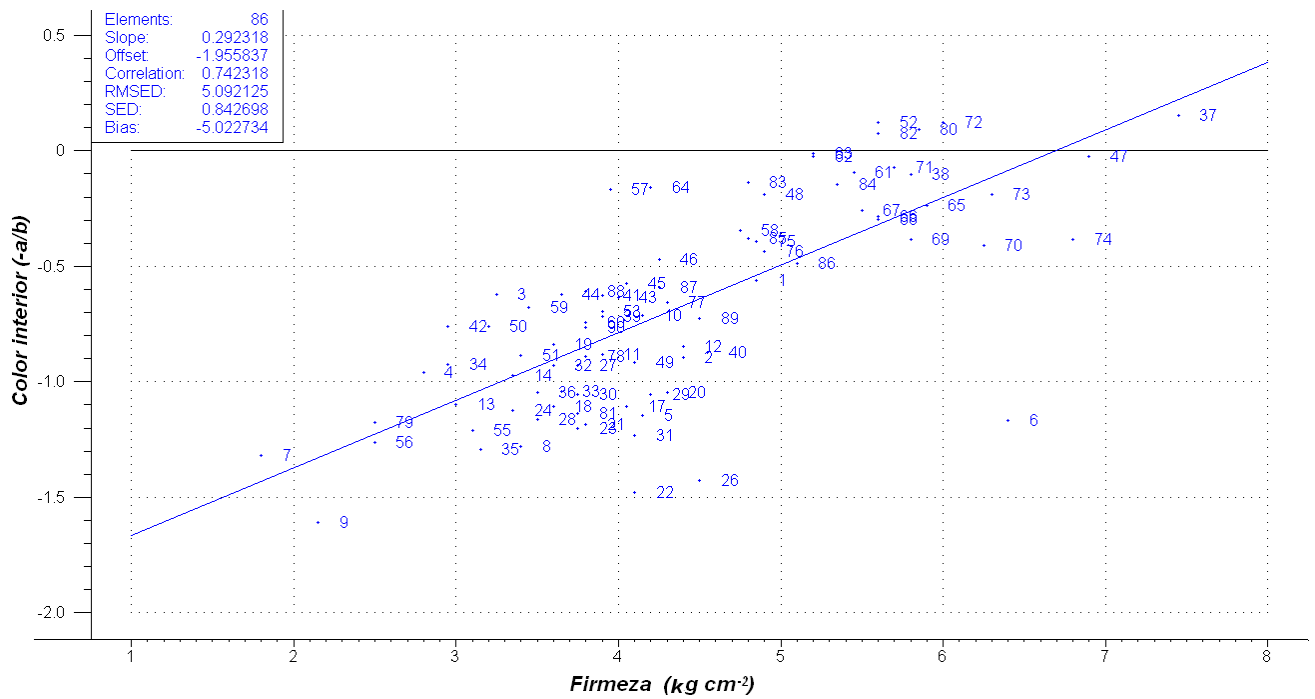


FIGURA 4.57: Valores de firmeza frente a los de color interior.

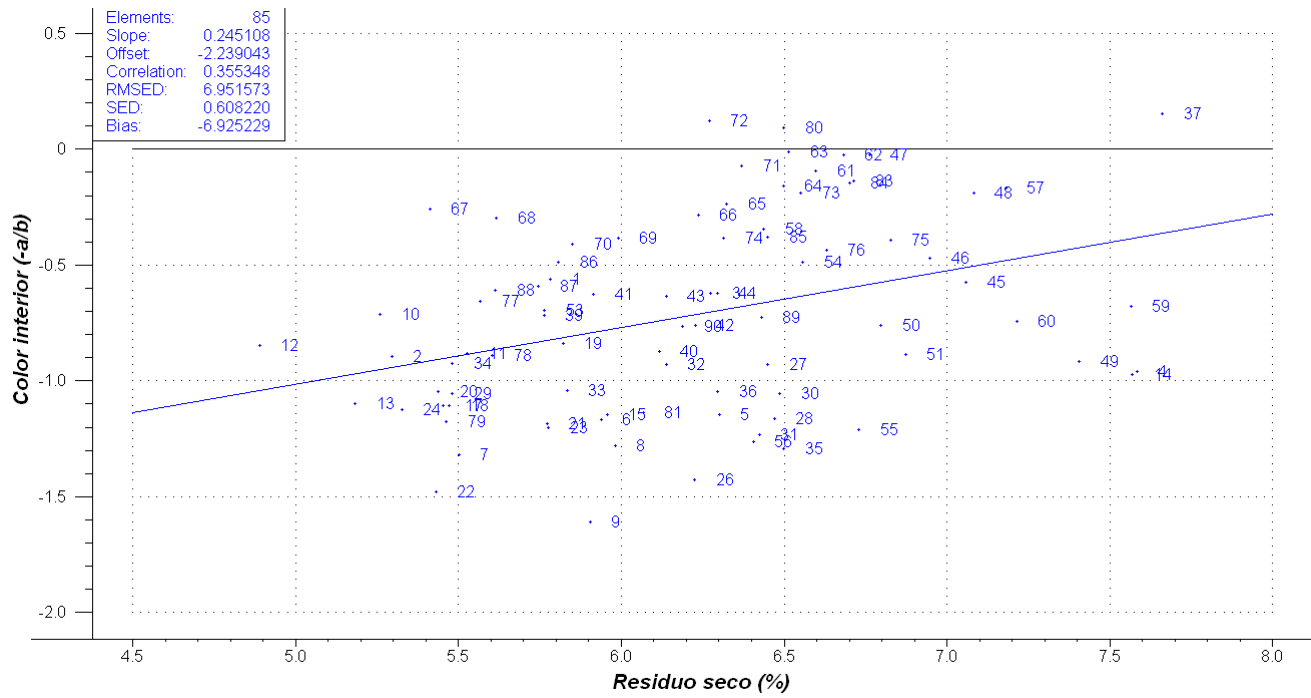


FIGURA 4.58: Valores de residuo seco frente a los de color interior.

4.2.1. Resumen de la comparación entre atributos

Como resumen de la información obtenida al realizar la comparación de correlaciones lineales entre atributos se presentan los coeficientes obtenidos en la Tabla 4.2.

Prop.	I. m.	pH	°Brix	R. se.	Firm.	D. s.	Col. i.	VNaOH	Col. e.
Ind. m.	-	0,73	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	-0,86	0,07
pH	0,73	-	0,06	-0,10	0,30	0,32	0,18	-0,72	-0,17
°Brix	0,11	0,06	-	0,87	0,04	0,10	0,18	0,35	-0,16
R. sec.	0,01	-0,10	0,87	-	0,16	0,17	0,35	0,4	-0,30
Firm.	0,01	0,30	0,04	0,16	-	0,77	0,74	0,04	-0,68
D. sup.	0,01	0,32	0,10	0,17	0,77	-	0,60	-0,01	-0,54
Col. int.	0,05	0,18	0,18	0,35	0,74	0,60	-	0,10	-0,94
VNaOH	-0,86	-0,72	0,35	0,40	0,04	-0,01	0,10	-	-0,16
Col. ext.	0,07	-0,17	-0,16	-0,30	-0,68	-0,54	-0,94	-0,16	-

TABLA 4.2: Coeficientes de correlación de Pearson entre propiedades (Prop.).

4.2.2. Cambios de escala

Tras analizar los datos medidos, se intentó encontrar relaciones lineales entre los datos realizándoles una transformación de escala[12]. Los coeficientes de correlación de Pearson entre propiedades cuando a éstas se les aplican las transformaciones de raíz cuadrada, logaritmo y su inverso, se presentan en la Tabla 4.3.

Prop.		I. m.	pH	°Brix	R. se.	Firm.	D. s.	Col. i.	VNaOH	Col. e.
Ind. m.	$\sqrt{\quad}$	-	-0,77	-0,2	-0,1	0,04	-0,08	0,01	0,86	-0,08
	Log.	-	0,77	0,2	0,1	-0,05	0,07	-0,01	-0,85	0,08
	Inv.	-	-0,77	-0,19	-0,09	0,04	-0,08	0	0,86	-0,08
pH	$\sqrt{\quad}$	-0,77	-	0,03	0,08	-0,33	-0,36	-0,23	0,74	0,21
	Log.	0,76	-	-0,03	-0,08	0,33	0,36	0,23	-0,73	-0,22
	Inv.	-0,77	-	0,03	0,08	-0,33	-0,36	-0,23	0,74	0,217
°Brix	$\sqrt{\quad}$	-0,2	0,02	-	-0,86	-0,06	-0,12	-0,19	-0,3	0,13
	Log.	0,2	-0,03	-	0,86	0,07	0,11	0,19	0,29	-0,13
	Inv.	-0,2	0,02	-	-0,86	-0,06	-0,11	-0,19	-0,3	0,13
R. sec.	$\sqrt{\quad}$	-0,11	0,07	-0,86	-	-0,1	-0,17	-0,32	-0,33	0,27
	Log.	0,11	-0,07	0,86	-	0,1	0,16	0,32	0,33	-0,27
	Inv.	-0,1	0,07	-0,86	-	-0,1	-0,17	-0,32	-0,33	0,27
Firm.	$\sqrt{\quad}$	0,07	-0,33	-0,01	-0,09	-	-0,77	-0,72	-0,07	0,66
	Log.	-0,08	0,33	0,01	0,1	-	0,78	0,73	0,07	-0,67
	Inv.	0,07	-0,32	-0,01	-0,09	-	-0,75	-0,69	-0,06	0,63
D. sup.	$\sqrt{\quad}$	-0,05	-0,33	-0,1	-0,15	-0,74	-	-0,58	0	0,52
	Log.	0,04	0,34	0,1	0,14	0,75	-	0,59	0,01	-0,53
	Inv.	-0,05	-0,31	-0,1	-0,15	-0,72	-	-0,56	0	0,5
Col. int.	$\sqrt{\quad}$	0,05	0,18	0,2	0,24	0,52	0,31	-	0,02	-0,63
	Log.	-0,01	-0,24	-0,21	-0,31	-0,68	-0,49	-	-0,07	0,84
	Inv.	-0,09	-0,07	-0,09	-0,15	-0,18	-0,02	-	0,05	0,27
VNaOH	$\sqrt{\quad}$	0,85	0,72	-0,32	-0,33	-0,08	0,01	-0,11	-	0,14
	Log.	-0,85	-0,73	0,32	0,33	0,08	0	0,11	-	-0,14
	Inv.	0,85	0,72	-0,32	-0,33	-0,09	0,01	-0,11	-	0,14
Col. ext.	$\sqrt{\quad}$	-0,06	0,26	0,16	0,27	0,64	0,54	0,86	0,12	-
	Log.	0,07	-0,25	-0,16	-0,28	-0,68	-0,56	-0,91	-0,14	-
	Inv.	-0,05	0,26	0,16	0,26	0,59	0,5	0,8	0,1	-

TABLA 4.3: Coeficientes de correlación de Pearson entre propiedades (Prop.) tras transformaciones de escala. ' $\sqrt{\quad}$ ' se refiere a un cambio de escala raíz cuadrada, 'Log.' se refiere a un cambio de escala logarítmico, e 'Inv.' a un cambio $\frac{1}{x}$.

4.3. ENSAYO PREVIO CON 160 TOMATES

Con anterioridad a los ensayos finales con 90 tomates se realizó en el laboratorio un primer análisis de las propiedades sobre un total de 160. Se midieron sus valores de dureza, de pH, de acidez por volumen de sosa, de °Brix y se calculó su índice de maduración.

Representado los datos de dureza superficial y firmeza, uno frente a otro, se obtiene una correlación de 0,75 sin haber prescindido de ningún tomate. Si descartamos tan sólo tres tomates de los 160 la correlación aumenta a 0,796.

Las medidas de pH y maduración están relacionadas en una magnitud similar a la del experimento de los 90 tomates, como se observa en la Figura 4.59. En esta última correlación, no considerando tan sólo 2 de los 160 tomates aumenta el coeficiente de correlación a 0,8 según se aprecia en la Figura 4.60.

También se verifica, analizando el experimento con los 160 tomates, la relación entre pH y volumen de sosa, como se observa en la Figura 4.61. Descartando tan sólo tres muestras se aumenta el coeficiente de correlación a 0,76, como se observa en la Figura 4.62.

Se obtiene otro resultado interesante con los 160 tomates comparando el volumen de sosa y el índice de maduración, pues la correlación es prácticamente igual a la calculada con los 90 tomates, según la Figura 4.63. En esta última Figura eliminando sólo 5 valores extremos se obtiene la gráfica de la Figura 4.64, con un índice de correlación de 0,88.

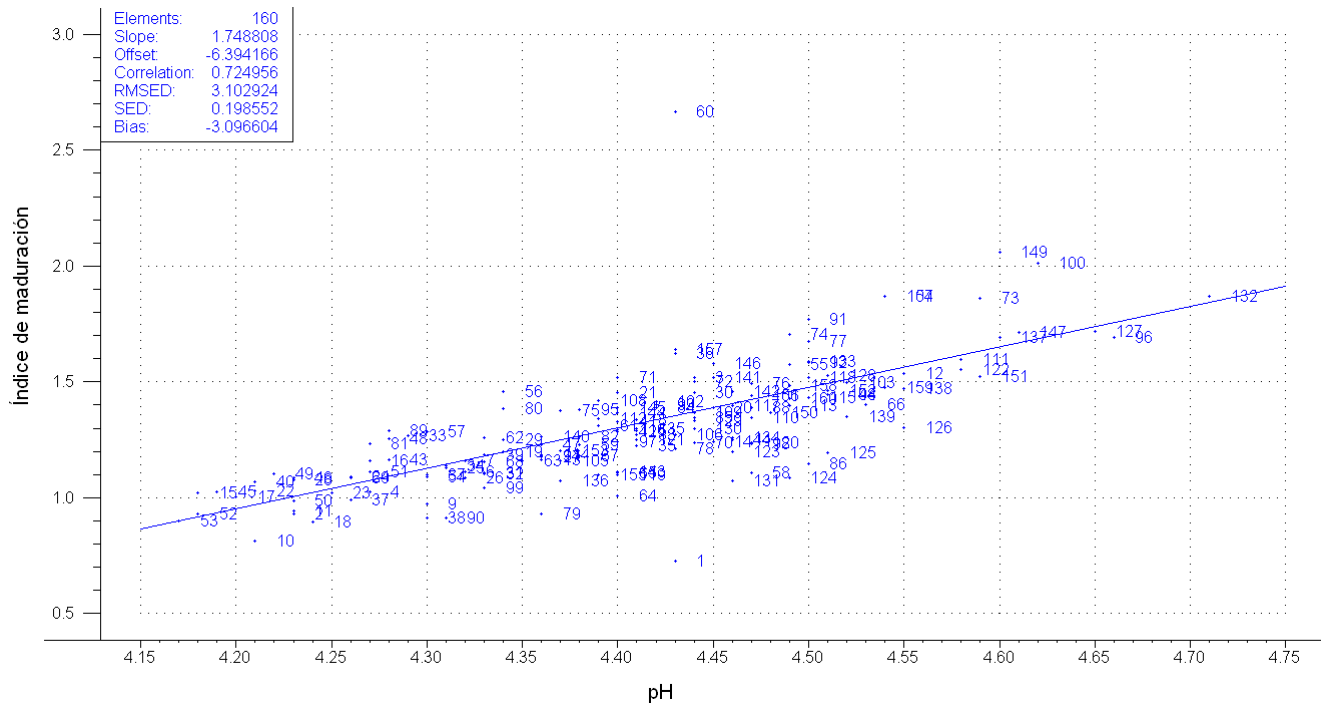


FIGURA 4.59: Valores de pH frente a los de maduración para los 160 tomates.

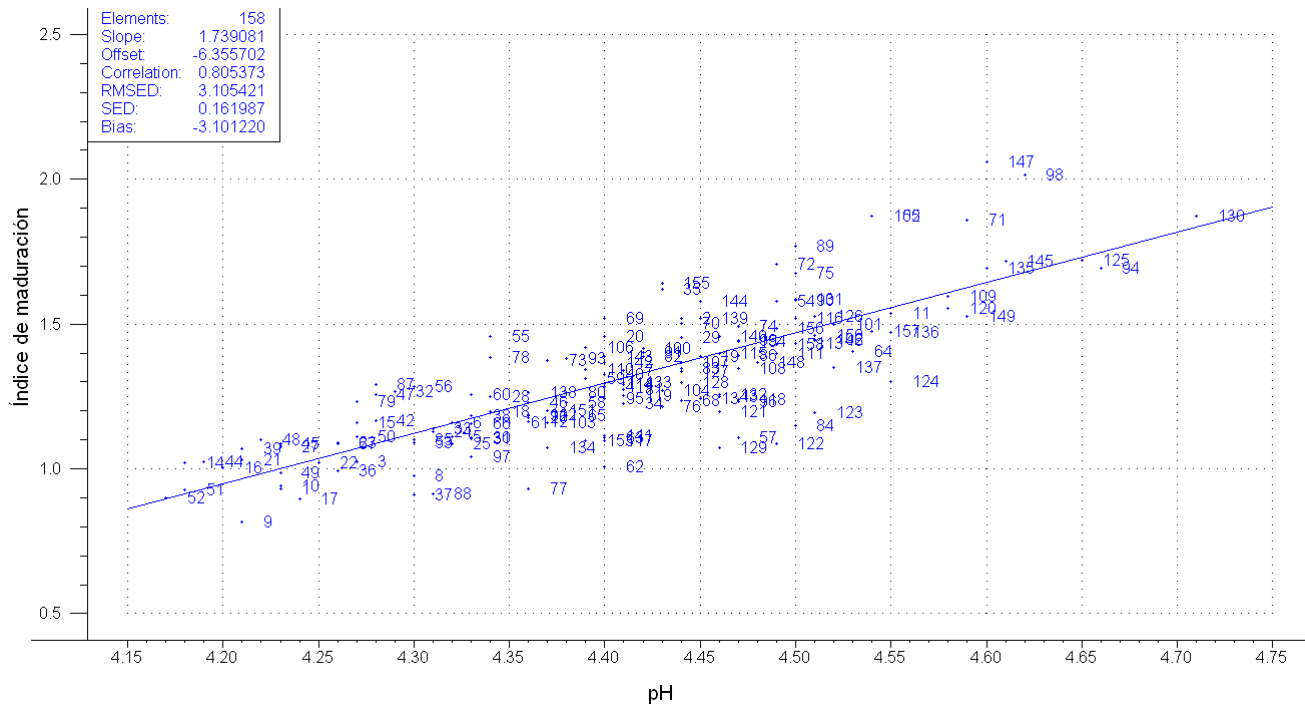


FIGURA 4.60: Valores de pH frente a los de maduración para 158 tomates.

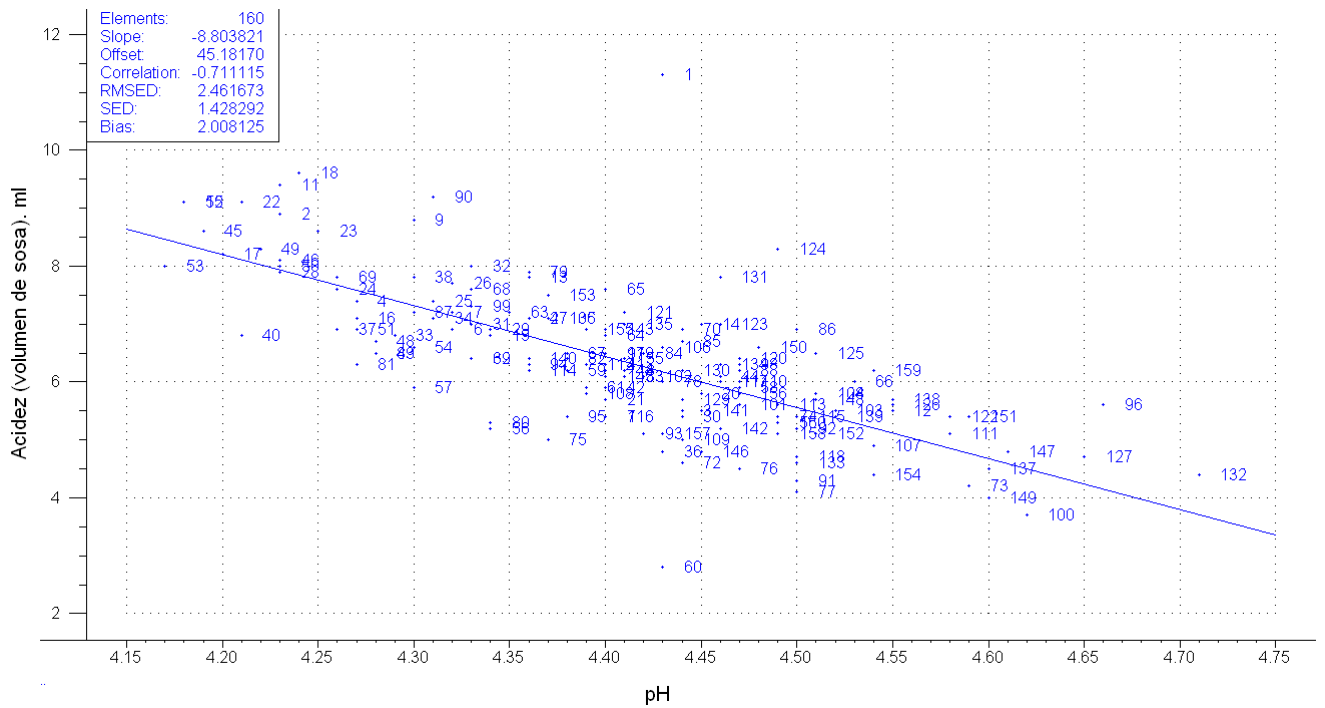


FIGURA 4.61: Valores de pH frente a los de sosa para 160 tomates.

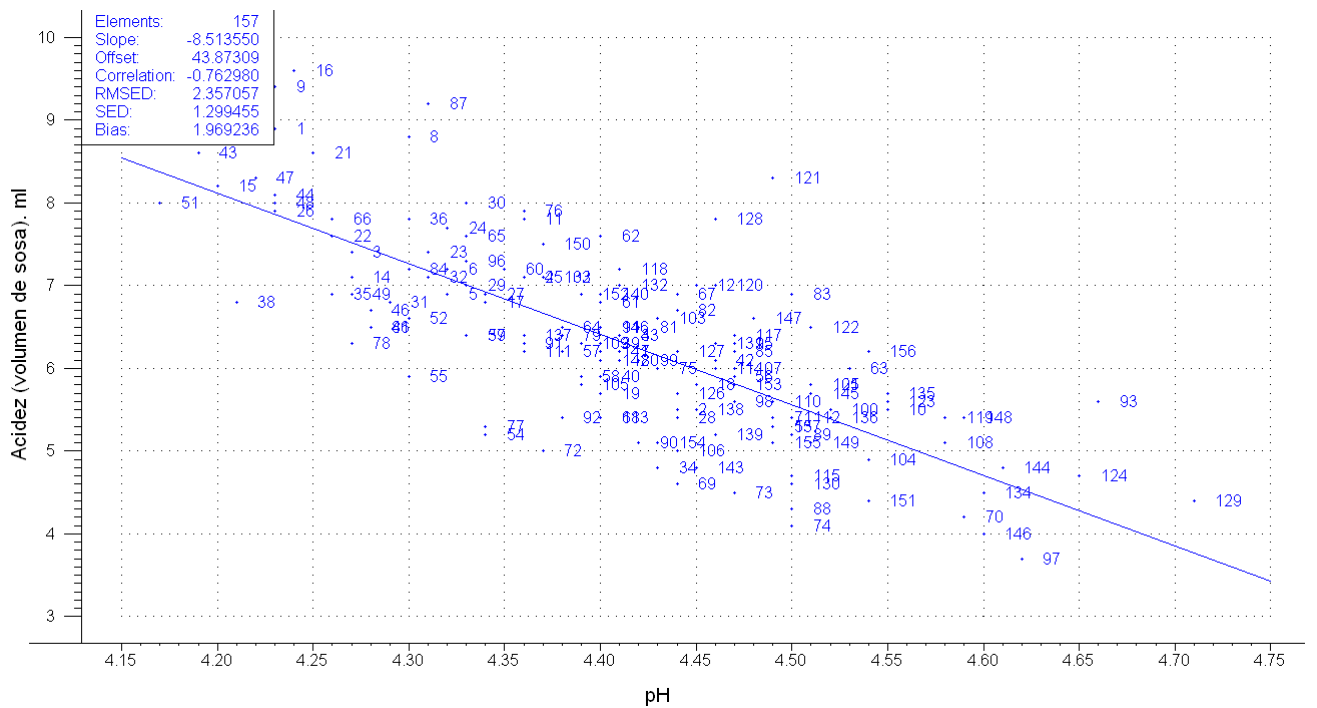


FIGURA 4.62: Valores de pH frente a los de sosa para 157 tomates.

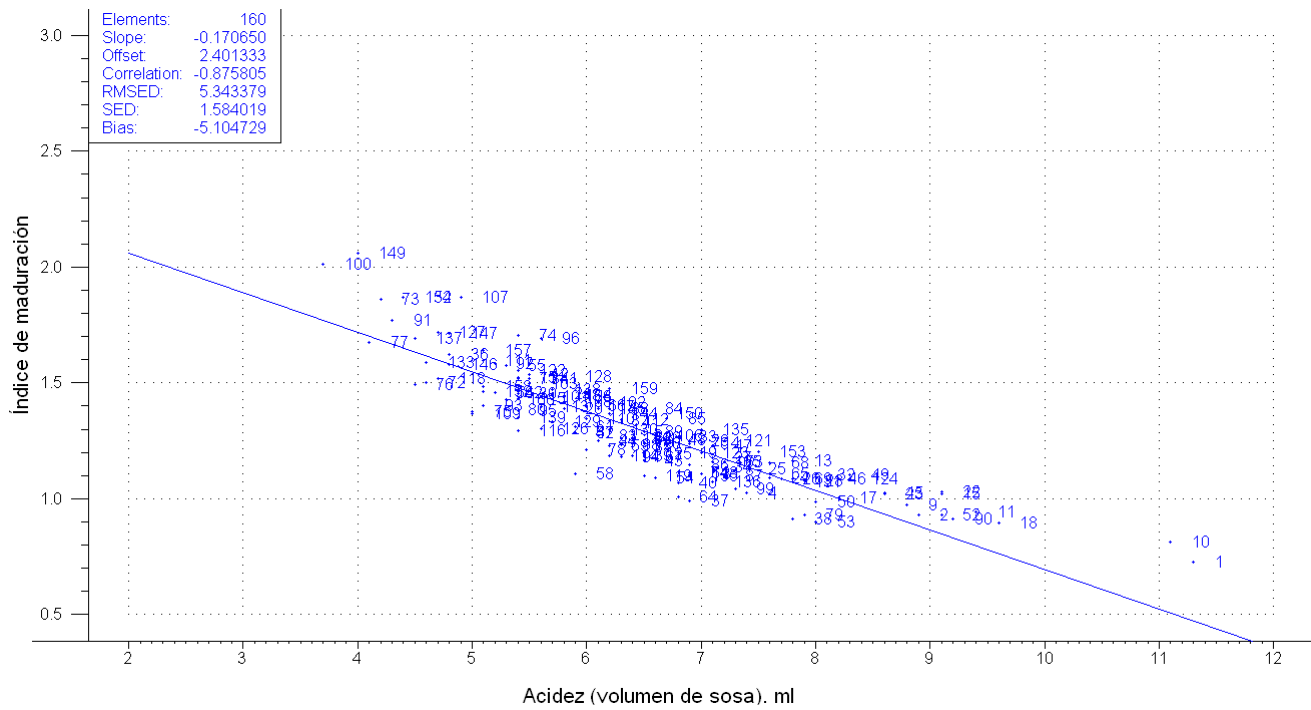


FIGURA 4.63: Valores de sosa frente a los de maduración para 160 tomates.

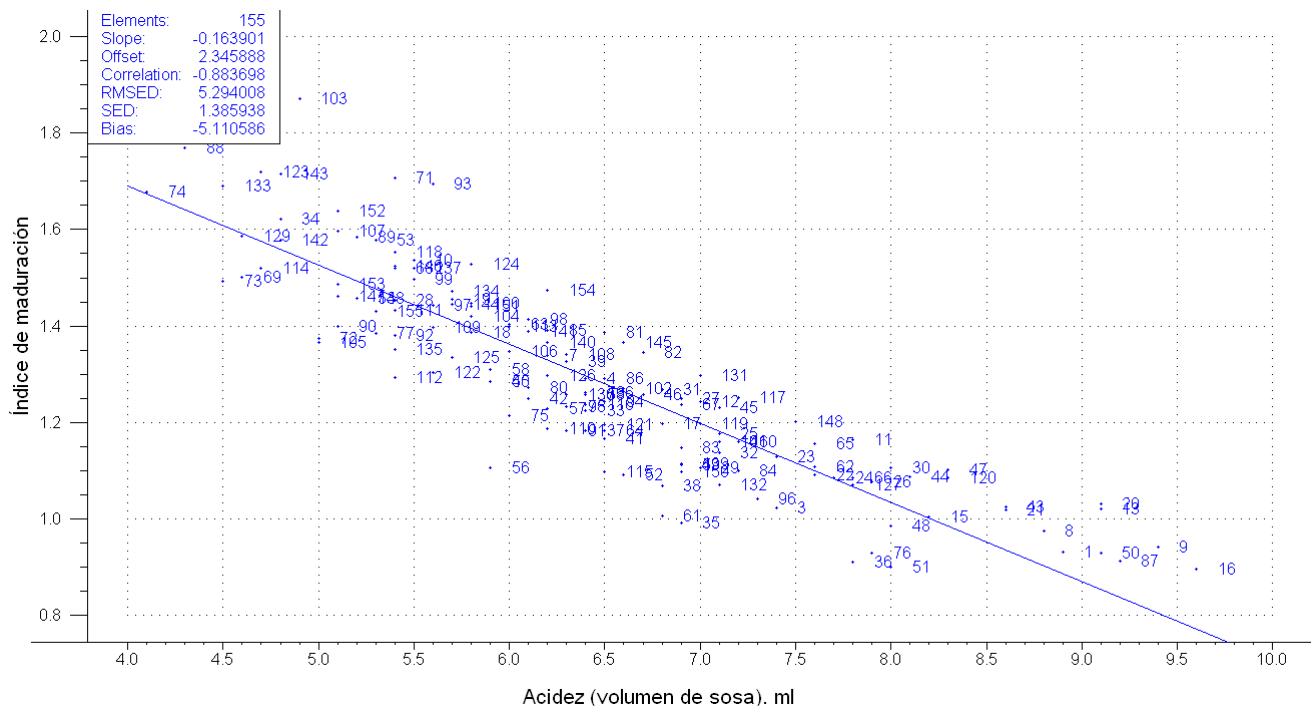


FIGURA 4.64: Valores de sosa frente a los de maduración para 155 tomates.

4.4. ESPECTROS

4.4.1. Espectros rango visible

Una vez analizados los atributos de los tomates en el apartado anterior se pasa ahora a analizar los espectros medidos. Se intentarán identificar los espectros erróneos y su número, para estar condiciones de evitar o no alguno antes de su uso en los métodos matemáticos lineales o no lineales posteriores. Es posible que algún espectro sea simplemente un caso de ruido, si es que el tomate presentaba unas características que impedían la recepción de la radiación visible por los detectores y por tanto la medida, o bien que algún dato se haya perdido por algún desplazamiento imprevisto de la muestra o de apertura accidental de la cubierta.

En la sección 4.4.17 se resumirán las medidas válidas para cada configuración de medida tras la revisión de todas ellas.

4.4.2. 621-700 nm. 45° horizontal

Se examinan en primer lugar los espectros medidos entre los 621 y los 700 nm. Un total de 80 puntos, uno por cada nanómetro. Se comienza representando el valor para 621 nm, en la zona visible de color rojo, para proseguir hasta alcanzar los 700 nm. Se presentan en la Figura 4.65 los espectros tal y como se obtuvieron y se registraron para la configuración de difusión interna horizontal a 45°, abreviado como difusión 45°(H) rango≡[621,700]nm. En ésta y siguientes figuras la numeración de las diferentes gráficas dentro de ellas corresponde a la de cada muestra estudiada.

Se aprecia que algunas gráficas poseen entre una medida y la siguiente pequeñas discontinuidades, que pueden deberse a desplazamientos de la muestra o de su base, o de movimientos en el detector. Este es el motivo por el cual no se utilizan estas gráficas directamente en los cálculos sino que por un lado se suavizan, promediando de 3 en 3 puntos, y por otro se normalizan con respecto a su máximo, con el fin de evitar el ruido y homogeneizar las respuestas con independencia del tamaño de la muestra. Así suavizadas las gráficas primero y después normalizadas al máximo se muestran en las Figuras 4.66 y 4.67.

4.4.3. 621-700 nm. 45° vertical

Los espectros medidos en posición vertical a 45 grados son los de la Figura 4.68.

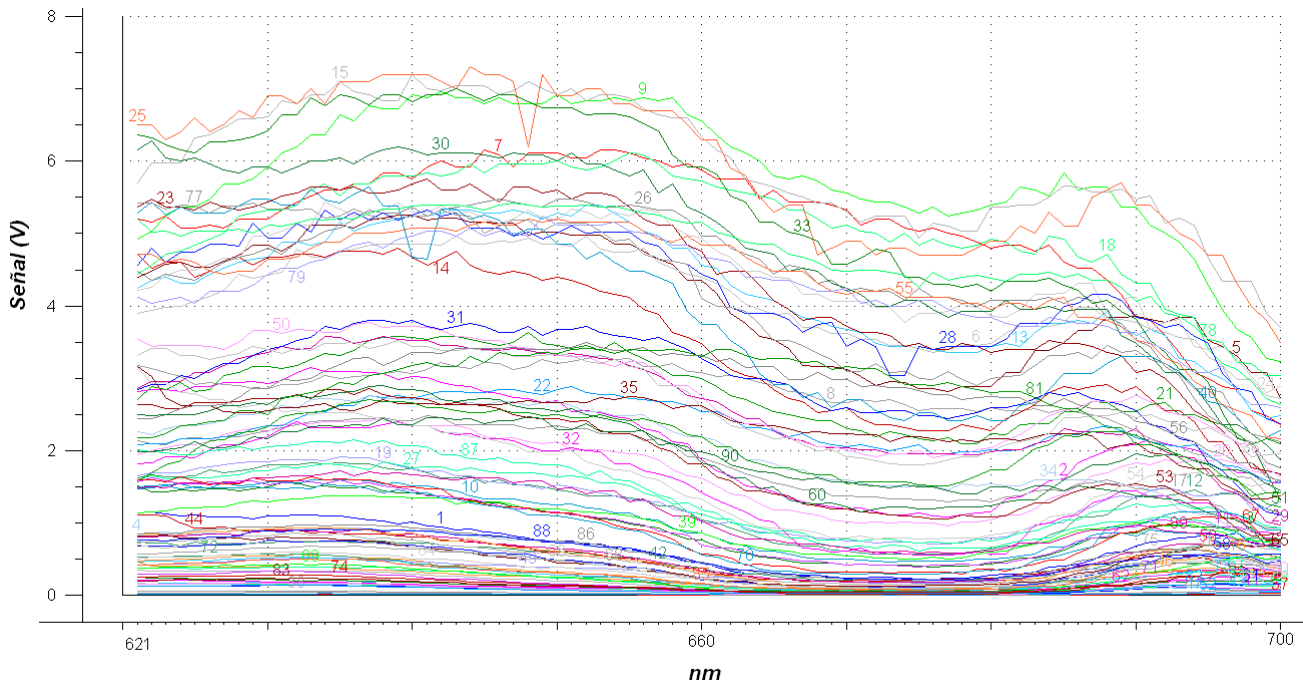


FIGURA 4.65: Espectros de difusión 45°(H) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

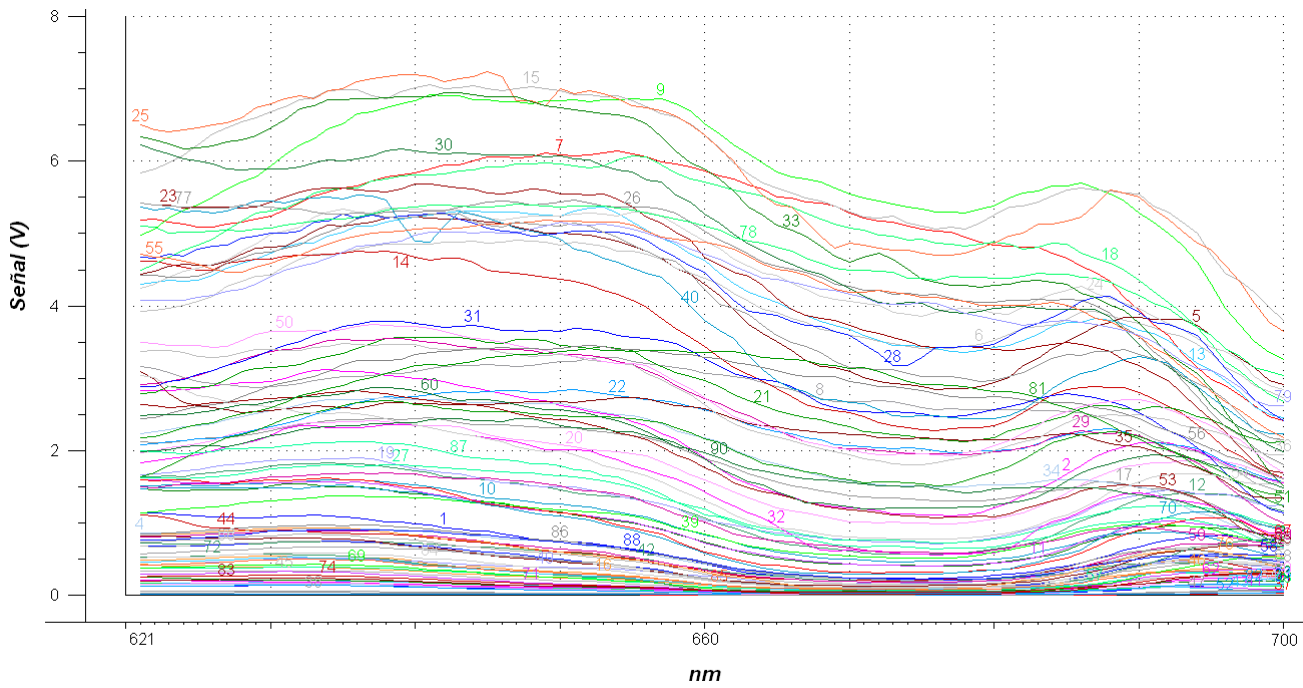


FIGURA 4.66: Espectros suavizados de difusión 45°(H) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

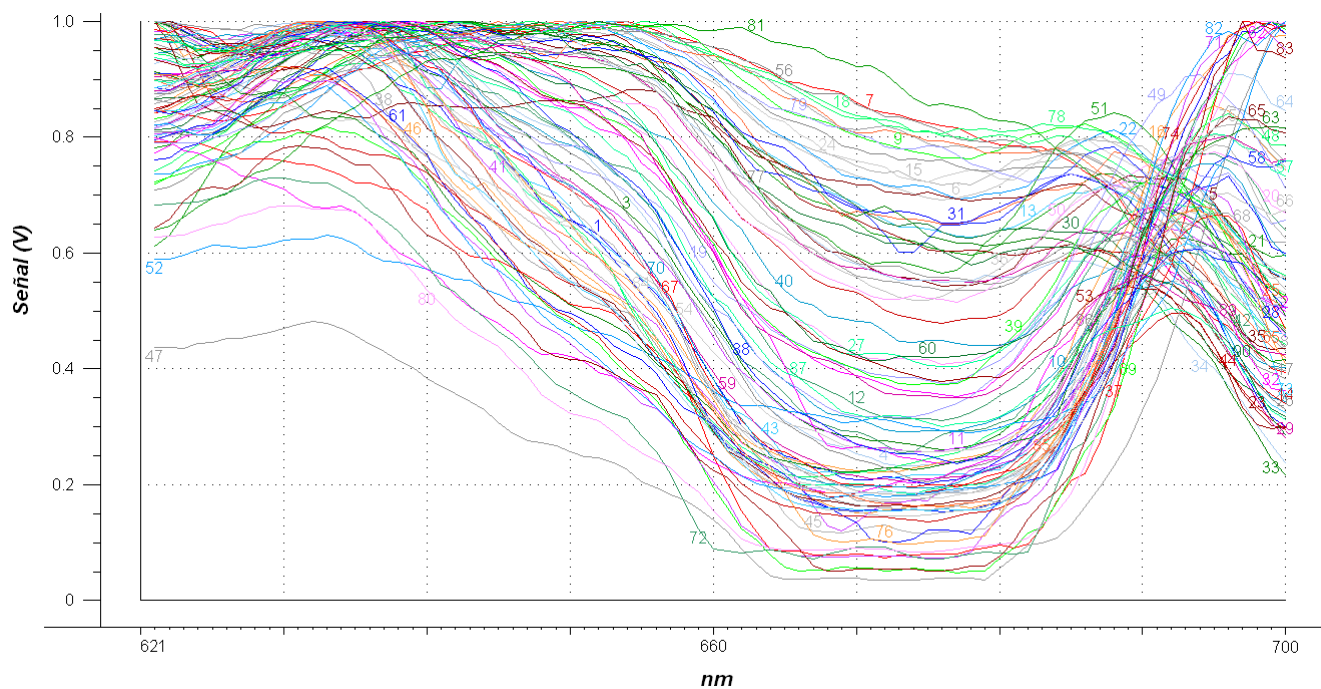


FIGURA 4.67: Espectros normalizados de difusión 45°(H) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

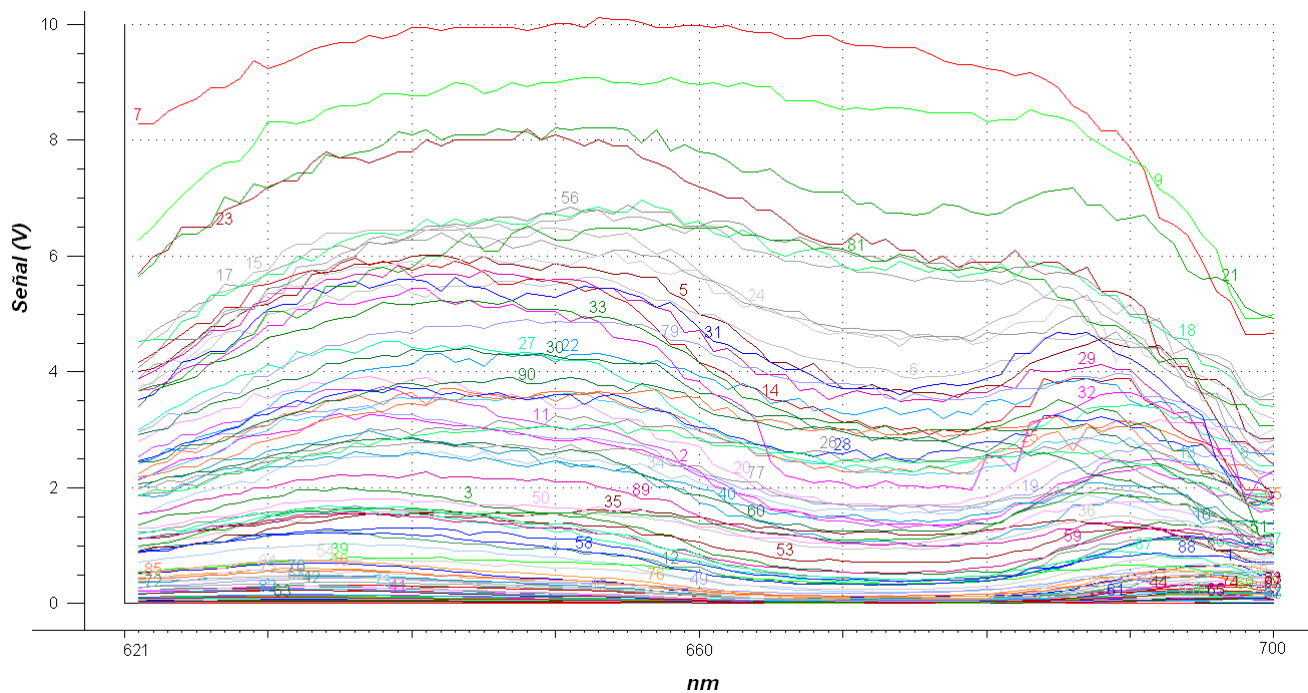


FIGURA 4.68: Espectros de difusión 45°(V) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

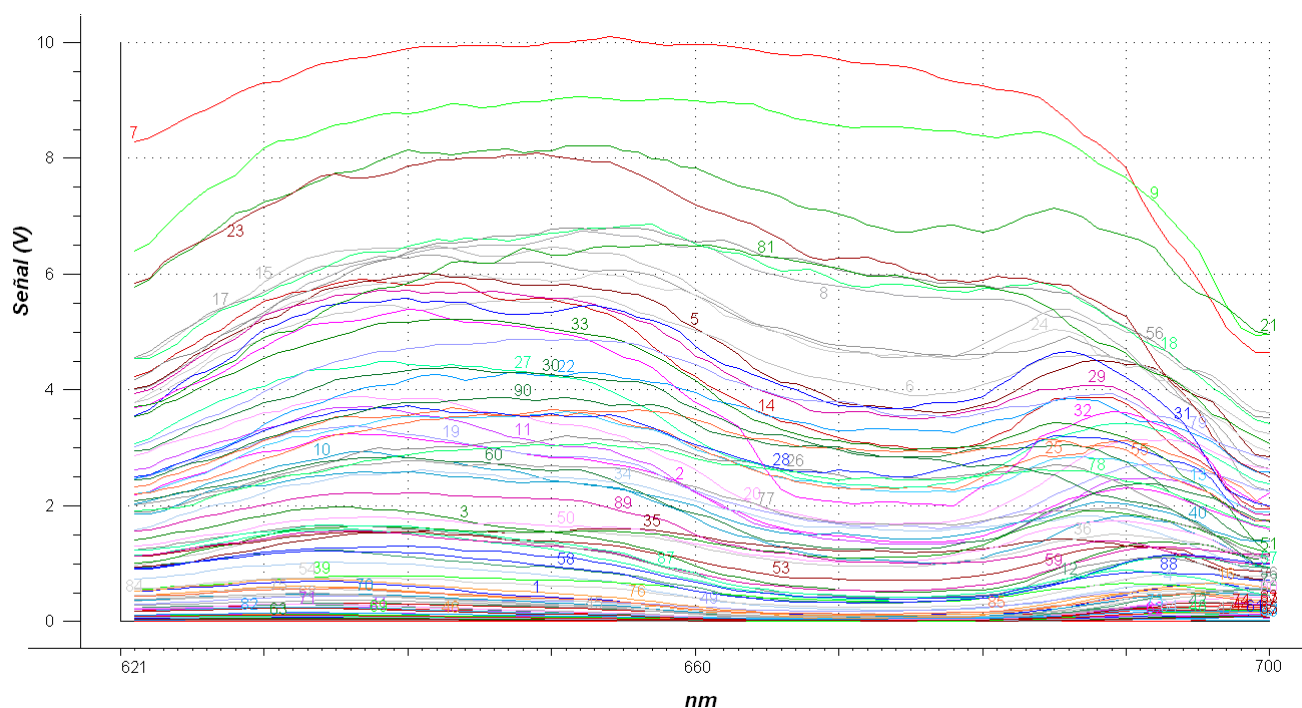


FIGURA 4.69: Espectros suavizados de difusión 45°(V) rango=[621,700]nm, 90 muestras.

Como se ha realizado antes, se suavizan y se normalizan antes de introducirlos en los cálculos, según se observa en las Figuras 4.69 y 4.70.

4.4.4. 621-700 nm. 90° horizontal

En las medidas de difusión interna a 90°, se tienen los espectros de la Figura 4.71.

Suavizados y normalizados los espectros muestran ahora las siluetas de las Figuras 4.72 y 4.73. En las gráficas de la Figura 4.73 se puede apreciar que existen espectros que en valor absoluto son muy pequeños en comparación a otros pero al normalizarlos todos al máximo se distinguen perfectamente aquellos que son ruido. Eliminandolos resultan pertenecer casi todos ellos a tomates con apariencia exterior verde y muy verde por lo que se presume que los tejidos menos maduros impiden el paso de la luz, en el rango de longitudes de onda aquí estudiados, en mayor medida que los más rojos y maduros. Eliminando los espectros ruidosos los datos presentan el aspecto de la Figura 4.74.

Todavía persisten algunos cuya gráfica es algo ruidosa pero en general muestran una tendencia y una silueta que puede aportar información. Los descartados son los espectros de los tomates 37, 38, 43, 46, 47, 48, 52, 61, 62, 63, 64, 71 y 82. Estos

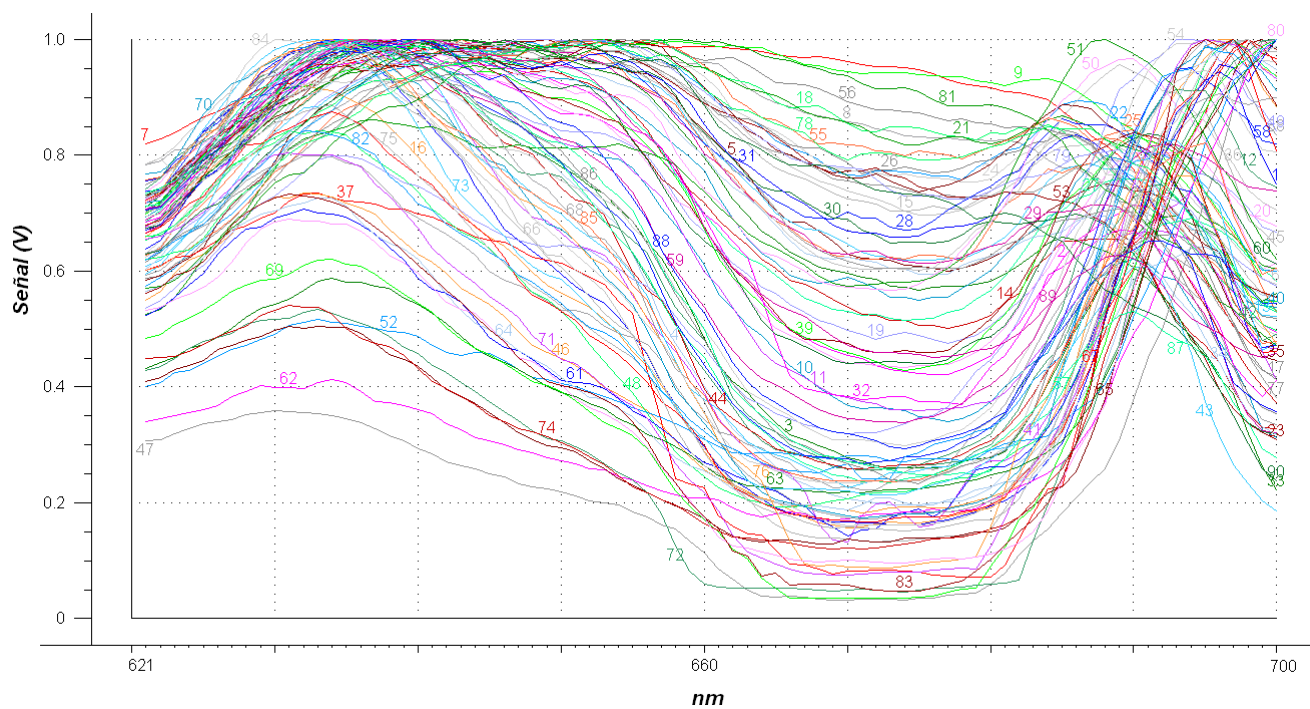


FIGURA 4.70: Espectros normalizados de difusión 45°(V) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

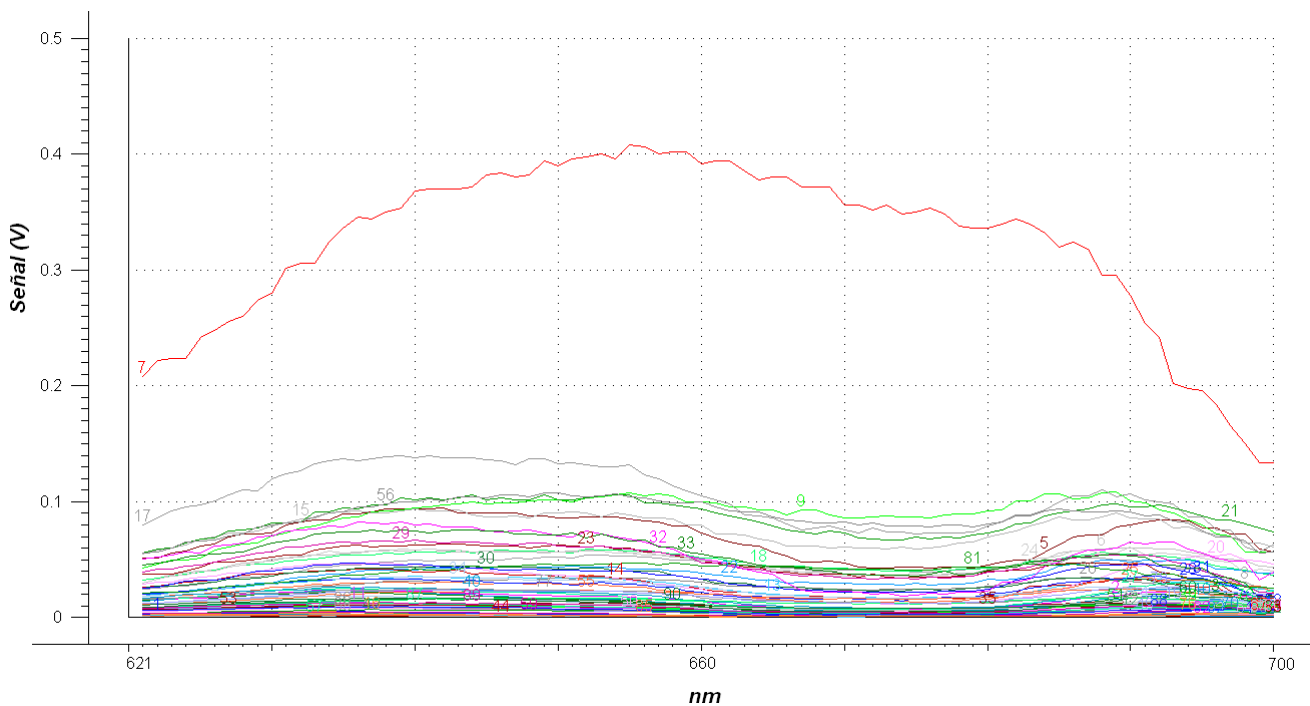


FIGURA 4.71: Espectros de difusión 90° rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

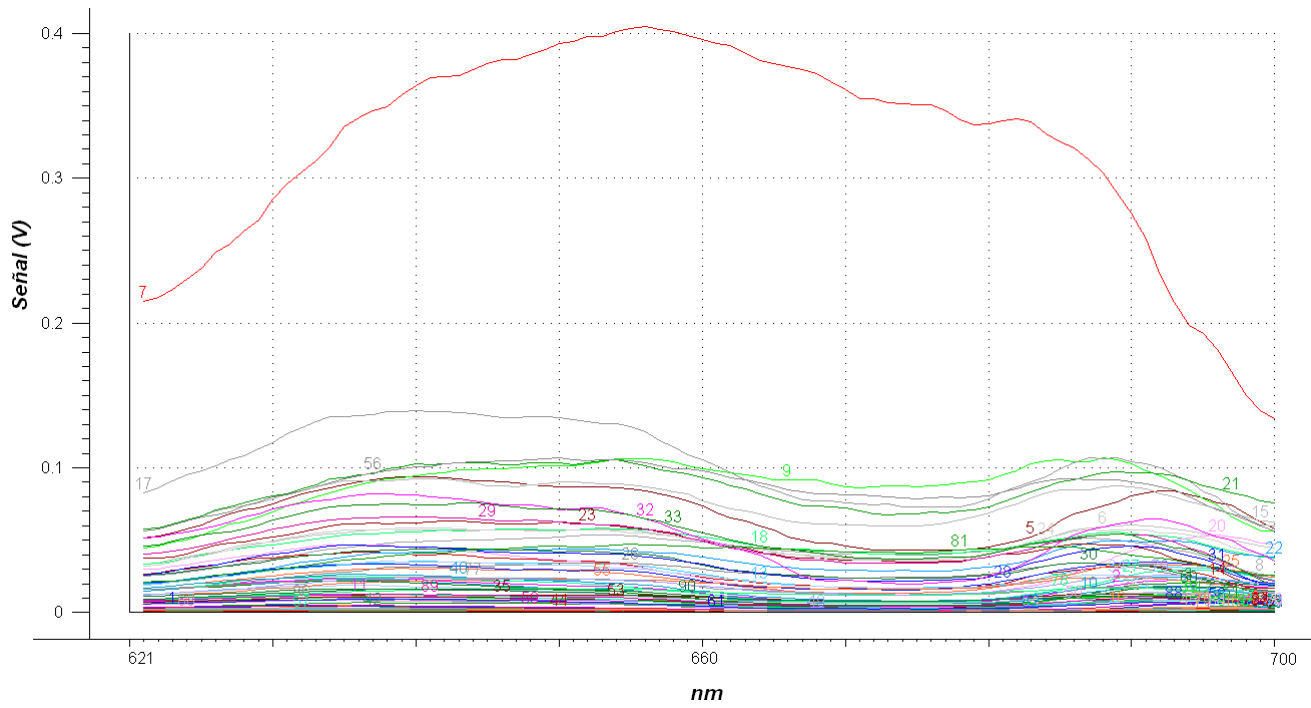


FIGURA 4.72: Espectros suavizados de difusión 90° rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

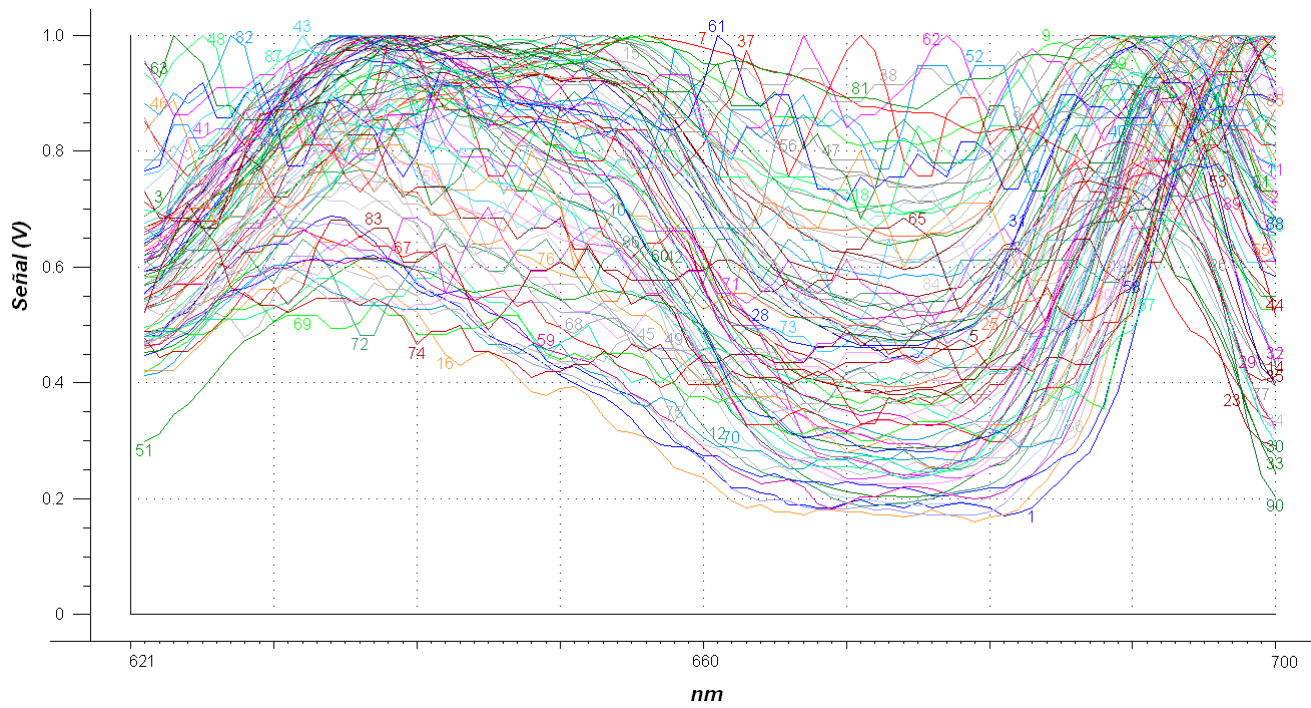


FIGURA 4.73: Espectros normalizados de difusión 90° rango≡[621,700]nm, 90 muestras.

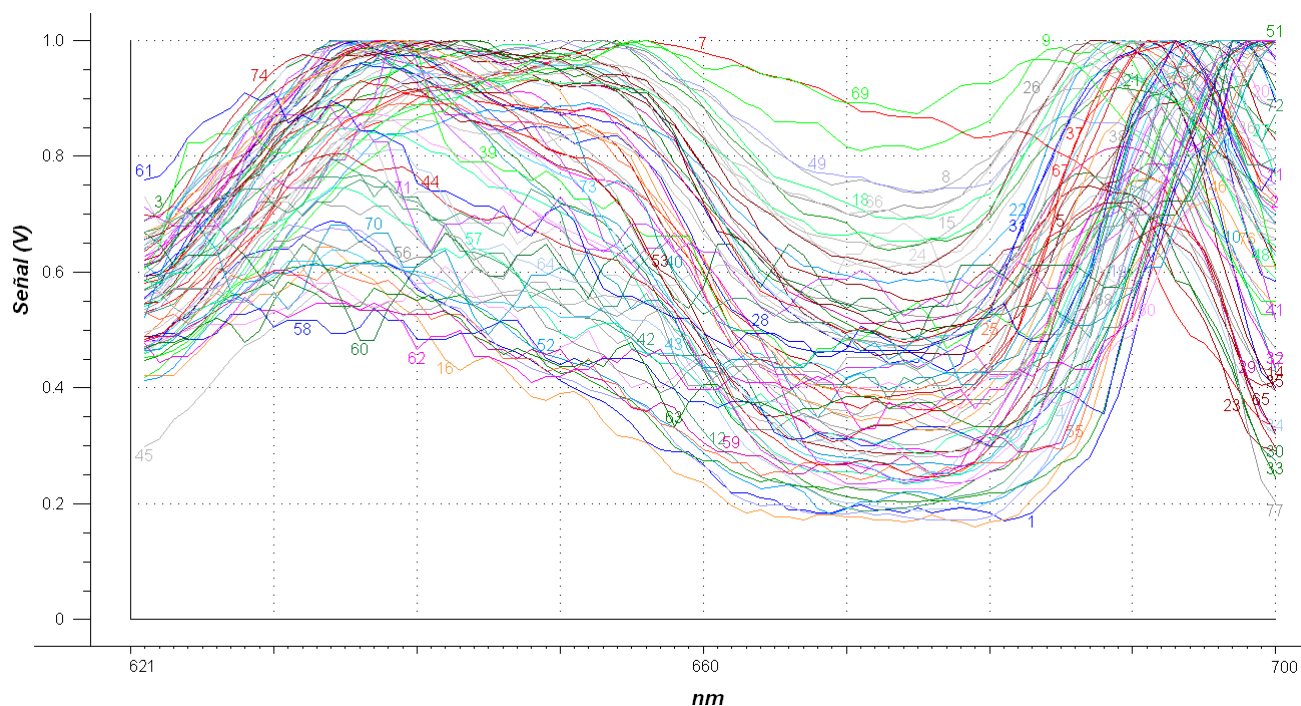


FIGURA 4.74: Normalizados de difusión a 90° rango $\equiv [621, 700]$ nm excluidos los ruidosos.

mismos se descartarán de los datos suavizados iniciales.

4.4.5. 621-700 nm. Transmisión

En transmisión los espectros medidos en el rango de 621 a 700 nm son los de la Figura 4.75. Para este caso son bastantes los espectros que tienen que ser descartados para posteriores análisis bien porque la señal es muy ruidosa y/o de baja intensidad.

Se detecta que los tres espectros de mayor magnitud (41, 59 y 68) no aportan información relevante y deben ser erróneos. Descartándolos resulta la Figura 4.76.

Ahora se deben averiguar los que son ruidosos y de pequeña intensidad, lo cual se resalta normalizando al máximo, como se observa en la Figura 4.77.

Para esta configuración de medida, la de transmisión, los espectros con ruido son más numerosos que para el caso de medida a 90°, porque lógicamente la distancia que debe atravesar la radiación visible es mayor y se atenúa en mayor proporción. En muchos casos la potencia no es suficientemente alta como para que una cantidad de fotones medible llegue a transmitirse de un lado a otro del tomate. Por ello se descartan, al mismo tiempo que los tres anteriormente mencionados, el 37, 38, 47, 48, 52, 61, 62, 63, 64, 67, 69, 71, 72, 73, 74, 82, 83, 84 y el 85. Mantenemos los espectros 1, 42, 43, 44, 45, 46, 54, 66, 70, 75, 76, y 80, aunque son de baja intensidad y ruidosos,

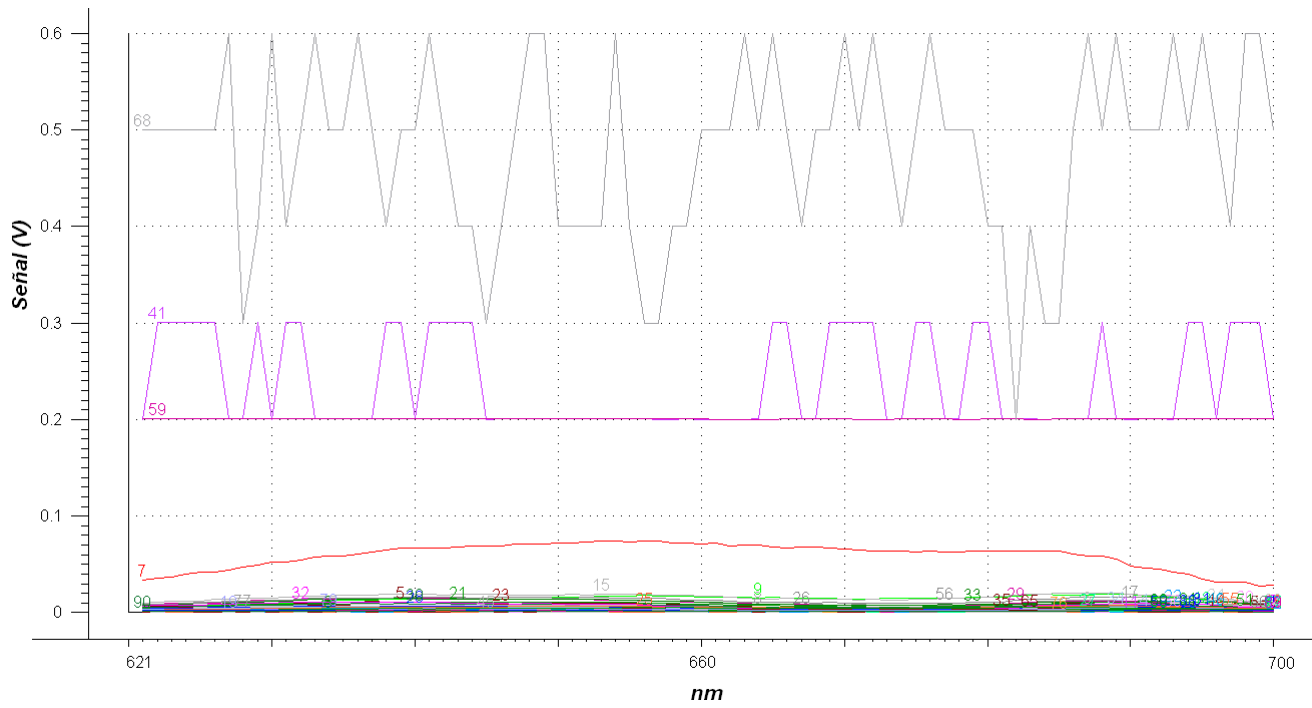


FIGURA 4.75: Espectros de transmisión rango $\equiv [621,700]$ nm.

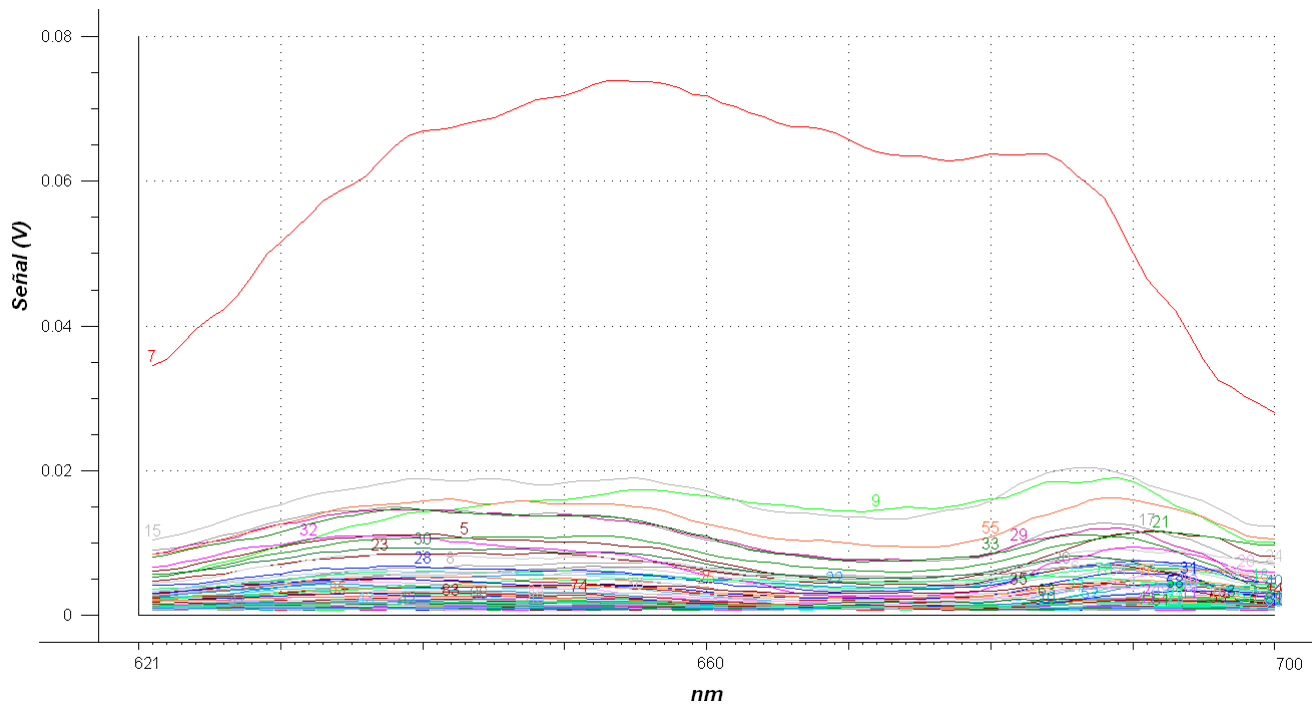


FIGURA 4.76: Espectros de transmisión rango $\equiv [621,700]$ nm excluidos algunos.

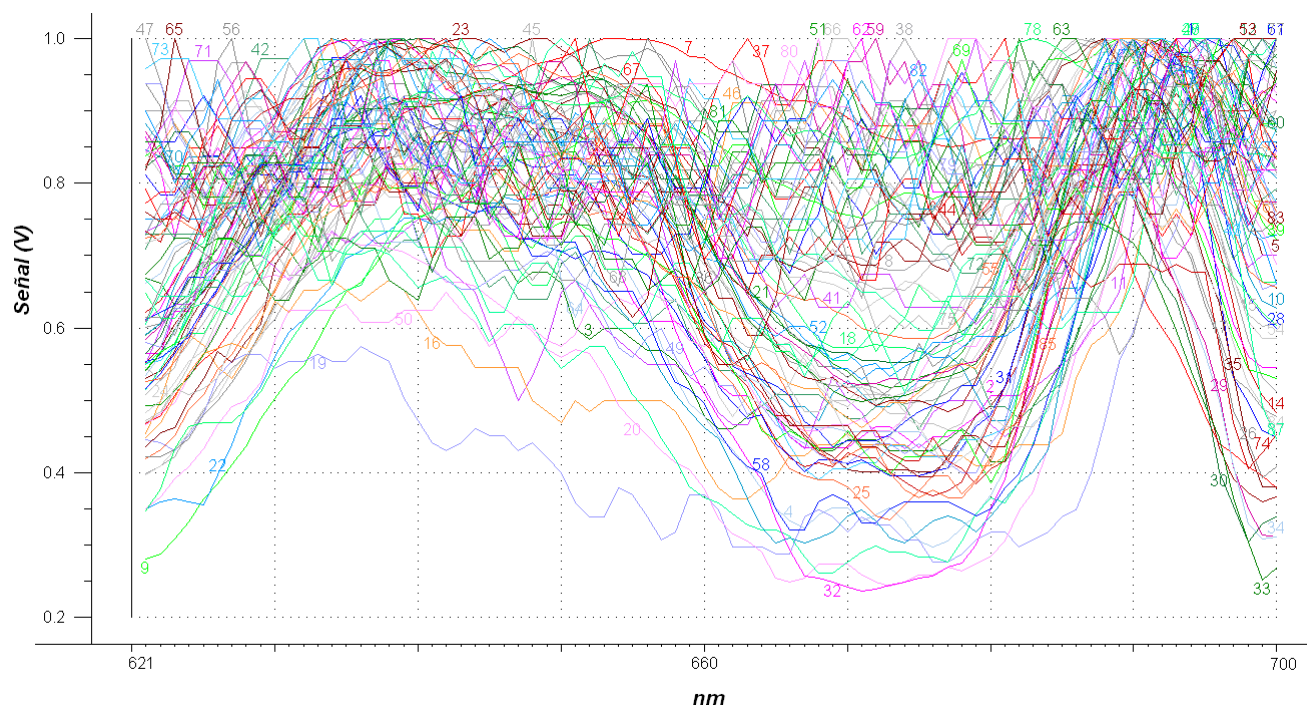


FIGURA 4.77: Espectros normalizados de transmisión rango $\equiv [621, 700]$ nm.

porque definen siluetas similares a las restantes. A continuación se representan los datos válidos que se usarán en los sucesivos cálculos en la Figura 4.78.

El inconveniente existente es que se ha disminuido la población de estudio de 90 a 68 muestras, es decir, en una cuarta parte. Esta reducción es la razón por la cual ciertas configuraciones de medida no se utilizan a lo largo de este trabajo, ya que son pocas las muestras a las que se les puede evaluar de forma satisfactoria el espectro resultando imposible comparar con las demás.

4.4.6. 576-620 nm. 45° horizontal

Se presentan a continuación los espectros medidos a 45° en configuración horizontal para las longitudes de onda situadas entre los 576 y los 620 nm, un total de 45 mediciones por muestra, sin efectuarles ningún tratamiento a los datos (sin suavizar ni normalizar), en la Figura 4.79.

Suavizando los valores y normalizando al máximo se tiene la Figura 4.80. En este caso no se observan tampoco mediciones con ruido.

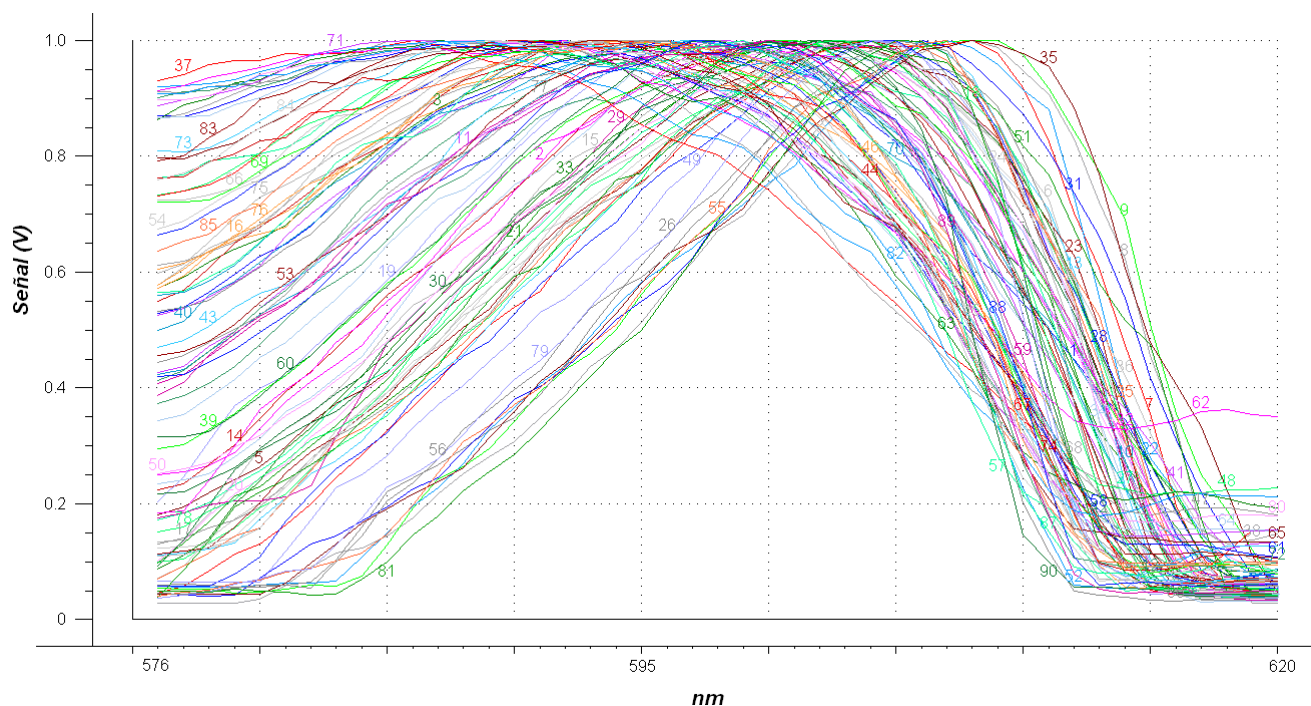


FIGURA 4.80: Espectros normalizados de difusión 45°(H) rango≡[576,620]nm, 90 muestras.

4.4.7. 576-620 nm. 45° vertical

Se muestran ahora los datos obtenidos en configuración vertical, también a 45°, en la Figura 4.81.

Para los métodos de cálculo posteriores se utilizan esos valores pero suavizados y normalizados al máximo. Estos últimos se muestran para observar posibles errores en la Figura 4.82.

No se aprecian muestras con ruido en los valores experimentales por lo que todas se consideran correctas.

4.4.8. 576-620 nm. 90° horizontal

En lo referente a la configuración a 90° se obtuvieron los valores de la Figura 4.83. Datos que se suavizan en primer lugar y después se normalizan al máximo. Estos últimos se representan en la Figura 4.84.

De aquí se extraen aquellos que no aportan información (ruidosos o nulos), como son el 37, 43, 46, 47, 52, 62, 63 y 64. Otros como el 35, 38, 41, 42, 44, 45, 48, 49, 61, 65, 71, 72, 74, 82, 85 se mantienen para futuros cálculos porque mantienen una silueta similar a los espectros correctos a pesar de presentar bastante ruido, como

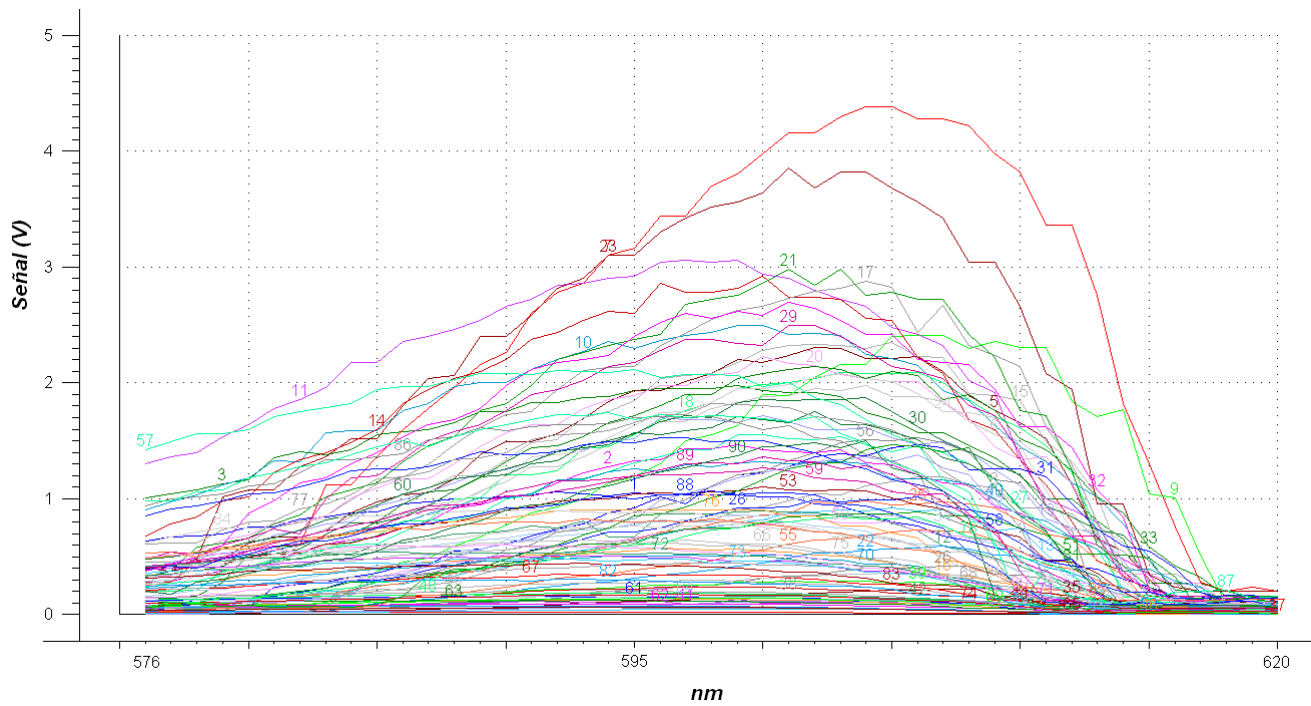


FIGURA 4.81: Espectros de difusión 45°(V) rango≡[576,620]nm, 90 muestras.

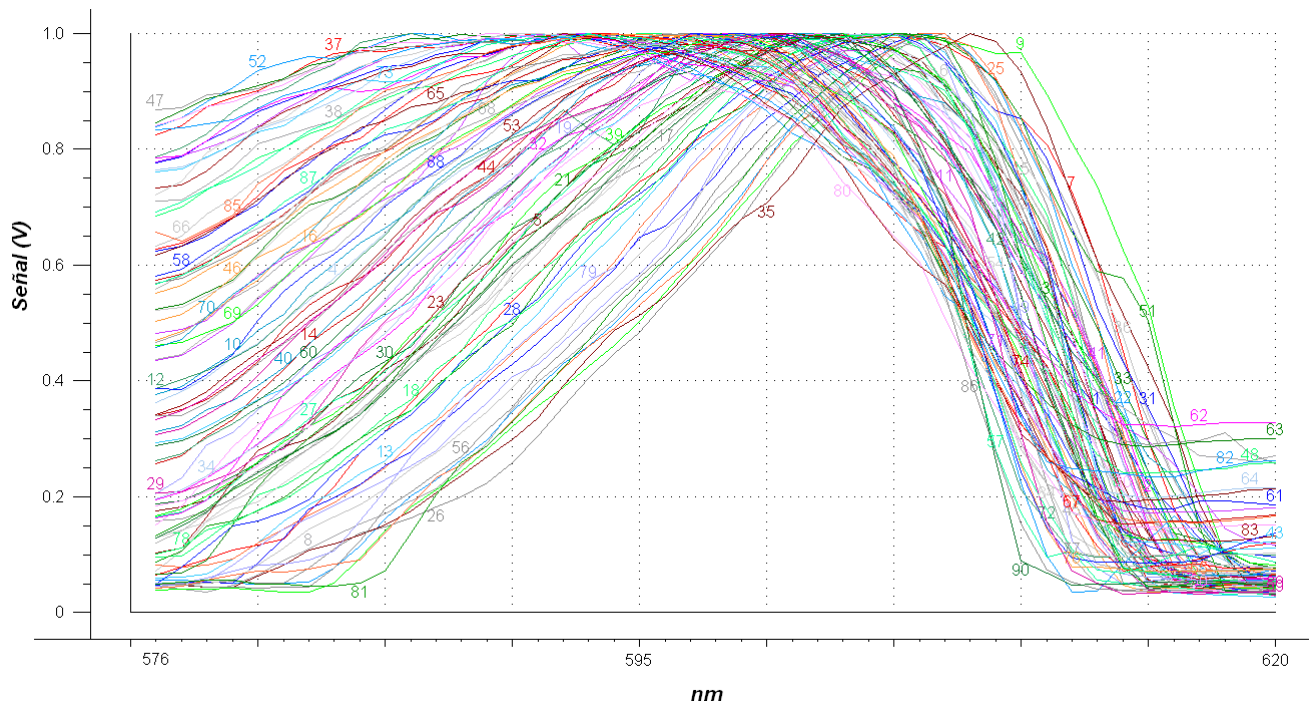


FIGURA 4.82: Espectros normalizados de difusión 45°(V) rango≡[576,620]nm, 90 muestras.

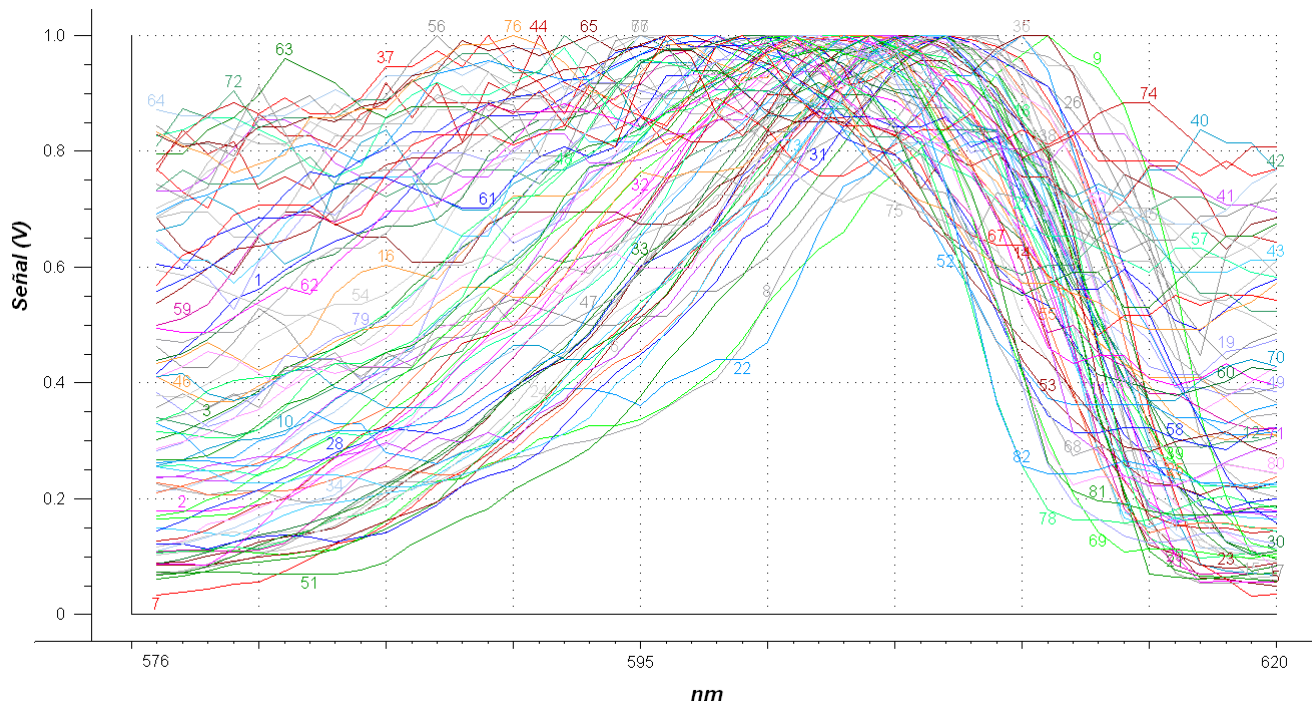


FIGURA 4.85: Espectros de difusión 90° rango=[576,620] nm, no ruidosos.

se observa en la Figura 4.85.

4.4.9. 576-620 nm. Transmisión

Por último, para terminar con las medidas de 576 a 620 nm, hay que concluir que en las medidas de transmisión sólo unos pocos tomates permitieron el paso de la radiación visible a través de ellos. La mayoría no lo hicieron. No es posible por consiguiente emplear los valores medidos mediante esta configuración para este rango de longitudes de onda.

4.4.10. 551-590 nm. 45° horizontal

En la Figura 4.86 se representan los datos conseguidos mediante la configuración de difusión horizontal a 45°, para el rango de longitudes de onda de 551 a 590 nm.

Se suavizan esos valores y se normalizan en busca de espectros muy ruidosos, como se aprecia en la Figura 4.87.

No se aprecian errores, tales como espectros muy ruidosos o nulos, o excesivamente grandes, en las medidas de difusión horizontal.

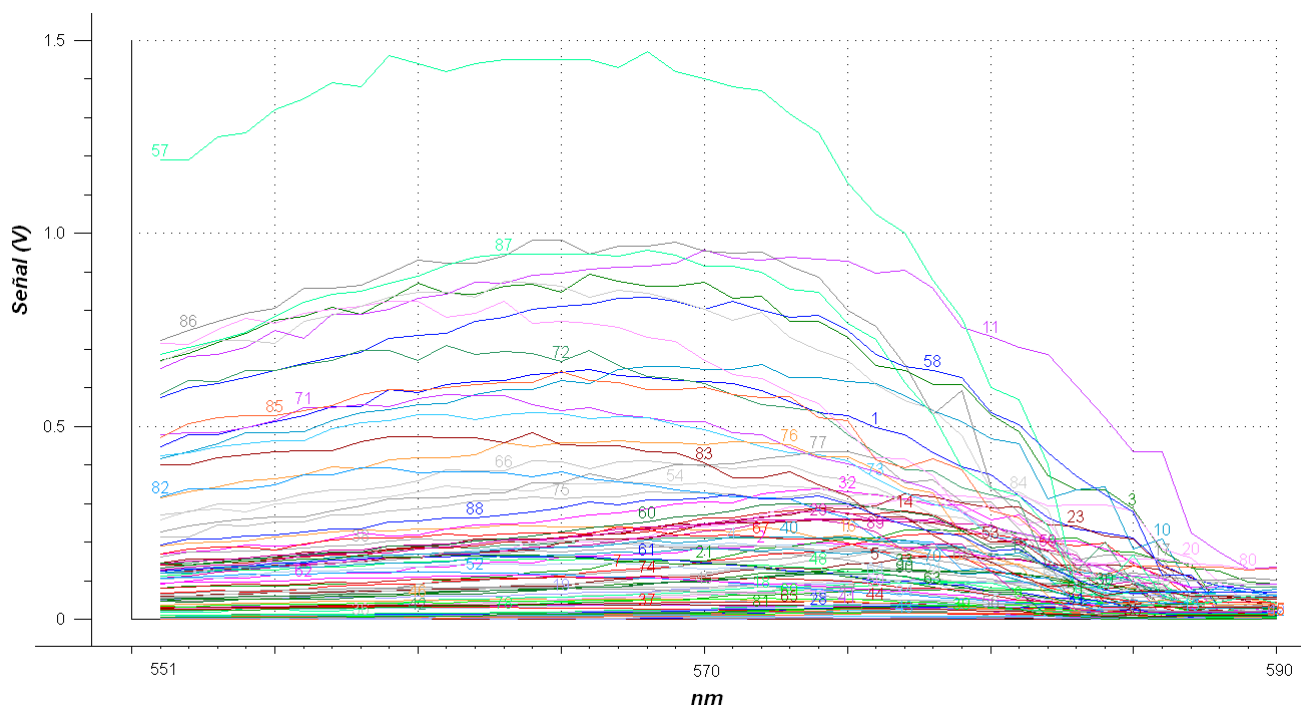


FIGURA 4.88: Espectros de difusión 45°(V) rango=[551,590] nm, 90 muestras.

4.4.11. 551-590 nm. 45° vertical

Se presentan a continuación los datos en difusión vertical, en la Figura 4.88, y su normalización, en la Figura 4.89. Se distinguen un par de espectros con bastantes discontinuidades aunque se acepta trabajar con ellos pues muestran una silueta similar al resto.

4.4.12. 551-590 nm. 90° horizontal

Teniendo en cuenta la configuración de 90° entre 551 y 590 nm se observa, en las Figuras 4.90 y 4.91, que la magnitud de las medidas es de unos pocos milivoltios, que se diferencian poco del milivoltio que es el nivel base de ruido del detector, y que existen más espectros ruidosos que con señal relevante. Se evitan pues estos registros en los sucesivos cálculos.

4.4.13. 551-590 nm. Transmisión

En el rango de longitudes de onda ahora estudiado la medida de transmisión no es relevante para la mayoría de los tomates, como se muestra en la Figura 4.92.

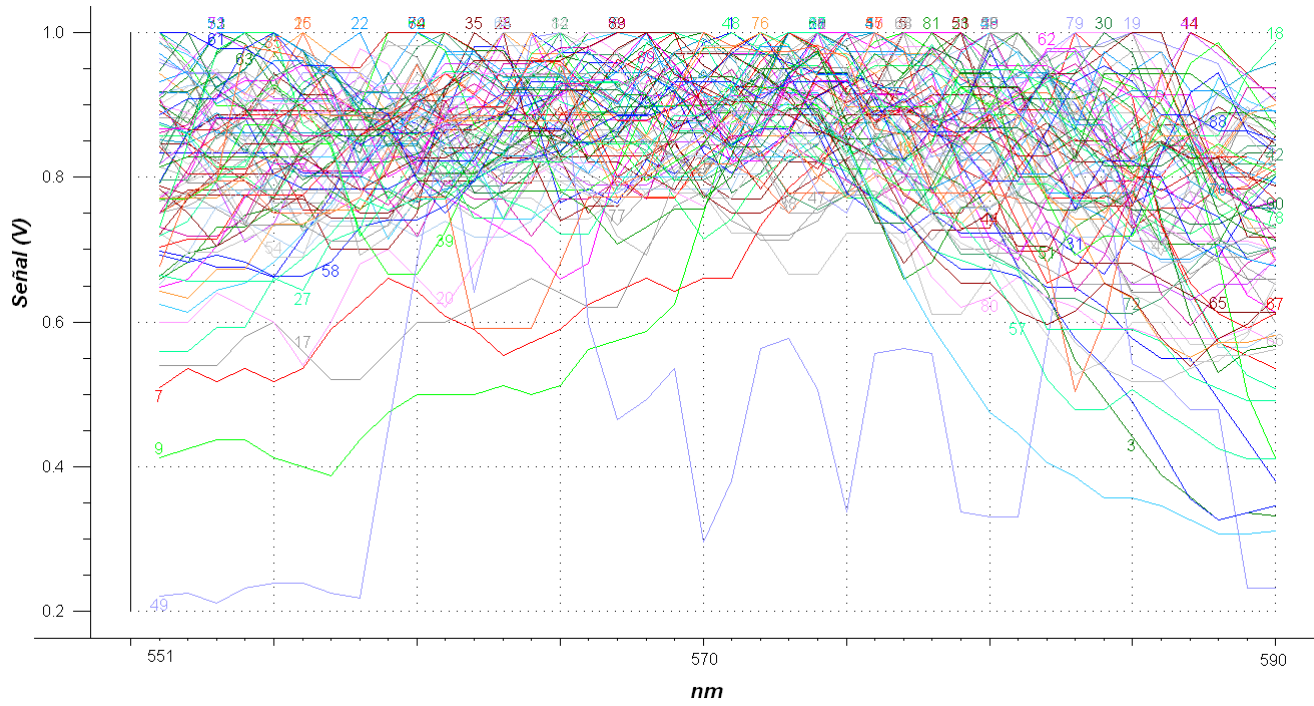


FIGURA 4.91: Espectros normalizados de difusión 90° rango≡[551,590] nm, 90 muestras.

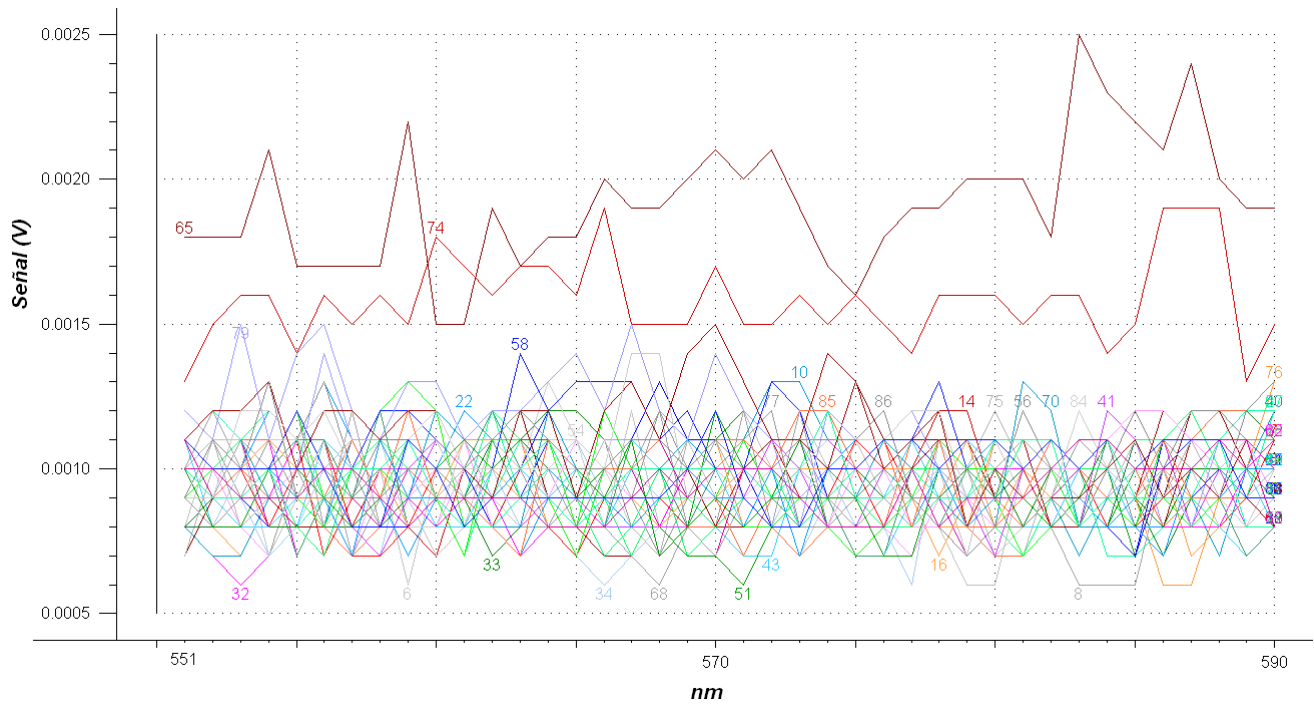


FIGURA 4.92: Espectros de transmisión rango≡[551,590] nm, 90 muestras.

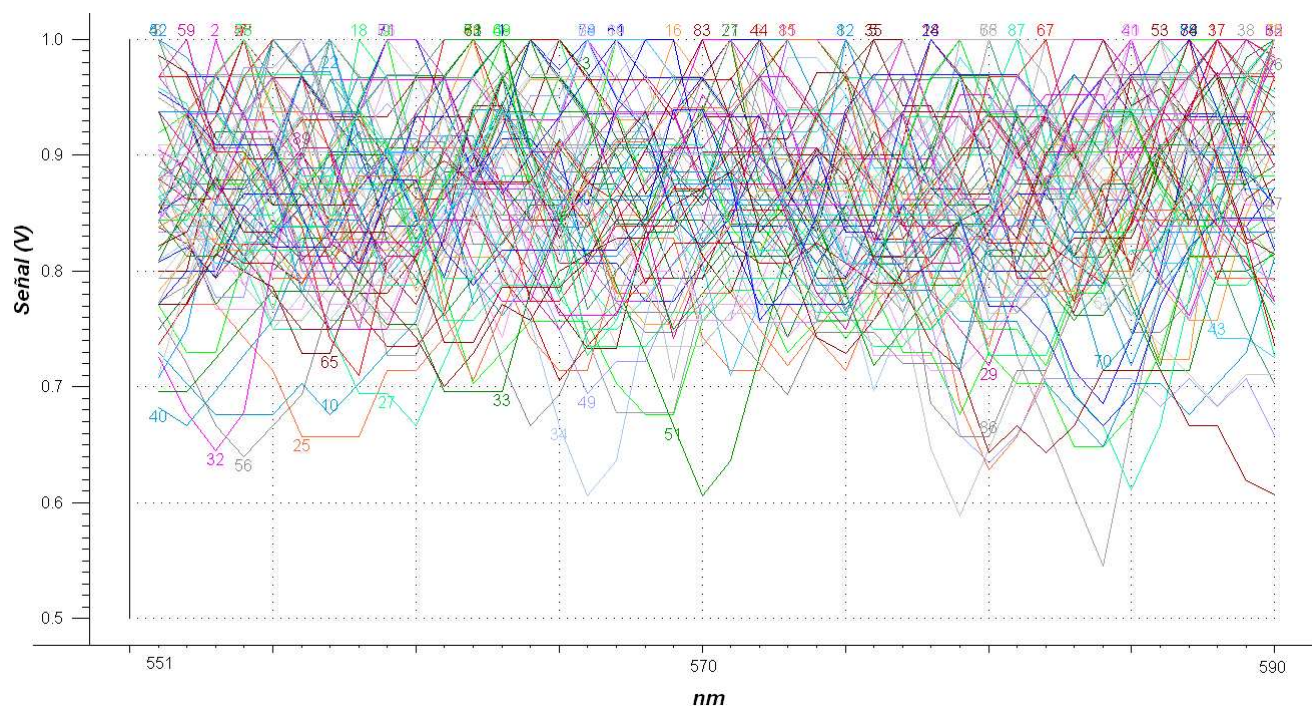


FIGURA 4.93: Espectros de transmisión rango $\equiv [551,590]$ nm, 90 muestras.

Se corrobora, según la Figura 4.93, la magnitud del ruido en las medidas observando los espectros normalizados.

4.4.14. 481-560 nm

En el rango de 481-560 nm hay unas cuantas muestras que sí pueden ser medidas en configuración horizontal, como se desprende de la Figura 4.94. Eliminando el 28, el cual presenta unos valores altos y una silueta disconforme con todas las demás, resulta la Figura 4.95.

Ahora se suavizan y se buscan medidas ruidosas en los espectros normalizados, en la Figura 4.96.

Cada vez, por una menor potencia en la fuente láser y por la mayor absorción de las longitudes de onda menores, es más difícil medir respuestas en los tejidos de los tomates. Así en la gráfica anterior si se eliminan las muestras 17, 32, 42 y 56, el resto pueden ser objeto de estudio. Los tomates 7, 23, 27, 33, 55, 78 y 86 presentan ciertos picos que pueden dificultar su estudio. Las medidas 8, 9, 22, 34, 35, 39, 43, 49, 79, 81 y 90 son nulas para esta configuración.

Si se estudia el mismo colorante pero en la configuración de medida vertical los espectros son muy similares a los horizontales y se corrobora además el error en la

resto son confusos. Por último en la configuración de transmisión todos los espectros son ruidosos o no hay medida.

4.4.16. 421-460 nm

En el rango de 421 a 460 nm, como en el comentado anteriormente, para las configuraciones vertical y horizontal la mayoría de los tomates presentan unas siluetas similares, con escasa diferencia en sus magnitudes, y 20 tienen valor nulo. En difusión a 90° sólo 8 espectros no son ruidosos. El resto varían aleatoriamente entre sus valores máximo y mínimo. En transmisión unos pocos dibujan algún tipo de silueta reconocible, la gran mayoría no nulos son gráficas de ruido en torno al milivoltio de señal.

4.4.17. Resumen espectros rango visible

En la Tabla 4.4, se presenta el cuadro resumen de los espectros medidos en cada configuración adoptada, indicando en cada caso el número de muestras válidas, junto al número de espectros que, visualmente, podrían ser susceptibles de no utilizarse en los cálculos.

configuración / nm	621-700	576-620	551-590	481-560	451-490	421-460
Horizontal	90	90	90	75(7)	64(54)	70(45)
Vertical	90	90	90	74(6)	64(49)	70(45)
90°	77	82(15)	0	23	64(50)	70(62)
Transmisión	68(12)	0	0	49(16)	0	0

TABLA 4.4: Espectros válidos para las diferentes configuraciones de medida.

4.4.18. Espectros rango infrarrojo cercano

Se utilizó el laser junto con los colorantes del infrarrojo y la respuesta registrada de los tomates a estas longitudes de onda resultó ser prácticamente análoga, ya fuera para tomates más rojos y maduros como para los más verdes y consistentes. La coincidencia de comportamiento de unos y otros ante radiación infrarroja vino a confirmar lo presentado en trabajos anteriores[36].

4.5. CONSISTENCIA DE LAS MEDICIONES DEL ESPECTRO

Era necesario comprobar que el espectro obtenido, para cada tomate y en cada configuración, como la media de los espectros capturados en el eje mayor y el menor, es representativa del tomate en su conjunto, es decir, que es igual, o estadísticamente igual[57], a la media que se obtendría sobre mediciones alrededor de todo el ecuador. También era necesario validar, desde el punto de vista estadístico, si la media de las 64 medidas que se efectúan en el eje mayor, y en el menor, es representativa del valor supuestamente correcto. Para ello se eligieron varios tomates que presentaran medida de transmisión. Al mismo tiempo que se capturaban las medidas en transmisión se capturaban las de difusión. Para el caso de la determinación de la consistencia en las medidas se usó una única longitud de onda representativa (670 nm) porque permitía medidas de transmisión.

En las mediciones la única diferencia entre el detector de transmisión y los de difusión a 45° consiste en el empleo de una lente de focalización del haz en el detector de transmisión debido a que esta señal es más débil[36, 141, 146]. No obstante los detectores para todas las medidas de los tomates siempre se emplean con y sin lente respectivamente, en las mismas condiciones; esto por tanto no influye en este análisis.

Se efectuaron 12 medidas alrededor de los tomates, repitiéndose la serie tres veces.

En la Tabla 4.5 se muestran los datos obtenidos para un tomate y el caso de difusión a 45° en horizontal.

Medidas realizadas	Varianza	Desviación	Media
36 medidas (3 x 12)	9,82099E-05	0,009910092	0,285888889
12 primeras	0,000166788	0,012914642	0,29066667
13 a 24	7,697E-05	0,00877324	0,28233333
25 a 36	3,7333E-05	0,0061101	0,28466666

TABLA 4.5: Estudio de la repetibilidad de las medidas de difusión (45°H).

En la Tabla 4.6 se presentan los valores obtenidos para la configuración de transmisión.

La variación máxima en la medida a 45° es del 4,5%, mientras que en transmisión es un poco mayor de doble, 9,5%. La medida a 45° es como cabía esperar menos sensible a la orientación y silueta irregular del tomate.

Medidas realizadas	Varianza	Desviación	Media
36 medidas (3 x 12)	8,00343E-08	0,000282903	0,00366
12 primeras	1,17673E-07	0,000343035	0,00362
13 a 24	7,83515E-08	0,000279913	0,003706667
25 a 36	7,48606E-08	0,000273607	0,003653333

TABLA 4.6: Estudio de la repetibilidad de las medidas de transmisión.

Se comprobó, tal como se detalló en el Capítulo 3, que con dos medidas ecuatoriales cualesquiera en ejes que se encuentren a 90° la medida calculada como promedio es representativa del tomate, tanto en transmisión como en difusión interna a 45° con $p < 0,02$. Este resultado es muy interesante pues ofrece la posibilidad de estudiar cada tomate tanto en difusión como en transmisión con sólo un par de medidas, con el gran ahorro de tiempo que eso proporciona a la hora de realizar los ensayos. En cualquier caso como los valores calculados son la media de 64 medidas (8 segundos trabajando a 8 Hertzios) se puede deducir por el teorema central del límite que cada valor medio es representativo de la media buscada teórica, reduciendo a la vez el nivel de ruido en un factor $(\frac{1}{\sqrt{64}})$, casi un orden de magnitud.

Por último comentar, en lo referente a las medidas *blossom-end*, que los resultados obtenidos no son nada alentadores pues algunas de las medidas se diferenciaban de otras incluso en un 50 por ciento. Las medidas *blossom-end* presentan una variabilidad mucho mayor que las ecuatoriales.

4.6. MODELOS MATEMÁTICOS LINEALES

En la Tabla 4.7 se muestran a modo de resumen los mejores valores de correlación, en calibración y validación, obtenidos para cada propiedad.

Propiedad	Muestras totales.	Muestras desechadas.	Correlación. Cal. y val.	Componentes principales.	Longitudes de onda.
Maduración	59	6	0,70 0,65	3	4
pH	60	5	0,74 0,71	2	4
°Brix	86	8	0,69 0,65	2	3
Residuo seco	88	8	0,68 0,65	1	2
Firmeza	85	7	0,81 0,80	1	1
Dureza superficial	89	7	0,72 0,70	1	1
Color interno	88	1	0,96 0,96	1	1
VNaOH	60	6	0,70 0,67	2	3

TABLA 4.7: Resumen de los mejores ajustes encontrados.

En la Tabla 4.8 se detallan los valores concretos de las longitudes de onda que proporcionan los mejores ajustes de la tabla anterior, así como el método empleado.

Reduciendo el número de componentes principales de los mejores ajustes se obtienen nuevos coeficientes, Tabla 4.9.

Eliminando algunas longitudes de onda de los mejores ajustes los coeficientes de correlación varían como se puede apreciar en la Tabla 4.10.

Si se añaden al modelo final tomates que inicialmente fueron descartados, los coeficientes varían según la Tabla 4.11.

En la Tabla 4.12 se presentan los errores correspondientes a cada ajuste.

En la Tabla 4.13 se muestran el rango de los valores de las propiedades y los errores de los modelos hallados, junto al error asociado a cada medida destructiva.

Propiedad	Longitudes de onda (nm)	Configuración	Método
Maduración	686 640 623 620	Transmisión	PLS
pH	610 600 591 580	Transmisión	PLS
°Brix	606 601 575	Difusión 45° vertical	PLS
Residuo seco	681 659	Difusión 90°	MLR
Firmeza	656	Difusión 45° horizontal	PLS
Dureza superficial	575	Difusión 45° vertical	MLR
Color interno	575	Difusión 45° vertical	PLS
VNaOH	547 506 484	Difusión 90°	PLS

TABLA 4.8: Valores concretos de las longitudes de onda de los mejores ajustes.

Propiedad	Mejor modelo.	Eliminando 1 PC del mejor modelo.	Eliminando 2 PCs del mejor modelo.
Maduración	0,70 0,65	0,70 0,62	0,54 0,47
pH	0,74 0,71	0,53 0,47	-
°Brix	0,69 0,65	0,42 0,37	-
VNaOH	0,70 0,67	0,63 0,56	-

TABLA 4.9: Análisis de reducción de componentes principales en los mejores ajustes.

Propiedad	Mejor modelo.	Eliminando 1 λ del mejor modelo.	Eliminando 2 λ del mejor modelo.
Maduración	0,70 0,65	0,69 0,61	0,59 0,54
pH	0,74 0,71	0,72 0,68	0,56 0,51
°Brix	0,69 0,65	0,51 0,47	0,64 0,62
Residuo seco	0,68 0,65	0,47 0,43	-
VNaOH	0,70 0,67	0,62 0,57	0,62 0,57

TABLA 4.10: Análisis de los mejores ajustes reduciendo longitudes de onda.

Propiedad	Mejor modelo de calibrado. Cal. y val.	Un tomate añadido al mejor modelo. Cal. y val.	2 tomates más al mejor modelo. Cal. y val.	3 tomates más al mejor modelo. Cal. y val.
Maduración	0,70 0,65	0,66 0,60	0,64 0,57	0,63 0,56
pH	0,74 0,71	0,72 0,68	0,71 0,66	0,66 0,60
°Brix	0,69 0,65	0,66 0,62	0,64 0,60	0,60 0,55
Residuo seco	0,68 0,65	0,65 0,61	0,64 0,60	0,61 0,57
Firmeza	0,81 0,80	0,80 0,78	0,79 0,77	0,77 0,76
Dureza sup.	0,72 0,70	0,70 0,69	0,69 0,67	0,67 0,65
VNaOH	0,70 0,67	0,67 0,64	0,64 0,58	0,58 0,51

TABLA 4.11: Análisis añadiendo al mejor modelo muestras que fueron inicialmente descartadas.

Propiedad	RMSEP	SEP
Maduración	0,141	0,142
pH	0,129	0,13
°Brix	0,269	0,271
Residuo seco	0,411	0,414
Firmeza	0,58	0,583
Dureza sup.	1,161	1,168
Color int.	0,12	0,12
VNaOH	0,359	0,363

TABLA 4.12: Errores asociados a los mejores ajustes encontrados.

Propiedad.	Máximo.	Mínimo.	Rango.	Error de medida.	Error del modelo.
Maduración	1,85	0,85	1	0,14	0,14
pH	4,7	3,9	1,2	0,01	0,13
°Brix	6	4	2	0,1	0,27
Residuo seco	7,7	4,8	2,9	0,03	0,41
Dureza int.	7,45	1,8	5,65	0,1	0,58
Dureza sup.	13,5	6	7,5	1	1,17
Color int.	0,15	-1,6	1,75	0,02	0,12
VNaOH	4,5	2	2,5	0,1	0,36

TABLA 4.13: Medidas asociadas a cada característica y error correspondiente.

4.7. MODELOS MATEMÁTICOS NO LINEALES

A continuación se presentan los resultados conseguidos al emplear redes neuronales multicapa con diferente número de neuronas en la capa oculta y aprendizaje *backpropagation*[135, 162]. Los espectros medidos de los tomates son los datos de entrada a la red y como salida de la misma se propone cada una de las propiedades medidas a los tomates. Los espectros empleados corresponden a los de las configuraciones a 45°. Se utiliza el programa de cálculo matemático MATLAB [39, 41, 44, 134, 234] y su paquete de redes neuronales. Cada red funciona para una única característica en cada caso; es decir, se intenta aprender y predecir la maduración en un modelo, luego los °Brix con otra red diferente y así sucesivamente. No se combinan propiedades durante los aprendizajes.

Los mejores datos de validación obtenidos de todos los ensayos realizados se presentan en las Tablas 4.14 y 4.15. Los coeficientes de las Tablas se corresponden con los calculados sobre las redes neuronales con el método *K-Fold cross validation*. Éste consiste en dividir en diez partes el conjunto total de datos de entrenamiento, dejando una parte para validar y el resto para calibrar. Esto se repite diez veces, cambiando cada vez el grupo de validación a uno nuevo y finalmente se promedian los errores de todos los cálculos para ofrecer un único valor. En los siguientes apartados se detallan algunos de los resultados más relevantes y se muestran ejemplos de entrenamientos y valores de correlación y error conseguidos en los aprendizajes.

Prop.	nm Config.	621-700				576-620			
		45 Hor	45 Ver	45 H*	45 V*	45 Hor	45 Ver	45 H*	45 V*
Madur.	Coef. corr.	0,55	0,85	0,5	0,5	0,6	0,6	0,65	0,65
	Error	0,35	0,3	0,5	0,45	0,3	0,4	0,35	0,32
pH	Coef. corr.	0,75	0,8	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	0,9
	Error	0,3	0,19	0,14	0,3	0,25	0,2	0,18	0,13
°Brix	Coef. corr.	0,68	0,4	0,75	0,7	0,65	0,5	0,65	0,5
	Error	0,6	0,7	0,65	0,5	1,2	0,9	0,8	0,9
R. seco	Coef. corr.	0,65	0,8	0,7	0,7	0,75	0,3	0,7	0,5
	Error	0,9	0,7	1,1	1,2	0,9	1,4	0,85	1
Firm.	Coef. corr.	0,6	0,82	0,7	0,74	0,5	0,8	0,7	0,8
	Error	2,5	1,3	2,5	1,5	2,5	1,2	2,3	1,8
D. sup.	Coef. corr.	0,4	0,8	0,5	0,87	0,7	0,71	0,73	0,7
	Error	2,5	2	3	1,7	2,8	2,5	2	2,2
C. int.	Coef. corr.	0,9	0,96	0,93	0,92	0,97	0,98	0,97	0,98
	Error	0,4	0,32	0,32	0,33	0,2	0,15	0,16	0,16
VNaOH	Coef. corr.	0,87	0,68	0,65	0,59	0,85	0,8	0,63	0,65
	Error	0,5	0,77	0,93	0,88	0,7	0,8	1	0,9

TABLA 4.14: Resultados de validación para las redes neuronales según intervalos y configuraciones de medida. (* datos normalizados)

Prop.	nm Config.	551-590				551-700			
		45 Hor	45 Ver	45 H*	45 V*	45 Hor	45 Ver	45 H*	45 V*
Madur.	Coef. corr.	0,6	0,6	0,7	0,6	0,75	0,5	0,8	0,64
	Error	0,4	0,4	0,3	0,55	0,25	0,4	0,45	0,4
pH	Coef. corr.	0,8	0,5	0,65	0,7	0,87	0,7	0,7	0,8
	Error	0,17	0,2	0,2	0,2	0,16	0,4	0,25	0,45
°Brix	Coef. corr.	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,66	0,7	0,7
	Error	0,8	1	0,8	0,7	0,5	0,64	0,64	0,55
R. seco	Coef. corr.	0,7	0,72	0,7	0,7	0,8	0,6	0,8	0,6
	Error	1,2	0,86	1	0,9	0,7	1,4	1	1
Firm.	Coef. corr.	0,82	0,5	0,8	0,6	0,85	0,9	0,8	0,9
	Error	1,3	2	0,8	1,8	1,3	0,9	1,3	1
D. sup.	Coef. corr.	0,8	0,7	0,8	0,8	0,5	0,8	0,6	0,92
	Error	1,5	2,4	1,8	2	4	2	2,4	1,7
C. int.	Coef. corr.	0,9	0,95	0,98	0,93	0,99	0,95	0,99	0,99
	Error	0,3	0,3	0,2	0,4	0,22	0,2	0,2	0,2
VNaOH	Coef. corr.	0,7	0,63	0,76	0,4	0,85	0,82	0,82	0,85
	Error	0,7	1	1,1	0,8	0,6	0,8	0,5	0,45

TABLA 4.15: Resultados de validación para las redes neuronales según intervalos y configuraciones de medida. (* datos normalizados)

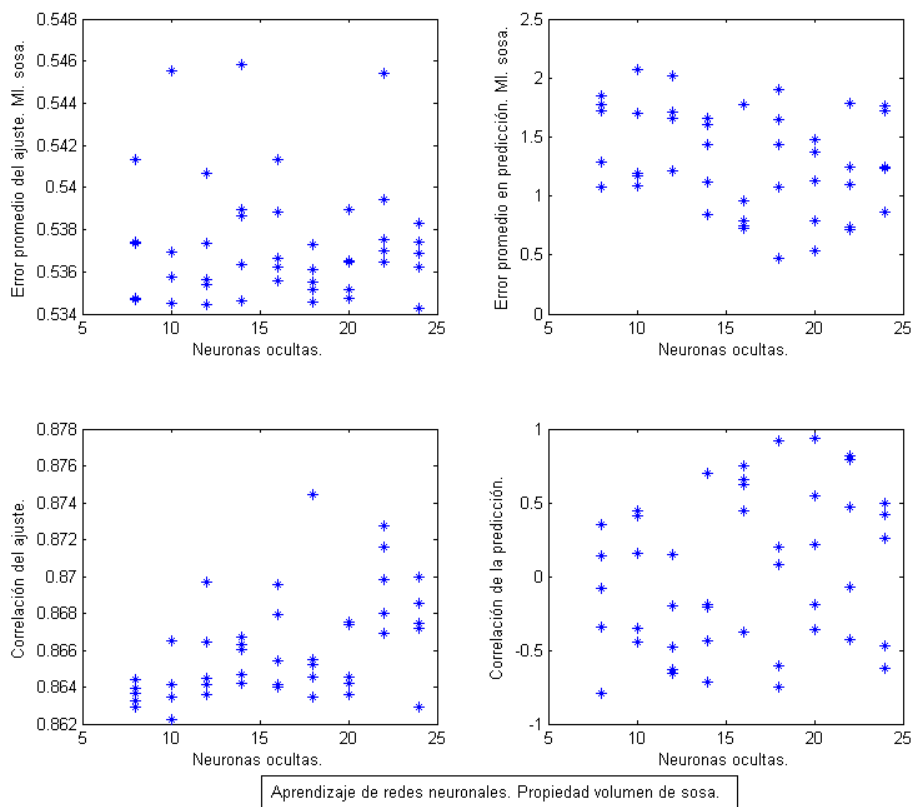


FIGURA 4.102: Aprendizajes para la acidez rango $\equiv [621,700] \text{nm } 45^\circ(\text{H})$.

4.7.1. Espectros 621-700 nm. Configuración 45° horizontal

Para la configuración de medida a 45° en horizontal y longitudes de onda de 621 a 700 nm, con respecto al volumen de sosa, el mejor aprendizaje, que ofrece un error en torno a 0,5 ml tanto en predicción como en calibrado, se observa entre los de la Figura 4.102. Varios aprendizajes referidos a la propiedad de pH se presentan en la Figura 4.103. En la Figura 4.104 se observan distintas redes entrenadas para del índice de maduración. Los grados Brix pueden determinarse como se aprecia en la Figura 4.105. Aprendizajes del tanto por ciento de residuo seco pueden observarse en la Figura 4.106. La firmeza puede determinarse como se aprecia en la Figura 4.107 con diferentes valores de correlación y error. La dureza superficial puede aprenderse con los valores que se aprecian en la Figura 4.108.

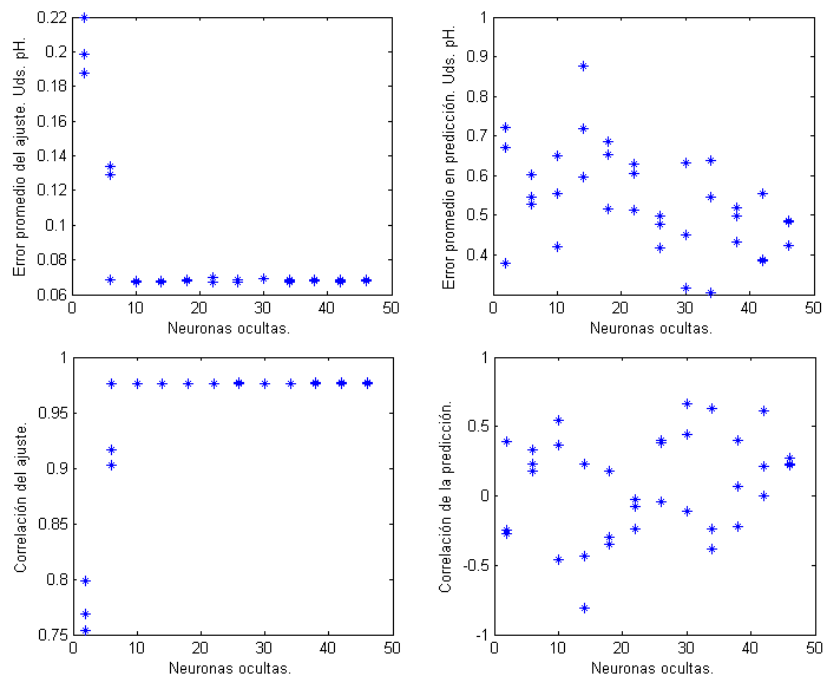


FIGURA 4.103: Aprendizajes para el pH rango≡[621,700]nm 45°(H).

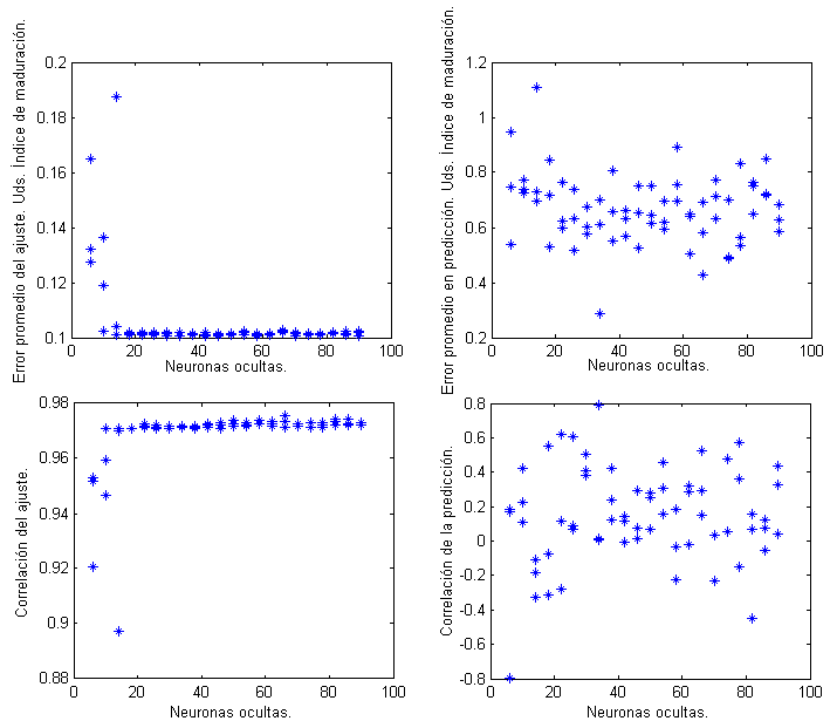


FIGURA 4.104: Aprendizajes para la maduración rango≡[621,700]nm 45°(H).

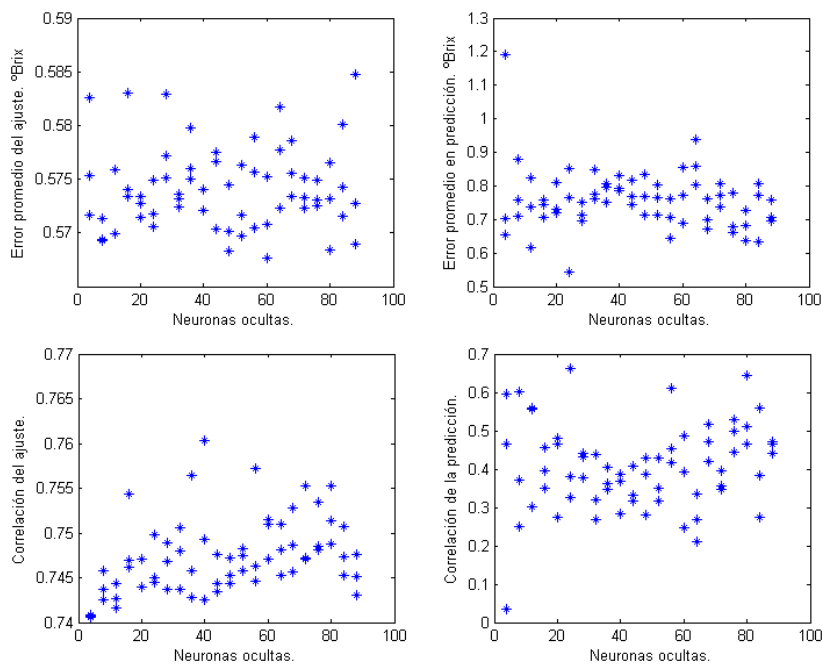


FIGURA 4.105: Aprendizajes para los grados Brix rango $\equiv [621,700]nm$ 45°(H).

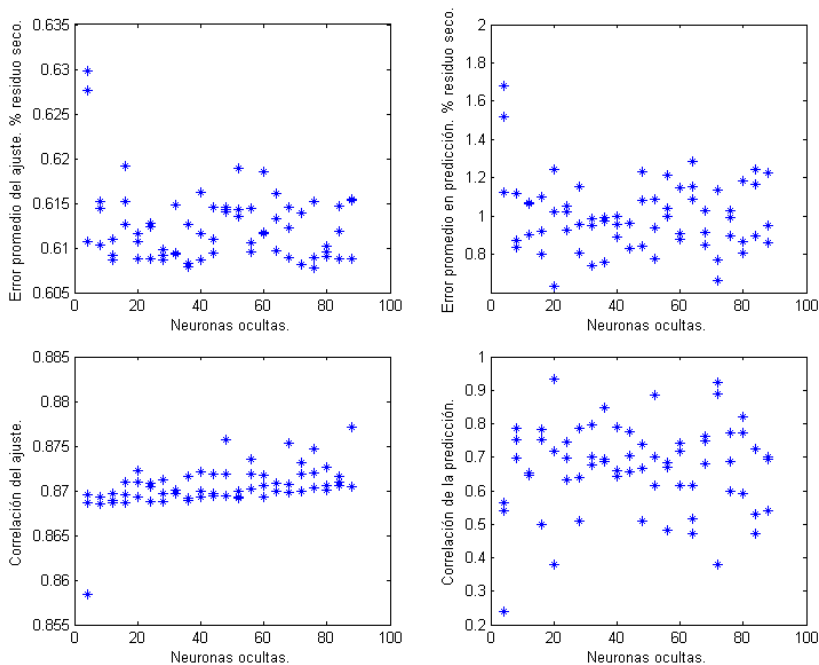


FIGURA 4.106: Aprendizajes para el residuo seco rango $\equiv [621,700]nm$ 45°(H).

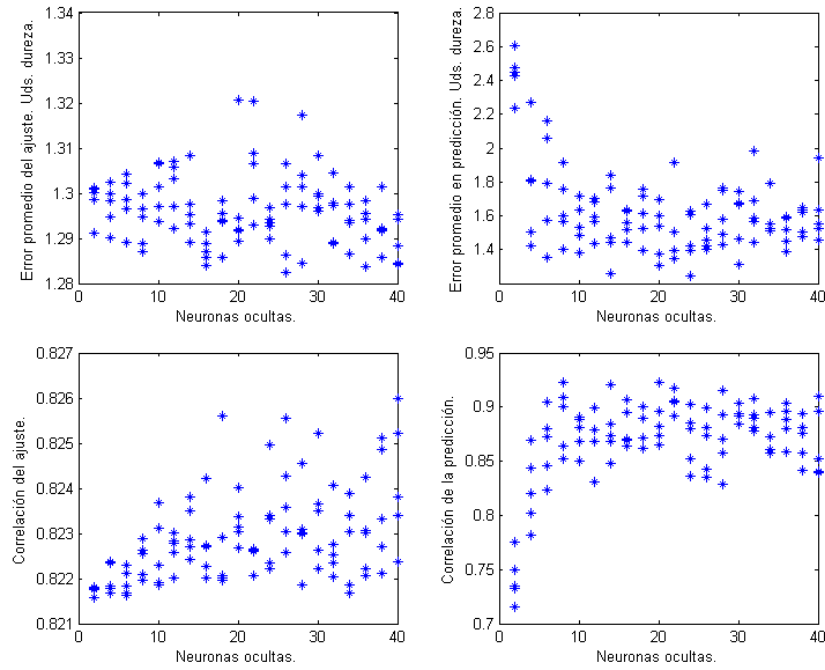


FIGURA 4.107: Aprendizajes para la firmeza rango $\equiv [621, 700]$ nm 45°(H).

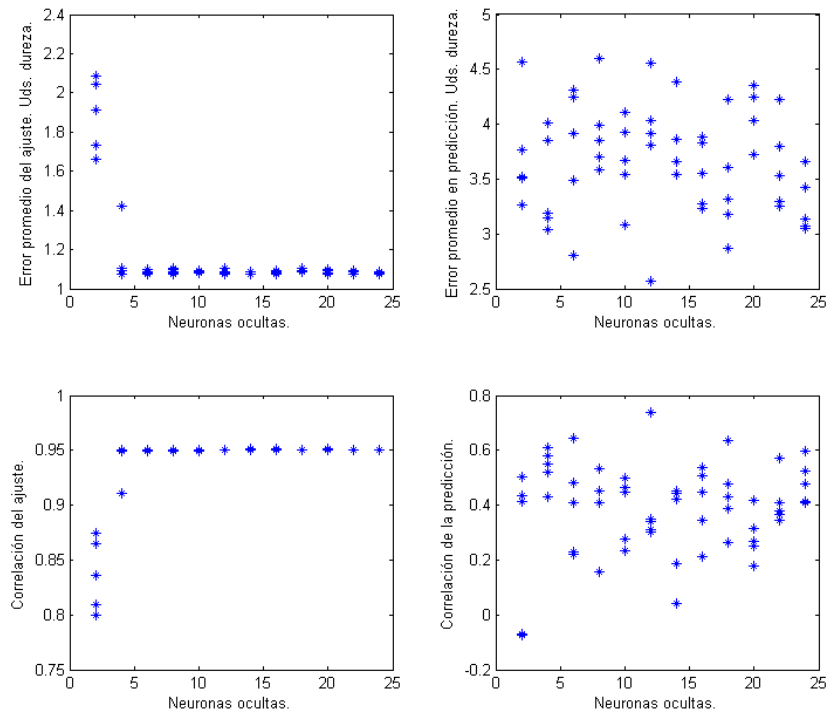


FIGURA 4.108: Aprendizajes para la dureza superficial rango $\equiv [621, 700]$ nm 45°(H).

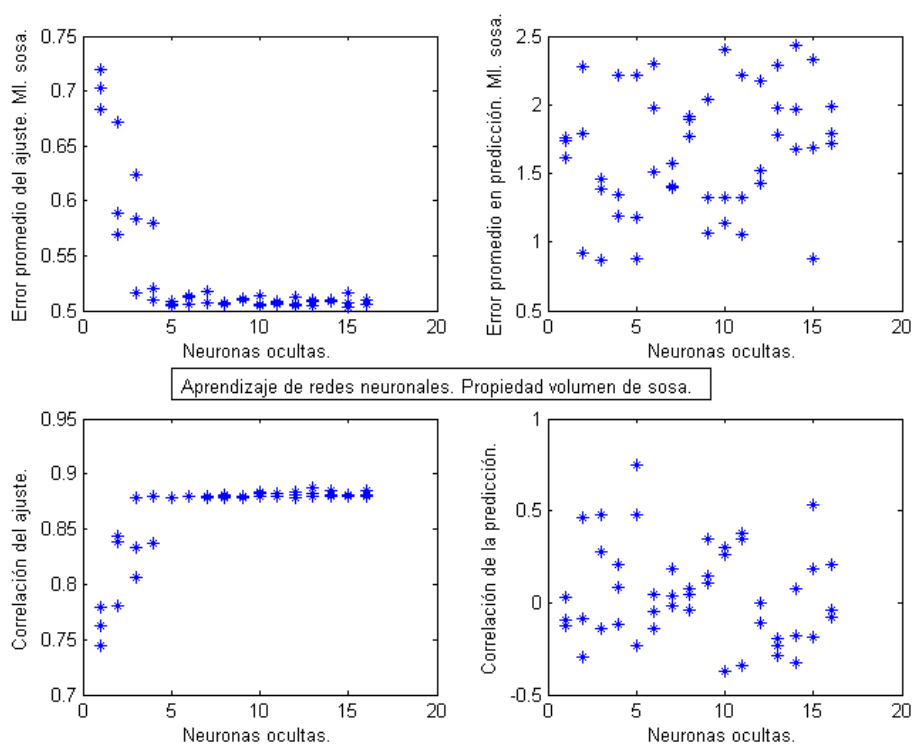


FIGURA 4.109: Aprendizajes para la acidez rango $\equiv [621,700]$ nm 45° (H) norm.

4.7.2. Espectros 621-700 nm normalizados. Configuración 45° horizontal

Ahora con los espectros normalizados los aprendizajes del volumen de sosa arrojan los resultados de la Figura 4.109. Para el pH se obtiene la representación de la Figura 4.110. Con respecto al índice de maduración algunos resultados se muestran en la Figura 4.111. Con respecto a los grados Brix los resultados de varios aprendizajes se observan en la Figura 4.112. El tanto por ciento de residuo seco se puede aprender con un error aceptable, pero no generaliza el aprendizaje y no sirve para predecir, como se aprecia en la Figura 4.113.

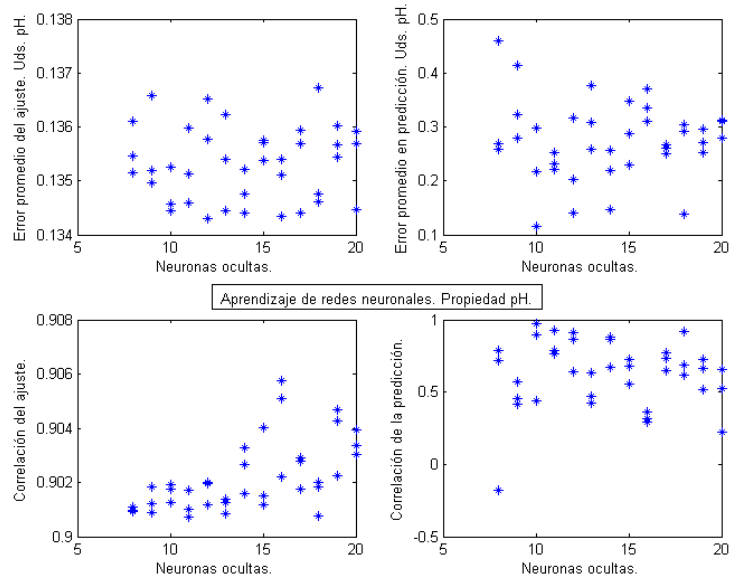


FIGURA 4.110: Aprendizajes para el pH rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.

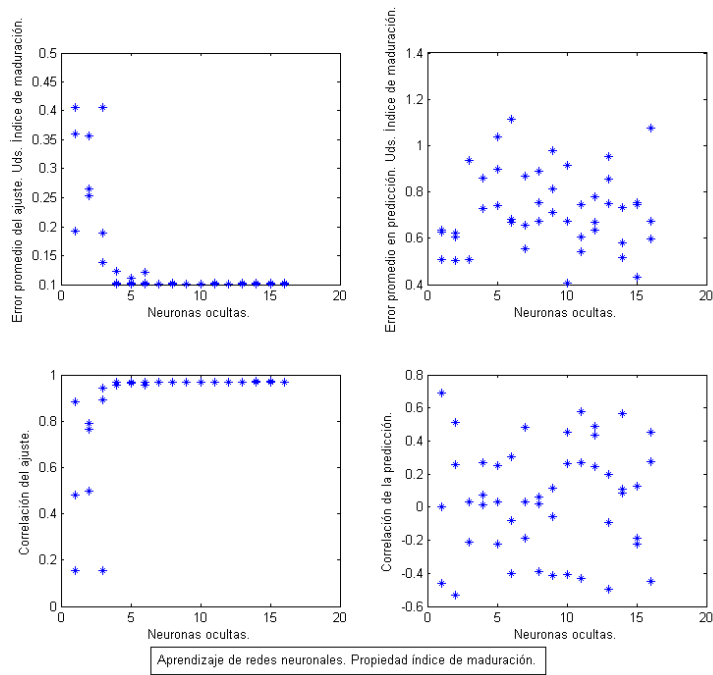


FIGURA 4.111: Aprendizajes para la maduración rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.

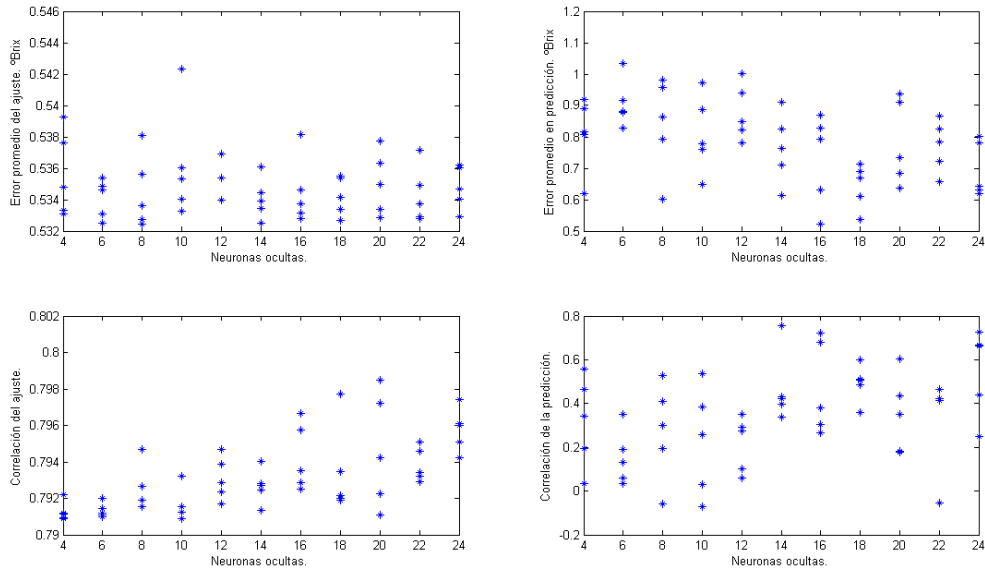


FIGURA 4.112: Aprendizajes para los °Brix rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

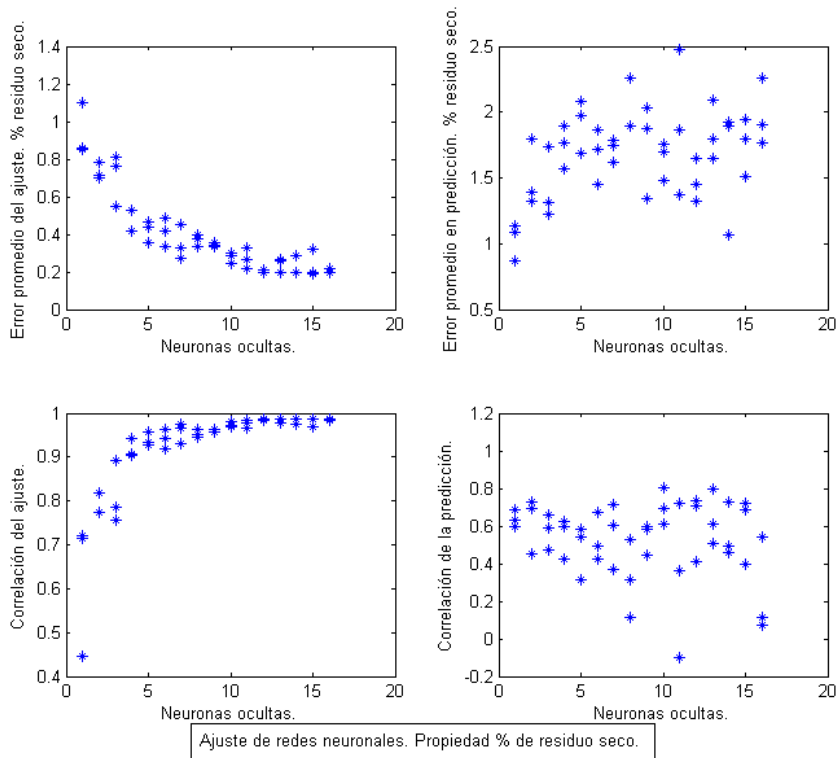


FIGURA 4.113: Aprendizajes de residuo seco rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

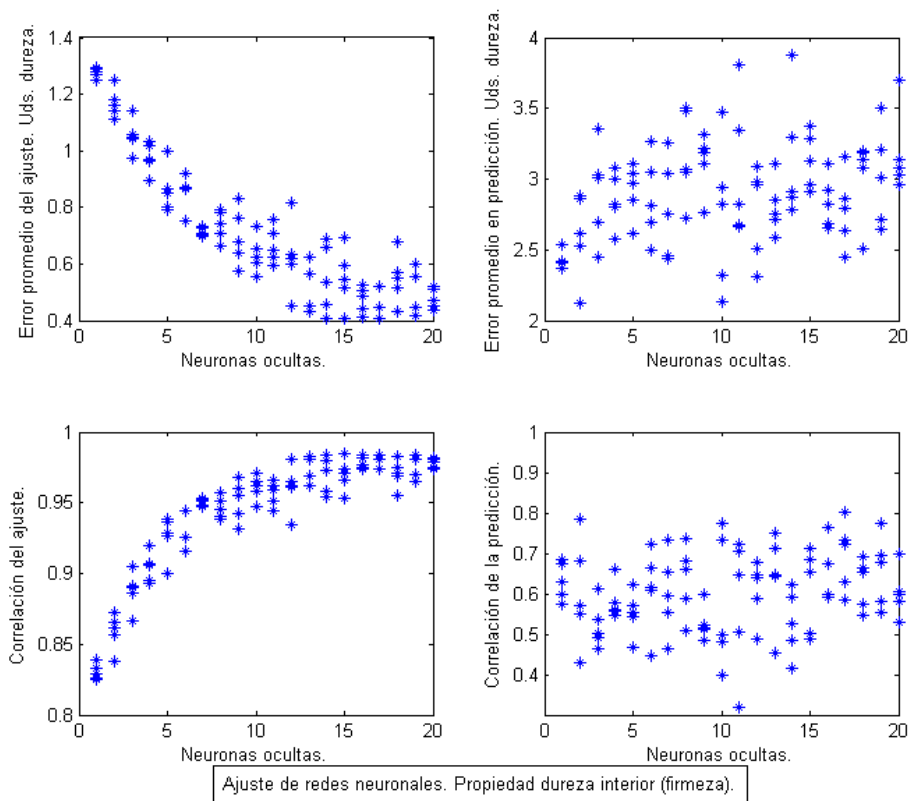


FIGURA 4.114: Aprendizajes de firmeza rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.

Los aprendizajes, en lo que se refiere a la firmeza, nos proporcionan los resultados de la Figura 4.114.

Con respecto a la dureza superficial vemos ejemplos de aprendizaje de red neuronal en la Figura 4.115. Con otros valores aleatorios en los pesos iniciales de las neuronas obtenemos las Figuras 4.116 y 4.117. Si se aumenta el número de neuronas de la capa intermedia se consiguen los aprendizajes de las Figuras 4.118 y 4.119. De todos los aprendizajes presentados resulta una mejor predicción con coeficiente de correlación de Pearson de 0,94 y error máximo de 0,93, según Figura 4.120. Sin embargo este resultado es engañoso pues la calibración tiene una correlación en torno a 0,7 y el error es de unas 3 unidades, siendo estos los valores que deben tenerse en cuenta. Esto es así porque el dato de validación es el calculado con el método del *K-Fold cross validation*, mientras que el de predicción es uno de los subgrupos representado al azar. Gráficas similares a las ya presentadas aparecen al aplicar las redes neuronales sobre los datos normalizados o no, correspondientes a otras configuraciones de medida. Los mejores coeficientes de correlación lineal y los errores encontrados se muestran en las Tablas resumen 4.14 y 4.15.

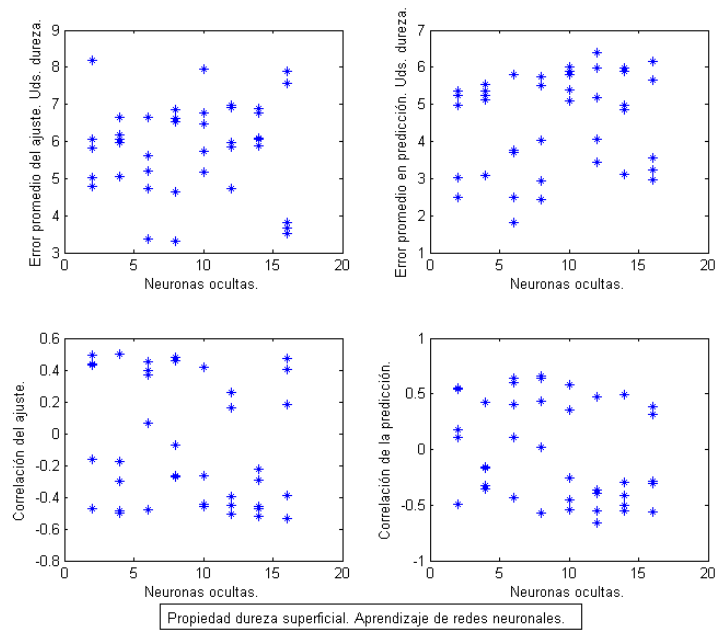


FIGURA 4.115: Aprendizajes para la dureza superficial rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

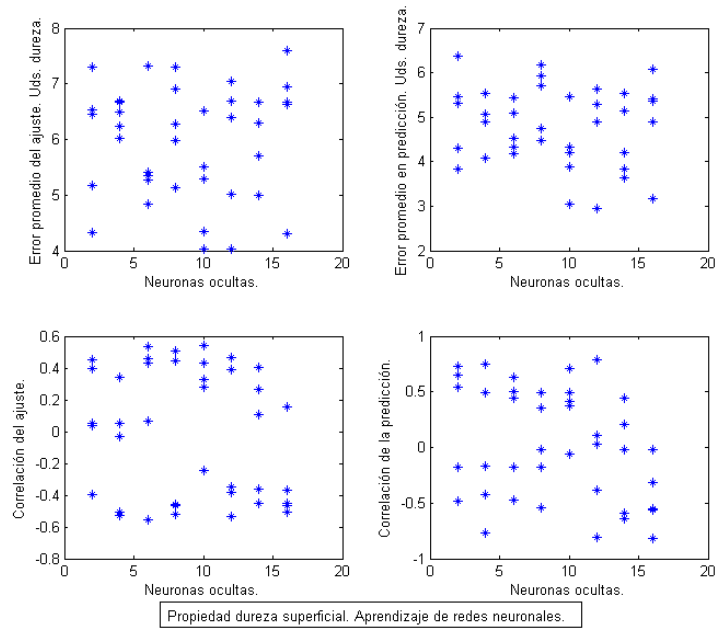


FIGURA 4.116: Aprendizajes para la dureza superficial rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

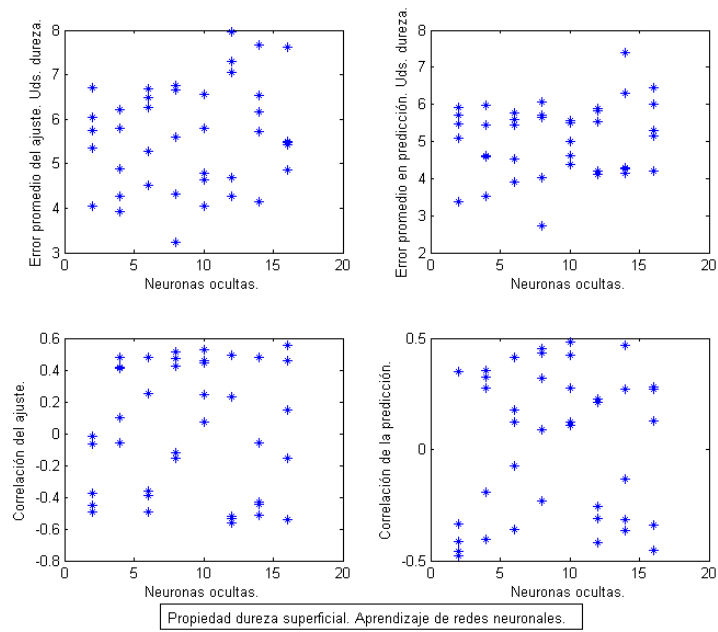


FIGURA 4.117: Otros aprendizajes de dureza superficial rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

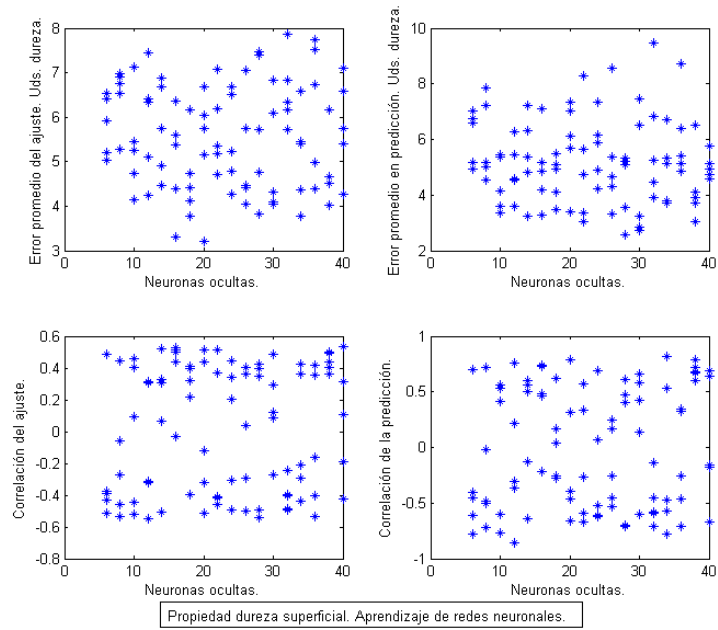


FIGURA 4.118: Aprendizajes para la dureza superficial rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

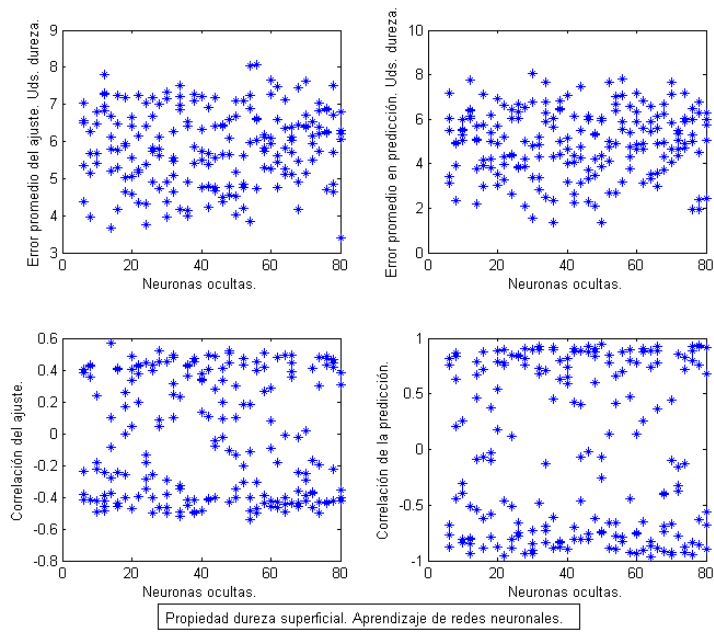


FIGURA 4.119: Aprendizajes para la dureza superficial rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

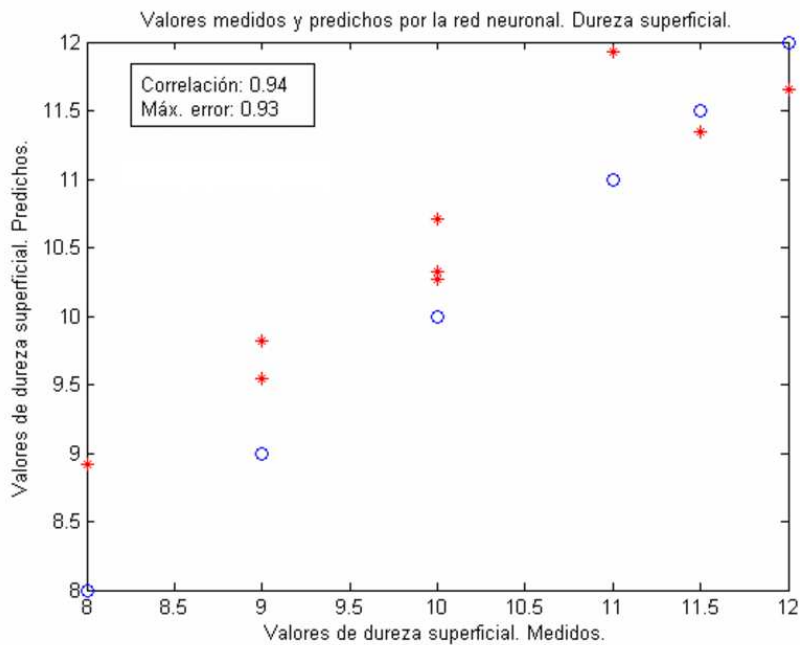


FIGURA 4.120: Mejor aprendizaje de dureza superficial rango $\equiv [621,700]$ nm 45°(H) norm.

4.8. MODELOS MATEMÁTICOS BASADOS EN *KERNEL*

Se ha pretendido trasladar las posibles relaciones no lineales existentes entre los espectros y las propiedades de las muestras a un espacio dimensional en el que se transformaran a lineales. Para ellos se han aplicado *kernels* Gaussianos con valores del parámetro sigma abarcando de 0,1 a 8. También se han utilizado *kernels* lineales así como polinómicos de grados 2, 4 y 8. Por último se emplearon *spline kernels*. Sin embargo, con independencia del colorante utilizado o el atributo medido, sólo los *kernel* lineales se aproximaron a los valores de error obtenidos con los métodos lineales tales como PLS y MLR. En términos de correlación los coeficientes también se aproximaron pero fueron menores en todo caso.

4.9. VALORES DE REFLEXIÓN Y DIFUSIÓN DE LA RADIACIÓN VISIBLE MEDIDA SOBRE MUESTRAS

Los cálculos realizados y resultados expuestos hasta el momento se han realizado con los datos medidos sobre las muestras directamente, es decir, sin someterlos a ningún tipo de tratamiento que incluya información del grosor del tomate o de un comportamiento conocido de la radiación visible en su interior.

Se van a detallar a continuación las mediciones realizadas sobre diversas muestras y obtenidas bajo distintos montajes, con el fin de recabar datos que pudieran servir para modelar el comportamiento de la radiación visible en el tejido interior de las muestras aquí estudiadas.

4.9.1. Medidas experimentales realizadas sobre tomates

Cuando un haz láser se orienta, sobre el plano ecuatorial, hacia un punto cualesquiera de un tomate, en primer lugar aparece un spot en el lugar de incidencia. Es visible si la longitud de onda lo es y tiene la suficiente potencia. Por tanto se produce reflexión superficial y se pierde parte de la energía suministrada. Si el tomate es lo suficientemente pequeño y está bastante maduro, colocando un detector en la parte opuesta al punto de incidencia del haz se puede medir energía transmitida si la potencia incidente es suficiente. Entonces existe medida de transmisión. Desplazando un detector desde un punto cercano al de incidencia, en el plano ecuatorial, a lo largo del perímetro hasta el punto opuesto, veremos que se registran valores, esto es, se desprende energía luminosa por los laterales del tomate. Existe algún tipo de difusión interna que da lugar a que el haz incidente cambie su dirección inicial y se disperse en todas direcciones.

El esquema de la forma de medición sobre los tomates se muestra en la Figura 4.121. La zona comprendida de 0 a 10 grados se considera de incidencia del láser y se evalúa como reflexión superficial y no como procedente de difusión interna, aunque ésta también exista. Además resulta difícil colocar un detector en esa zona sin interferir en el camino del haz láser (aunque es posible utilizar fibras ópticas bifurcadas para conseguir esta medida). La zona de 170 a 180° se considera como medida de transmisión, pues es la zona abarcada aproximadamente por el detector. Así, si se realizan sucesivas medidas a lo largo del perímetro exterior a la altura de la línea ecuatorial de varios tomates, representando las medidas con respecto a los ángulos, se obtienen las gráficas de la Figura 4.122. Se observa que todos definen unas rectas de pendiente similar sobre escala logarítmica. Suponiendo conocida esa

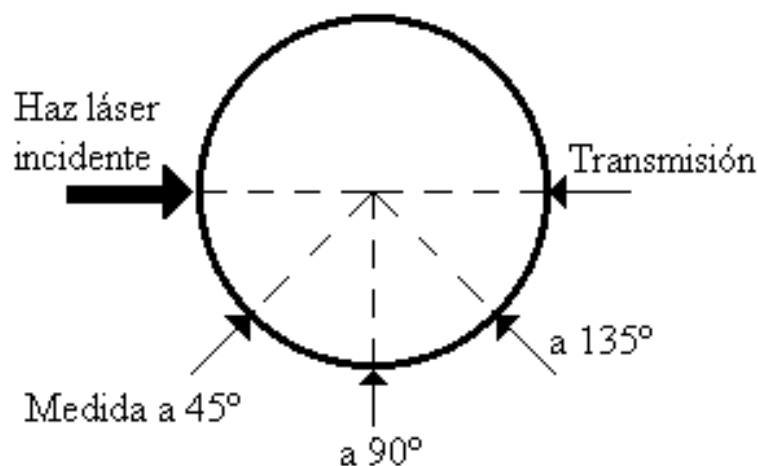


FIGURA 4.121: Esquema de medición. Vista en planta del plano ecuatorial de las muestras.

pendiente bastaría con conocer un solo punto de la gráfica de difusión ecuatorial para poder aproximar su respuesta en cualquier otro punto. Así, por ejemplo, de los 90 tomates a los que se midió el espectro de difusión tenemos medidas puntuales a 45° , a 90° y de transmisión, por tanto, se puede analizar para todos ellos si se cumple la relación vista en la Figura 4.122, según la cual todas las gráficas exponenciales tienen una inclinación similar. Como el estudio de las gráficas de la zona ecuatorial se realizó con una longitud de onda de 690 nm, parece lógico relacionar las medidas de ese valor y no otro registradas a los 90 tomates. Los 90 tomates del estudio definen las rectas, con los valores a 45° y 90° , de la Figura 4.123.

Manteniendo el montaje de medición en transmisión se efectuaron ahora sucesivos cortes al tomate, comenzando desde la parte opuesta al de incidencia del haz y hacia delante. Se midió la transmisión tras cada corte, así como la distancia atravesada (grosor). Para una muestra en concreto se obtuvo la gráfica de la Figura 4.124, donde se representa la señal de transmisión (voltios) con respecto a la distancia (mm). El mejor ajuste encontrado para los valores medidos resultó ser una gráfica exponencial. No obstante en la Figura 4.125 se comparan varias gráficas de muestras diferentes con objeto de asegurar que la que se va a tomar de referencia no es un caso excepcional y que se corresponde con el comportamiento usual de atenuación en tomates. Se observa que el comportamiento es similar para todos los tomates y que el mejor ajuste en todos los casos es un supuesto de tipo exponencial. Por tanto por el eje de avance del haz láser por el interior del tomate la atenuación es de tipo exponencial.

Preparando un montaje diferente de medición si a un tomate que está siendo iluminado con el haz láser se le van cortando sucesivas lonchas desde la parte trasera

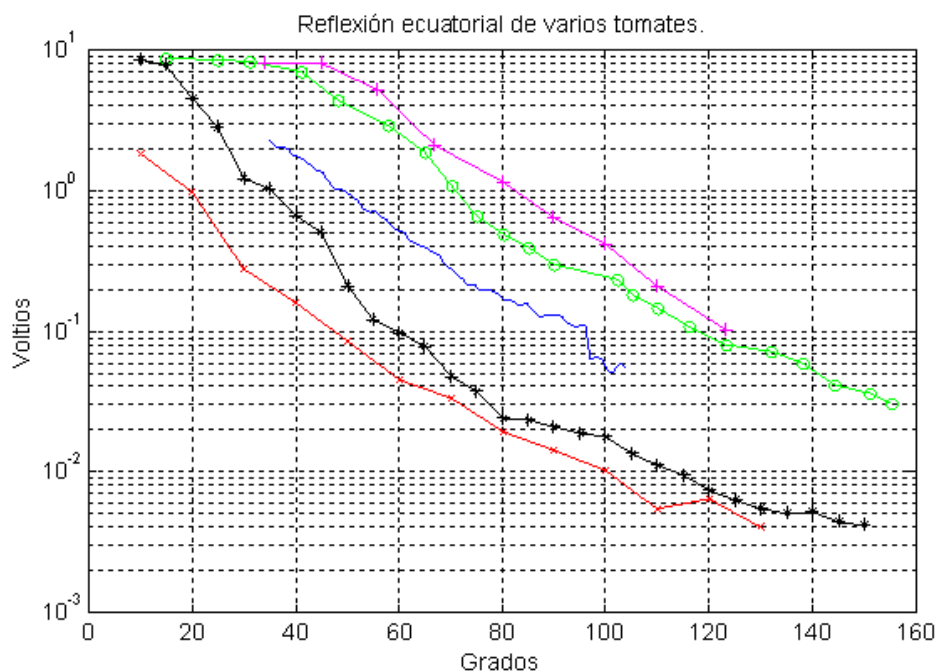


FIGURA 4.122: Diversos registros del perímetro ecuatorial para diferentes muestras.

hacia delante, no se modifica la señal recibida por detectores situados a 15° o a 30° . Esto implica que no se produce un regreso o una difusión hacia atrás de la radiación visible que va atravesando el tomate, o que, en cualquier caso, su contribución es despreciable.

Bajo otro montaje diferente se realizó un ensayo en el que se cortó un tomate por la mitad, se le hizo incidir el haz como habitualmente y se midió la distribución de la radiación visible en la línea ecuatorial del plano de corte, tal y como se refleja en la Figura 4.126. Se obtuvo, tras suavizar y retocar las medidas, una silueta similar a una campana (se verificó midiendo en tomates diferentes), que viene a señalar el hecho de que en la zona central la intensidad luminosa es mayor que en los extremos, según se aprecia en la Figura 4.127.

Otro montaje y experimento consistió en colocar un espejo apoyado sobre la superficie de corte efectuada sobre medio tomate, según Figura 4.128. Se midieron los valores reales de difusión en distintos puntos de la línea ecuatorial sin y con espejo, ofreciendo los datos de la Figura 4.129. La gráfica con asteriscos es la medida obtenida al colocar un espejo sobre la superficie de corte. La señal es mayor con espejo que sin él. El espejo refleja nuevamente hacia el tomate los rayos que de otra manera lo abandonarían por la superficie de corte y estos lo atraviesan de nuevo, dando lugar a un aumento de la señal.

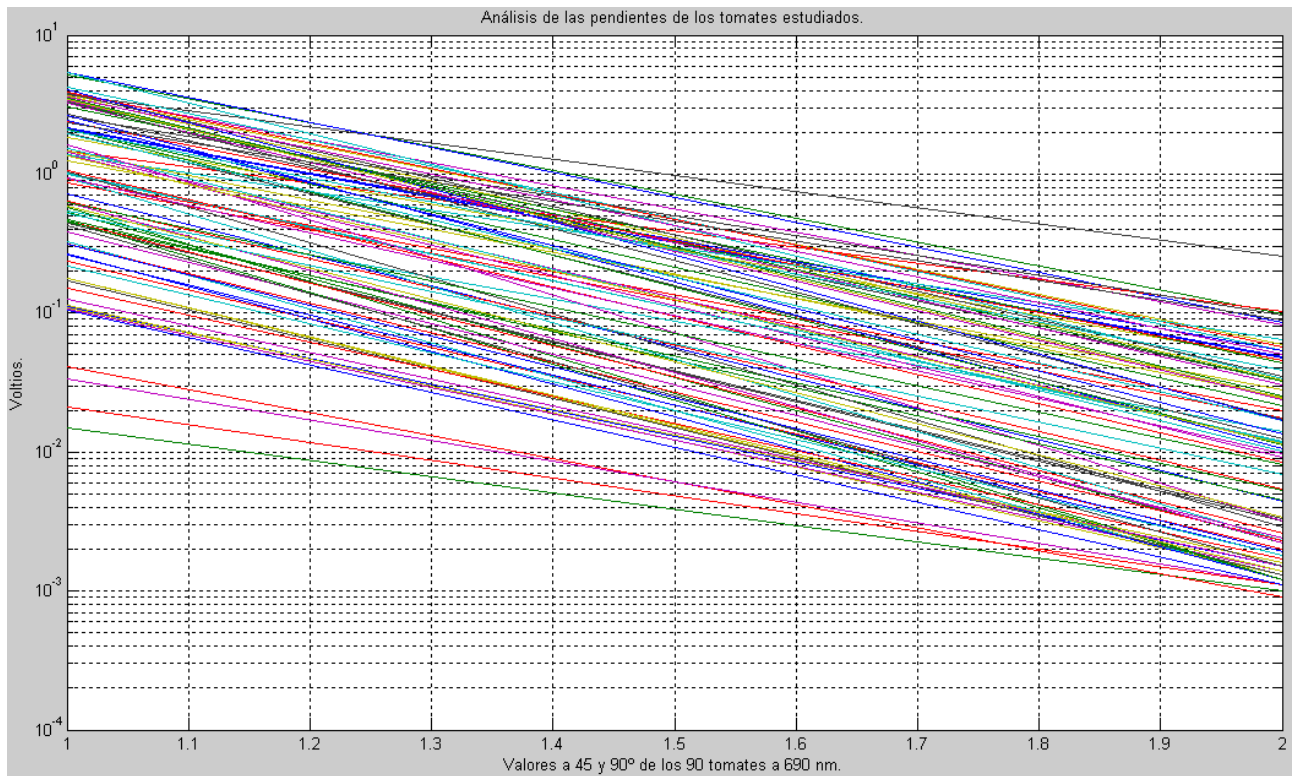


FIGURA 4.123: Pendientes originadas por las mediciones a 45 y 90° de las 90 muestras a 690 nm.

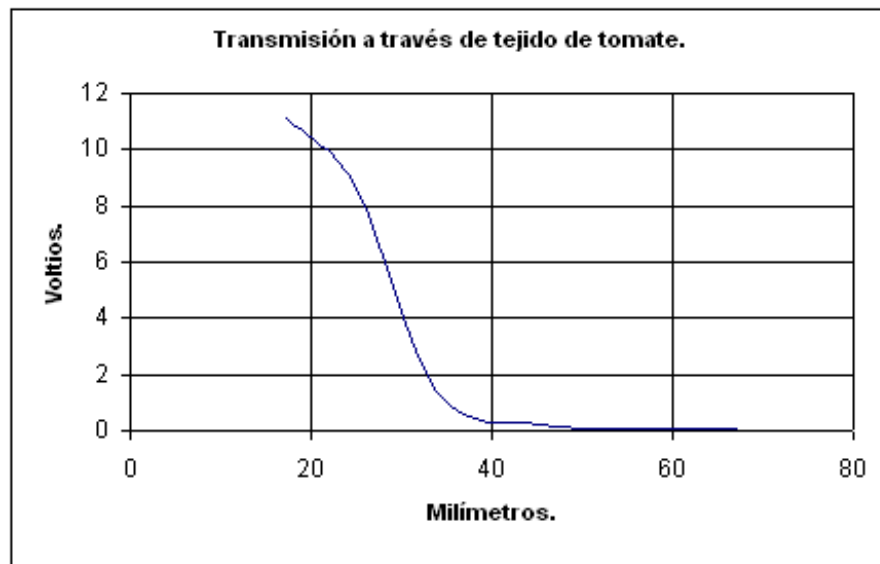


FIGURA 4.124: Gráfica típica de transmisión de radiación visible a través de un tomate.

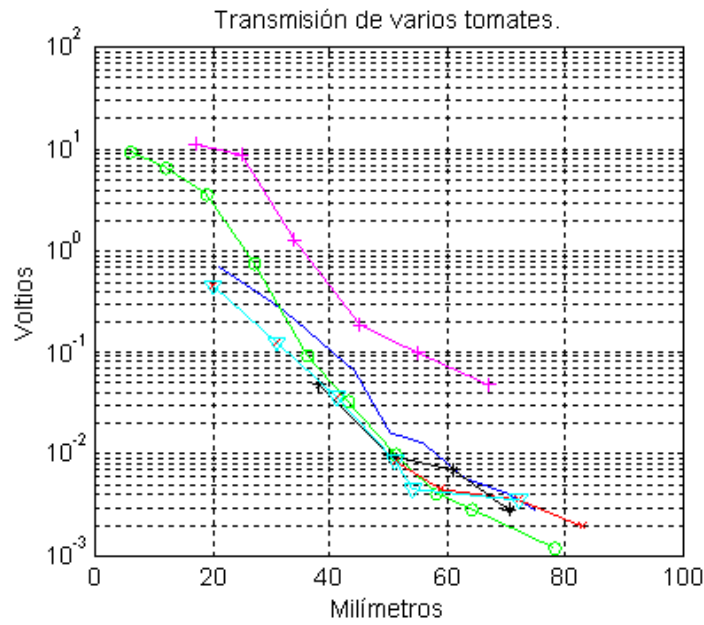


FIGURA 4.125: Mediciones de transmisión a través de diversos tomates.

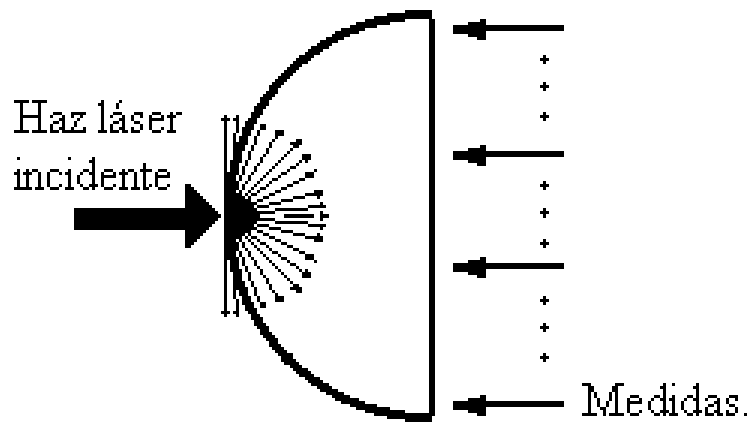


FIGURA 4.126: Esquema de medición sobre tomates cortados (sobre la línea ecuatorial). Vista en planta.

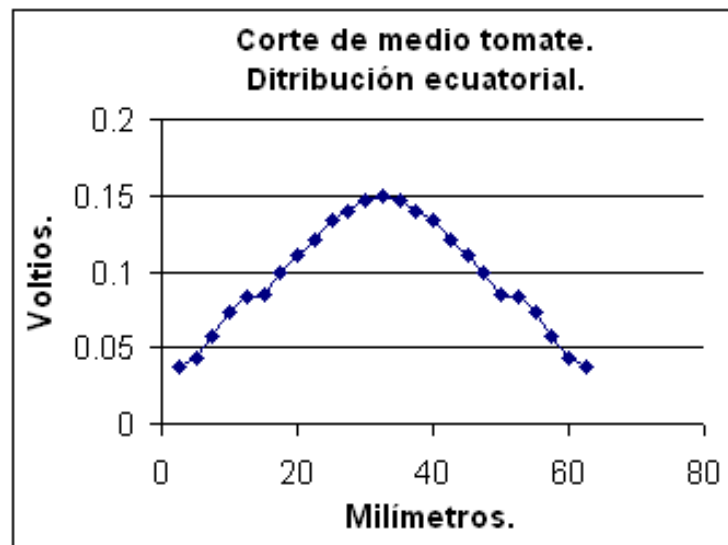


FIGURA 4.127: Medidas en el corte de medio tomate. Eje ecuatorial.

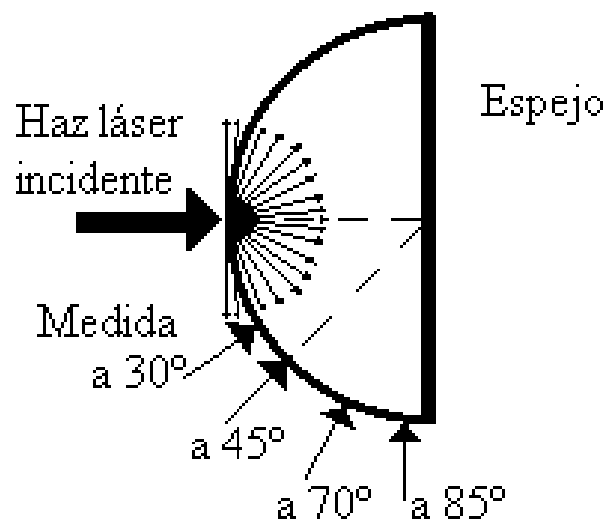


FIGURA 4.128: Esquema de medición con espejo en el corte mitad de un tomate.

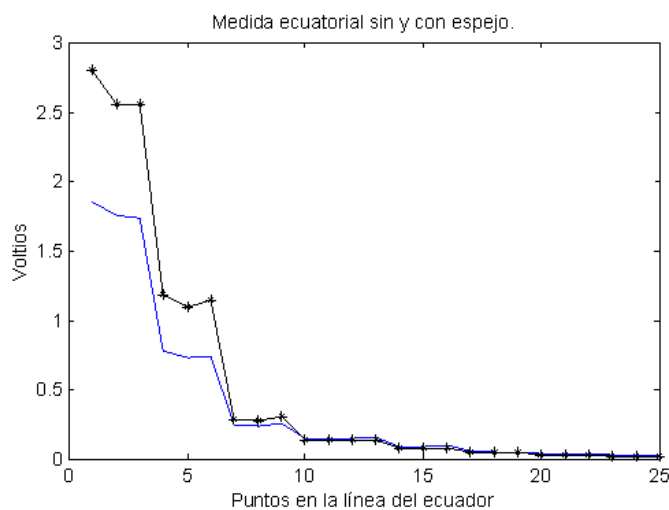


FIGURA 4.129: Medidas sin y con espejo en el corte mitad de un tomate. La línea superior corresponde a la presencia del espejo.

4.10. MODELADO EMPÍRICO DE LA DIFUSIÓN INTERNA DE LA RADIACIÓN LÁSER VISIBLE

A continuación se detallan diversas teorías y sus fórmulas utilizadas para modelar el comportamiento de la radiación visible en los tejidos. Las simulaciones se realizan con el programa informático Matlab. Se especifican para cada modelo presentado los resultados obtenidos y la coincidencia o no con los resultados experimentales hallados en el apartado anterior. Las muestras se suponen partículas esféricas y homogéneas.

4.10.1. Teoría de Mie

La teoría de Mie sin simplificaciones, como generalización de las de Rayleigh, Gans-Debye y Fraunhofer, tal como se presentó en el Capítulo 3, es la que mejor describe la interacción de la radiación visible con partículas de pequeños tamaños. Se equipara un tomate con una partícula esférica y homogénea y se calcula la distribución resultante de la interacción de la radiación visible. Para ello se emplea el valor de °Brix (SSC) como índice de refracción del tomate en las ecuaciones. Los resultados de las simulaciones, tras variar los factores de forma, no proporcionan resultados que se ajusten a una disminución progresiva, tipo exponencial, a lo largo

de la circunferencia del ecuador. Por tanto no se aplica este modelo para modificar los valores medidos de los espectros.

4.10.2. Teoría de Smoluchowsky-Einstein

Esta teoría tiene su aplicación fundamentalmente en suspensiones para determinar el tamaño de partículas. Se miden intensidades de radiación visible y su distribución angular para calcular la magnitud deseada. En nuestro caso no interesa el tamaño de partícula (que ya se conoce), sino más bien determinar la distribución angular (que ya se sabe de tipo exponencial). Por tanto no se emplea este modelo para modificar los valores espectrales medidos sobre los tomates.

4.10.3. Modelos propuestos con técnicas de visión por computador y leyes de atenuación

A continuación se presentan distintos modelos creados como combinación de las técnicas de visión por computador con las leyes de atenuación del haz vistas en el Capítulo 3. Es necesario aplicar leyes de atenuación (Lambert-Beer, general con la distancia) porque el modelo de Phong no incluye estos términos, ya que considera que en la atmósfera no hay atenuación para las distancias habituales de trabajo.

4.10.4. Difusión isotrópica

Se supone en primer lugar que una vez que el haz láser incide sobre la superficie, la porción del mismo que la traspasa continúa su camino dando lugar a una difusión isotrópica en todas las direcciones (hacia delante), como se observa en la Figura 4.130.

No teniendo en cuenta la atenuación que sufre la radiación visible a través del tejido del tomate, las gráficas que se obtienen si nos desplazamos midiendo a lo largo del ecuador son totalmente opuestas a las realmente medidas, pues ofrecen valores más pequeños al principio, cerca del origen, y mayores según se tiende a la medida de transmisión. No se obtienen los mismos valores en todos los puntos, aunque la difusión es isotrópica, porque no se consideran puntos infinitesimales a lo largo del perímetro ecuatorial sino que las medidas involucran a un conjunto de puntos, una pequeña zona (sector de circunferencia), debido al tamaño del detector, que enfrenta una superficie mayor al haz dispersado conforme nos alejamos del origen. Este modelo no es válido para nuestro propósito porque las medidas más distantes deben ser de menor magnitud.

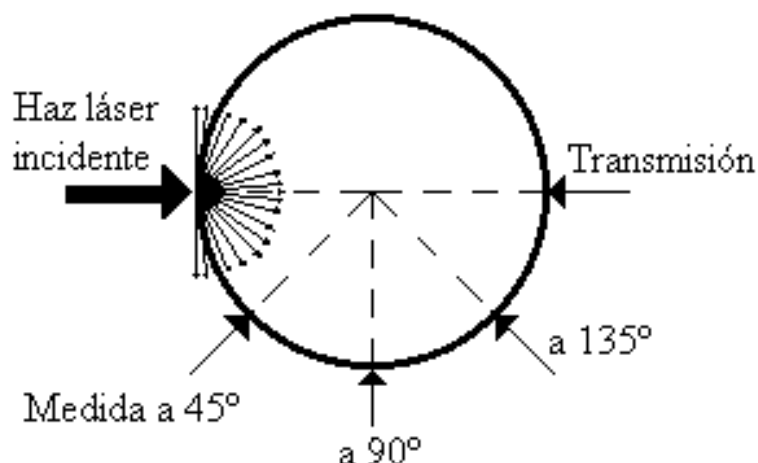


FIGURA 4.130: Vista en planta de la difusión isotrópica desde el punto de incidencia por el plano ecuatorial.

4.10.5. Difusión isotrópica y atenuación exponencial

Teniendo en cuenta que el tejido del tomate sí afecta al haz láser, produciéndole pérdidas durante su camino cuando lo atraviesa, ya sea por difusión, absorción o ambas, entonces las gráficas que se obtienen sí son más similares a las reales. Para ello es necesario proponer una ley de atenuación que gobierne el comportamiento de la radiación visible en el tomate. Una primera aproximación considera esa atenuación como la que sufre el haz en su camino de transmisión directa a través del tomate, sin tener en cuenta dispersiones interiores u otras interacciones. Así pues suponiendo una difusión isotrópica inicial y una atenuación exponencial de los rayos que viajan por el interior del tomate, dan lugar, tras efectuar la simulación matemática, a los resultados de la Figura 4.131. La simulación consiste en desplazar a lo largo del perímetro ecuatorial un supuesto detector de 3 mm, para el que la medida es el registro de toda la radiación visible que le llega a través del sector de circunferencia que define con respecto del punto de incidencia, y el valor de su posición, en grados, el de su punto central. La distancia es la del punto central al de incidencia del haz (d).

La Ecuación (4.1), que es la usada para calcular la difusión interna vista por zonas de tres milímetros:

$$V_{calculado} = \zeta \text{ arco } e^{(\delta d)} \quad (4.1)$$

donde $V_{calculado}$ es el voltaje teórico calculado y d es la distancia que se mide en milímetros. El *arco* de circunferencia se calcula en relación con el arco mayor

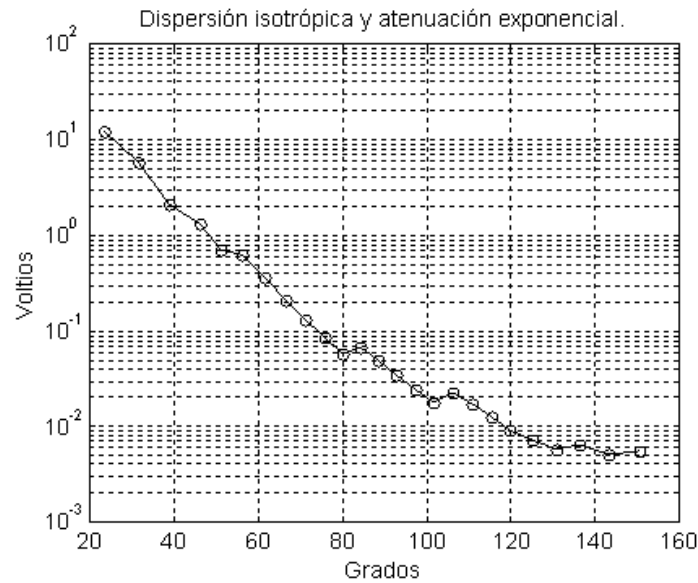


FIGURA 4.131: Simulación de difusión isotrópica y atenuación exponencial.

encontrado (el de los tres últimos milímetros) que toma el valor unidad. El coeficiente de la distancia se ha obtenido de la aproximación exponencial experimental de la atenuación ($\delta = -0,12342$) y el valor de ζ es un valor aproximado de energía para el haz láser (139,2 voltios).

Estos cálculos iniciales debidos a radiación visible dispersada isotrópicamente hacia delante y transmitida sufriendo una atenuación exponencial nos proporciona una buena aproximación de lo que mediríamos en la zona ecuatorial. En la Figura 4.132 se comparan los resultados experimentales medidos con los detectores sobre un tomate y los hallados con nuestro modelo. Se ha utilizado el diámetro real de la muestra en los cálculos teóricos.

Es posible simular este comportamiento para el caso del montaje en el que se cortaba una muestra por la mitad y se desplazaba el detector por la zona ecuatorial del corte registrando la señal. En la Figura 4.133 se muestran los resultados obtenidos para este caso.

4.10.6. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia al cuadrado

Se supone que la difusión sigue siendo isotrópica desde el punto de incidencia del haz pero que la atenuación es función inversa de la distancia al cuadrado. Esto suele emplearse en técnicas de visión por computador a la hora del cálculo de la iluminación de escenas, así como utilizando la atenuación con la distancia. Simulando

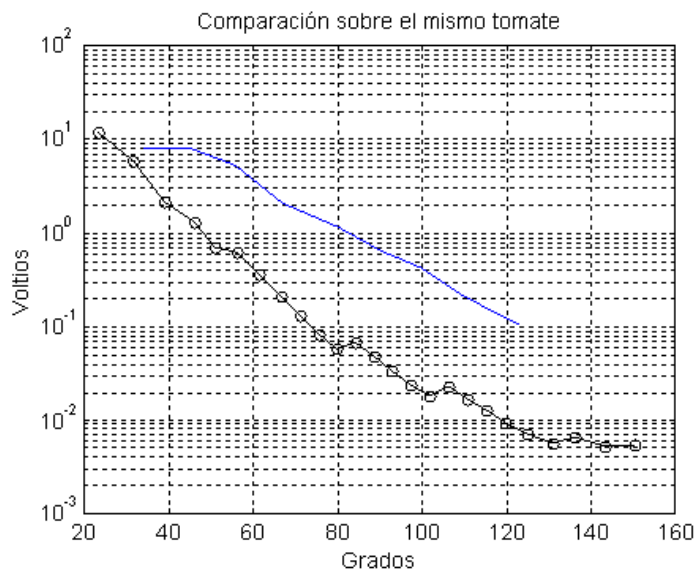


FIGURA 4.132: Datos experimentales (línea azul) frente a datos teóricos calculados. Modelo de difusión isotrópica y atenuación exponencial.

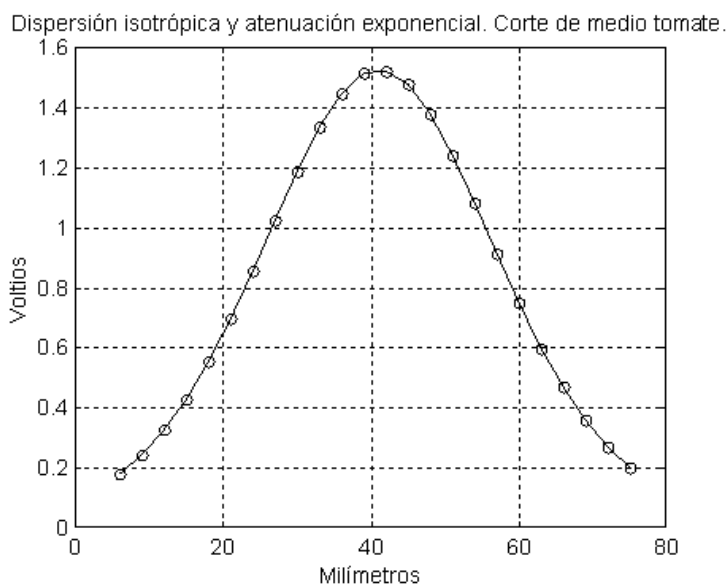


FIGURA 4.133: Datos teóricos calculados ante un corte mitad por el eje ecuatorial.

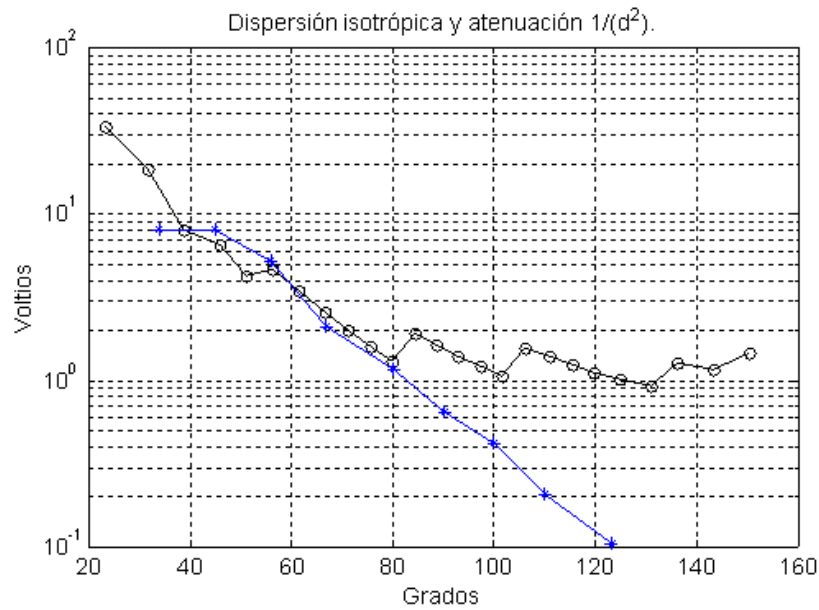


FIGURA 4.134: Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y atenuación con la distancia al cuadrado de un tomate.

este comportamiento los valores que se obtienen para la gráfica de la zona ecuatorial a lo largo de todo el perímetro son los de la Figura 4.134:

La ecuación empleada en este caso ha sido:

$$V_{calculado} = \zeta \arccos \frac{1}{d^2}$$

En la Figura 4.135 se comparan los resultados que arroja este modelo para una configuración de corte de media muestra frente a los que se obtienen experimentalmente.

4.10.7. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia

Se presenta a continuación, manteniendo la difusión isotrópica, lo que se obtiene al suponer una ley de atenuación inversamente proporcional a la distancia. Se evita así la excesiva disminución de la señal que ocurre al emplear la distancia al cuadrado. La ecuación para calcular la respuesta ecuatorial en este caso ha sido la (4.2):

$$V_{calculado} = \zeta \arccos \frac{1}{d} \tag{4.2}$$

Tras las primeras simulaciones se verifica que la atenuación es excesiva al comienzo y escasa al final, como se observa en la Figura 4.136.

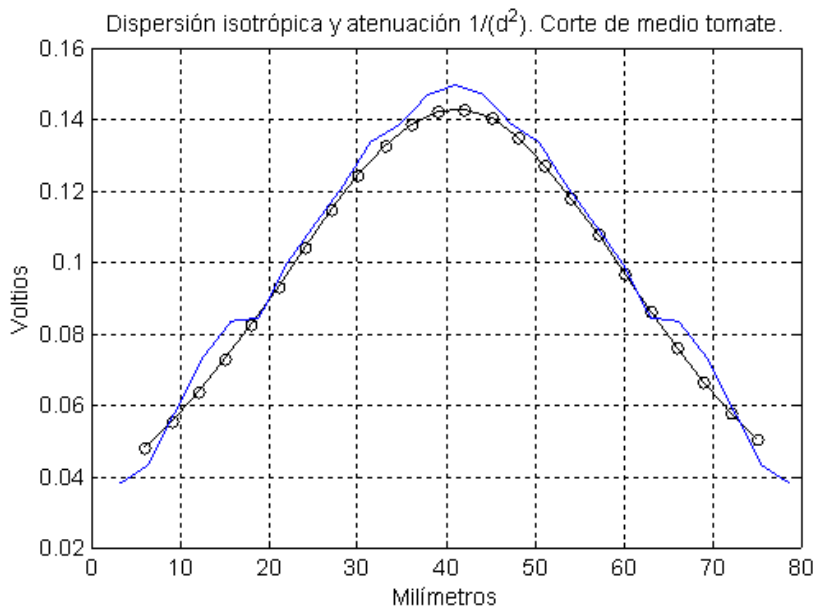


FIGURA 4.135: Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y atenuación con la distancia al cuadrado de un tomate, sobre línea ecuatorial de un corte.

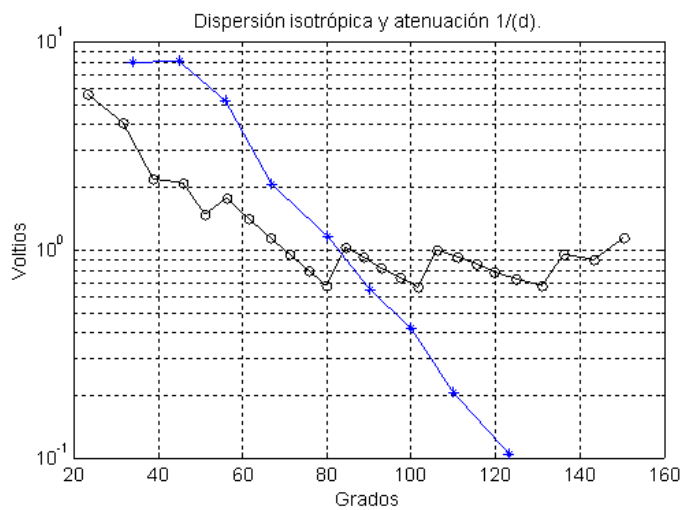


FIGURA 4.136: Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y atenuación con la distancia de un tomate.

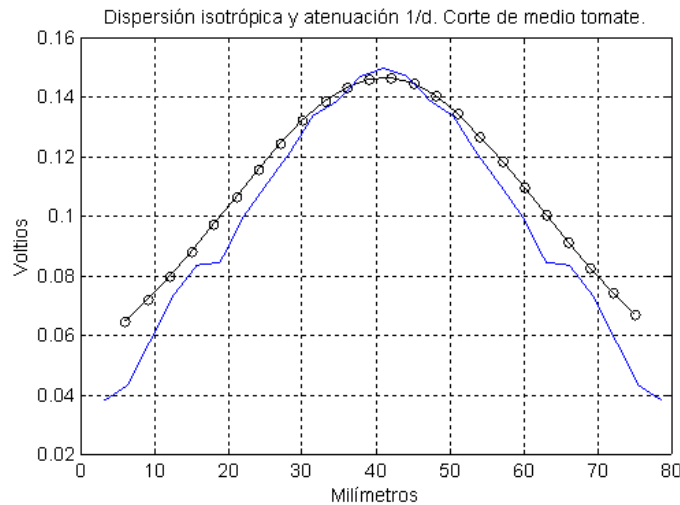


FIGURA 4.137: Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y atenuación con la distancia, sobre línea ecuatorial de un corte.

Si analizamos la respuesta que con el modelo se obtiene en la línea ecuatorial de un corte por la mitad de una muestra aparecen los resultados de la Figura 4.137, donde la línea con círculos es lo obtenido con el modelo dividido por 40.

4.10.8. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia, con coeficientes

Una corrección al modelo anterior es la de multiplicar la distancia por un coeficiente, con el objetivo de aumentar la atenuación a grandes distancias, y sumarle una constante por si es necesario aumentarla también a pequeñas.

Si multiplicamos por 0,5 el valor de la distancia obtenemos la línea verde de la Figura 4.138. Esta operación desplaza los resultados verticalmente, debido a una atenuación menor, pero no modifica su forma. Si se suma una constante a la distancia tan solo se consigue hacer más horizontal la línea (aumento de la atenuación al comienzo).

4.10.9. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia y distancia al cuadrado

Si la ley de atenuación se supone inversamente proporcional tanto a la distancia, la distancia al cuadrado y a una constante, se obtienen unas nuevas gráficas que pueden modelarse ajustando coeficientes. La ecuación más general es la (4.3):

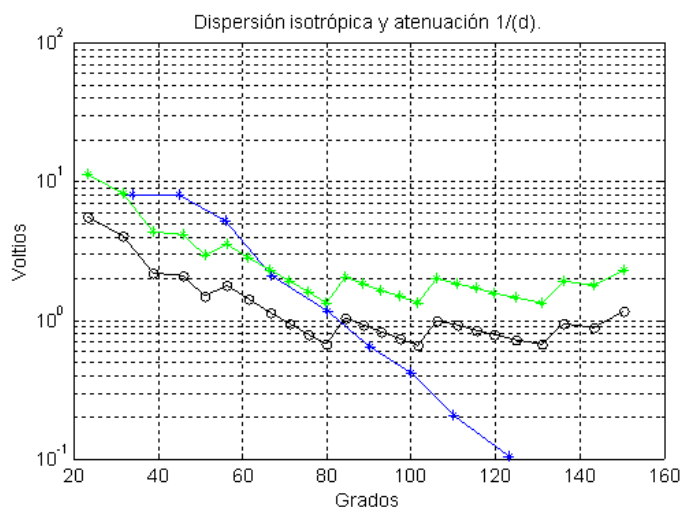


FIGURA 4.138: Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y atenuación con la distancia de un tomate. Cálculos modificados con coeficientes línea verde.

$$V_{calculado} = \zeta \operatorname{arcco} \frac{1}{(B + c_1 d + c_2 d^2)} \tag{4.3}$$

siendo c_2 , c_1 y B constantes. Esta propuesta permite modificar esos valores para asimilar más el resultado a las gráficas experimentales. Por ejemplo, asignando los valores unidad a las tres constantes se obtiene la gráfica de color negro de la Figura 4.139 donde se han añadido los datos del tomate medido experimentalmente (línea azul) junto a los resultados de cambiar el coeficiente c_2 a 0,1 (línea verde) y a 10 (línea roja).

4.10.10. Difusión coseno^n

Se consideran ahora modelos en los que la difusión no es isotrópica desde el punto de incidencia del haz sino que obedece a otra ley, la del coseno elevado a n . Esto origina una distribución de la radiación visible con mayores intensidades en la dirección original del haz, tal y como se aprecia en la Figura 4.140.

Se muestran en la Figura 4.141 los valores teóricos que se obtienen al no suponer atenuación alguna en el tomate sobre este modelo de difusión, Ecuación (4.4) con $n = 2$.

$$V_{calculado} = \zeta \operatorname{arcco} \cos(\operatorname{arcco})^2 \tag{4.4}$$

Es importante señalar que el ángulo del que se toma el valor coseno es el que se mide con respecto a la dirección del haz. Lo así calculado es totalmente opuesto a lo

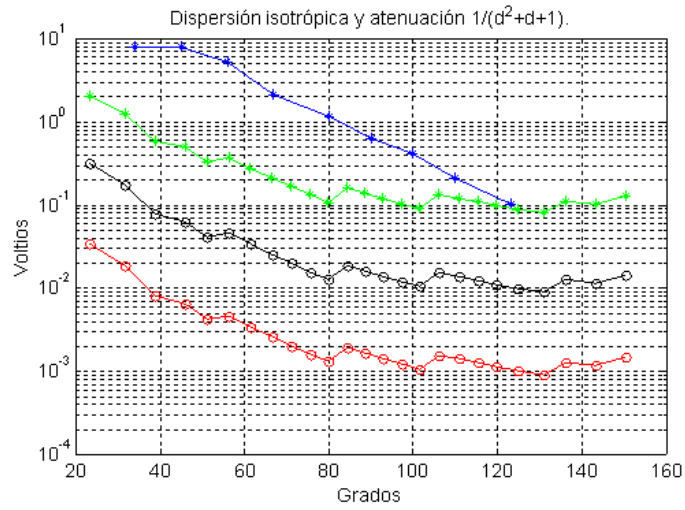


FIGURA 4.139: Datos medidos (línea azul) y teóricos. Diversos coeficientes c_2 .

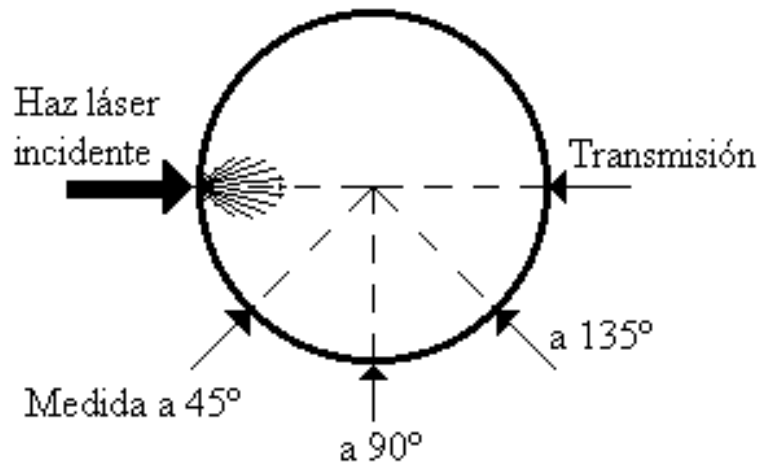


FIGURA 4.140: Esquema de medida y difusión de la radiación visible en forma cosenoidal.

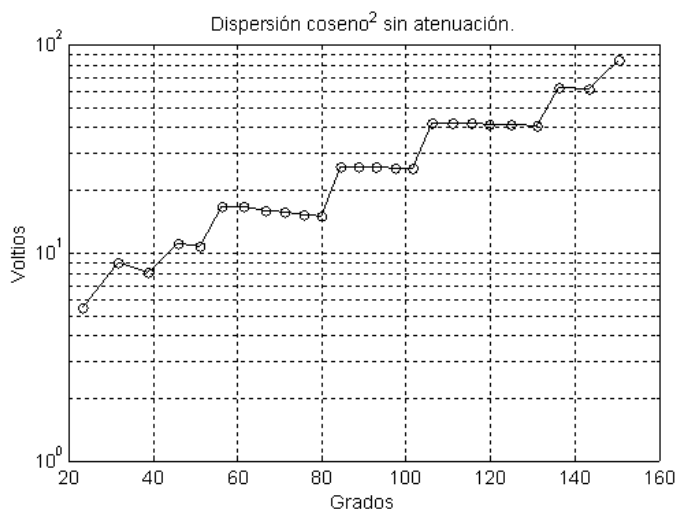


FIGURA 4.141: Valores teóricos para un sistema *cosenoⁿ* sin atenuación.

que se mide experimentalmente por lo que es necesario emplear algún modelo que tenga en cuenta cierta atenuación.

4.10.11. Difusión *cosenoⁿ* y atenuación con la distancia

Se utiliza una atenuación inversamente proporcional con la distancia para modificar el modelo de difusión *cosenoⁿ*. Empleando la Ecuación 4.5 se obtienen los valores que ofrecen la gráfica de la Figura 4.142.

$$V_{calculado} = \zeta \arccos(\arccos)^2 \frac{1}{d} \tag{4.5}$$

4.10.12. Difusión *cosenoⁿ* y atenuación con la distancia al cuadrado

Si se utiliza ahora una la ley de atenuación inversamente proporcional a la distancia al cuadrado, se obtienen los valores teóricos presentes en la Figura 4.143.

Este mismo modelo simulado para el montaje del corte mitad de un tomate, ofrece los valores de la Figura 4.144.

4.10.13. Difusión *cosenoⁿ* con atenuación exponencial

Empleando una ley de atenuación exponencial con la distancia, ecuación (4.6), se obtienen los resultados que se observan en la Figura 4.145.

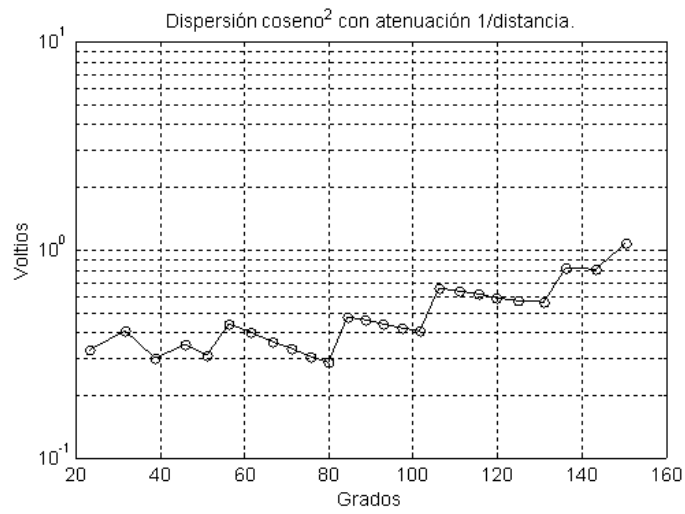


FIGURA 4.142: Valores teóricos para un sistema cosenoidal con atenuación $\frac{1}{d}$.

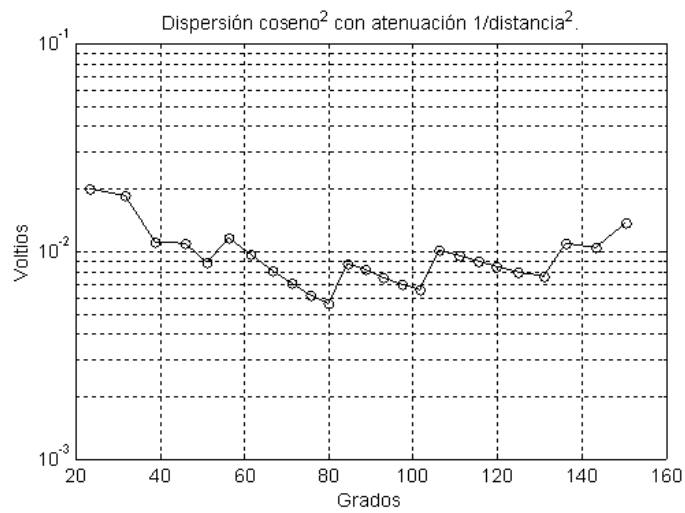


FIGURA 4.143: Valores teóricos para sistema cosenoidal con atenuación proporcional a $\frac{1}{d^2}$.

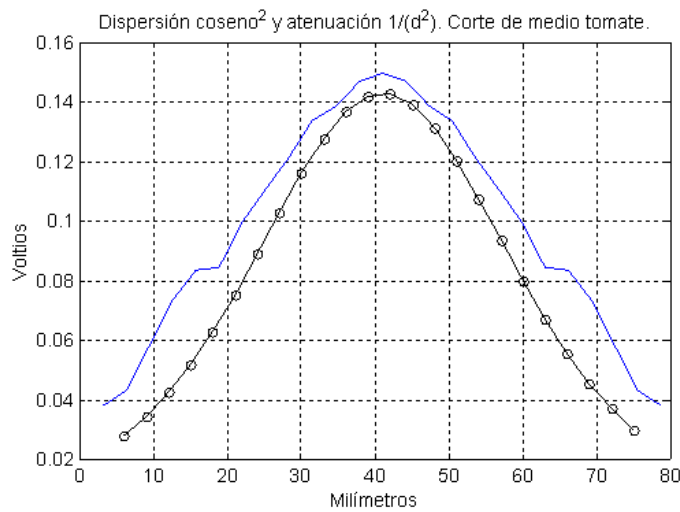


FIGURA 4.144: Valores teóricos para corte mitad de un tomate para un sistema cosenoidal con atenuación proporcional a la distancia al cuadrado. Línea azul los datos experimentales.

$$V_{calculado} = \zeta \arccos(\cos(\arccos)^2 \exp(\delta d)) \quad (4.6)$$

Este resultado comparado junto al de distintos tomates medidos experimentalmente se representa en la Figura 4.146. La línea con círculos negros (la calculada) ofrece una respuesta comparable a las experimentales con pendiente parecida. En la Figura 4.147 se comparan los resultados teóricos obtenidos con este modelo con la respuesta ecuatorial del tomate que tiene el mismo diámetro exactamente. La magnitud de la teórica calculada ha sido incrementada treinta veces para visualizar la similitud de forma.

La respuesta que se obtiene en el montaje y medida sobre el corte mitad de un tomate, aplicado el modelo teórico a la radiación visible que se mediría en transmisión en la zona de corte por el ecuador, se observa en la Figura 4.148.

En la Figura 4.149 se muestra la silueta de la ecuación del coseno elevado a n , con $n = 0,2, 0,6, 1, 2$ y 5 , donde la primera es la más ancha y la última la más puntiaguda. Si como es el caso se debe reducir la magnitud en los ángulos cercanos a cero grados (visto desde la dirección de incidencia del haz), se debe elegir un valor para n menor al usado en las simulaciones anteriores en las que $n = 2$. Elijiendo un nuevo valor para n , por ejemplo $n = 1$, se obtiene la gráfica de la Figura 4.150. La calculada ha sido multiplicada esta vez por veinte para comparar fácilmente la pendiente y la silueta entre ella y la experimental. Si se disminuye el valor de n entonces los valores finales serán menores y los iniciales por el contrario aumentarán. Este modelo se podría ajustar según las necesidades y según sea el comportamiento

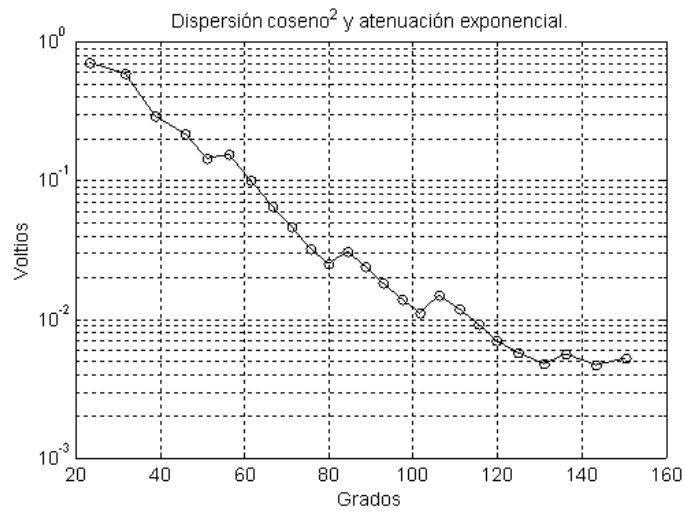


FIGURA 4.145: Valores teóricos de un modelo coseno^n con atenuación exponencial. $n = 2$.

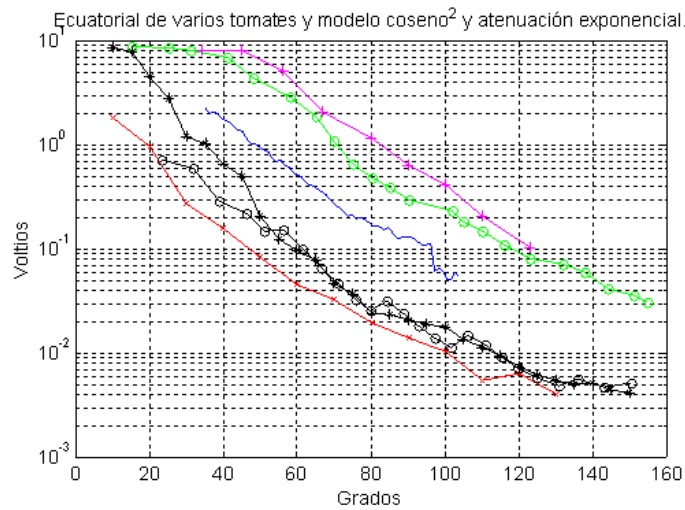


FIGURA 4.146: Valor teórico de la Figura 4.145 frente a varios experimentales.

Valor teórico frente al real medido. Modelo coseno cuadrado y atenuación exponencial.

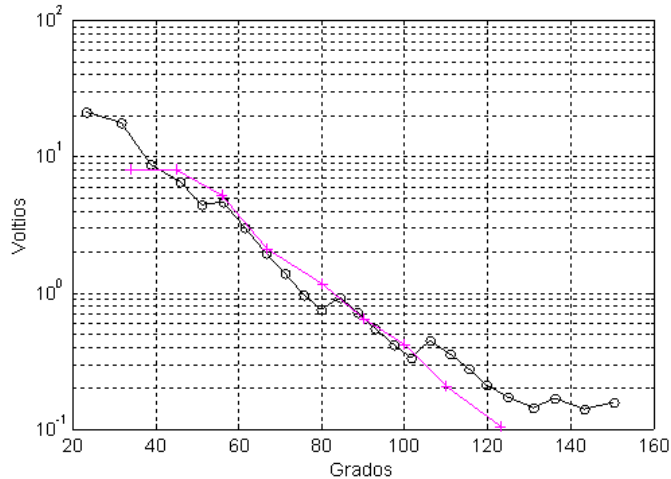


FIGURA 4.147: Valor teórico de la Figura 4.145 frente al de referencia experimental.

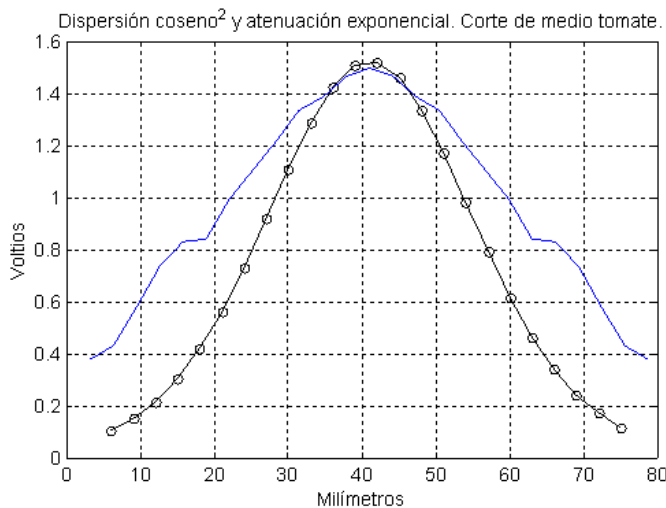


FIGURA 4.148: Valores teóricos ante un corte mitad del tomate con el modelo propuesto.

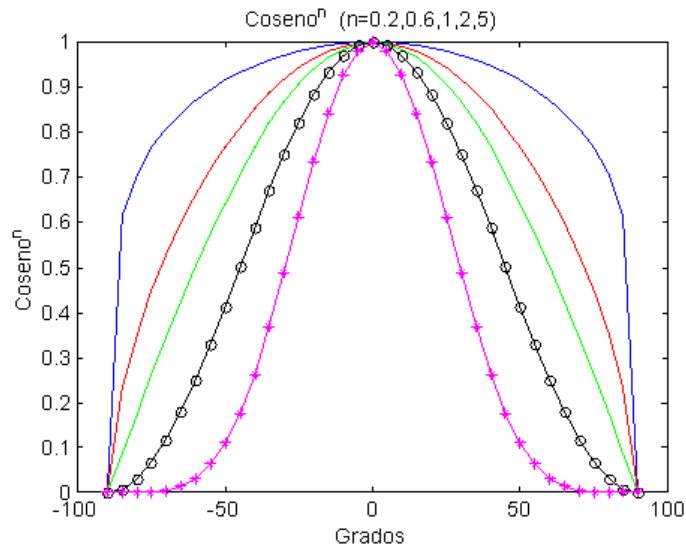


FIGURA 4.149: Gráficas de coseno^n para distintos valores de n .

real de los tomates. Si n toma el valor 0,6 se obtiene la gráfica de la Figura 4.151. Se han multiplicado por diez los valores esta vez. Con este nuevo valor los teóricos relacionados con el corte mitad de una muestra se representan en la Figura 4.152 junto a los experimentales (línea azul).

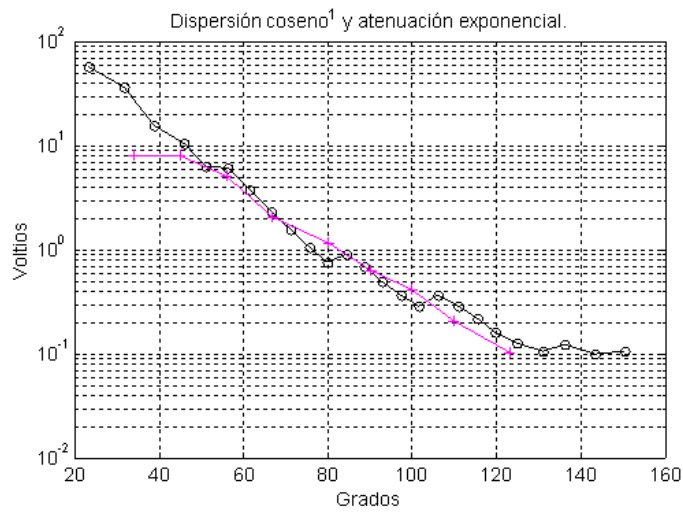


FIGURA 4.150: Valores experimentales frente a calculados con modelo teórico de atenuación exponencial y difusión cosenoⁿ. $n = 1$.

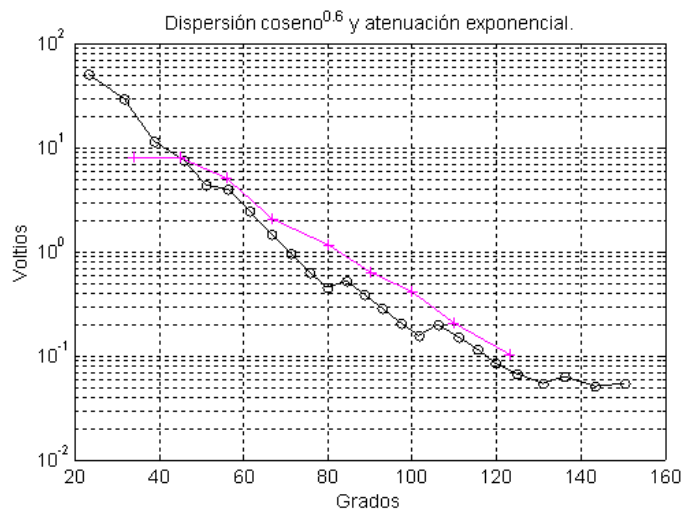


FIGURA 4.151: Valores medidos frente a calculados con un modelo teórico de atenuación exponencial y difusión coseno^{0.6}.

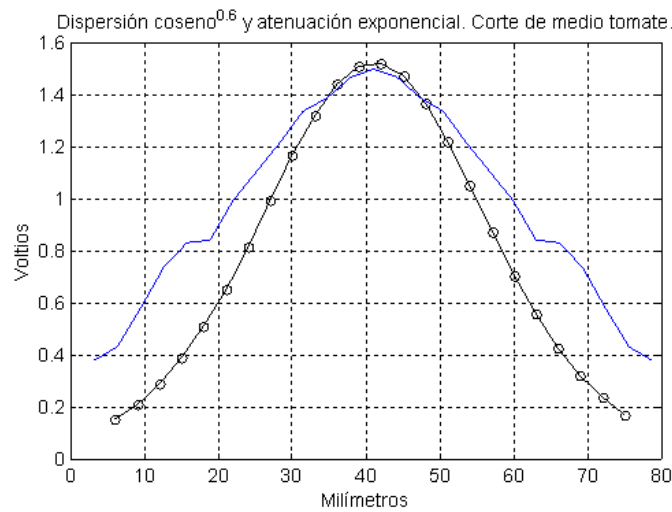


FIGURA 4.152: Valores medidos frente a calculados con un modelo teórico de atenuación exponencial y difusión coseno^{0.6} ante un corte mitad del tomate.

4.11. RESULTADOS UTILIZANDO EL MODELO DE PROPAGACIÓN DE LA RADIACIÓN VISIBLE SELECCIONADO

Se escogió el modelo de atenuación con la distancia al cuadrado[104] para modificar los espectros. Se tomó como referencia la distancia relativa a 45° de un tomate de 77 mm (por ser ésta la moda de los datos) supuesta una figura circular, modificando los tomates con mayor diámetro a un valor mayor, proporcional a la mayor distancia recorrida y por tanto menor valor de señal, y los de menor diámetro a un valor menor debido a que al recorrer menor distancia proporcionalmente arrojan mayor señal. Sólo se modificaron los registros de las configuraciones de 45° en horizontal y vertical.

4.11.1. Resultados lineales y no lineales del modelo propuesto

Al modificar los espectros originales según el modelo propuesto y estudiarlos con los métodos lineales, los coeficientes de correlación no alcanzan la mayoría de las veces los obtenidos con los no modificados. No se aprecian mejoras con el modelo de comportamiento de la radiación visible aplicado sobre los espectros.

De igual forma estos nuevos espectros al aplicarlos como entradas nuevas a las redes neuronales, éstas no mejoran los resultados conseguidos con anterioridad.

4.12. EVALUACIÓN DE LA DIFUSIÓN Y ABSORCIÓN

Se realizó un balance de energías correspondiente a la iluminación de un tomate con un haz láser. El propósito era determinar si los valores teóricos utilizados son correctos en términos energéticos y por tanto acordes con lo experimental. Se conoce de antemano la potencia del haz que se hace incidir (potencia incidente). La potencia reflejada directamente en el punto de incidencia, *spot*, que denominaremos reflexión superficial, se aproxima midiendo antes y después de una delgada capa de corteza y calculando la diferencia. Para obtener la radiación visible difundida desde el interior que emana hacia el exterior se ha comprobado que es posible medir en distintos ángulos alrededor de la superficie del tomate. Integrando a toda la superficie del tomate esos valores obtendremos la cantidad de radiación visible dispersada internamente (difusión interna). Restando a la potencia incidente del láser la de reflexión superficial y la de difusión interna, ese valor se correspondería con la potencia debida a la absorbancia asociada al tomate.

Se realizaron medidas sucesivas a lo largo de toda la circunferencia del tomate, en orientación *blossom-end*, y se dedujo la ley de comportamiento y atenuación del haz con el ángulo. Hay que tener en cuenta que el interior del tomate no es homogéneo y que se pueden distinguir dentro de sus gajos una zona donde abunda el líquido y las semillas y otra que compone las paredes del mismo y le da consistencia. Esa diferencia implica un distinto comportamiento del haz y por tanto la atenuación es distinta según la zona en que se mide.

Los resultados obtenidos obedecían, en la zona que correspondía a las paredes del tomate a la ecuación

$$y = 0,5797 \exp^{-0,0142 x} \quad (4.7)$$

mientras que en el resto la ecuación encontrada se ajustaba a:

$$y = 13,819 \exp^{-0,0539 x} \quad (4.8)$$

Evaluando ambas ecuaciones, en proporción de 85 % y 15 % respectivamente, en torno al volumen completo del tomate y teniendo en cuenta que con la reflexión superficial se pierde un 15 % de la potencia [87, 123], fue posible realizar un balance de energías y obtener el valor de absorbancia promedio del tomate, que resultó ser de unos 0,02 μW por gramo.

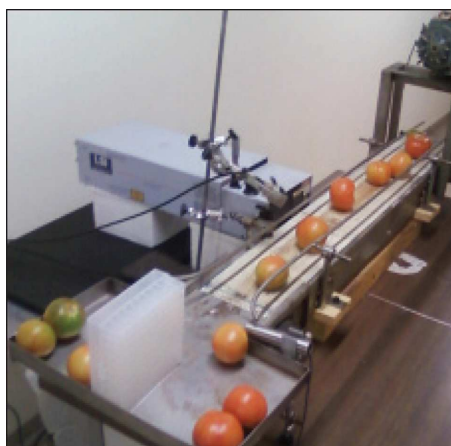


FIGURA 4.153: Cinta transportadora sobre la que se simularon las condiciones de fábrica.

4.13. APLICACIÓN DE LOS MODELOS SIMPLIFICADOS SOBRE CINTA TRANSPORTADORA

Se realizó el montaje del material de medida empleado en el laboratorio sobre una cinta transportadora que se utilizó como prototipo de las condiciones de velocidad y movimiento de una línea industrial real. Se aplicaron los modelos lineales simplificados para calcular los coeficientes de predicción de cada propiedad y que se presentan en la Tabla 4.16. Estos coeficientes se calcularon sobre una muestra de 22 muestras, que se sometieron a los correspondientes ensayos destructivos, al objeto de poder cuantificar el valor de sus propiedades, tras ser clasificados por el sistema propuesto.

	Color int.	Dur. sup.	Firm.	R. seco	°Brix	acidez	pH	Índ. mad.
Coef. cor.	0,92	0,65	0,74	0,61	0,62	0,66	0,67	0,62

TABLA 4.16: Resultados sobre cinta transportadora.

La cinta transportadora que se utilizó es la de la Figura 4.153, la cual tiene dos posibles velocidades. La alimentación de muestras se realizó de forma manual dejando un espacio entre ellas suficiente, aunque también se había limitado la zona de paso para que simultáneamente no pudiera desfilarse frente al sistema de medición más de una unidad de producto.

Por último, tras la medición de todas las propiedades, se utilizó el láser a 575 nm para realizar una clasificación automática con el prototipo y dividir en tres grupos (verde, intermedio y maduro), una nueva muestra de 21 tomates, sin que el sistema cometiera error alguno.

CAPÍTULO 5

Discusión

5.1. PROPIEDADES DE LOS TOMATES

Para el presente trabajo se evaluaron las propiedades siguientes, a saber, el pH, los grados Brix, la acidez (o volumen de sosa de la valoración), las durezas superficial e interna (firmeza), el residuo seco, el color de la pasta del triturado (color interior), el color o apariencia exterior y se calculó el índice de maduración. Excepto para el caso del pH donde se tuvo que prescindir de 16 muestras por una calibración inicial errónea del peachímetro, para el resto de atributos se dispone de la gran mayoría de los datos.

Se han seguido los procedimientos de medida habituales presentes en la bibliografía para cada cualidad, aunque por un lado el color o apariencia exterior se ha adaptado a la clasificación por carta de colores de la empresa, y por otro, el color de la pasta del triturado se ha evaluado de la misma forma como se trabaja con el color y su índice $-\frac{a}{b}$ [24, 25, 29, 85, 215]. En lo referente a las durezas se ha optado por diferenciar dureza superficial (resistencia, crujientez) de la interna o global (firmeza) de cada muestra[77, 224].

En cuanto a la comparación de atributos entre sí, ésta ha servido para detectar algún posible valor atípico en los datos. También ha permitido analizar las correlaciones lineales entre ellos, correspondiendo la mayor encontrada a la del color exterior, es decir, la apariencia visual externa, con el color que después presenta el triturado del tomate. Por tanto, con un sistema que calcule de forma correcta el color de la superficie del tomate se puede aproximar el color del triturado con un coeficiente de correlación de 0,94 según la ecuación: $Y = -0,162 * X - 0,061$, como se aprecia en la Figura 4.28 en la página 75.

Prop.	I. m.	pH	°Brix	R. se.	Firm.	D. s.	Col. i.	VNaOH	Col. e.
Ind. m.	-	0,73	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	-0,86	0,07
pH	0,73	-	0,06	-0,10	0,30	0,32	0,18	-0,72	-0,17
°Brix	0,11	0,06	-	0,87	0,04	0,10	0,18	0,35	-0,16
R. sec.	0,01	-0,10	0,87	-	0,16	0,17	0,35	0,4	-0,30
Firm.	0,01	0,30	0,04	0,16	-	0,77	0,74	0,04	-0,68
D. sup.	0,01	0,32	0,10	0,17	0,77	-	0,60	-0,01	-0,54
Col. int.	0,05	0,18	0,18	0,35	0,74	0,60	-	0,10	-0,94
VNaOH	-0,86	-0,72	0,35	0,40	0,04	-0,01	0,10	-	-0,16
Col. ext.	0,07	-0,17	-0,16	-0,30	-0,68	-0,54	-0,94	-0,16	-

TABLA 5.1: Coeficientes de correlación de Pearson entre propiedades (Prop.).

El color exterior se relaciona también, aunque en menor medida, con la dureza interna que presenta el tomate. El coeficiente de correlación es de -0,68 en este caso. El signo negativo informa de que cuanto más rojo sea el tomate menor suele ser su dureza. Este parámetro de dureza interna es el que podemos considerar como firmeza del tomate. Este resultado puede explicar la razón por la cual se ha utilizado desde siempre la clasificación por color del tomate en la industria, y es que el color superficial está relacionado con un parámetro tan importante como lo es la firmeza del producto.

Consecuencia de los dos párrafos anteriores es que hay que destacar así mismo un coeficiente de 0,74 entre la dureza interna del tomate (firmeza) y el color del triturado interno. En este caso el coeficiente es positivo por como se definen las coordenadas colorimétricas. Es importante resaltar que los resultados por sí solos validan las técnicas destructivas de medida empleadas. Así, por un lado, aunque se trabajó de forma muy diferente para medir el pH y para medir el volumen de sosa necesario para valorar el jugo, ambas medidas se refieren a la acidez, y el coeficiente de correlación lineal resultó ser de -0,72 entre ellas, de signo opuesto porque como ya se comentó a mayor pH menor acidez (volumen de sosa) y viceversa. Por otro lado, las medidas de residuo seco y las de los grados Brix, a pesar de aplicarse en su determinación métodos tan diferentes entre sí, arrojaron un coeficiente de correlación de 0,87. No se relacionan linealmente con ningún otro parámetro considerablemente. Parece posible afirmar que las medidas y la forma de proceder para calcular estos cuatro parámetros destructivos ha sido acertada.

Si comparamos las correlaciones encontradas entre las propiedades de los 90 to-

mates y las del experimento previo de 160, se observa que son prácticamente iguales, a pesar de haber transcurrido cierto tiempo entre ensayos, de que las disoluciones preparadas de sosa eran otras, que el peachímetro se volvió a calibrar y que los tomates no pertenecían ni a la misma cosecha ni a la misma temporada.

Por todo lo comentado se puede afirmar que las medidas son correctas para todos los parámetros extraídos a los 90 tomates objeto de estudio, con los supuestos establecidos y descartando los tomates comentados en cada caso, bien por fallo en el proceso de medida o por imposibilidad de registrar el dato.

Como resumen en la Tabla 5.1 se incluyen los resultados obtenidos en la comparación de todos los parámetros entre sí[134].

5.1.1. Cambios de escala

En lo que respecta a los coeficientes de correlación de Pearson entre atributos, tras efectuar una transformación y un cambio de escala tan sólo el pH modificado mejora de 0,73 a 0,77 su correlación con el índice de maduración. Las tres transformaciones realizadas, con los coeficientes de la Tabla 4.3 en la página 93, o mantienen o empeoran las correlaciones entre propiedades calculadas a partir de los datos originales de la Tabla 5.1.

Si los datos modificados se utilizan como entradas en los métodos de cálculo lineales y no lineales con objeto de predecir nuevos valores, no se obtiene ningún resultado superior a los obtenidos sin transformar los datos iniciales. Esto se debe a que la transformación predispone a la búsqueda de una relación lineal cuando sabemos que esto no ocurre realmente, sino que son los métodos no lineales los que mejores coeficientes proporcionan.

5.2. ESPECTROS MEDIDOS

En primer lugar, con respecto a las medidas espectrales realizadas, es necesario recalcar que la atenuación sufrida por el haz dentro del tomate según la distancia que recorre en su interior da lugar a que, según cual sean sus características internas, exista o no medida de transmisión, es decir, cuando la atenuación es grande no es posible medir en transmisión. Incluso la atenuación (debida a la absorción y/o difusión) es, a veces, lo suficientemente grande como para que no se obtenga medida siquiera en el detector a 90° o en los de a 45° , lo cual depende también del valor de la longitud de onda. Un resumen de las medidas disponibles se presenta en la Tabla 4.4 en la página 122.

En segundo lugar, ya se mencionaron los resultados que arrojaban los estudios en la zona infrarroja del espectro, en la que la señal es medible y de gran magnitud, pero en la que el espectro apenas sufre variaciones entre unos tomates y otros. No hay diferencia entre espectros y por tanto no se utilizaron estos datos. Para las longitudes de onda que abarcan de 420 a 500 nm (zona azul ya cercana al ultravioleta), ocurre que a esas altas frecuencias, además de ser los espectros muy semejantes entre sí independientemente de los tomates, de manera análoga a la zona infrarroja, además hay que añadir que es una señal muy débil, difícil de registrar y en un gran número de casos no es posible medir. Habría que aumentar la potencia del láser. Por ello es preferible en cualquier caso trabajar en el infrarrojo antes que en el azul o ultravioleta, aunque ninguno de estos rangos espectrales se analizó.

En tercer lugar, antes de emplear los datos en los modelos matemáticos se suavizaron y se normalizaron. Los datos suavizados, y por tanto con distinto rango de valores para cada tomate, se utilizaron en los cálculos con independencia de los normalizados, estos con rango de cero a uno.

En cuarto lugar, empleando un láser de Nd:YAG de 100 mW de potencia media, se pudo apreciar degradación del color superficial perceptible a simple vista en las muestras en la zona de impacto del haz láser, empleando las longitudes de onda de 1.064 nm y las de 400 a 700 en pasos de 10 nm. La longitud de onda de 1.064 nm es representativa de predominio de reflexión especular pero independientemente de ello la potencia, al ser tan elevada, daña el producto y no es susceptible de usarse como método no destructivo.

Por último, los diferentes intervalos del espectro electromagnético medidos se introducen en los cálculos por separado, pero también la unión de todos ellos, en concreto de los 551 a los 700 nm. Los datos de los espectros entre esas longitudes de onda están disponibles para todas las configuraciones adoptadas y muestras medidas.

5.3. MODELOS MATEMÁTICOS LINEALES

Los métodos PLS y PCR han originado unos resultados similares en todos los casos. El MLR, por el contrario, ha arrojado los peores valores en comparación con los dos anteriores. Los coeficientes de correlación son, en cualquier caso y como cabía esperar, peores que los de los modelos no lineales. Esto es así porque aparecen relaciones no lineales en la evolución temporal de los espectros de los tomates y sus cualidades internas. No obstante algunos modelos lineales permiten simplificaciones, dando lugar a modelos más compactos que ya no requieren todo el rango espectral inicial para definir la relación buscada. Un buen modelo sería aquel que con un coeficiente de correlación adecuado y error aceptable presente a su vez el número más reducido de longitudes de onda y/o componentes principales[136]. Así se podría, con un único láser, o unos pocos, iluminar las muestras y analizar rápidamente el dato y predecir un valor para la propiedad requerida.

Con la mencionada simplificación los modelos PLS y MLR sí rivalizan ya con los coeficientes obtenidos con modelos no lineales. De esta forma el color del triturado del tomate es la propiedad que mejor se puede evaluar de forma no destructiva, pues unos coeficientes de calibración y validación de 0,96 implican que con una única longitud de onda podemos iluminar primero y predecir después de manera no destructiva el color del triturado que se obtendría de dicho tomate. Esto podría ser interesante de dos maneras distintas, bien por el interés propio del triturado o bien porque ese valor pudiera ser utilizado solo, o junto a otro, con la intención de calcular el valor de otra propiedad con la que pudiera estar relacionado o se deseara combinar.

Un modelo para la dureza interior del tomate (firmeza) presenta coeficientes de 0,81 y 0,80 (calibración y validación respectivamente) y precisa una única longitud de onda, según la Tabla 4.7 en la página 125. Sin embargo no se ha de olvidar el error, pues la comparación del error de predicción, 0,58 (error estándar de predicción), frente a 0,1 (error de las medidas), nos indica que el modelo alcanzado predice con un error mayor que el de medida. Si esa magnitud es viable o no dependerá de lo que se desee posteriormente, es decir, de si una clasificación con ese error de predicción podría ser válida para alguna agrupación o separación en clases con interés o valor comercial.

Para la dureza superficial también se ha conseguido un buen ajuste con una diferencia entre errores menor, pero algo mayor es la correlación alcanzada en el ajuste del pH del tomate aunque el error de predicción (0,13) vuelve a ser más grande que el de medición (0,01). El resto de parámetros ya no llegan a un 0,7 de

correlación en validación, a pesar de moverse en valores muy cercanos, no resultando tan fiables como los ya comentados[127].

A raíz de los resultados presentados con los modelos lineales no se puede afirmar que una configuración de medida sea mejor que otra (reflexiones a 45° , a 90° o transmisión). Resulta que diferentes configuraciones son mejores para unos ajustes en unos casos y no en otros, según la propiedad evaluada, como se refleja en las Tablas 4.7 y 4.8 en la página 126. Tampoco es posible afirmar nada sobre los intervalos del espectro y las longitudes de onda, porque según sea una propiedad u otra nos encontramos con valores óptimos que varían entre los 506 y 686 nm.

En resumen podemos decir que se han alcanzado unos modelos de predicción que muestran unos coeficientes muy interesantes para el cálculo del color interno, la firmeza y el pH de muestras de tomate enteras. Los intervalos de error implicados en cada caso determinarán la validez o no del ajuste según la propiedad y las categorías de ésta que se pretendan concretar[136].

5.4. MODELOS MATEMÁTICOS NO LINEALES

En general, con independencia del rango espectral o rangos espectrales usados, las redes neuronales mejoran los coeficientes de correlación que se obtienen con los métodos lineales[129, 183, 239, 240]. En cualquier caso no se han utilizado con asiduidad junto a análisis espectroscópicos ya que a las redes neuronales se les achaca que son difíciles de interpretar cuando lo que interesa es conocer las relaciones existentes[167].

Centrándonos en un caso concreto, por ejemplo, en cuanto a los espectros de 621 a 700 nm en configuración 45° horizontal, los resultados obtenidos con espectros normalizados no mejoran las correlaciones y los errores conseguidos con los datos sin normalizar. Así, en lo referente a la acidez se puede diseñar una red neuronal que aprenda con un error en torno a los 0,2 ml, pero no generaliza lo aprendido y no debe usarse para predecir muestras. Lo mismo ocurre con el pH, que puede calibrarse bastante bien en el modelo, en torno a 0,02 ud. de pH para el error, pero en predicción éste es alto. Aquí, si no se exige un aprendizaje tan exhaustivo de las muestras de calibración, vemos como las redes generalizan con un error de predicción menor que en los casos anteriores, como queda reflejado en la Figura 5.1 en la página siguiente.

A firmeza se ajustan, con un error elevado, los datos de aprendizaje, pero la red no generaliza y las predicciones no mejoran aumentando el número de neuronas ocultas. El tanto por ciento de residuo seco se puede aprender con un error aceptable,

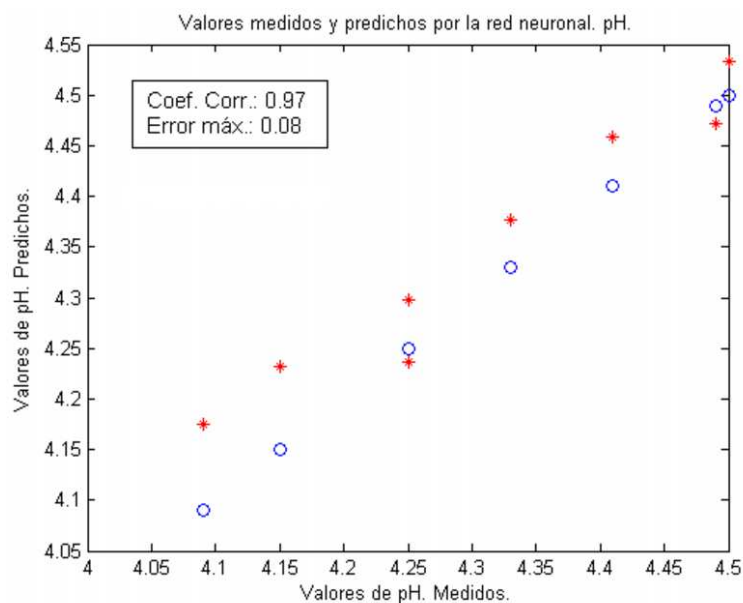


FIGURA 5.1: Predicción de valores de pH mediante una red neuronal.

que permite realizar una clasificación interesante de los tomates, pero no generaliza el aprendizaje y no es viable su utilización para predicción, como se observa en la Figura 5.2.

En resumen los métodos no lineales ofrecen mejores ajustes que los lineales. La normalización de los datos, según propiedad e intervalo del espectro, mejora los aprendizajes, especialmente en lo que se refiere a las durezas y el color interior. Si no se exige a las redes neuronales durante los procesos de calibración y validación un aprendizaje con un error similar al de medición sino que se adapta este valor al que en una aplicación posterior pudiera ser tolerable, es posible crear modelos de predicción casi para cualquier propiedad, buscando un compromiso entre la exactitud del modelo y el error aceptable en predicción.

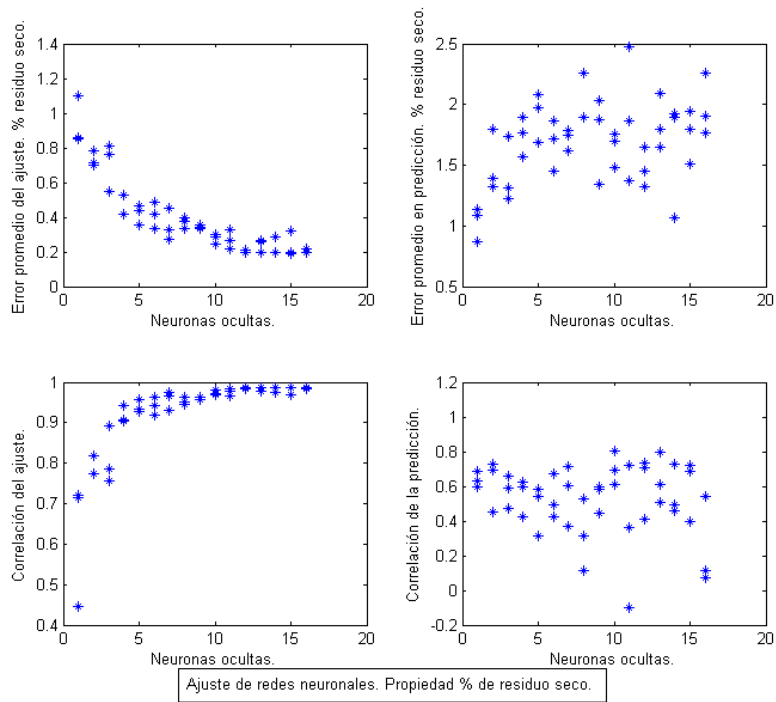


FIGURA 5.2: Errores y correlaciones de aprendizajes de redes neuronales de los valores de residuo seco. Empleados los datos del espectro de 621 a 700 nm en configuración 45° horizontal.

5.5. MODELOS MATEMÁTICOS NO LINEALES BASADOS EN *KERNEL*

Sólo los *kernel* lineales se aproximaron en magnitud de error a los resultados alcanzados con PLS y MLR, con unos coeficientes de correlación semejantes. El resto de *kernels* no aportaron mejora alguna. En cuanto a error y coeficiente de correlación promedio se clasifican en el siguiente orden: lineales, *spline*, cuadráticos, Gaussianos y orden 8. Los Gaussianos según el valor de sigma modifican sensiblemente su comportamiento.

5.6. PROPAGACIÓN DE LA RADIACIÓN VISIBLE EN EL INTERIOR DEL TOMATE

Cinco han sido en total los principales ensayos realizados con tomates con el fin de definir el comportamiento de la radiación visible en su interior. Se ha medido la radiación reflejada interiormente a lo largo del perímetro ecuatorial. Se ha medido tras cortes sucesivos la señal según el grosor o distancia recorrida. Se han mantenido los detectores a 15 y 30° y se ha observado la constancia de las medidas a pesar de ir eliminado tejido con cortes sucesivos desde la cara opuesta. Se ha medido la intensidad de la radiación visible sobre la línea ecuatorial del corte de medio tomate y se han realizado medidas también colocando un espejo en ese corte.

Parece claro que aunque los tomates sean diferentes entre sí la respuesta ecuatorial tiene una pendiente similar para todos, como queda patente en la Figura 4.122 en la página 146, y, por tanto, aunque cada uno refleja sus características, todos proporcionan una respuesta de tipo exponencial a lo largo de toda la circunferencia ecuatorial, siendo la difusión interna mayor cerca del punto de incidencia del haz y menor conforme nos alejamos. Se puede afirmar que este tipo de respuesta es la que hay que justificar con los modelos de comportamiento de la radiación visible dentro del tomate, pues se obtiene el valor de la reflejada a cualquier ángulo simplemente conociendo un dato.

5.6.1. Difusión isotrópica y atenuación exponencial

La suposición de difusión isotrópica y atenuación exponencial constituye un acercamiento notablemente bueno, a pesar de su sencillez, al comportamiento real de la radiación visible dentro del tomate. La forma y la inclinación de la gráfica

teórica y la experimental son parecidas. Aunque en la Figura 4.132 en la página 154 la gráfica calculada se encuentra desplazada con respecto a la experimental esto es simplemente una cuestión de magnitud, que depende del primer coeficiente de la ecuación de transmisión, que es teórico y aproximado, y del diámetro del tomate representado que no es el de los datos calculados.

También concuerda, por definición, con la idea de que la cantidad de fotones que vuelven en la dirección del haz incidente es despreciable. Sólo contempla difusión hacia delante. El modelo es válido también desde este punto de vista.

En cuanto a la comparación con los datos sobre el corte del tomate la silueta es muy parecida y la diferencia en magnitud se debe a que el tomate medido en el corte no es el mismo del que tenemos los valores de transmisión y reflexión ecuatorial, que aparecen en la Figura 4.133 en la página 154. Los valores calculados son un poco superiores a los reales en la zona central quizás porque el modelo supone el mismo tejido interior en todo el tomate mientras que sabemos que éste tiene un cuerpo central diferente al resto. De cualquier forma se ha visto la gran semejanza existente entre el modelo propuesto y los datos experimentales.

Teóricamente, al suponer este modelo de difusión isotrópica y atenuación exponencial, si cortamos el tomate por la mitad y colocamos un espejo en la superficie del corte, para simular el modelo nos encontramos ahora con dos posibilidades. Si los rayos de radiación visible se reflejan especularmente en el espejo, debe suceder así a 690 nm (visible), estos pueden o volver a entrar en el tomate según esa nueva dirección o bien sufrir difusión isotrópica como se supone para el haz láser en el punto de incidencia y entrada al tomate. Como no es necesario traspasar la piel de nuevo se simulará el modelo de difusión isotrópica de atenuación exponencial con la distancia suponiendo que los rayos son reflejados especularmente por el espejo y que vuelven a entrar al tomate sin dispersarse isotrópicamente. Analizando los datos de la simulación se obtiene que los valores efectivamente se incrementan, como ocurre en realidad, por lo que es posible asegurar que este modelo describe con sumo acierto el comportamiento de la radiación visible dentro de un tomate, aunque éste presente particularidades como diferentes densidades de tejidos (líquido - sólido), zona central distinta a los gajos, piel frente a cuerpo cavernoso, etc.

5.6.2. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia al cuadrado

Por los resultados obtenidos con la simulación de difusión isotrópica y atenuación con la distancia al cuadrado, la coincidencia en cuanto a la descripción de la respuesta ecuatorial es excelente hasta los 80°, pero a valores mayores la atenuación obtenida por la inversa de la distancia al cuadrado no es suficiente, alejándose cada vez más

de los valores experimentales, como se aprecia en la Figura 4.134 en la página 155. Los valores calculados han sido multiplicados por cien a la hora de representarlos gráficamente. Esto implica que este modelo necesita una energía mayor de entrada en el haz para arrojar los mismos valores que cuando se asume atenuación exponencial. Por definición es un modelo hacia delante y concuerda con los ensayos.

En cuanto al comportamiento calculado para el corte del tomate es muy similar en forma al experimental, como refleja la Figura 4.135 en la página 156. La similitud de la silueta es algo positivo, lo cual puede deberse a que el modelo simula muy bien las medidas ecuatoriales hasta 70° , y eso explica que al cortar por la mitad un tomate los valores ahí medidos sean correctos, ya que la distancia mitad del tomate siempre es menor que la del origen hasta los 70° de ecuador, por lo que queda dentro de la zona de correcta simulación.

Sin embargo este modelo no se ajusta bien a los datos medidos al colocar un espejo en el corte mitad del tomate. Los valores alejados del punto de incidencia se incrementan notablemente con respecto a los más cercanos, por lo que difiere de los datos experimentales. En cualquier caso si finalmente se llegara a proponer un modelo mezcla de varios supuestos éste podría simular la zona inicial, entendiendo como tal la que abarque hasta los 70° .

5.6.3. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia

La suposición de difusión isotrópica y atenuación con la distancia además de proporcionar valores excesivamente altos (se dividió por 40 para representar), da lugar a una silueta que es la menos parecida a la objetivo de todas las vistas hasta ahora, como se observa en la Figura 4.136 en la página 156. Además los datos comparados con los de utilizar un espejo en el corte mitad siguen siendo excesivamente altos. No es un modelo que se ajuste al comportamiento buscado.

5.6.4. Difusión isotrópica y atenuación con la distancia, con coeficientes

En este caso si el coeficiente que multiplica a la distancia es cada vez menor para garantizar un buen comportamiento inicial, la disminución necesaria a ángulos mayores no se produce. Por tanto podemos asegurar que este modelo no es capaz de ajustarse por sí solo a los valores experimentales en el tomate, como se observa en la Figura 4.138 en la página 158.

5.6.5. **Difusión isotrópica y atenuación con la distancia y distancia al cuadrado**

Tras efectuar diversos cambios en los coeficientes e intentar ajustar los resultados a la gráfica experimental este modelo no se ajusta mejor que los presentados antes a los datos de los diversos experimentos. Un buen comportamiento inicial repercute a distancias mayores negativamente mientras que ajustándose más a éstas desvirtúa el modelo a ángulos inferiores, como se aprecia en la Figura 4.139 en la página 159.

5.6.6. **Difusión coseno^n**

Si no se supone ningún tipo de atenuación las gráficas que se obtienen difieren completamente de la realidad, como queda patente en la Figura 4.141 en la página 160. Por este motivo se propone analizar este modelo de difusión pero con diferentes modelos de atenuación de la radiación visible.

5.6.7. **Difusión coseno^n y atenuación con la distancia**

Esta suposición no es válida pues la gráfica que se obtiene en la simulación es creciente cuando debería ser decreciente con el ángulo, como se observa en la Figura 4.142 en la página 161.

5.6.8. **Difusión coseno^n y atenuación con la distancia al cuadrado**

La gráfica mejora con respecto a la de atenuación con la distancia pero sigue muy alejada de la deseada. Presenta como característica que ofrece casi los mismos valores para todos los puntos a lo largo de la circunferencia ecuatorial, a parte de que en magnitud son reducidos, como se distingue en la Figura 4.143 en la página 161.

5.6.9. **Difusión coseno^n con atenuación exponencial**

El resultado de aplicar una ley de difusión coseno al cuadrado y atenuación exponencial es muy similar al experimental. Excepto al final, donde la calculada es mayor que la real, tienen una silueta parecida, como se aprecia en la Figura 4.145 en la página 163. La falta de potencia en el modelo sugiere que el exponente n puede requerir un valor que no concentre tanta energía en la zona central y la disperse más hacia los lados. Normalmente, como se puede apreciar en las gráficas de los valores experimentales, la atenuación exponencial no es tan pronunciada en los últimos

valores (la pendiente es algo menor), como refleja la Figura 4.146 en la página 163. Por tanto desde este punto de vista el modelo es válido pues se asemeja a la realidad. También se ha verificado que los valores calculados son en proporción mayores al inicio de la gráfica. En este caso como no se tiene concretado el comportamiento de la gráfica experimental muy cerca de la zona de incidencia del haz no se puede dar una explicación coherente.

Se observa que aunque el modelo ajusta razonablemente bien la respuesta ecuatorial, mejor que otros anteriormente usados, la simulación frente al corte de medio tomate es de las más dispares encontradas hasta ahora, como se aprecia en la Figura 4.148 en la página 164. Si relacionamos las zonas en las que la magnitud calculada por este modelo supera a la experimental nos damos cuenta de que es en la zona cercana a la de propagación del haz donde ocurren las mayores diferencias. Es decir, la energía se concentra, para este modelo, demasiado en zona central, lo que indica que la distribución coseno al cuadrado es excesivamente puntiaguda. Este efecto puede reducirse si modificamos el exponente del término coseno. De hecho esto se lleva a cabo porque en realidad el modelo es el de distribución del coseno elevado a n , donde ésta puede tomar un valor cualquiera dependiendo de la aplicación o caso concreto. Como se ha señalado a valores menores de n disminuiríamos la señal al final de la gráfica pero en proporción aumenta a ángulos menores. Aunque se ha disminuido el exponente de 2 a 0,6 no se ha conseguido que se asemeje más la respuesta ante el corte de medio tomate. Sin embargo, los datos que aporta este modelo comparados con el experimento del espejo sobre la superficie de corte coinciden con el comportamiento real. Son valores algo mayores que perfilan una silueta exponencial. Por todo lo anterior se va a considerar este modelo como una aproximación aceptable.

5.6.10. Elección de un modelo

Como resumen de todos los modelos analizados hasta aquí se puede decir que las mejores aproximaciones son la de difusión isotrópica con atenuación exponencial y la de difusión de coseno ^{n} también con atenuación exponencial. De cualquier forma aquella se comportaba mejor al simular el comportamiento ante el corte mitad del tomate, aunque el último verifica mejor los datos del experimento con el espejo. No hay que olvidar, que tanto en magnitud y silueta, la difusión isotrópica con atenuación con la distancia al cuadrado aproxima hasta 70° perfectamente el comportamiento real observado, por lo que debe ser la primera opción a tener en cuenta al analizar los datos obtenidos con las configuraciones de medida a 45°. Además la atenuación con la distancia y la distancia al cuadrado se ha utilizado en otros trabajos[104, 143].

5.7. RESULTADOS CON LOS ESPECTROS MODIFICADOS

Los espectros fueron modificados teniendo en cuenta el modelo escogido y el diámetro de la muestra para reflejar el comportamiento de la radiación visible en el interior del tomate, pero no se consiguieron mejoras en los errores o los coeficientes de correlación ni con los métodos lineales ni los no lineales. Esto puede deberse a que dicha modificación, aunque pueda suponer un incremento de hasta un 20 % o un decremento de hasta un 26 % del espectro con respecto a la referencia, este cambio en magnitud, se elimina fácilmente con, por ejemplo, una simple normalización al máximo. Los resultados podrán ser similares a los de los datos normalizados, o quizás peores, puesto que estamos introduciendo una nueva variable, grosor de la muestra, que no tiene porque estar correlacionada con ningún atributo. Esta puede ser la explicación a los inadecuados resultados que aparecen al aportar la información del modelo de comportamiento en el tejido.

5.8. RESULTADOS ALCANZADOS

Son varios los atributos que se tienen en cuenta a la hora de definir la calidad del producto, principalmente la firmeza. Por un lado durante el proceso de maduración los valores de sus atributos internos se modifican. Por otro lado el registro del espectro de dispersión visible de una muestra permite, empleando los métodos matemáticos propuestos, relacionar en cierta medida estos con los atributos de calidad. Los espectros con los que se ha trabajado son los datos registrados a 45° porque la medida de transmisión y la de 90° eran nulas en determinados casos. El incremento en la potencia dañaba superficialmente las muestras. Respecto a los métodos matemáticos los no lineales alcanzan mejores correlaciones pero no permiten la optimización en el número de longitudes de onda que sí es posible con los lineales. Así se han concretado las que para cada atributo mejor correlación obtienen, hasta el punto de permitir la construcción de un prototipo, en el que sin llegar a conseguir los valores del montaje en el laboratorio se aproximan bastante.

En un intento por definir el comportamiento de la radiación visible en el interior de las muestras, para así modificar las medidas realizadas de forma que reflejaran la geometría y tamaño de cada unidad, se propusieron y analizaron varios modelos. Sin embargo ninguno de ellos supuso un cambio sensible y los resultados finales no mejoraron en comparación con los datos sin ajustar al modelo teórico de dispersión

interna. En cualquier caso se han presentado y descrito modelos a utilizar en su aplicación a otros productos hortofrutícolas.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Los trabajos contenidos en esta Tesis han estado encaminados a la formulación de un modelo que posibilite la construcción de sistemas automáticos de clasificación aplicables, entre otros, a productos hortofrutícolas, fundamentados en tecnología láser. Para ello se ha procedido a analizar desde el sistema láser apropiado, hasta las configuraciones y propiedades óptimas para su consecución.

En primer lugar, se ha procedido a analizar, la potencia del láser y la configuración de medida adecuadas para llevar a cabo las determinaciones de las propiedades significativas para la construcción de un clasificador automático basado en láser. Se han empleado como muestras unidades de tomate de la variedad Long Life de calibres comprendidos entre 75 y 85 mm representativos del producto comercializado usualmente, incluyendo diferentes estados de maduración. Del estudio realizado se han obtenido las siguientes conclusiones:

PRIMERA.- Empleando un láser de colorante con potencia pico de 23 kW en el rango visible del espectro electromagnético a intervalos de 1 nm y en las configuraciones de medida a 90° y de transmisión, descritas en este trabajo, se ha podido concluir que no es posible analizar cualquier muestra, dada la atenuación que sufre la radiación al propagarse a través de su interior, por lo que no se obtienen resultados concluyentes con las muestras utilizadas, dependiendo de su variedad y calibre.

SEGUNDA.- Empleando un láser de Nd:YAG con potencia pico de 350 kW en el rango visible del espectro electromagnético, a intervalos de 10 nm, en las configuraciones de medida a 90° y de transmisión, descritas en este trabajo, se ha podido concluir la aparición de deterioros, perceptibles a simple vista, en la zona de incidencia del haz, concluyendo que ya para este valor de potencia se causan daños en la piel del producto analizado, lo que invalida su empleo como dispositivo no invasivo.

TERCERA.- Empleando un láser de colorante con potencia pico de 23 kW en el rango visible del espectro electromagnético, a intervalos de 1 nm, en las configuraciones de medida de transfectancia a 45° descritas en la presente Tesis, se han obtenido medidas, tanto en posición vertical como horizontal, para todas las muestras utilizadas. Se concluye que estas configuraciones de medida son válidas para la determinación de propiedades internas de las muestras utilizadas, con este tipo de láser.

CUARTA.- De las conclusiones anteriores se ratifica la necesidad de, en función del tipo de producto y sus características, efectuar un estudio previo, donde se analicen tanto la configuración de medida como la potencia óptima del láser utilizado, para la determinación de propiedades por medios no destructivos empleando un láser, como dispositivo de caracterización.

En segundo lugar, se ha abordado la identificación de las propiedades que permiten caracterizar los atributos internos significativos para la clasificación en categorías adecuadas para el tratamiento industrial. De los trabajos realizados se concluye que:

QUINTA.- Revisado el estado del arte sobre los atributos significativos contrastados para determinación de calidad del tomate (*Lycopersicon esculentum*), concluimos que los parámetros relevantes, habitualmente utilizados, son los seis siguientes: acidez, dureza superficial, firmeza, grados Brix, tanto por ciento de residuo seco e índice de maduración.

SEXTA.- En orden a la aplicación del producto en formas alternativas a la de producto en fresco, como sería el caso de los triturados, zumos, jugos o pastas, hemos procedido a incorporar un nuevo parámetro, denominado color interior, que hemos determinado a partir del triturado de las muestras.

SÉPTIMA.- La determinación de la correlación existente entre los parámetros considerados, en dos muestras, una de 90 unidades y otra de 160 unidades, aporta los siguientes resultados: los grados Brix y el residuo seco se correlacionan linealmente con un coeficiente de Pearson de 0,87; la acidez y el índice de maduración con un 0,86; la firmeza y la dureza de la piel en un 0,77; el pH y la valoración con sosa en un 0,72 y el color interior y la clasificación por carta de colores en un 0,94. De estos datos se concluye que el número de parámetros independientes es más reducido.

En tercer lugar se procedió a un estudio teórico de la propagación de la radiación a través de los tejidos vegetales implicados en productos hortofrutícolas, con objeto de analizar la atenuación de aquella y su incidencia sobre las posibles configuraciones de medida.

OCTAVA.- Tras el análisis de la distribución espacial de la radiación visible

dispersada a través de las muestras estudiadas, se concluye que la configuración de medida de transfectancia a 45° se adapta a una distribución isotrópica, desde el punto de incidencia del láser, siguiendo una atenuación proporcional al cuadrado de la distancia recorrida.

NOVENA.- La aplicación del modelo de propagación de la radiación a través de la muestra implica la modificación del valor espectral registrado para cada muestra considerando la atenuación sufrida en las diferentes longitudes de camino óptico recorridos en función de sus características geométricas, a efectos comparativos entre las diferentes muestras. De los resultados obtenidos en la configuración de medida de transfectancia a 45° sobre muestras cuyos calibres estaban comprendidos entre 70 y 89,5 mm, normalizados a un calibre de 77 mm, se concluye que dicha normalización no resulta significativa, poniendo de relieve la preponderancia de las características internas, sobre el calibre.

En cuarto lugar se ha procedido a determinar la correlación existente entre los parámetros anteriormente mencionados determinados por métodos convencionales y la respuesta espectral del producto a la radiación láser incidente en el rango visible a intervalos de 1 nm. Se han utilizado como metodologías para determinar la correlación métodos lineales (PLS, PCR y MLR) y no lineales (redes neuronales y métodos kernel) y se ha procedido a analizar la incidencia de la reducción del número de frecuencias consideradas (inicialmente 281 para el rango 420 nm - 700 nm) con objeto de simplificar los modelos para lograr una clasificación en tiempo real, obteniendo las siguientes conclusiones:

DÉCIMA.- Del análisis de los resultados obtenidos al emplear métodos matemáticos lineales para determinar la correlación entre los atributos medidos de cada muestra con sus respectivos espectros se concluye que la configuración de medida de transfectancia a 45° en vertical es la óptima, dado que ofrece la menor dispersión para las configuraciones analizadas.

DECIMOPRIMERA.- De los resultados obtenidos con los métodos lineales para el rango completo de frecuencias y posteriores modelos simplificados, se concluye que ninguna longitud de onda concreta en el visible es mayoritariamente representativa de todos los atributos medidos. La longitud de onda de 575 nm es la que presenta más alta correlación con las propiedades de dureza superficial y color interno, si bien es algo menor con los grados Brix.

DECIMOSEGUNDA.- En cuanto a la aplicación de los métodos no lineales, la dispersión inherente a las dimensiones de las muestras en productos naturales y dada su incidencia en la cuantificación de las diferentes magnitudes, se puede inducir la imposición de la normalización de las medidas espectrales y referenciadas a la intensidad máxima, con objeto de poder efectuar comparaciones. Del análisis

de los resultados obtenidos haciendo uso de la citada normalización, comparándolos con los resultados sin normalizar se concluye que no ofrecen diferencias significativas entre ambos, aplicando métodos no lineales.

DECIMOTERCERA.- De la comparación de los resultados obtenidos en los 25.290 ensayos espectrales realizados en esta Tesis, sobre los que se han aplicado métodos lineales y no lineales a todas las muestras analizadas, incluyendo 2.610 ensayos destructivos a efectos de calibración y predicción de los diferentes modelos, se concluye que los métodos no lineales proporcionan resultados más ajustados para los diferentes estados de maduración de las muestras, con lo que sería un método recomendable a aplicar, por ejemplo, en fases de calibración.

DECIMOCUARTA.- Los métodos no lineales, entre los que se encuentran las redes neuronales, requieren el rango espectral completo, lo que implica, entre otras cosas, superiores tiempos de procesado que los requeridos por los modelos lineales, situándolos en desventaja con los modelos simplificados, en cuanto al análisis en tiempo real requerido por los sistemas automáticos de clasificación.

DECIMOQUINTA.- A pesar de los inconvenientes mencionados, del empleo del rango espectral completo y la aplicación de redes neuronales, se desprende que es posible predecir el índice de maduración con un error de 0,25 uds. y correlación 0,75, el pH con un error de 0,16 y correlación 0,87, los grados Brix con error 0,5 y correlación 0,7, el residuo seco con 0,7% de error y correlación 0,8, la firmeza con error de 0,9 $\frac{kg}{cm^2}$ y correlación 0,9, la punción con 1,7 $\frac{kg}{cm^2}$ de error y correlación 0,92, la acidez con error de 0,45 ml y correlación 0,85 y el color interior con 0,2 uds. de error para 0,85 de correlación.

En quinto lugar y a partir de las conclusiones obtenidas en los estudios anteriormente citados, se ha procedido a configurar un modelo, implementado sobre una línea piloto de clasificación automática, potencialmente transferible a las industrias de manipulación de productos hortofrutícolas.

DECIMOSEXTA.- En virtud de la relación existente entre el pH del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de cuatro láseres de 580, 591, 600 y 610 nm y un detector de transmisión, lo que habiendo aportado un valor de correlación lineal de Pearson de 0,71 en laboratorio y error 0,13, implementado sobre la línea piloto de clasificación automática supone un valor de correlación de 0,67. Con la reducción a tres láseres el coeficiente de correlación lineal en laboratorio aporta un valor de 0,68.

DECIMOSÉPTIMA.- En virtud de la relación existente entre el índice de maduración del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de cuatro láseres de 620, 623, 640 y 686 nm y un detector de transmisión, lo que habiendo aportado un valor de correlación

lineal de Pearson de 0,65 en laboratorio y error 0,14, implementado sobre la línea piloto de clasificación automática supone un valor de correlación de 0,62. Con la reducción a tres láseres el coeficiente de correlación lineal en laboratorio aporta un valor de 0,61.

DECIMOCTAVA.- En virtud de la relación existente entre el color interno del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de un único láser de 575 nm y un detector a 45°, lo que habiendo aportado un valor de correlación lineal de Pearson de 0,96 en laboratorio y error 0,12, implementado sobre la línea piloto de clasificación automática supone un valor de correlación de 0,92.

DECIMONOVENA.- En virtud de la relación existente entre la firmeza del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de un único láser de 656 nm y un detector a 45°, lo que habiendo aportado un valor de correlación lineal de Pearson de 0,86 en laboratorio y error 0,58, implementado sobre la línea piloto de clasificación automática supone un valor de correlación de 0,74.

VIGÉSIMA.- En virtud de la relación existente entre la dureza superficial del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de un único láser de 575 nm y un detector a 45°, lo que habiendo aportado un valor de correlación lineal de Pearson de 0,70 en laboratorio y error 1,17, implementado sobre la línea piloto de clasificación automática supone un valor de correlación de 0,65.

VIGESIMOPRIMERA.- En virtud de la relación existente entre la acidez del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de tres láseres de 484, 506 y 547 nm y un detector a 90°, lo que habiendo aportado un valor de correlación lineal de Pearson de 0,67 en laboratorio y error 0,36, implementado sobre la línea piloto de clasificación automática supone un valor de correlación de 0,66.

VIGESIMOSEGUNDA.- En virtud de la relación existente entre los grados Brix del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de tres láseres de 575, 601 y 606 nm y un detector a 45°, lo que habiendo aportado un valor de correlación lineal de Pearson de 0,65 en laboratorio y error 0,27, implementado sobre la línea piloto de clasificación automática supone un valor de correlación de 0,62.

VIGESIMOTERCERA.- En virtud de la relación existente entre el residuo seco del producto y su respuesta espectral, deducida de la aplicación de los métodos lineales, se concluye la posible utilización de dos láseres de 654 y 681 nm y un detector a 90°, lo que habiendo aportado un valor de correlación lineal de Pearson de 0,65 en laboratorio y error 0,41, implementado sobre la línea piloto de clasificación

automática supone un valor de correlación de 0,61.

En último lugar realizamos algunas aportaciones susceptibles de ser aplicadas a la transferencia de los resultados de esta Tesis a aplicaciones en instalaciones industriales de manipulación de productos hortofrutícolas.

VIGESIMOCUARTA.- Como consecuencia del estudio realizado en esta Tesis, se propone el uso de los modelos lineales, ya que permiten la reducción en longitudes de onda para caracterizar propiedades mediante métodos no destructivos, al utilizar unas pocas frecuencias. Esto hace posible la implementación en un prototipo de forma que reduce su complejidad, permite la utilización de láseres de bajo costo, minimiza los tiempos de procesado y cálculo y por tanto facilita la incorporación de un sistema basado en esta tecnología en la industria.

VIGESIMOQUINTA.- Con la técnica empleada y las configuraciones derivadas de la presente Tesis, teniendo en consideración los modelos de dispersión de la radiación en los tejidos de las muestras de tomate estudiadas y los resultados obtenidos, se concluye que la metodología desarrollada en este trabajo es susceptible de ser transferida a la clasificación de productos hortofrutícolas en instalaciones industriales de manipulación de tomate.

VIGESIMOSEXTA.- La metodología propuesta es susceptible de aplicar a otros productos hortofrutícolas. Tras el análisis de las formas de distribución de la radiación visible dispersada y las posibles configuraciones de medida, se concluye que los principales elementos a tener en cuenta en el análisis de productos hortofrutícolas con las técnicas señaladas son: grosor de la corteza, la presencia o no de hueso o semillas en su interior, tamaño global de la muestra y las características de transmisión espectral del tejido constituyente.

Bibliografía

- [1] <http://www.afs.com>. *Web page*.
- [2] *Application de la spectroscopie proche infrarouge au control en ligne de la qualité des fruits et légumes*. V. Bellon Maurel. Tesis Doctoral. Insituto Polytechnique de Toulouse, 1992.
- [3] *El cultivo del tomate*. F. Nuez y J. Esquinas Alcaráz. Ed. Mundi-Prensa, 1995.
- [4] *Handbook of Food Preservation*. M. Shafiur Rahman. FSTA. vol 31. 8Ea, 1999.
- [5] *A methodology for assessing the quality of fruit and vegetables*. R. Azodanlou. Doctoral and Habilitation Theses. Swiss Federal Institute of Technology. Zurich, 2001.
- [6] *Tendencias en la ingeniería del procesado de alimentos*. A. López Gómez. Lección Magistral Santo Tomás de Aquino 2002. UPCT, 2002.
- [7] *Kernel methods for Pattern Analysis*. J. Shawe-Taylor and N. Cristianini. Cambridge University Press, 2004.
- [8] *Memoria Económica 2007*. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación de Murcia. Depósito legal Mu-1934-2008, 2008.
- [9] *Datos básicos de la Región de Murcia*. Centro Regional de Estadística de Murcia, 2009.
- [10] *Estadística*. Consejería de Agricultura y Agua de la Región de Murcia, 2009.
- [11] *Análisis del sector agrícola de la Región de Murcia*. Universidad Politécnica de Cartagena y Fundación Cajamar. Informes y Monografías, 2010.
- [12] *Bioestadística, 50+-10 horas*. A. Martín Andrés y J.D. Luna del Castillo. Ediciones Norma, 2010.

- [13] J. Abbott. Quality measurement of fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 15:207–225, 1999.
- [14] J. Abbott and R. Lu. Anisotropic mechanical properties of apples. *Transactions of the ASAE*, 39(4):1451–1459, 1996.
- [15] O. Adedeji, K. Taiwo, C. Akanbi, and R. Ajani. Physicochemical properties of four tomato cultivars grown in Nigeria. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30(1, February):79–86, 2006.
- [16] M. Aikio, T. Vaarala, and H. Keränen. Intelligent prism-grating-prism spectrograph for multipoint fibre optic remote spectroscopy. *Technical Digest Series*, 16:551–555, 1997.
- [17] B. Akbudak, H. Bolkan, and N. Cohen. Determination of physicochemical characteristics in different products of tomato varieties. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60(1):126–138, 2009.
- [18] J. Alander, V. Bochko, B. Martinkauppi, S. Saranwong, and T. Mantere. A review of optical non-destructive visual and near-infrared methods for food quality and safety. *Journal of Spectroscopy*, 2013.
- [19] M. Almond and S. Knowles. Quantitative analysis of agrochemical formulations by multivariate spectroscopic techniques. *Applied spectroscopy*, 53(9):1128–1137, 1999.
- [20] G. Anthon and D. Barrett. Standardization of a rapid spectrophotometric method for lycopene analysis. *Acta Horticulturae*, 758:111–128, 2007.
- [21] R. Arias, T. C. Lee, L. Logendra, and H. Janes. Correlation of lycopene measured by HPLC with the L*a*b* color readings of a hydroponic tomato and the relationship of maturity with color and lycopene content. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48(1):1697–1702, 2000.
- [22] P. Armstrong, H. Zapp, and G. Brown. Impulsive excitation of vibration in apples for firmness determination. *Transactions of the ASAE*, 33(4):1353–1359, 1990.
- [23] F. Artes, E. Sanchez, and L. Tijskens. Quality and shelf life of tomatoes improved by intermittent warming. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 38(5, August):427–431, 1998.

- [24] D. Ashebir, K. Jezik, H. Weingartemann, and R. Gretzmacher. Change in color and other fruit quality characteristics of tomato cultivars after hot-air drying at low final-moisture content. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, August:1465–3478, 2009.
- [25] G. Askari, Z. Emam-Djomeh, and M. Tahmasbi. Effect of various drying methods on texture and color of tomato halves. *Journal of Texture Studies*, 40(4):371–389, 2009.
- [26] L. Baranyai and M. Zude. Analysis of laser light propagation in kiwifruit using backscattering imaging and Monte Carlo simulation. *Computers and Electronics in Agriculture*, 69(1):33–39, 2006.
- [27] D. Barrett, J. Beaulieu, and R. Shewfelt. Color, flavor, texture, and nutritional quality of fresh-cut fruits and vegetables: Desirable levels, instrumental and sensory measurement, and the effects of processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(5):369–389, 2010.
- [28] F. Barton, J. Bargeron, G. Gamble, D. McAlister, and E. Hequet. Analysis of sticky cotton by near-infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 47(4, August):1388–1392, 2005.
- [29] A. Batu. Determination of acceptable firmness and colour values of tomatoes. *Journal of Food Engineering*, 61(3):471–475, 2004.
- [30] A. Bauchot, F. Harker, and W. Arnold. The use of electrical impedance spectroscopy to assess the physiological condition of kiwifruit. *Postharvest Biology and Technology*, 18(1):9–18, 2000.
- [31] V. Bellon Maruel, C. Guizard, J. L. Vigneau, and D. Bertrand. Cameras for Near Infrared Spectroscopy. *7th International Conference on Near Infrared Spectroscopy*, pages 72–80, 1995.
- [32] V. Bellon Maruel, C. Guizard, J. L. Vigneau, and F. Sevila. Infrared Technology for food industry and agricultural uses: on-line applications. *Ag. Eng. Intern. Conference. Agriculture Engineering*, pages 342–344, 1992.
- [33] V. Bellon Maurel and G. Boisdé. Remote near infrared spectrometry in the food industry with the use of silica and fluoride glasses fibers. *SPIE. Intern. Society of Optical Engineering*, pages 1–29, 1989.
- [34] V. Bellon Maurel, J. Vigneau, and M. Leclercq. Feasibility and performances of a new, multiplexed, fast and low-cost fiber-optic NIR spectrometre for the

- on-line measurement of sugar in fruits. *Applied spectroscopy*, 47(7):1079–1083, 1999.
- [35] G. Birth and K. Norris. The difference meter for measuring interior quality of foods and pigments in biological tissues. *U.S. Dept. Agr. Tech. Bul.*, 1341, 1958.
- [36] G. Birth, K. Norris, and J. Yeatman. Non-destructive measurement of internal color of tomatoes by spectral transmission. *Food Technology*, 11(17):552–557, 1957.
- [37] J. Blasco, N. Aleixos, S. Cubero, J. Gómez Sanchís, and E. Moltó. Automatic sorting of Satsuma (Citrus unshiu) segments using computer vision and morphological features. *Computers and Electronics in Agriculture*, 66(1):1–8, 2009.
- [38] J. Blasco, N. Aleixos, and E. Moltó. Machine vision system for automatic quality grading of fruit. *Biosystems Engineering*, 85(4):415–423, 2003.
- [39] S. Boonmung, B. Chomtee, and K. Kanlayasiri. Evaluation of artificial neural networks for pineapple grading. *Journal of Texture Studies*, 37(5):568–579, 2006.
- [40] B. Braam, J. Okkonen, M. Aikio, K. Makisara, and J. Bolton. Design and first test results of the finnish airborne imaging spectrometer for different applications. *SPIE*, 1937, 1993.
- [41] J. Brezmes, M. Fructuoso, E. Llobet, X. Vilanova, I. Recasens, J. Orts, G. Saiz, and X. Correig. Evaluation of an electronic nose to assess fruit ripeness. *IEEE Sensors Journal*, 5(1):97–108, 2005.
- [42] T. Brosnan and D. Sun. Inspection and grading of agricultural and food products by computer vision systems - a review. *Computers and Electronics in Agriculture*, 36(2-3):193–213, 2002.
- [43] T. Brosnan and D. Sun. Improving quality inspection of food products by computer vision - a review. *Journal of Food Engineering*, 61(1):3–16, 2004.
- [44] F. Cao, D. Wu, and Y. He. Soluble solids content and pH prediction and varieties discrimination of grapes based on visible-near infrared spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 71(s1):15–18, 2010.

- [45] M. Causse, M. Buret, K. Robini, and P. Verschave. Inheritance of nutritional and sensory quality traits in fresh market tomato and relation to consumer preferences. *Journal of Food Science*, 68(7):2342–2350, 2003.
- [46] N. Chaffin and P. Griffiths. Role of Scattering coefficients in extended NIR diffuse reflection spectrometry. *Applied spectroscopy*, 42(2):218–221, 1998.
- [47] P. Chen, M. McCarthy, R. Kauten, Y. Sarig, and S. Han. Maturity evaluation of avocados by NMR methods. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 55:177–187, 1993.
- [48] P. Chen and V. Nattuvetty. Light transmittance trough a region of an intact fruit. *Transactions of ASAE*, 23(3):519–522, 1980.
- [49] P. Chen and Z. Sun. A review of non-destructive methods for quality evaluation and sorting of agricultural products. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 49:85–98, 1991.
- [50] P. Chen, Z. Sun, and L. Huarng. Factors affecting acoustic response of apples. *Transactions of the ASAE*, 35(6):1915–1920, 1992.
- [51] R. Cho, M. Sohn, and Y. Kwon. New observation of non-destructive evaluation for sweetness in apple fruit using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, (6):A75–A79, 1998.
- [52] K. Choi, G. Lee, Y. Han, and J. Bunn. Tomato maturity evaluation using color image analysis. *Transactions of the ASAE*, 38(1):171–176, 1995.
- [53] A. Ciampa, M. Dell’Abate, O. Masetti, M. Valentini, and P. Sequi. Seasonal chemical-physical changes of PGI Pachino cherry tomatoes detected by magnetic resonance imaging MRI. *Food Chemistry*, 122(4):1253–1260, 2010.
- [54] A. Clément, M. Dorais, and M. Vernon. Nondestructive measurement of fresh tomato lycopene content and other physicochemical characteristics using Visible/NIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(21):9813–9818, 2008.
- [55] D. Dahm and K. Dahm. Representative layer theory for diffuse reflectance. *Applied Spectroscopy*, 53(6):647–654, 1999.
- [56] J. De Baerdemaeker, L. Lemaitre, and R. Meire. Quality detection by frequency spectrum analysis of the fruit impact force. *Transactions of the ASAE*, 25(1):175–178, 1982.

- [57] N. De Belie, S. Schotte, P. Coucke, and J. De Baerdemaeker. Development of an automated monitoring device to quantify changes in firmness of apples during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 18(1):1–8, 2000.
- [58] B. De Ketelaere and J. De Baerdemaeker. Advances in spectral analysis of vibrations for non-destructive determination of tomato firmness. *Journal of Agricultural Engineering Research. Postharvest Technology*, 78(2):177–185, 2001.
- [59] B. De Ketelaere and J. De Baerdemaeker. Tomato firmness estimation using vibration measurements. *Mathematical Computation Simulations*, 56:385–394, 2001.
- [60] B. De Ketelaere, M. Howarth, L. Crezee, J. Lammertyn, K. Viaene, I. Bulens, and J. De Baerdemaeker. Postharvest firmness changes as measured by acoustic and low-mass impact devices: a comparison of techniques. *Postharvest Biology and Technology*, 41(3):275–284, 2006.
- [61] M. Del Valle, M. Cámara, and M. Torija. Chemical characterization of tomato pomace. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(8):1232–1236, 2006.
- [62] M. Del Valle, M. Cámara, and M. Torija. Rapid assessment of quality parameters in processing tomatoes using hand-held and benchtop infrared spectrometers and multivariate analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 61(9):2088–2095, 2013.
- [63] M. Delwiche, S. Tang, and J. Mehlschau. An impact response fruit firmness sorter. *Transactions of the ASAE*, 30(1):321–326, 1987.
- [64] M. Desmet, J. Lammertyn, N. Scheerlinck, B. Verlinden, and B. Nicolaï. Determination of puncture injury susceptibility of tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, 27(3):293–303, 2003.
- [65] C. Di Natale, F. Davide, A. D’Amico, P. Nelli, S. Groppelli, and G. Sberveglieri. Sensor array recognition of varieties of a same wine. *The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors*, IX:711–714, 1995.
- [66] V. Dick and A. Ivanov. Extinction of light in dispersive media with high particle concentrations: applicability limits of interference approximation. *Optical Society of America*, 16(5):1034–1039, 1999.

- [67] B. Diezma Iglesias, M. Ruiz Altisent, and P. Barreiro. Detection of internal quality in seedless watermelon by acoustic impulse response. *Biosystems Engineering*, 88(2):221–230, 2004.
- [68] G. Dull, G. Birth, D. Smittle, and R. Leffler. NIR analysis of soluble solids in intact cantaloupe. *Journal of Food Science*, 54(2):393–395, 1989.
- [69] F. Dupart, M. Gotte, E. Petri, and S. Studman. A multipurpose firmness tester for fruits and vegetables. *Computer and Electronics in Agriculture*, 12:211–223, 1995.
- [70] P. Eccher Zerbini, M. Vanoli, M. Grassi, A. Rizzolo, M. Fibiani, R. Cubeddu, A. Pifferi, L. Spinelli, and A. Torricelli. A model for the softening of nectarines based on sorting fruit at harvest by time-resolved reflectance spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 39(3):223–232, 2006.
- [71] Y. Edan, G. Miles, T. Flash, I. Wolf, J. Grinspun, and U. Peiper. The robotic melon harvester. *Service Robot*, 2(1):10–15, 1996.
- [72] G. Elmasry, A. Nassar, N. Wang, and C. Vigneault. Spectral methods for measuring quality changes of fresh fruits and vegetables. *Stewart Postharvest Review*, 4(4, August):1–13, 2008.
- [73] G. Elmasry, N. Wang, and C. Vigneault. Detecting chilling injury in red delicious apple using hyperspectral imaging and neural networks. *Postharvest Biology and Technology*, 52(1):1–8, 2009.
- [74] A. Farahnaky, M. Majdinasab, M. Majzoobi, and G. Mesbahi. A comparative study of physicochemical and rheological properties of iranian tomato pastes. *International Journal of Food Engineering*, 6(1):5, 2010.
- [75] J. Fernández-Trujillo and C. Sánchez. Postharvest quality of fruit from a long-life cultivar of tomato treated with 1- methylcyclopropene. *Acta Horticulturae*, 628:233–238, 2003.
- [76] K. Flores, M. Sánchez, D. Pérez Marín, J. Guerrero, and A. Garrido Varo. Feasibility in NIRS instruments for predicting internal quality in intact tomato. *Journal of Food Engineering*, 91(2):311–318, 2009.
- [77] J. Gajc Wolska, H. Skapski, and J. Szymczak. Physical, chemical and sensory characteristics of the fruits of eight cultivars of field grown tomato. *Acta Physiologiae Plantarum*, 22(3, September):365–369, 2000.

- [78] N. Galili, A. Mizrach, and G. Rosenhouse. Ultrasonic testing of whole fruit for nondestructive quality evaluation. *ASAE*, 936026, 1993.
- [79] H. Gao, F. Zhu, and J. Cai. A review of non-destructive detection for fruit quality. *IFIP Advances in Information and Communication Technology*, 317:133–140, 2010.
- [80] F. García Ramos. Non-destructive fruit firmness sensors: a review. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 3(1):61–73, 2005.
- [81] E. Garcia and D. Barrett. Evaluation of processing tomatoes from two consecutive growing seasons: quality attributes, peelability and yield. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30(1, February):20–36, 2006.
- [82] J. Gardner. Recent advances in electronic noses: miniaturisation and signal processing. *Conferencia de Dispositivos Electrónicos. Madrid, CDE-99(Junio):5–9*, 1999.
- [83] J. Gardner and P. Bartlett. A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators. B: Chemical*, B18(Marzo):211–220, 1994.
- [84] J. Giménez, F. Artés y E. Aguayo Giménez. Caracterización agronómica y atributos de calidad de dieciséis variedades de tomate procesado en fresco. *Alimentación, equipos y tecnología, ISSN 0212-1689*, 20(159):83–88, 2001.
- [85] R. Gómez, J. Costa, M. Amo, A. Alvarruiz, M. Picazo, and J. Pardo. Physicochemical and colorimetric evaluation of local varieties of tomato grown in se pain. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(11, September):1101–1105, 2001.
- [86] A. Goula and K. Adamopoulos. Estimating the composition of tomato juice products by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11(2):123–136, 2003.
- [87] S. Gunasekaran, M. Paulsen, and G. Shove. Optical methods for nondestructive quality evaluation of agricultural and biological materials. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 32:209–241, 1985.
- [88] J. Guthrie and B. Wedding. Robustness of NIR calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, (6):259–265, 1998.

- [89] O. Hagman. On reflections of wood, wood quality features modelling by means of multivariate image projections to latent structures in multispectra images. *Doctoral Thesis. Lulea University of Technology*, 1996.
- [90] F. Hahn. Multi-spectral prediction of unripe tomatoes. *Biosystems Engineering*, 81(2):147–155, 2002.
- [91] T. Hasegawa, Y. Kobayashi, J. Nishijo, and J. Umemura. The effect of surface roughness on infrared external reflection spectroscopy. *Vibrational spectroscopy*, 9:199–203, 1999.
- [92] Y. He, X. Li, A. Hernández, and A. García. Vis/NIR spectroscopy technique for determination quality attributes of tomato fruit. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 6043(2):60431Y, 2005.
- [93] Y. He, X. Li, and Y. Shao. Discrimination of varieties of apple using near infrared spectra based on principal component analysis and artificial neural network model. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 26(850):51–58, 2006.
- [94] A. Hernández Gómez, Y. He, and A. García Pereira. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR-spectroscopy techniques. *Journal of Food Engineering*, 77:313–319, 2006.
- [95] E. Herrala, J. Okkonen, T. Hyvärinen, M. Aikio, and J. Lammasniemi. Imaging spectrometer for process industry applications. *SPIE*, 2248:33–40, 1994.
- [96] J. Herrera. Informe especial sobre tomates. *Productores de Hortalizas. Mesiter Publishing. Ohio*, :6–9, 2000.
- [97] A. Hetzroni, J. Simon, M. Benady, and B. Bordelon. Electronic sensing of aromatic volatiles for quality softing in strawberries. *ASAE Meeting Presentation 94-6029. The American Society of Agricultural Engineers*, 1994.
- [98] T. Hong and S. Tsou. Determination of tomato quality by near infrared spectroscopy. *Journal of near infrared spectroscopy*, (6):A321–A324, 1998.
- [99] X. Hu, A. He, Y. and Pereira, and A. Gómez. Nondestructive determination method of fruit quantity detection based on Vis/NIR spectroscopy technique. *Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology - Proceedings*, 7(1616836):1956–1959, 2005.
- [100] L. Huarng, P. Chen, and S. Upadhayaya. Determination of acoustic vibration modes in apples. *Transactions of the ASAE*, 36(5):1423–1429, 1993.

- [101] J. Hyman, J. Gaus, and M. Foolad. A rapid and accurate method for estimating tomato lycopene content by measuring chromaticity values of fruit purée. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 129(5):717–723, 2004.
- [102] T. Hyvarinen and P. Niemela. Rugged multiwavelength NIR and IR for industrial process measurements. *SPIE*, 1266:99–104, 1991.
- [103] T. Isaksson and B. Kowalsi. Piece-wise multiplicative scatter correction applied to NIR diffuse transmittance data from meat products. *Applied spectroscopy*, 47(6):702–709, 1993.
- [104] H. Ito and S. Morimoto. Non-destructive determination of lycopene in tomatoes using visible/near-infrared spectroscopy. *Journal of the Illuminating Engineering Institute of Japan*, 93(8):510–513, 2009.
- [105] G. Jahns, H. Moller Nielsen, and W. Paul. Measuring image analysis attributes and modelling fuzzy consumer aspects for tomato quality grading. *Computers and Electronics in Agriculture*, 31(1):17–29, 2001.
- [106] C. Jaren and E. Garcia Pardo. Using non-destructive impact testing for sorting fruits. *Journal of Food Engineering*, 53(1):89–95, 2002.
- [107] B. Jarimopas and U. Kitthawee. Firmness properties of mangoes. *International Journal of Food Properties*, 10(4, October):899–909, 2007.
- [108] C. Javanaud. Applications of ultrasound to food systems. *Ultrasonics*, 26(3):117–123, 1988.
- [109] S. Jha and R. Garg. Non-destructive prediction of quality of intact apple using near infrared spectroscopy. *Journal of Food Science and Technology*, pages 1–7, 2010.
- [110] S. Jha and T. Matsuoka. Non-destructive determination of acid-brix ratio of tomato juice using near infrared spectroscopy. *International Journal of Food Science and Technology*, 39(4):425–430, 2004.
- [111] M. Jimar Benito, C. Bosch Ojeda, and F. Sanchez Rojas. Process analytical chemistry: Applications of near infrared spectrometry in environmental and food analysis: An overview. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(5, September):452–484, 2008.
- [112] T. Johansson and A. Pettersson. Imaging spectrometer for ultraviolet-near infrared macrospetroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(5):1962–1971, 1997.

- [113] O. Kabas and A. Ozmerz. Determining the mechanical properties of cherry tomato varieties for handling. *Journal of Texture Studies*, 39(3):199–209, 2007.
- [114] S. Kawano, T. Sato, and M. Wamoto. Determination of sugars in Satsuma oranges using NIR transmittance. *Proceedings of the 6th. NIR Spectroscopy Conference*, 1995.
- [115] S. Kawano, H. Watanabe, and M. Iwamoto. Determination of sugar content in intact peaches by near infrared spectroscopy with fiber optics in interactance mode. *Journal of Japanese Society of Horticultural Sciences*, 61(2):445–451, 1992.
- [116] J. Khazaei, G. Chegini, and M. Bakhshiani. A novel alternative method for modelling the effect of air dry temperature and slice thickness on quality and drying kinetics of tomato slices: Superposition technique. *Drying Technology*, 26:759–775, 2008.
- [117] N. Khuriyati, T. Matsuoka, and S. Kawano. Precise near infrared spectral acquisition of intact tomatoes in interactance mode. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 12(6):391–395, 2004.
- [118] S. Kim, P. Chen, M. McCarthy, and B. Zion. Fruit internal quality evaluation using on-line nuclear magnetic resonance sensors. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74:293–301, 1999.
- [119] D. Knorr, M. Zenker, V. Heinz, and D. Lee. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science and Technology*, 15(5):261–266, 2004.
- [120] M. Käsäkoski. 32-kanavainen nir-analysointi. *MSc Thesis. The University of Oulu*, page 43, 1991.
- [121] M. Käsäkoski. Measurements play an essential role in Finnish food processing industry. *Congreso Sensoral 98*, pages 1–6, 1998.
- [122] M. Käsäkoski, P. Niemelä, M. Aoiqio, J. Malinen, and J. Tornberg. Spectrometer techniques for process analysers. *Congreso Sensoral 98*, pages 104–105, 1998.
- [123] G. Krivoshev, R. Chalucova, and M. Moukarev. A possibility for elimination of the interference from the peel in nondestructive determination of the internal quality of fruit and vegetables by Vis/NIR spectroscopy. *Food Science and Technology*, 33(5):344–353, 2000.

- [124] J. Lammertyn, B. Nicolai, V. De Smedt, and J. De Baerdemaeker. Influence of the optical configuration on model prediction performance for non-destructive measurement of fruit quality by means of NIR spectroscopy. *Congreso Sensoral 98*, pages 140–141, 1998.
- [125] P. Lesage and M. Desdain. Measurement of tomato firmness by using a non-destructive mechanical sensor. *Postharvest Biology and Technology*, 34:45–55, 1996.
- [126] Z. Li, J. Liu, P. Li, and J. Yin. Study on the collision-mechanical properties of tomatoes gripped by harvesting robot fingers. *African Journal of Biotechnology*, 8(24):7000–7007, 2010.
- [127] C. Lien, C. Ay, and C. Ting. Non-destructive impact test for assessment of tomato maturity. *Journal of Food Engineering*, 91(3):402–407, 2009.
- [128] O. Lillesaeter. Spectral reflectance of partly transmitting leaves: laboratory measurements and mathematical modeling. *Remote Sensing of Environment*, 12:247–254, 1982.
- [129] H. Lin and Y. Ying. Theory and application of near infrared spectroscopy in assessment of fruit quality: A review. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 3(2):130–141, 2009.
- [130] Y. Liu, X. Chen, and A. Ouyang. Nondestructive determination of pear internal quality indices by visible and near-infrared spectrometry. *Food Science and Technology*, 41:1720–1725, 2008.
- [131] T. Lovasz, P. Meresz, and A. Salgo. Application of near infrared transmission spectroscopy for the determination of some parameters of apples. *J. Near Infrared Spectroscopy*, 2:213–221, 1994.
- [132] M. López, M. Contreras, and A. Fernández-Alba. Time evolution of tomato quality parameters versus storage conditions. *Acta Horticulturae*, 604:619–624, 2003.
- [133] J. Lu, M. Charles, C. Vigneault, B. Goyette, and G. Raghavan. Effect of heat treatment uniformity on tomato ripening and chilling injury. *Postharvest Biology and Technology*, 56(2):155–162, 2010.
- [134] Q. Lu, J. Wang, A. Gómez, and A. Pereira. Evaluation of tomato quality during storage by acoustic impulse response. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33(1):356–370, 2009.

- [135] R. Lu. Prediction of apple fruit firmness by near-infrared multispectral scattering. *Journal of Texture Studies*, 35(3):263–276, 2004.
- [136] R. Lu and Y. Peng. Hyperspectral scattering for assessing peach fruit firmness. *Biosystems Engineering*, 93(2):161–171, 2006.
- [137] J. Malinen, T. Hannula, N. Zotova, S. Karadandashov, I. Markov, B. Matveev, N. Stus, and G. Talakin. Nondispersive and multichannel analyzers based on mid-IR LED's and arrays. *SPIE*, 2069:95–100, 1993.
- [138] M. Marcone, S. Wang, W. Albabish, S. Nie, D. Somnarain, and A. Hill. Diverse food-based applications of nuclear magnetic resonance (NMR) technology. *Food Research International*, 51(1):729–747, 2013.
- [139] J. Martinkauppi, V. Bochko, P. Valisuo, A. Kulmanen, T. Rintala, C. Soderbacka, and J. Alander. Automatic detection of abnormally soft tomatoes. *Agricontrol*, 4(1):64–69, 2013.
- [140] J. Martínez, M. Rodríguez Méndez, J. Souto, and J. de Saja. Hardware and software designed for an automatic system for the detection of vocs in food aromas. *Conferencia de Dispositivos Electrónicos. Madrid*, CDE-99:91–94, 1999.
- [141] B. McClain, J. Ma, and D. Ben Amotz. Optical absorption and fluorescence spectral imaging using fiber bundle image compression. *Applied spectroscopy*, 53(9):1118–1122, 1999.
- [142] D. McClements, W. Chantrapornchai, and F. Clydesdale. Prediction of food emulsion color using scattering light theory. *Journal of Food Science*, 63(6):935–939, 1998.
- [143] V. McGlone, H. Abe, and S. Kawano. Kiwifruit firmness by near infrared light scattering. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 5(2):83–89, 1997.
- [144] V. McGlone and R. Jordan. Vis/NIR estimation at harvest of pre- and post-storage quality indices for Royal Gala apple. *Postharvest Biol. Technol.*, 25:135–144, 2002.
- [145] L. McKelvy, T. Britt, B. Davis, J. Gillie, F. Graves, and L. Lentz. Food and Agriculture. *Analytical Chemistry*, 70(12):144R–172R, 1998.
- [146] M. Meurens and E. Moons. Spectral amplification in NIR spectroscopy and sorting of whole apples. *Congreso Sensoral 98*, pages 1–5, 1998.

- [147] R. Milczarek, M. Saltveit, T. Garvey, and M. McCarthy. Assessment of tomato pericarp mechanical damage using multivariate analysis of magnetic resonance images. *Postharvest Biology and Technology*, 52(2):189–195, 2009.
- [148] N. Mir, M. Canoles, R. Beaudry, and C. Baldwin, E. and Mehla. Inhibiting tomato ripening with 1-methylcyclopropene. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 129(1):112–120, 2004.
- [149] E. Misimi, U. Erikson, and A. Skavhaug. Quality grading of atlantic salmon (*Salmo salar*) by computer vision. *Journal of Food Science*, 73(5, June/July):E211–E217, 2008.
- [150] K. Miyamoto, M. Kawauchi, and T. Fukuda. Classification of high acid fruits by partial least squares using the near infrared transmittance spectra of intact Satsuma mandarines. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, (6):267–271, 1998.
- [151] T. Miyazaki and M. Ookubo. Effects of maturity and postharvest techniques on keeping quality of melons. *J. Japanese Soc. Hort. Sci.*, 58:361–368, 1989.
- [152] A. Mizrach. Determination of avocado and mango fruit properties by ultrasonic technique. *Ultrasonics*, 38(1):717–722, 2000.
- [153] A. Mizrach. Nondestructive ultrasonic monitoring of tomato quality during shelf-life storage. *Postharvest Biology and Technology*, 46(3):271–274, 2007.
- [154] A. Mizrach. Analysis of sticky cotton by near-infrared spectroscopy. *Stewart Postharvest Review*, 4(5, Octubre):1–9, 2008.
- [155] A. Mizrach. Ultrasonic technology for quality evaluation of fresh fruit and vegetables in pre- and postharvest processes. *Postharvest Biology and Technology*, 48(3):315–330, 2008.
- [156] A. Mizrach. Nondestructive examination of tomato during the course of shelf life. *Acta Horticulturae*, 857:267–272, 2010.
- [157] A. Mizrach, U. Flitsanov, M. Akerman, and G. Zauberman. Monitoring of avocado softening in low temperature storage using ultrasonic measurements. *Computer and Electronics in Agriculture*, (26):199–207, 2000.
- [158] A. Mizrach, U. Flitsanov, Z. Schmilovitch, and Y. Fuchs. Determination of mango physiological indices by mechanical wave analysis. *Postharvest Biology and Technology*, 16(2, June):179–186, 1999.

- [159] A. Moghimi, M. Aghkhani, A. Sazgarnia, and M. Sarmad. Vis/NIR spectroscopy and chemometrics for the prediction of soluble solids content and acidity (pH) of kiwifruit. *Biosystems Engineering*, 106:295–302, 2010.
- [160] K. Mollazade, M. Omid, F. Tab, Y. Kalaj, S. Mohtasebi, and M. Zude. Analysis of texture-based features for predicting mechanical properties of horticultural products by laser light backscattering imaging. *Computers and Electronics in Agriculture*, 98:34–45, 2013.
- [161] E. Molto, E. Selfa, J. Ferriz, and E. Conesa. An aroma sensor for assessing peach quality. *Agr. Eng.* 96, Paper n°96 F-004, 1996.
- [162] J. Montaña Camara, J. Torrecilla, M. Caceres, C. Sanchez Mata, and V. Fernandez Ruiz. Neural network analysis of spectroscopic data of lycopene and B-carotene content in food samples compared to HPLC-UV-Vis. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58(1):72–75, 2010.
- [163] E. Moons, P. Dubois, P. Dardenne, and M. Sindic. Non-destructive visible and NIR spectroscopy for the determination of internal quality in apple. *Proceedings from the Sensors for Non-destructive Testing International Conference*, 1997.
- [164] O. Morales Gonzalez. Conservación de tomates prerrebanados. *Biotam*, 1992.
- [165] N. Muramatsu, N. Sakurai, N. Wada, and R. Yamamoto. Evaluation of fruit tissue texture and internal disorders by laser doppler detection. *Postharvest Biology and Technology*, 15:83–88, 1999.
- [166] O. Nakamura, M. Kobayashi, and S. Kawata. Nondestructive inspection of *Phaseolus coccineus* l. soya beans by use of NIR lasers. *Applied Optics*, 38(12):2724–2727, 1999.
- [167] B. Nicolai, K. Beullensa, E. Bobelyn, A. Peirs, W. Saeys, K. Theron, and J. Lammertyn. Non destructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. *Postharvest Biology and Technology*, 28:437 a 444, 2003.
- [168] H. Noh and R. Lu. Hyperspectral laser-induced fluorescence imaging for assessing apple fruit quality. *Postharvest Biology and Technology*, 69(2):193–201, 2007.
- [169] K. Olsen, H. Schomer, and G. Birth. Detection and evaluation of water core in apples by light transmittance. *Wash. State Hort. Assoc. Proceedings*, 58:195–197, 1962.

- [170] L. Ordóñez Santos, E. Arbones Maciñeira, J. Fernández Perejón, M. Lombardero Fernández, L. Vázquez Odériz, and A. Romero Rodríguez. Comparison of physicochemical, microscopic and sensory characteristics of ecologically and conventionally grown crops of two cultivars of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(5):743–749, 2009.
- [171] S. Panigrahi. Advanced information technologies for objective quality sensing of edible beans. *Sensoral 98. International workshop on sensing quality of agricultural products*, page 88, 1998.
- [172] P. Paz, M. Sánchez, D. Pérez Marín, J. Guerrero, and A. Garrido Varo. Evaluating NIR instruments for quantitative and qualitative assessment of intact apple quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(9):781–790, 2009.
- [173] A. Pedro and M. Ferreira. Simultaneously calibrating solids, sugars and acidity of tomato products using PLS2 and NIR spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 1(2):221–227, 2007.
- [174] A. Peirs, M. Desmet, B. Nicolai, and S. Buysens. Relations between sensory analysis, instrumental quality and NIR measurements of tomato quality. *Acta Horticulturae*, 600:471–477, 2003.
- [175] A. Peirs, J. Lammertyn, J. De Baerdemaeker, and B. Nicolai. Non-destructive quality measurements of apples by means of NIR spectroscopy. *XXV Inter. Horticultural Congress Benelux*, pages 1–6, 1998.
- [176] K. Peleg. A new sensor for non-destructive measurement of fruit firmness. *International Agrophysics*, 8:431–437, 1994.
- [177] C. Pen, W. Bilanki, and D. Fuzzen. Classification analysis of good and bruised peeled apple tissue optical reflectance. *Transactions of the ASAE*, 28(1):326–330, 1985.
- [178] J. Permanyer and M. Perez. Compositional Analysis of Powdered Cocoa Products by NIR Spectroscopy. *Journal of Food Science*, 54(3):768–769, 1989.
- [179] K. Persaud and G. Dodd. Analysis of discrimination mechanisms of the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 229:352–355, 1982.
- [180] E. Pérez, M. Iglesias, F. Ortiz, I. Pérez, and M. Galera. Study of the suitability of HRMAS NMR for metabolic profiling of tomatoes: Application to tissue differentiation and fruit ripening. *Food Chemistry*, 122(3):877–887, 2010.

- [181] M. Prudent, M. Causse, M. Gnard, P. Tripodi, S. Grandillo, and N. Bertin. Genetic and physiological analysis of tomato fruit weight and composition: influence of carbon availability on qtl detection. *Journal of Experimental Botany*, 60(3):923–937, 2009.
- [182] Z. Qing, B. Ji, and M. Zude. Non-destructive analyses of apple quality parameters by means of laser-induced light backscattering imaging. *Postharvest Biology and Technology*, 48(2):215–222, 2008.
- [183] L. Ragni, A. Berardinelli, and A. Guarnieri. Impact device for measuring the flesh firmness of kiwifruits. *Journal of Food Engineering*, 96(4):591–597, 2010.
- [184] P. Riga, M. Anza, and C. Garbisu. Tomato quality is more dependent on temperature than on photosynthetically active radiation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(1):158–166, 2008.
- [185] L. Rodriguez, C. Moraru, T. Lee, A. Soboyejo, C. Gregson, and D. Poritz. Application of uncertain data handling on the assessment of tomato quality. *SAE Technical Papers*, 2545(1), 2003.
- [186] J. Rodriguez Otero, M. Hermida, and A. Cepeda. Determination of fat, protein and total solids in cheese by NIR reflectance spectroscopy. *Journal of AOAC International*, 78(3):802–806, 1995.
- [187] J. Roger and V. Bellon Maurel. Real-time NIR sensor to sort fruit and vegetables according to their sugar content. *Congreso Sensoral 98*, pages 1–8, 1998.
- [188] R. Rouseff, R. Bazemore, C. Sims, M. Parish, and K. Goodner. Applications of electronic nose technology in the citrus industry. *Electronic Noses in the Food Industry*, Lidings/Stockholm(November):29–31, 1998.
- [189] J. Rätty and K. Peiponen. Reflectance study of milk in the UV-visible range. *Applied spectroscopy*, 53(9):1123–1127, 1999.
- [190] M. Ruiz Altisent y C. Valero Ubierna. La calidad de las frutas. *Dpto. Ingeniería Rural. E.T.S.I. Agrónomos de Madrid*, :1–7, 1998.
- [191] M. Ruiz Altisent y C. Valero Ubierna. Técnicas de medida de la calidad en frutas. *Vida Rural*, :1–8, 2000.
- [192] Z. Ruoyu, R. Xiuqin, G. Yingwang, H. Dong, and Y. Yibin. Inspection of soluble solid content for tomatoes in different positions based on hyperspectral diffuse transmittance imaging. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 29(23):247–252, 2013.

- [193] S. Sammi and T. Masud. Effect of different packaging systems on the quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* var. Rio Grande) fruits during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(5):918–926, 2009.
- [194] S. Saranwong, J. Sonsrichivai, and S. Kawano. Improvement of PLS calibration for Brix value and dry matter of mango using information from MLR calibration. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 9:287–295, 2001.
- [195] Y. Sarig. Utilization of the olfactory characteristics of fruit and vegetables as a potential method for determining their ripeness and readiness for harvest. *Sensoral, International Workshop on Sensing Quality of Agricultural Products*, 2:1–30, 1998.
- [196] Y. Sarig. Potential applications of artificial olfactory sensing for quality evaluation of fresh produce. *Journal of Agricultural and Engineering Research*, 77(3):239–258, 2000.
- [197] I. Sayago, M. Horrillo, L. Arés, M. Fernández, R. Gómez-Espinosa, and J. Gutiérrez. Tin oxide multisensor for grape juice varieties detection. *Conferencia de Dispositivos Electrónicos. Madrid*, CDE-99:95–98, 1999.
- [198] R. Schouten, T. Huijben, L. Tijskens, and O. van Kooten. Modelling quality attributes of Truss tomatoes: linking colour and firmness maturity. *Postharvest Biology and Technology*, 45:298–306, 2007.
- [199] R. Schouten, A. Natalini, L. Tijskens, E. Woltering, and O. van Kooten. Modelling the firmness behaviour of cut tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, 57(1):44–51, 2010.
- [200] Y. Shao, Y. He, A. Hernández Gómez, A. Garcia Pereira, Z. Qiu, and Y. Zhang. Visible/near infrared spectrometric technique for nondestructive assessment of tomato 'Heatwave' (*Lycopersicon esculentum*) quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 81(4):672–678, 2007.
- [201] B. Shi, L. Zhao, W. Liu, H. Wang, D. Zhu, and J. Yin. Outlier sample analysis on near infrared spectroscopy determination for apple interior quality. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 41(2):132–137, 2010.
- [202] I. Shmulevich. Firmness quality measurement in fruits and vegetables. *Conference From Sensors to Decision Support System in Agriculture, Food Industry and Environment*, 1998.

- [203] F. Sinesio, M. Cammareri, E. Moneta, B. Navez, M. Pepparai, M. Causse, and S. Grandillo. Sensory quality of fresh french and dutch market tomatoes: A preference mapping study with italian consumers. *Journal of Food Science*, 75(1):S55–S67, 2010.
- [204] P. Sirisomboon, M. Tanaka, T. Kojima, and P. Williams. Nondestructive estimation of maturity and textural properties on tomato momotaro by near infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 112:218–226, 2012.
- [205] N. Sit, S. Misra, D. Baruah, L. Badwaik, and S. Deka. *Physicochemical properties of taro and maize starch and their effect on texture, colour and sensory quality of tomato ketchup*. Wiley Online Library, 2013.
- [206] D. Slaughter. Influence of the optical configuration on model prediction performance for non-destructive measurement of fruit quality by means of NIR spectroscopy. *Sensoral 98. International workshop on sensing quality of agricultural products*, 1998.
- [207] D. Slaughter, D. Barrett, and M. Boersig. Nondestructive determination of soluble solids in tomatoes using NIR spectroscopy. *Journal of Food Science*, 61(4):695–697, 1996.
- [208] D. Slaughter, J. Thompson, and E. Tan. Nondestructive determination of total and soluble solids in fresh prune using near infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 28:437–444, 2003.
- [209] Z. Smilovitch, A. Mizrach, A. Hoffman, H. Egozi, and Y. Fuchs. Determination of mango physiological indices by near infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, (19):245–252, 2000.
- [210] V. Steinmetz, M. Crochon, V. Bellon Maurel, J. García Fernández, P. Barreiro Elorza, and L. Verstreken. Sensors for fruit firmness assessment: comparison and fusion. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 64(1):15–28, 1996.
- [211] V. Steinmetz, J. Roger, E. Moltó, and J. Blasco. On-line fusion of colour camera and spectrophotometer for sugar content prediction of apples. *Journal of Agricultural and Engineering Research*, 73(2):207–216, 1999.
- [212] D. Taoukisa and J. Assimakopoulou. Effect of growth season and slow-release fertilizers on quality characteristics of tomatoes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41(8):945–955, 2010.
- [213] A. Thakur and M. Pandey. Ethanol improves post-harvest ripening quality of tomato fruits. *Tropical Agriculture*, 81(1):28–33, 2004.

- [214] K. Thybo, M. Edelenbos, L. Christensen, J. Srensen, and K. Thorup Kristensen. Effect of organic growing systems on sensory quality and chemical composition of tomatoes. *LWT Food Science and Technology*, 39:835–843, 2006.
- [215] B. Tiwari, C. O’Donnell, N. Brunton, and P. Cullen. Degradation kinetics of tomato juice quality parameters by ozonation. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(6):1199–1205, 2009.
- [216] A. Torricelli, L. Spinelli, D. Contini, M. Vanoli, A. Rizzolo, and P. Eccher Zerbini. Time-resolved reflectance spectroscopy for non-destructive assessment of food quality. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 2(2, June):82–89, 2008.
- [217] M. Trimm. An overview of nondestructive evaluation methods. *Practical Failure Analysis*, 3(3, June):17–31, 2003.
- [218] S. Tsuchikawa and S. Tsutsumi. Analytical characterization of reflected and transmitted light from cellular structural material for the parallel beam of NIR incident light. *Applied spectroscopy*, 53(9):1133–1139, 1999.
- [219] K. Tu, P. Jancsó, B. Nicolai, and J. De Baerdemaeker. Use of laser-scattering imaging to study tomato-fruit quality in relation to acoustic and compression measurements. *International Journal of Food Science and Technology*, 35(5, October):503–510, 2000.
- [220] S. Tu, Y. Choi, M. McCarthy, and K. McCarthy. Tomato quality evaluation by peak force and NMR spin-spin relaxation time. *Postharvest Biology and Technology*, 44(2):157–164, 2007.
- [221] B. Upchurch, J. Throop, and D. Aneshansley. Influence of time, bruise-type and severity on near-infrared reflectance from apple surfaces for automatic bruise detection. *Transactions of the ASAE*, 37(5):1571–1575, 1994.
- [222] T. Vaarala, M. Aikio, and H. Keranen. An advanced prism-grating-prism imaging spectrograph in on-line industrial measurement. *SPIE*, pages 3101–38, 1997.
- [223] C. Valero, M. Ruiz Altisent, R. Cubeddu, A. Pifferi, P. Taroni, A. Torricelli, G. Valentini, D. Johnsos, and C. Dover. Selection models for the internal quality of fruit, based on time domain laser reflectance spectroscopy. *Biosystems Engineering*, 88(3):313–323, 2004.

- [224] C. Valero Ubierna y M. Ruiz Altisent. Aplicación de la espectroscopia de reflectancia difusa (ERDT) a la detección de parámetros de calidad en fruta. *Ingeniería Rural / E.T.S.I. Agrónomos (UPM)*, Tesis Doctoral:247, 2001.
- [225] B. Van de Poel, I. Bulens, M. Hertog, D. M. Van Gastel, L. and, B. Nicolai, and A. Geeraerd. Model-based classification of tomato fruit development and ripening related to physiological maturity. *Postharvest Biology and Technology*, 67:59–67, 2012.
- [226] C. Van Dijk, C. Boeriu, F. Peter, T. Stolle-Smits, and L. Tijskens. The firmness of stored tomatoes (cv. Tradiro). Kinetic and near infrared models to describe firmness and moisture loss. *Journal of Food Engineering*, 77(3):575–584, 2006.
- [227] B. Verlinden, V. De Smedt, and B. Nicolai. Evaluation of ultrasonic wave propagation to measure chilling injury in tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, 32:109–113, 2004.
- [228] K. Walsh, M. Golic, and C. Greensill. Sorting of fruit using near infrared spectroscopy: Application to a range of fruit and vegetables for soluble solids and dry matter content. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 112:141–148, 2004.
- [229] J. Wang, A. Gómez, and A. Pereira. Acoustic impulse response for measuring the firmness of mandarin during storage. *Journal of Food Quality*, 24(4, August):392–404, 2006.
- [230] Y. Wang, B. Wang, and L. Li. Keeping quality of tomato fruit by high electrostatic field pretreatment during storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(3, February):464–470, 2008.
- [231] A. Watada, K. Norris, J. Worthington, and D. Massie. Estimation of chlorophyll and carotenoid contents of whole tomato by light absorbance technique. *Journal of Food Science*, (41):329–332, 1976.
- [232] F. Winqvist, H. Arwin, E. Lund, R. Forster, C. Day, and I. Lundstrom. Screening of irradiated tomatoes by means of an electronic nose. *The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors*, IX(1):691–694, 1995.
- [233] T. Wu and J. Abbott. Firmness and force relaxation characteristics of tomatoes stored intact or as slices. *Postharvest Biology and Technology*, 24:59–68, 2002.

- [234] L. Xie and Y. Ying. Use of near-infrared spectroscopy and least-squares support vector machine to determine quality change of tomato juice. *Journal of Zhejiang University. Science B*, 10(6):465–471, 2009.
- [235] L. Xie, Y. Ying, H. Lin, Y. Zhou, and X. Niu. Nondestructive determination of soluble solids content and pH in tomato juice using NIR transmittance spectroscopy. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 2(2, june 2008):111–115, 2008.
- [236] E. Yael, H. Pasternak, I. Shmulevich, D. Rachmani, D. Guedalia, S. Grinberg, and E. Fallik. Color and firmness classification of fresh market tomatoes. *Journal of Food Science*, 62(4):793–796, 1997.
- [237] L. Yao, M. Liu, and Y. Wang. Nondestructive measurement of inner-quality of Navel orange based on laser Raman spectroscopy. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 11(24):233–236, 2008.
- [238] J. Yeatman and K. Norris. Evaluating internal quality of apples with new automatic fruit sorter. *Food Technology*, 15:75–78, 1965.
- [239] H. Zhang, M. Chang, J. Wang, and S. Ye. Evaluation of peach quality indices using an electronic nose by MLR, QPST and BP network. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 134(1):332–338, 2008.
- [240] H. Zhang, J. Wang, and S. Ye. Prediction of soluble solids content, firmness and pH of pear by signals of electronic nose sensors. *Analytica Chimica Acta*, 606(1):112–118, 2008.
- [241] L. Zhang, D. Barrett, and M. McCarthy. Rapid assessment of quality parameters in processing tomatoes using hand-held and benchtop infrared spectrometers and multivariate analysis. *Journal of Food Science*, 78(1):E50–E55, 2013.
- [242] Z. Zhou, J. Liu, X. Li, P. Li, W. Wang, and H. Zhan. Discrimination of moldy chinese chestnut based on artificial neural network and near infrared spectra. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 40(s1):109–112, 2009.
- [243] M. Zude, B. Herold, J. Roger, V. Bellon Maurel, and S. Landahl. Non-destructive tests on the prediction of apple fruit flesh firmness and soluble solids content on tree and in shelf life. *Journal of Food Engineering*, 77(2):254–260, 2006.

Índice de figuras

3.1. Carta de colores utilizada para la clasificación visual por parte de los operarios de la empresa Paloma S.A.	32
3.2. Láser utilizado.	33
3.3. Plataforma para colorantes con tornillo micrómetro.	34
3.4. Detectores empleados.	35
3.5. Lente y acoples usados en la configuración de transmisión.	35
3.6. Osciloscopio Tektronix utilizado para la adquisición de las medidas de los detectores.	36
3.7. Colorímetro Minolta.	36
3.8. Peachímetro empleado.	37
3.9. Refractómetro utilizado para las medidas de grados Brix.	38
3.10. Penetrómetro utilizado para las medidas de dureza interna.	38
3.11. Disposición de los detectores.	40
3.12. Vista en planta de la disposición de los detectores.	40
3.13. Centrifugadora.	42
3.14. Peso para medir los gramos de producto inicial y desecado.	43
4.1. Histograma de valores de color exterior.	56
4.2. Histograma de valores de color exterior. Intervalo de representación ajustado.	56
4.3. Histograma de valores de pH.	57
4.4. Histograma de valores de pH excluidos ciertos valores.	58
4.5. Histograma de valores grados Brix.	59
4.6. Histograma de valores grados Brix sin dato atípico.	59
4.7. Histograma de valores de volumen de sosa.	60
4.8. Histograma de valores de volumen de sosa modificado.	60
4.9. Histograma de valores de maduración calculados.	62
4.10. Histograma de valores de maduración modificado.	62
4.11. Histograma de valores de dureza superficial.	63

4.12. Histograma de valores de dureza superficial modificado.	63
4.13. Histograma de valores de firmeza.	64
4.14. Histograma de valores de firmeza modificado.	64
4.15. Histograma de valores de residuo seco.	65
4.16. Histograma de valores de residuo seco eliminado el valor extremo. . .	66
4.17. Histograma de valores de residuo seco modificado.	66
4.18. Histograma de valores de color interior.	67
4.19. Histograma de valores de color interior modificado.	68
4.20. Valores de color exterior frente a los de pH.	71
4.21. Valores de color exterior frente a los grados Brix.	71
4.22. Valores de color exterior frente a los grados Brix eliminado un valor atípico.	72
4.23. Valores de color exterior frente a los de sosa.	72
4.24. Valores de color exterior frente a los de maduración.	73
4.25. Valores de color exterior frente a los de la dureza superficial.	73
4.26. Valores de color exterior frente a los de la dureza interna.	74
4.27. Valores de color exterior frente a los de residuo seco.	74
4.28. Valores de color exterior frente a los de color interior.	75
4.29. Valores de pH frente a los grados Brix.	75
4.30. Valores de pH frente a los de sosa.	76
4.31. Valores de pH frente a los de sosa, eliminados los datos erróneos. . . .	76
4.32. Valores de pH frente a los °Brix, eliminados los datos erróneos.	77
4.33. Valores de pH frente a los de maduración.	77
4.34. Valores de pH frente a los de dureza superficial.	78
4.35. Valores de pH frente a los de dureza interna.	78
4.36. Valores de pH frente a los de residuo seco.	79
4.37. Valores de pH frente a los de color interior.	79
4.38. Valores de sosa frente a los °Brix.	80
4.39. Valores de sosa frente a los de maduración.	81
4.40. Valores de sosa frente a los de dureza superficial.	81
4.41. Valores de sosa frente a los de dureza interna.	82
4.42. Valores de sosa frente a los de residuo seco.	82
4.43. Valores de sosa frente a los de color interior.	83
4.44. Valores de °Brix frente a los de maduración.	83
4.45. Valores de °Brix frente a los de dureza superficial.	84
4.46. Valores de °Brix frente a los de firmeza.	84
4.47. Valores de °Brix frente a los de residuo seco.	85
4.48. Valores de °Brix frente a los de color interno.	85
4.49. Valores de maduración frente a los de dureza superficial.	86

4.50. Valores de maduración frente a los de firmeza.	87
4.51. Valores de maduración frente a los de residuo seco.	87
4.52. Valores de maduración frente a los de color interior.	88
4.53. Valores de dureza superficial frente a los de firmeza.	88
4.54. Valores de dureza superficial frente a los de residuo seco.	89
4.55. Valores de firmeza frente a los de residuo seco.	89
4.56. Valores de dureza superficial frente a los de color interior.	90
4.57. Valores de firmeza frente a los de color interior.	90
4.58. Valores de residuo seco frente a los de color interior.	91
4.59. Valores de pH frente a los de maduración para los 160 tomates.	95
4.60. Valores de pH frente a los de maduración para 158 tomates.	95
4.61. Valores de pH frente a los de sosa para 160 tomates.	96
4.62. Valores de pH frente a los de sosa para 157 tomates.	96
4.63. Valores de sosa frente a los de maduración para 160 tomates.	97
4.64. Valores de sosa frente a los de maduración para 155 tomates.	97
4.65. Espectros de difusión 45°(H) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	99
4.66. Espectros suavizados de difusión 45°(H) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	99
4.67. Espectros normalizados de difusión 45°(H) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	100
4.68. Espectros de difusión 45°(V) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	100
4.69. Espectros suavizados de difusión 45°(V) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	101
4.70. Espectros normalizados de difusión 45°(V) rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	102
4.71. Espectros de difusión 90° rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	102
4.72. Espectros suavizados de difusión 90° rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	103
4.73. Espectros normalizados de difusión 90° rango≡[621,700]nm, 90 muestras.	103
4.74. Normalizados de difusión a 90° rango≡[621,700]nm excluidos los ruidos.	104
4.75. Espectros de transmisión rango≡[621,700]nm.	105
4.76. Espectros de transmisión rango≡[621,700]nm excluidos algunos.	105
4.77. Espectros normalizados de transmisión rango≡[621,700]nm.	106
4.78. Espectros válidos de transmisión rango≡[621,700]nm.	107
4.79. Espectros de difusión 45°(H) rango≡[576,620]nm, 90 muestras.	107
4.80. Espectros normalizados de difusión 45°(H) rango≡[576,620]nm, 90 muestras.	108
4.81. Espectros de difusión 45°(V) rango≡[576,620]nm, 90 muestras.	109

4.82. Espectros normalizados de difusión 45°(V) rango≡[576,620]nm, 90 muestras.	109
4.83. Espectros de difusión 90° rango≡[576,620]nm, 90 muestras.	110
4.84. Espectros normalizados de difusión 90° rango≡[576,620]nm, 90 muestras.	110
4.85. Espectros de difusión 90° rango≡[576,620] nm, no ruidosos.	111
4.86. Espectros de difusión 45°(H) rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	112
4.87. Espectros normalizados de difusión 45°(H) rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	112
4.88. Espectros de difusión 45°(V) rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	113
4.89. Espectros normalizados de difusión 45°(V) rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	114
4.90. Espectros de difusión 90° rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	114
4.91. Espectros normalizados de difusión 90° rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	115
4.92. Espectros de transmisión rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	115
4.93. Espectros de transmisión rango≡[551,590] nm, 90 muestras.	116
4.94. Espectros de difusión 45°(H) rango≡[481,560] nm, 90 muestras.	117
4.95. Espectros de difusión 45°(H) rango≡[481,560] nm, 89 muestras.	117
4.96. Espectros normalizados de difusión 45°(H) rango≡[481,560] nm, 89 muestras.	118
4.97. Espectros de difusión 45°(V) rango≡[481,560] nm, 90 muestras.	119
4.98. Espectros de difusión 45°(V) rango≡[481,560] nm, 90 muestras.	119
4.99. Espectros de difusión 90° rango≡[481,560] nm, 90 muestras.	120
4.100 Espectros normalizados de difusión 90° rango≡[481,560] nm, 90 muestras.	120
4.101 Espectros de transmisión rango≡[481,560] nm, 89 muestras.	121
4.102 Aprendizajes para la acidez rango≡[621,700]nm 45°(H).	132
4.103 Aprendizajes para el pH rango≡[621,700]nm 45°(H).	133
4.104 Aprendizajes para la maduración rango≡[621,700]nm 45°(H).	133
4.105 Aprendizajes para los grados Brix rango≡[621,700]nm 45°(H).	134
4.106 Aprendizajes para el residuo seco rango≡[621,700]nm 45°(H).	134
4.107 Aprendizajes para la firmeza rango≡[621,700]nm 45°(H).	135
4.108 Aprendizajes para la dureza superficial rango≡[621,700]nm 45°(H).	135
4.109 Aprendizajes para la acidez rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.	136
4.110 Aprendizajes para el pH rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.	137
4.111 Aprendizajes para la maduración rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.	137
4.112 Aprendizajes para los °Brix rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.	138
4.113 Aprendizajes de residuo seco rango≡[621,700]nm 45°(H) norm.	138

4.114Aprendizajes de firmeza rango \equiv [621,700]nm 45°(H) norm. 139

4.115Aprendizajes para la dureza superficial rango \equiv [621,700]nm 45°(H)
norm. 140

4.116Aprendizajes para la dureza superficial rango \equiv [621,700]nm 45°(H)
norm. 140

4.117Otros aprendizajes de dureza superficial rango \equiv [621,700]nm 45°(H)
norm. 141

4.118Aprendizajes para la dureza superficial rango \equiv [621,700]nm 45°(H)
norm. 141

4.119Aprendizajes para la dureza superficial rango \equiv [621,700]nm 45°(H)
norm. 142

4.120Mejor aprendizaje de dureza superficial rango \equiv [621,700]nm 45°(H)
norm. 142

4.121Esquema de medición. Vista en planta del plano ecuatorial de las
muestras. 145

4.122Diversos registros del perímetro ecuatorial para diferentes muestras. . 146

4.123Pendientes originadas por las mediciones a 45 y 90° de las 90 muestras
a 690 nm. 147

4.124Gráfica típica de transmisión de radiación visible a través de un tomate. 147

4.125Mediciones de transmisión a través de diversos tomates. 148

4.126Esquema de medición sobre tomates cortados (sobre la línea ecuato-
rial). Vista en planta. 148

4.127Medidas en el corte de medio tomate. Eje ecuatorial. 149

4.128Esquema de medición con espejo en el corte mitad de un tomate. . . 149

4.129Medidas sin y con espejo en el corte mitad de un tomate. La línea
superior corresponde a la presencia del espejo. 150

4.130Vista en planta de la difusión isotrópica desde el punto de incidencia
por el plano ecuatorial. 152

4.131Simulación de difusión isotrópica y atenuación exponencial. 153

4.132Datos experimentales (línea azul) frente a datos teóricos calculados.
Modelo de difusión isotrópica y atenuación exponencial. 154

4.133Datos teóricos calculados ante un corte mitad por el eje ecuatorial. . . 154

4.134Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y
atenuación con la distancia al cuadrado de un tomate. 155

4.135Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica
y atenuación con la distancia al cuadrado de un tomate, sobre línea
ecuatorial de un corte. 156

4.136Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y
atenuación con la distancia de un tomate. 156

4.137	Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y atenuación con la distancia, sobre línea ecuatorial de un corte.	157
4.138	Valores experimentales (línea azul) y teóricos de difusión isotrópica y atenuación con la distancia de un tomate. Cálculos modificados con coeficientes línea verde.	158
4.139	Datos medidos (línea azul) y teóricos. Diversos coeficientes c_2	159
4.140	Esquema de medida y difusión de la radiación visible en forma cosenoidal.	159
4.141	Valores teóricos para un sistema coseno^n sin atenuación.	160
4.142	Valores teóricos para un sistema cosenoidal con atenuación $\frac{1}{d}$	161
4.143	Valores teóricos para sistema cosenoidal con atenuación proporcional a $\frac{1}{d^2}$	161
4.144	Valores teóricos para corte mitad de un tomate para un sistema cosenoidal con atenuación proporcional a la distancia al cuadrado. Línea azul los datos experimentales.	162
4.145	Valores teóricos de un modelo coseno^n con atenuación exponencial. $n = 2$	163
4.146	Valor teórico de la Figura 4.145 frente a varios experimentales.	163
4.147	Valor teórico de la Figura 4.145 frente al de referencia experimental.	164
4.148	Valores teóricos ante un corte mitad del tomate con el modelo propuesto.	164
4.149	Gráficas de coseno^n para distintos valores de n	165
4.150	Valores experimentales frente a calculados con modelo teórico de atenuación exponencial y difusión coseno^n . $n = 1$	166
4.151	Valores medidos frente a calculados con un modelo teórico de atenuación exponencial y difusión $\text{coseno}^{0,6}$	166
4.152	Valores medidos frente a calculados con un modelo teórico de atenuación exponencial y difusión $\text{coseno}^{0,6}$ ante un corte mitad del tomate.	167
4.153	Cinta transportadora sobre la que se simularon las condiciones de fábrica.	169
5.1.	Predicción de valores de pH mediante una red neuronal.	177
5.2.	Errores y correlaciones de aprendizajes de redes neuronales de los valores de residuo seco. Empleados los datos del espectro de 621 a 700 nm en configuración 45° horizontal.	178

Índice de tablas

4.1. Cantidad de muestras medidas válidas para cada propiedad.	68
4.2. Coeficientes de correlación lineal entre datos.	92
4.3. Coeficientes tras transformación de escala.	93
4.4. Espectros válidos para las diferentes configuraciones de medida. . . .	122
4.5. Repetibilidad medidas de difusión.	123
4.6. Repetibilidad medidas de transmisión.	124
4.7. Mejores coeficientes de correlación.	125
4.8. Longitudes de onda.	126
4.9. Análisis de los mejores ajustes reduciendo componentes principales. .	126
4.10. Análisis de los mejores ajustes reduciendo el número de longitudes de onda	126
4.11. Análisis de los mejores ajustes.	127
4.12. Errores.	127
4.13. Rango de medidas y error.	128
4.14. Resultados con redes neuronales.	130
4.15. Resultados con redes neuronales.	131
4.16. Resultados sobre cinta transportadora.	169
5.1. Coeficientes de correlación lineal entre datos.	172