



DETERMINACIÓN DE ADULTERANTE EN LECHE MEDIANTE EL USO DE UNA LENGUA ELECTRÓNICA VOLTAMÉTRICA PORTABLE

DETERMINATION OF ADULTERANT IN MILK THROUGH THE USE OF A PORTABLE VOLTAMMETRIC ELECTRONIC TONGUE

A.A. Arrieta-Almario^{1*}, M.S. Palencia-Luna², P.L. Arrieta-Torres³

¹Departamento de Biología y Química-Universidad de sucre, Carrera 28 # 5-267 Barrio Puerta Roja, Sincelejo, Colombia.

²Departamento de Química-Universidad del Valle, Calle 13 N° 100-00, Campus Meléndez, Cali, Colombia.

³Departamento de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Córdoba, Carrera 6 # 76-103 Montería, Colombia.

Recibido 26 de enero de 2018; Aceptado 27 de febrero de 2018

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la aplicación de un dispositivo de lengua electrónica voltamétrica portable basado en tecnología PSoC y una red de sensores electroquímicos de polipirrol en la discriminación de muestras de leche fresca adulterada con almidón. Los resultados mostraron que el dispositivo es capaz de discriminar perfectamente las muestras adulteradas, separándolas en grupos bien diferenciados según la cantidad de adulterante. Además, el análisis del círculo de correlación mostró que todos los sensores de la red aportan información útil para la clasificación de las muestras. Adicionalmente, se exploró la capacidad del dispositivo para determinar la concentración de adulterante a través de un análisis de regresión PLS. Los resultados obtenidos permiten establecer que el dispositivo de lengua electrónica puede ser utilizado para determinaciones cuantitativas. Sin embargo, las concentraciones pueden presentar una variación media de 4.54%. Esta pequeña desviación, se ve compensada con algunas ventajas de la lengua electrónica como el poco tiempo de análisis, la eliminación de los pretratamiento de las muestras, la facilidad de manejo del dispositivo y su portabilidad.

Palabras clave: lengua electrónica, leche, adulteración, sensores electroquímicos, polipirrol.

Abstract

The aim of this work was to evaluate the application of a portable voltammetric electronic tongue device based on PSoC technology and an electrochemical sensor array of polypyrrole in the discrimination of samples of fresh milk adulterated with starch. The results showed that the device is able to perfectly discriminate the adulterated samples, separating them into well differentiated groups according to the amount of adulterant. In addition, the analysis of the correlation circle showed that all the sensors in the array provide useful information for the classification of the samples. Additionally, the ability of the device to determine the concentration of adulterant was explored through a PLS regression analysis. The obtained results allow to establish that the electronic tongue device can be used for quantitative determinations. However, the concentrations can present an average variation of 4.54%. This small deviation is compensated with some advantages of the electronic language such as the short analysis time, the elimination of pretreatment of the samples, the ease of handling of the device and its portability.

Keywords: electronic tongue, milk, adulteration, electrochemical sensors, polypyrrole.

* Autor para la correspondencia. E-mail: alvaro.arrieta@unisucra.edu.co
doi: 10.24275/ruam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n3/Arrieta
issn-e: 2395-8472

1 Introducción

La leche es una de las bebidas alimenticias más consumidas a nivel mundial. Además es utilizada como materia prima para producir una gran cantidad de productos como queso, yogur, mantequillas, entre otros. Se estima que la producción mundial de leche supera las 800 millones de toneladas al año (FAO, 2017). Es tal la importancia económica de este producto que en algunos países es conocido como “oro blanco”.

Al igual que muchos productos, la leche no es ajena a que algunos productores realicen adulteraciones mediante la adición de sustancias como agua, suero, almidones, etc. (Peng y col., 2017; Zhang y Xue, 2016). En este sentido, son muchos los métodos y estrategias que se han tratado de implementar para detectar las adulteraciones, los más comunes son los métodos de análisis químico, entre los que destacan los basados en cromatografía y espectroscopia (Jaiswal y col., 2017; Lohumi y col., 2015). A pesar de que estos métodos ofrecen una alta sensibilidad y selectividad, requieren una instrumentación costosa, personal altamente cualificado, pre-tratamientos de las muestras y demandan mucho tiempo.

Un enfoque reciente para análisis químico, es la utilización de dispositivos de redes de sensores con selectividad-cruzada acoplados a un sistema quimiométrico de reconocimiento de patrones. Estos dispositivos son conocidos como lenguas electrónicas (Vlasov y col., 2005; Banerjee y col., 2016; Latha y col., 2012; Arrieta y Tarazona, 2014) y ofrecen una alternativa instrumental de bajo costo, rápida respuesta y que no requiere pretratamiento de muestras. Las lenguas electrónicas han sido probadas ampliamente en la discriminación de bebidas de diferentes tipos como vino, café, cerveza, té, entre otras (Wei y col., 2018; Arrieta y Tarazona, 2014; Parra y col., 2006; Nery y col., 2016). Además, se han realizado algunas aproximaciones a su aplicación en el análisis cuantitativo y la detección de analitos en muestras de cerveza, vino, aceite de oliva y zumos de fruta (Pigani y col., 2019; Arrieta y col., 2010; Jambrak y col., 2017; Apetrei y Apetrei, 2013).

En la literatura se han reportado una variedad de redes de sensores para lenguas electrónicas basados en diferentes principios analíticos (Vlasov y col., 2005; Arrieta y Tarazona, 2014; Peris y Escuder-

Gilabert, 2017; Genué y col., 2014; Sehra y col., 2004). Sin embargo, los sensores electroquímicos son los más utilizadas debido a su alta sensibilidad, versatilidad y bajo costo. En este sentido, los sensores voltamétricos han mostrado mayores ventajas que los potenciométricos debido a que generan más información, no están limitados a muestras de carácter iónico y pueden ser utilizados en técnicas distintas (voltimetría cíclica, de onda cuadrada, de pulso, etc.). La capacidad de discriminar sustancias complejas (bebidas) y detectar las características particulares de las muestras es debido a la selectividad cruzada, la cual es la particularidad esencial de la red de sensores. En este sentido, los polímeros conductores como el polipirrol han sido utilizado en aplicaciones analíticas (Pérez-Rodríguez y col., 2018) y mostrado ampliamente su alta sensibilidad y selectividad cruzada en dispositivos de lenguas electrónicas (Apetrei y Apetrei, 2013; Arrieta y Tarazona, 2014; Antunes y col., 2005).

Por otra parte, es importante mencionar que recientemente se han reportado una serie de dispositivos de lengua electrónica de tamaño reducido (Blanco y col., 2015; Ouyang y col., 2013; Kiani y col., 2016; Arrieta y col., 2015), las cuales permiten su portabilidad y la realización de análisis in-situ. En el caso particular de la leche, el análisis in situ es de especial importancia debido a que las adulteraciones son realizadas por los productores y no son detectadas sino en las plantas de procesamiento. Por tanto, se corre el riesgo de que los camiones recolectores, mezclen muestras adulteradas con muestras de buena calidad en su recorrido de recolección. Por lo anterior, es de mucho interés desarrollar dispositivos portátiles multisensor (lenguas electrónicas) capaces de realizar detecciones de adulteración in-situ. En la literatura se han reportado algunas aplicaciones de lengua electrónica en la detección de adulterantes en leche (Dias y col., 2009; Paixão y Bertotti, 2009; Bueno y col., 2014), sin embargo, la detección es cualitativa y mediante la utilización de dispositivos no portables.

El objetivo de este trabajo es explorar la capacidad de discriminación de muestras adulteradas con almidón y la determinación cuantitativa de adulterante en leche cruda mediante la utilización de una mini-lengua electrónica voltamétrica desarrollada en nuestro laboratorio, la cual es basada en tecnología PSoC que permite la miniaturización del dispositivo y una red de sensores electroquímicos de polipirrol sintetizados por métodos electroquímicos.



Fig. 1. Configuración de la red de sensores: electrodo de referencias (R), electrodo auxiliar (A), sensor 1 (PPy/DBS); sensor 2 (PPy/AQDS); sensor 3 (PPy/PC); sensor 4 (PPy(pTS); sensor 5 (PPy/SF); sensor 6 (PPy/FCN).

2 Materiales y metodología

Todos los reactivos utilizados en esta investigación fueron de grado analítico. Las disoluciones fueron preparadas con agua ultra pura de calidad Milli-Q. Las muestras de leche consistieron en muestras de leche fresca de vaca. Las muestras adulteradas se prepararon a partir de 8 alícuotas, de las cuales una se mantuvo sin adulterar (0) y las otras 7 fueron adulteradas con almidón de maíz (maicena) en cantidades de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10% y 20%. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y su utilizaron 10 mL de cada muestra sin ningún tipo de tratamiento previo.

La red de sensores utilizada fue elaborada a partir de la electrodeposición de polipirrol con diferentes agentes dopantes que le confieren características distintas a cada sensor. Para ello se utilizó una placa con electrodos serigrafados comercial (AC9C de BVT Technologies) que consta de un electrodo auxiliar (A), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (R) y seis electrodos de trabajo de platino S1, S2, S3, S4, S5 y S6 (figura 1).

Los electrodos de trabajo se utilizaron como sustratos y fueron modificados electroquímicamente mediante la deposición cronoamperométrica de polipirrol a 0.8 V. En cada uno se depositó PPy dopado con un agente dopante distinto;

Tabla 1. Condiciones de polimerización utilizadas en la preparación de la red de sensores de polipirrol.

Sensor	Acrónimo	Concentración (mol L ⁻¹) Py/contraion	tiempo (s)
S1	PPy/DBS	0.2 / 0.1	45
S2	PPy/AQDS	0.2 / 0.05	70
S3	PPy/PC	0.2 / 0.1	60
S4	PPy/pTS	0.2 / 0.1	60
S5	PPy/SF	0.2 / 0.05	70
S6	PPy/FCN	0.2 / 0.1	50

ácido dodecilbencensulfónico (DBS), sal de sodio de antraquinona-1,5-disulfonato (AQDS), perclorato de litio (PC), sal de sodio de p-toluensulfonato (pTS), ferrocianuro de potasio (FCN) y ácido sulfúrico (SF). De esta manera se garantizó la variedad de respuesta de los sensores de la red. Las condiciones de preparación como concentración de dopante y tiempo de polimerización fueron variables debido a que se optimizó previamente el proceso, buscando tener sensores con señales bien definidas y estables. Los resultados del proceso de optimización fueron presentados en una publicación previa (Arrieta y col., 2016). En la tabla 1 se resumen las condiciones de polimerización utilizadas para cada sensor.

El dispositivo de medida utilizado, fue diseñado en nuestro laboratorio y consistió de un sistema multicanal de medidas voltamétricas basado en tecnología PSoC. Este dispositivo permite realizar medidas simultáneas de los 6 sensores mediante una tarjeta FREESOC, la cual tiene un chip PSoC LP que en un tamaño muy reducido (13 cm x 7 cm, incluyendo la tarjeta) permite realizar todas las operaciones de un multi-potenciostato convencional, además su consumo de energía es reducido (125 mW). Todo ello, permitió tener un sistema de medidas portátil (15 cm x 12 cm x 3 cm) y de bajo consumo, detalles de este desarrollo han sido reportados previamente (Arrieta y col., 2015; Arrieta y col., 2016). Para el control del dispositivo y la realización de las medidas y almacenamiento de datos, se utilizó una aplicación para Android desarrollada en Android Studio.

Todas las medidas fueron hechas con el dispositivo de lengua electrónica en el laboratorio y se realizaron 5 réplicas en cada muestra. El análisis de componentes principales y el análisis de mínimos cuadrados parciales fueron realizados con el software Minitab V 18. No se realizó ningún tipo de pre-tratamiento de los datos.

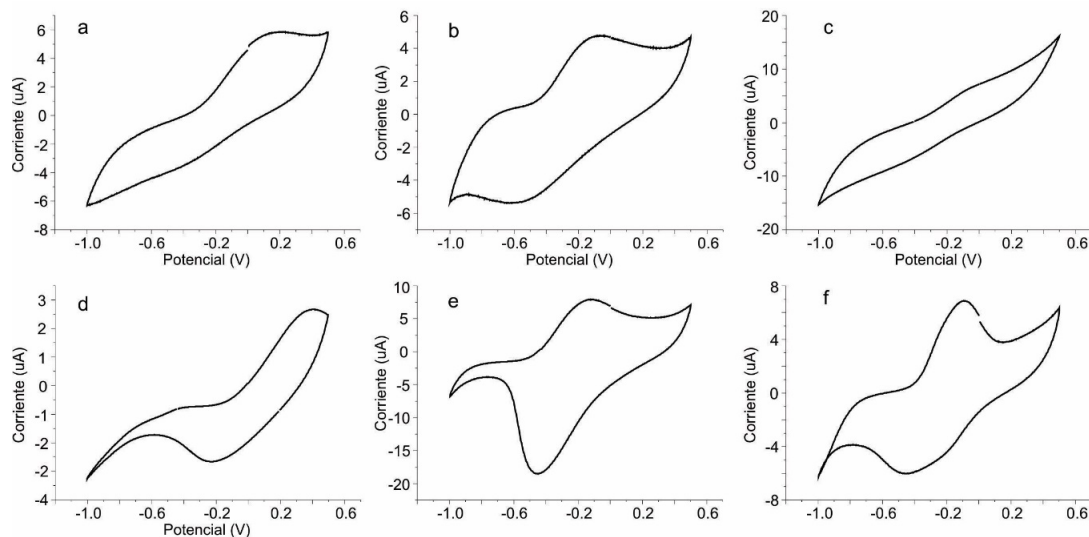


Fig. 2. Señales voltamétricas de los sensores a) PPy/DBS, b) PPy/AQDS, c) PPy/PC, d) PPy/pTS, e) PPy/SF y f) FCN en leche fresca sin adulterar.

3 Resultados y discusión

Para garantizar el buen funcionamiento de los dispositivos de lengua electrónica, es indispensable asegurar la selectividad cruzada de sus sensores, que consiste en establecer que cada sensor suministre información útil que permita realizar la discriminación y clasificación de las muestras bajo estudio. Esto garantiza que los sensores generen una "huella dactilar" de cada muestra analizada.

En este sentido, el primer paso fue determinar la selectividad cruzada de la red de sensores. La figura 2, presenta la respuesta de la red de sensores frente a una muestra de leche cruda y fresca no adulterada. Se puede observar claramente que cada uno de los sensores suministra una respuesta diferenciada, contribuyendo con información particular sobre las características de la muestra. Además, la forma y posición de los picos en las curvas voltamétricas varía de una muestra a otra.

La figura 2.a, que corresponde al sensor PPy/DBS, presenta un proceso de oxidación claramente definido en 0.09 V, un proceso menos definido a aproximadamente -0.46 V. La respuesta voltamétrica del sensor PPy/AQDS muestra dos procesos de oxidación a -0.78 V y -0.19 V y uno de reducción a -0.58 V. El sensor PPy/PC, reflejó un proceso redox muy leve con oxidación y reducción a -0.05 V y -0.61 V, respectivamente. Los sensores PPy/pTS, y PPy/SF presentaron una oxidación a 0.28 V y -0.12 V

y de reducción a -0.22 V y -0.43 V, respectivamente. El sensor PPy/FCN mostró un proceso redox muy definido con la oxidación a -0.15 y reducción a -0.47V. Como puede observarse, existe una clara y marcada diferencia entre las señales, por lo tanto las señales de cada sensor contienen información útil de la muestra analizada. En la tabla 2, se presentan los potenciales de los procesos redox (oxidación y reducción) de cada uno de los sensores de la red.

Los picos en las señales voltamétrica son debidos a la electroactividad del polipirrol por su oxidación y reducción y su interacción con los agentes dopantes atrapados en la red polimérica y las muestras bajo análisis. Por esta razón, las particularidades de cada muestra y su composición química tienen una fuerte influencia en los picos de oxidación y reducción y las formas de las señales obtenidas.

Como cada uno de los sensores de la red presenta una respuesta característica frente a cada muestra de leche adulterada, los datos de las señales voltamétricas permiten obtener información suficiente para discriminar las muestras de leche según su composición química. Para probar que la información obtenida de las señales voltamétricas contiene información para clasificar a cada muestra, se realizó un análisis de componentes principales utilizando como dato de entrada las corrientes registradas en los voltamogramas de cada una de las señales. Las medidas fueron realizadas en 5 réplicas de cada una de las muestras bajo estudio.

Tabla 2. Potencias redox de las respuestas voltamétricas de la red de sensores frente a una muestra de leche cruda sin adulterar.

Sensor	Acrónimo	Potenciales (V)	
		Oxidación	Reducción
S1	PPy/DBS	0.09	-0.46
S2	PPy/ AQDS	-0.78 y -0.19	-0.58
S3	PPy/PC	-0.05	-0.61
S4	PPy/pTS	0.28	-0.22
S5	PPy/SF	-0.12	-0.43
S6	PPy/FCN	-0.15	-0.47

En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos del análisis de componentes principales aplicado a los valores suministrados por las curvas voltamétricas sin ningún tipo de pre-tratamiento. En esta representación, correspondiente a las dos primeras componentes principales, se puede observar una clara discriminación de las ocho muestras de leche con diferente cantidad de adulterante. Las dos componentes principales representadas, recogen una varianza (información) del 87.4% de la cual, como es de esperar, la primera componente principal (C.P. 1) tiene la máxima información (52.5%), la segunda componente principal (C.P. 2) contiene el 34.9%.

La diferenciación de los clústeres o grupos indica que la red de sensores fue capaz de discriminar las ocho muestras con diferente grado de adulteración. Además, la distribución espacial de los clústeres guarda cierta relación con la cantidad de adulterante, por ejemplo, el clúster correspondiente a la muestra sin adulterar (0) se encuentra separado de las demás en el cuadrante negativo de primera componente y positivo de la segunda. Las muestras con bajo grado de adulteración (1%, 2% y 3%) se encuentran separadas en los cuadrantes negativos de la primera y segunda componente. Las muestras con mayor grado de adulteración se ubican en el cuadrante positivo de la primera componente, encontrándose las muestras de 4%, 5% y 10% en el cuadrante positivo de la segunda componente y la de 20% en el negativo. En resumen, todas las muestras quedaron bien diferenciadas en grupos que se distribuyen en los cuadrantes de las componentes con cierta lógica dependiente del grado de adulteración.

Para estudiar la correlación de cada uno de los sensores con la posición de las muestras de leche y la cantidad y calidad de la información suministrada por cada sensor, se realizó un gráfico de las combinaciones lineales (loadings) de las variables originales (sensores) que proporcionan los

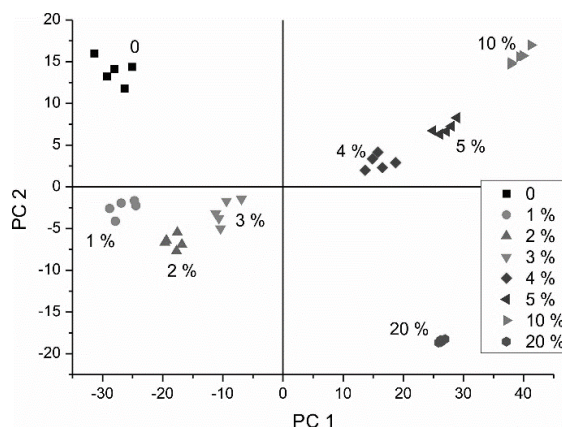


Fig. 3. Análisis de componentes principales de muestras de leche adulterada con diferentes cantidades de almidón.

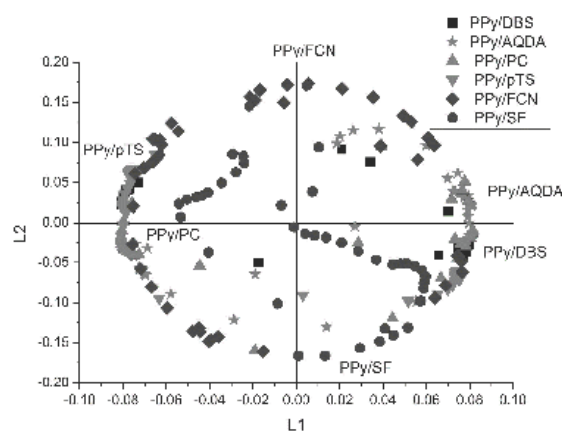


Fig. 4. Circulo de correlación de las variables correspondientes a la red de sensores de polipirrol utilizada para la discriminación de muestras de leche adulterada.

componentes principales (PC loadings). La figura 4 muestra el gráfico de PC loadings obtenido del análisis de componentes principales, también conocido como círculo de correlación. Como se puede observar, los puntos que representan las variables suministradas por los sensores están distribuidos en las diferentes regiones o cuadrantes del plano, lo que demuestra que cada sensor suministra información relevante en la discriminación de las muestras y que la información es complementaria.

Las variables provenientes de los sensores PPy/AQDS, PPy/DBS, PPy/pTS y PPy/PC contribuyen con la clasificación en la primera componente. Por tanto, contribuyen con la diferenciación de las muestras de menor adulteración

(0, 1%, 2% y 3%) respecto a las de mayor adulteración (4%, 5%, 10% y 20%). Mientras que los sensores PPy/FCN y PPy/SF, aportan información que contribuye fuertemente a la discriminación de las muestras que corresponden al grupo de baja concentración y también para la discriminación del grupo de más alta cantidad de adulterante. Estos resultados confirman que la red de sensores proporciona información suficiente y eficaz para clasificar muestras de leche adulterada. En consecuencia, la red puede suministrar información cuantitativa de las muestras.

Para explorar la capacidad del sistema de suministrar información cuantitativa se realizó un análisis de regresión por mínimos cuadrados parciales o PLS (de sus siglas en inglés, partial least squares). De esta manera, se pudo correlacionar la información suministrada por las señales voltamétricas obtenidas con la red de sensores con la concentración de adulterante adicionado a cada muestra de leche. El modelo de regresión fue elaborado a partir de los datos obtenidos de los registros voltamétricos de las muestras adulteradas con 5 réplicas por muestra y se complementó con los valores de porcentaje de adulterante añadidos a cada muestra. El modelo fue calibrado a través de la aplicación de la validación cruzada. En la tabla 3, se resumen los resultados obtenidos de la aplicación del modelo de regresión PLS. Se puede observar que los valores promedio de las concentraciones de adulterante predichas a partir de la utilización de la lengua electrónica son bastante cercana a la concentración de adulterante real. Así, mediante la utilización de la lengua electrónica como método analítico es posible determinar cuantitativamente las concentraciones de adulterante en muestras de leche mediante un método rápido y sin pretratamiento de las muestras como debería hacerse con los métodos tradicionales.

El porcentaje de error más alto fue de 1.60% y el más bajo de 0.02% con un promedio de error de 0.69%, lo que representa una excelente capacidad de predicción por parte del dispositivo de lengua electrónica. El R^2 del modelo ($Y = 0.99X + 0.04$) fue de 0.89%. El valor promedio de desviación estándar (SD) y coeficiente de variación (CV) fue de 0.17 y 4.54 respectivamente. Estos valores pueden ser interpretados para este enfoque analítico como precisión y exactitud del método. En resumen, los valores de concentración de adulterantes determinados a partir de la utilización de la lengua electrónica son muy cercanos a los reales.

Tabla 3. Resultados del análisis cuantitativo por regresión PLS de muestras adulteradas de leche mediante la aplicación de las medidas con lengua electrónica.

Concentración de adulterante (%)				
Real	Predicha	SD	CV	Error (%)
1	1.00	0.06	6.28	0.24
2	1.99	0.18	8.89	0.27
3	3.05	0.17	5.57	1.60
4	4.06	0.12	3.02	1.46
5	5.00	0.24	4.81	0.02
10	9.89	0.19	1.96	1.13
20	20.03	0.24	1.22	0.13

SD (desviación estándar); CV (coeficiente de variación)

Es de destacar que aunque existe un pequeño porcentaje de error en las medidas (0.69%), el análisis realizado con el dispositivo de lengua electrónica ofrece la ventaja de ser un método rápido debido a que el registro voltamétrico con los sensores no superan los 3 min y el procesado de los datos consumen alrededor de 2 min, esto comparado con los métodos tradicionales es una ventaja tecnológica importante.

Conclusiones

Ha sido posible discriminar muestras de leche adulterada con almidón mediante la utilización de una lengua electrónica con una red de sensores electroquímicos basados en polipirrol dopado con diferentes contraiones. La distribución de las muestras en el plano de las componentes principales presentó una separación bien marcada de cada una de las muestras con diferente concentración de adulterante.

Todos los sensores de la red contribuyen con información significativa en la clasificación de las muestras de leche. El círculo de correlación mostró que mientras los sensores PPy/AQDS, PPy/DBS, PPy/pTS y PPy/PC contribuyen principalmente con información en la discriminación de la primera componente y los sensores PPy/FCN y PPy/SF contribuyen con información para la discriminación en la segunda componente.

El análisis cuantitativo realizado por regresión PLS permitió establecer que es posible extraer información cuantitativa de las medidas realizadas por análisis con lengua electrónica. Los resultados mostraron que la estimación del contenido de

adulterante predicho mediante análisis por lengua electrónica estuvo muy próximo a los valores reales. Aunque el análisis con lengua electrónica solo ofrece valores aproximados, este tipo de método analítico no consume más de 5 min para su realización, además no requiere de pretratamiento de muestras ni uso de reactivos para preparar las muestras, esto le da una ventaja competitiva sobre los métodos tradicionales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Sucre, la Universidad del Valle y el Departamento Administrativo de Ciencia y Tecnología (Colciencias) por el soporte financiero de esta investigación.

Referencias

- Antunes, P.A., Santana, C.M., Aroca, R.F., Oliveira, O.N., Riul, A. (2005). The use of Langmuir-Blodgett films of a perylene derivative and polypyrrole in the detection of trace levels of Cu^{2+} ions. *Synthetic Metals* 148, 21-24.
- Apetrei, I.M., Apetrei, C. (2013). Voltammetric e-tongue for the quantification of total polyphenol content in olive oils. *Food Research International* 54, 2075-2082.
- Arrieta, A., Fuentes, O., Pestana, R. (2016). Portable electronic tongue based on PSoC and android technology for analysis of raw milk. *Journal of Science with Technological Applications* 1, 97-105.
- Arrieta, A., Diaz, J., Fuentes, O. (2016). Elaboración y optimización de una red de sensores electroquímicos para una lengua electrónica orientada al análisis de leche. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 82, 152-161.
- Arrieta, A., Palencia, M., Fuentes, O. (2015). Android and PSoC technology applied to electronic tongue development. *Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 10, 782-788.
- Arrieta, A.A., Rodríguez-Méndez, M.L., De Saja, J.A., Blanco, C.A., Nimubona, D. (2010). Prediction of bitterness and alcoholic strength in beer using an electronic tongue. *Food Chemistry* 123, 642-646.
- Arrieta, A., Tarazona, R. (2014). Electronic tongue and neural networks, biologically inspired systems applied to classifying coffee samples. *American Journal of Analytical Chemistry* 5, 266-274.
- Banerjee, R., Tudu, B., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya N. (2016). A review on combined odor and taste sensor systems. *Journal of Food Engineering* 190, 10-21.
- Blanco, C.A., De la Fuente, R., Caballero, I., Rodríguez-Méndez, M.L. (2015). Beer discrimination using a portable electronic tongue based on screen-printed electrodes. *Journal of Food Engineering* 157, 57-62.
- Bueno, L., De Araujo, W.R., Salles, M.O., Kussuda, M.Y., Paixão, T.R.L.C. (2014). Voltammetric electronic tongue for discrimination of milk adulterated with urea, formaldehyde and melamine. *Chemosensors* 2, 251-266.
- Dias, L.A., Peres, A.M., Veloso, A.C.A., Reis, F.S., Machado, A.A.S.C. (2009). An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine milk. *Sensors and Actuators B: Chemical* 136, 209-217.
- FAO - Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-i7343e.pdf>
- Genua, M., Garçon, L.A., Mounier, V., Wehry, H., Livache, T. (2014). SPR imaging based electronic tongue via landscape images for complex mixture analysis. *Talanta* 130, 49-54.
- Jaiswal, P., Jha, S.N., Kaur, J., Borah, A. (2017). Detection and quantification of anionic detergent (lissapol) in milk using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry* 221, 815-821.
- Jambrak, A.R., Šimunek, M., Zeko, A., Herceg, Z., Vukušić, T. (2017). Antioxidant, quality and electronic tongue sensory parameters of thermosonicated blueberry nectar. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 44, 202-211.
- Kiani, S., Minaei, S., Ghasemi-Varnamkhashi, M. (2016). A portable electronic nose as an expert system for aroma-based classification of saffron. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 156, 148-156.

- Latha, R.S., Lakshmi, P.K. (2012). Electronic tongue: An analytical gustatory tool. *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research* 3, 3-8.
- Lohumi, S., Lee, S., Lee, H., Cho, B.K. (2015). A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. *Trends in Food Science & Technology* 46, 85-98.
- Nery, E.W., Kubota, L.T. (2016). Integrated, paper-based potentiometric electronic tongue for the analysis of beer and wine. *Analytica Chimica Acta* 918, 60-68.
- Ouyang, O., Zhao, J., Chen, Q. (2013). Classification of rice wine according to different marked ages using a portable multi-electrode electronic tongue coupled with multivariate analysis. *Food Research International* 51, 633-640.
- Parra, V., Arrieta, A.A., Fernández-Escudero, J.A., Rodríguez-Méndez, M.L., De Saja, J.A. (2006). Electronic tongue based on chemically modified electrodes and voltammetry for the detection of adulterations in wines. *Sensors and Actuators B: Chemical* 118, 448-453.
- Peng, G.J., Chang, M.H., Fang, M., Liao, C.D., Tsai, C.F., Tseng, S.H., Kao, Y.M., Chou, H.K., Cheng H.F. (2017). Incidents of major food adulteration in Taiwan between 2011 and 2015. *Food Control* 72, 145-152.
- Pérez-Rodríguez, P., Martínez-Amador, S.Y., Valdez-Aguilar, L.A., Benavides-Mendoza, A., Rodríguez-de la Garza, J.A., Ovando-Medina, V.M. (2018). Design and evaluation of a sequential bioelectrochemical system for the municipal wastewater treatment and voltage generation. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 17, 145-154.
- Peris, M., Escuder-Gilabert, L. (2017). Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration. *Trends in Food Science & Technology* 58, 40-54.
- Paixão, T.R.L.C., Bertotti, M. (2009). Fabrication of disposable voltammetric electronic tongues by using Prussian blue films electrodeposited onto CD-R gold surfaces and recognition of milk adulteration. *Sensors and Actuators B: Chemical* 137, 266-273.
- Pigani, L., Simone, G.V., Foca, G., Ulrici, A., Seeber, R. (2018). Prediction of parameters related to grape ripening by multivariate calibration of voltammetric signals acquired by an electronic tongue. *Talanta* 178, 178-187.
- Sehra, G., Cole, M., Gardner, J.W. (2004). Miniature taste sensing system based on dual SH-SAW sensor device: an electronic tongue. *Sensors and Actuators B: Chemical* 103, 233-239.
- Toko, K. (2000). Taste sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 64, 205-215.
- Vlasov, Y., Legin, A., Rudnitskaya, A., Di Natale, C., D'Amico A., (2005). Nonspecific sensor arrays ("electronic tongue") for chemical analysis of liquids (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 77, 1965-1983.
- Wei, Z., Yang, Y., Wang, J., Zhang, W., Ren Q. (2018). The measurement principles, working parameters and configurations of voltammetric electronic tongues and its applications for foodstuff analysis. *Journal of Food Engineering* 217, 75-92.
- Zhang, W., Xue, J. (2016). Economically motivated food fraud and adulteration in China: An analysis based on 1553 media reports. *Food Control* 67, 192-198.