

TESIS DOCTORAL

Doctorado en Ingeniería.
Mención: Procesamiento de señales e
imágenes.

Título:

“Detección de olores mediante una nariz
electrónica: desarrollo de electrónica y algoritmos
para la caracterización de la calidad organoléptica
de pescado y alimentos”

Autor: Ing. Juan Vorobioff

Director de Tesis: Dr. Carlos Rinaldi

Buenos Aires - 2012

Dedicatoria

A mi esposa, a mis hermanos, a mis ahijados y a mis sobrinos.

Agradecimientos

Estos años dedicados a la realización de mi Tesis Doctoral han sido muy importantes para mí, tantas personas han contribuido a ello, siento la necesidad de agradecerles que de una forma u otra me hayan ayudado a recorrer este camino.

A mi director de tesis Dr. Carlos Rinaldi, por su inestimable ayuda. Por su confianza, sus buenos consejos y por que siempre ha tenido su mano tendida cuando lo he necesitado.

A mi esposa por su incondicional apoyo a realizar el doctorado, en su búsqueda inmensa de buscar en mí una mejor persona.

Al Centro de Investigaciones en Láser y Aplicaciones (CEILAP) perteneciente al Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF) por darme la posibilidad de utilizar sus instalaciones y equipos láser.

A la Dra. Laura Azcárate y al Dr. Jorge Codnia pertenecientes al grupo CEILAP, por su ayuda en el aprendizaje de técnicas con dispositivos láser. También agradezco su invaluable aporte en la escritura conjunta de publicaciones de uso de narices electrónicas con dispositivos láser.

Al grupo de trabajo MEMS en el cual desarrolle mi tesis.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes por darme la posibilidad de utilizar sus instalaciones y laboratorios. Y por tener personal altamente calificado en distintas especialidades, que siempre están dispuestos a ayudar.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por haberme otorgado una beca doctoral para realizar esta tesis.

Al Dr. Ing. Ricardo Luis Armentano y a la Facultad Regional Buenos Aires (FRBA), Universidad Tecnológica Nacional por confiar en mí y darme la posibilidad de ser docente en la materia Análisis de Señales y Sistemas.

También agradezco a la FRBA por poder realizar mis estudios de doctorado brindándome seminarios realmente interesantes y de alto nivel académico.

¿Qué sabe el pez del agua donde nada toda su vida?

Albert Einstein (1879 - 1955)

ÍNDICE

ÍNDICE.....	6
Listado de Tablas y Figuras.....	10
1. RESUMEN	15
2. INTRODUCCIÓN.....	17
2.1 Hipótesis	17
2.2 Problema de investigación / Planteamiento del Problema	17
2.3 Objetivos del trabajo de tesis.....	20
2.3.1 Objetivos principales	20
2.3.2 Objetivos secundarios.....	21
2.4 Introducción a narices electrónicas (NE)	22
2.4.1 Reseña histórica.....	22
2.4.2 ¿Qué es una nariz electrónica?	22
2.4.3 Sensores de Gas	23
2.4.4 Aplicaciones de narices electrónicas	27
2.5 Introducción al procesamiento de señales en NE	27
2.5.1 Técnicas de reconocimiento de patrones.....	29
2.5.2 Adquisición de datos y extracción de parámetros	31
2.5.3. Similitud	33
2.5.4 Redes Neuronales	34
2.5.5 Métodos gráficos para exploración de datos	36
2.5.6 Cluster de particiones	37
2.5.7 Cluster jerárquico	38
2.5.8 Análisis de Componentes Principales (PCA).....	39
2.5.9 Mapa de Sammon	42
2.5.10 Clasificadores	43
2.5.11 Medición y validación cruzada.....	44
2.5.12 Análisis de funciones discriminantes (DFA).....	44
2.5.13 Análisis discriminantes lineales con método de Fisher.....	45

2.5.14 Método K-NN.....	46
2.6 Narices electrónicas y Trimetilamina como indicador de la calidad organoléptica del pescado.....	48
2.7 Estado del arte	48
2.7.1 Narices electrónicas basadas en Espectrometría de movilidad iónica.....	49
2.7.2 Tecnologías combinadas	50
2.7.3 Análisis de datos.....	51
2.8 Campos de aplicación de esta tesis.....	52
3. MATERIAL Y MÉTODOS	53
3.1 Desarrollo de algoritmos, hardware y electrónica de control en la Nariz Electrónica PATAGONIA.....	53
3.1.1 Descripción y características técnicas de la NE desarrollada.....	53
3.1.2 Plataformas de trabajo utilizadas en la tesis	56
3.1.3 Muestreo y adecuación de la mezcla gaseosa.....	59
3.1.4 Electrónica de Control y Adquisición de Datos	61
3.1.5 Descripción del Procesamiento de Señales y Algoritmos.	63
3.1.6 Extracción de huella característica	64
3.1.7 Extracción de parámetros y clasificación de muestras de café.....	65
3.2 Caracterización de sensores con el banco de gases.	68
3.2.1 Desarrollo software de control del banco de gases	68
3.2.2 Protocolos de Medición.....	72
3.3 Mediciones realizadas para la determinación de la calidad organoléptica del pescado	76
3.3.1 Niveles de N-TMA en pescado y su interés como índice higiénico sanitario	76
3.3.2 Condiciones generales de medición	79
3.3.3 Mediciones de trimetilamina (TMA).....	80
3.3.4 Mediciones de Filete de Merluza	83
3.3.5 Procesamiento de señales para mediciones de Soluciones patrón de TMA y Merluza.....	85
3.4 Comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA (responsable del “olor” a pescado)	91
3.4.1 Introducción.....	91
3.4.2 Metodología.....	92

3.5 Selección de Algoritmos de extracción de parámetros y clasificación de muestras.....	94
3.5.1 Metodología.....	94
3.6 Vaporización Láser de Aceites de Oliva para su discriminación mediante narices electrónicas (NE).....	100
3.6.1 Introducción a la vaporización láser IR de aceites con NE.....	100
3.6.2 Metodología para mediciones con láser pulsado IR de alta potencia.....	102
3.6.3 Mejora de la sensibilidad de la NE utilizando láseres continuos de baja potencia de irradiación.....	105
3.7 Identificación de gases mediante mediciones dinámicas realizadas con sensores de SnO ₂	107
3.7.1 Introducción.....	107
3.7.2 Diseño Experimental	107
3.8 NE basada en Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS).....	110
3.8.1 Introducción.....	110
3.8.2 Electrónica del sistema IMS.....	111
3.8.3 Algoritmos de procesamiento y software de control.....	112
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	116
4.1 Resultados del Desarrollo de algoritmos, hardware y electrónica de control en NE PATAGONIA.....	116
4.2 Resultados de la caracterización de sensores con el banco de gases.....	119
4.3 Resultados de las mediciones realizadas para la determinación de la calidad organoléptica del pescado	123
4.3.1 Resultados de Medición de TMA.....	123
4.3.1 Resultados de medición de la calidad organoléptica del filete de merluza	125
4.4 Resultados de la comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA (responsable del “olor” a pescado)	131
4.5 Resultados de la selección de Algoritmos de extracción de parámetros y clasificación de muestras	133
4.6 Resultados de la vaporización láser de aceites de oliva para su discriminación mediante narices electrónicas.	139
4.7 Resultados de la Identificación de gases mediante mediciones dinámicas realizadas con sensores de SnO ₂	144

4.8 Resultados de la NE basada en Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS) ...	148
4.9 Aportes de la tesis a la Ingeniería.....	150
4.10 Trabajos futuros.....	151
4.10.1 Aplicaciones y mejoras de la NE PATAGONIA	151
4.10.2 Mejoras de la NE con el agregado de diodos UV	151
4.10.3 Mejoras de la NE basada en IMS	152
4.11 Listado de Publicaciones realizadas en el desarrollo de la tesis.....	154
4.11.1 Artículos aceptados en revistas con referato	154
4.11.2 Artículos publicaciones de congresos de jerarquía con referato	154
4.11.3 Artículos publicaciones de congresos de jerarquía sin referato	155
5. CONCLUSIONES.....	157
6. ANEXOS	161
6.1 Anexo I – Detalles constructivos de la NE PATAGONIA	161
6.1.1 Descripción general	161
6.1.2 Sistema de Muestreo.....	163
6.1.3 Sistema de Medición	164
6.1.4 Electrónica de control, de medición, transferencia y procesamiento de datos	166
6.1.5 Electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales.....	168
6.1.6 Cámara de sensores	172
6.2 Anexo II – Detalles constructivos del Banco de Gases	174
7. BIBLIOGRAFÍA	178

Listado de Tablas y Figuras

Tabla I. Técnicas estándar de Normalización.....	32
Tabla II. Plataformas de software utilizadas en la tesis.....	58
Tabla III. Contenidos de N-TMA descritos en la bibliografía para diferentes especies de pescado.	78
Tabla IV. Nomenclaturas para medición de TMA con distintas concentraciones de N-TMA y medición de aire.....	82
Tabla V. Nomenclaturas para medición de filete de merluza.....	84
Tabla VI. Protocolos utilizados para la comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA	93
Tabla VII. Descripción de los métodos de selección de algoritmos de extracción de parámetros y clasificación.....	99
Tabla VIII. Características de los láseres IR utilizados en mediciones con NE.....	103
Tabla IX. Valores de silhouette de discriminación PCA para mediciones de Café.....	117
Tabla X. Resultados de las mediciones de distintas concentraciones de CO con sensores de SnO ₂ . Cálculo de la integral según Método I y de la diferencia de amplitudes según el Método II.	122
Tabla XI. Constantes de desorción k1 para medición de filete de merluza.....	127
Tabla XII. Valores medios de silhouette de discriminación PCA para los 4 métodos de extracción de huella característica en mediciones de Merluza.	130
Tabla XIII. Resultados obtenidos de la Selección de Algoritmos de extracción de parámetros y clasificación.	135
Tabla XIV. Valores de silhouette de discriminación PCA obtenidos para los 3 métodos de análisis con láseres.	140
Figura 1. Diagrama en bloques de NE.....	23
Figura 2. Conjunto de sensores de gas tipo MOS de SnO ₂ . (a) Encapsulado (b) Vista ampliada.	25
Figura 3. Esquema de conductividad en sensores de gas de SnO ₂	25
Figura 4. Esquema general de reconocimiento de patrones	28
Figura 5. Esquema general de reconocimiento de patrones con realimentación.....	28
Figura 6. Análisis de datos combinando técnicas de PCA con distintos clasificadores	30
Figura 7. Modelo de neurona estándar.	35
Figura 8. Red Neuronal con arquitectura unidireccional de tres capas.	36

Figura 9. Valor medio de la respuesta de los sensores para muestras de distintos aceites.....	37
Figura 10. Ejemplo de dendrograma donde se distinguen tres grupos distintos.	39
Figura 11. Efectos de centrado y normalización por autoescala en análisis PCA.....	41
Figura 12. Ejemplo de PCA. Gráfico de datos originales en 2 dimensiones y datos reconstruidos en 1 dimensión.....	41
Figura 13. Ejemplo de PCA utilizado para clasificación de té con NE.....	42
Figura 14. Campo eléctrico aplicado en IMS	49
Figura 15. NE PATAGONIA con baterías internas de Li-Ion.	53
Figura 16. Diseño Interno de la Nariz Genérica Portátil Modelo PATAGONIA	54
Figura 17. NE PATAGONIA sin baterías internas, con netbook asociada.....	54
Figura 18. Pantalla principal del software de la NE	56
Figura 19. Diagrama de muestreo de gas utilizado.	59
Figura 20. Cámara de sensores	60
Figura 21. Sensores de gas utilizados en la NE.....	62
Figura 22. Señal típica de un sensor de SnO ₂ . Zona I: purga de aire, zona II: adsorción y zona III: desorción	64
Figura 23. Esquema simplificado de la línea de gases	69
Figura 24. Pantalla principal del software del banco de gases	71
Figura 25. Pantalla de secuencia automática del software del banco de gases	71
Figura 26. Esquema de medición para la caracterización de sensores con el banco de gases	73
Figura 27. Mediciones de CO con NE y banco de gases.....	75
Figura 28. Esquema del Dispositivo de medición de TMA y merluza.....	79
Figura 29. Vista de campana de gases y del dispositivo de medición de TMA y merluza	80
Figura 30. Tubos de muestras en recipiente con hielo triturado.....	80
Figura 31. Preparación de muestras de filete de merluza.....	83
Figura 32. Procesamiento de señales utilizado para mediciones de merluza y TMA. Extracción de huella característica con 4 métodos distintos	85
Figura 33. Logaritmo de las señales para mediciones de filete de merluza. Se agregan las rectas de desorción calculadas.....	87
Figura 34. Análisis de señales mediante Transformada Wavelet Discreta. Cálculo de coeficientes de aproximación y detalles en 3 niveles.....	89
Figura 35. Análisis de señales mediante Transformada Wavelet Discreta. Ejemplo de descomposición de señal correspondiente a medición de merluza.	90
Figura 36. Sensor polimérico en presencia de un gas de TMA.....	92
Figura 37. Sensor polimérico sin presencia de gas de muestra	92

Figura 38. Diagrama simplificado del algoritmo de selección de algoritmos	96
Figura 39. Sistema de medición utilizado para la toma de muestras con láser	104
Figura 40. Respuesta temporal normalizada de un sensor para mediciones de aceite.....	105
Figura 41. Logaritmo de la resistencia del sensor en función del tiempo para medición de alcohol etílico con concentración del 1%. Se agregan las rectas de desorción calculadas	109
Figura 42. Diagrama en bloques de la NE basada en IMS construida en CNEA... 110	
Figura 43. Principio de funcionamiento de la Celda IMS.	111
Figura 44. Señal obtenida por la NE basada en IMS. Detalles de extracción de huella característica.	114
Figura 45. Pantalla de PCA del software de NE PATAGONIA. Análisis con Método IV y PCA con matriz de covarianza para distintos cafés.....	118
Figura 46. Pantalla de LDA con método de Fisher incorporada al software de NE PATAGONIA. Clasificación de distintos cafés.....	118
Figura 47. Datos promediados de ciclo completo de medición de distintas concentraciones de CO	119
Figura 48. Caracterización de sensores de SnO ₂ . Gráfico de valor de integral de la señal para distintas concentraciones de CO.....	120
Figura 49. Caracterización de sensores de SnO ₂ . Gráfico de diferencia de amplitudes para distintas concentraciones de CO.	121
Figura 50. Logaritmo de las señales para mediciones de TMA con distintas concentraciones	124
Figura 51. Resultados PCA para mediciones de TMA con distintas concentraciones. Método I (constantes de desorción). Mediante Clasificador lineal se observan distintas zonas	125
Figura 52. Logaritmo de las señales para mediciones de filete de merluza con distintas calidades organolépticas.....	126
Figura 53. Resultados PCA para discriminaciones de merluza con distintas calidades organolépticas. Método I (constantes de desorción). Clasificador lineal	126
Figura 54. Constantes de desorción k1 para mediciones de aire y de merluza con distintas calidades organolépticas.....	127
Figura 55. Análisis de señales con Onditas (wavelets) para mediciones de filete de merluza con distintas calidades organolépticas.....	128
Figura 56. Resultados PCA 2 Dimensiones para discriminaciones de merluza con distintas calidades organolépticas. Método III (Wavelet - Zona I). Clasificador lineal.....	129
Figura 57. Resultados PCA 1 Dimensión para discriminaciones de merluza con distintas calidades organolépticas. Método III (Wavelet – Zona I).....	129

Figura 58. Señales obtenidas de mediciones de TMA a distintas temperaturas con sensores película delgada de SnO ₂ . Gráfico de resistencia normalizada en función del tiempo.	131
Figura 59. Señales obtenidas de mediciones de TMA a distintas temperaturas con sensores poliméricos. Gráfico de resistencia normalizada en función del tiempo.	131
Figura 60. Valores de IR (índice de reconocimiento correcto) para los 52 métodos de procesamiento analizados.....	136
Figura 61. Resultados PCA para medición de merluza con distintas calidades organolépticas, separado con discriminante lineal.	137
Figura 62. Resultados PCA para medición de merluza con distintas calidades organolépticas, separado con discriminante cuadrático	137
Figura 63. Resultados PCA para medición de merluza con distintas calidades organolépticas, separado con 3 clasificadores distintos	138
Figura 64. Respuesta temporal de un sensor para medición de aceite de oliva con y sin láser	139
Figura 65. PCA para aceites de oliva analizado con método I (sin láser)	140
Figura 66. PCA para aceites de oliva analizado con método II (con láser Nd-Yag)	141
Figura 67. PCA para aceites de oliva analizado con método III (con láser CO ₂) ...	141
Figura 68. Análisis PCA para mediciones de aceites irradiados con láser de baja potencia.	143
Figura 69. Mediciones de aire para determinar el tiempo de estabilización de la NE PATAGONIA desde su encendido. (a) Sin Calefactores, (b) Con Calefactores.	144
Figura 70. Mediciones de alcohol etílico para determinar el tiempo que demora la NE PATAGONIA en restablecer su línea de base con el agregado de calefactores.	145
Figura 71. Logaritmo de la resistencia del sensor en función del tiempo para mediciones de alcohol etílico con distintas concentraciones. Se agregan las rectas de desorción calculadas.....	145
Figura 72. Velocidad de desorción de un sensor, constantes k1 en función de la concentración para distintos alcoholes.	146
Figura 73. Resultados PCA utilizando la primera constante de desorción para la discriminación de distintos alcoholes	147
Figura 74. Señales obtenidas por la NE basada en IMS	148
Figura 75. PCA proveniente de IMS para distintas concentraciones de N ₂	149
Figura 76. Respuesta del sensor de nanocables de SnO ₂ , operando con y sin iluminación UV	152
Figura 77. Nariz Electrónica Genérica Portátil (Modelo PATAGONIA). Resultado del PICT START UP 35642.....	162

Figura 78. Vista superior de la NE PATAGONIA	163
Figura 79. Sistema de Muestreo de la Nariz Electrónica Genérica Portátil (Modelo PATAGONIA).....	163
Figura 80. Cámara de Sensores de la NE PATAGONIA	164
Figura 81. Vista detallada del sensor de SnO ₂	165
Figura 82. Placa de control de sensores y acondicionamiento de las señales	165
Figura 83. Panel frontal de la NE PATAGONIA.....	166
Figura 84. Plano eléctrico de la placa de control, medición, transferencia y procesamiento de datos.....	167
Figura 85. Layout de la placa de control, medición, transferencia y procesamiento de datos.....	168
Figura 86. Diagrama eléctrico para suministrar la corriente y tensión adecuada al calefactor del sensor.	169
Figura 87. Diagrama eléctrico de la fuente de corriente y de la etapa amplificadora correspondiente al sensor 1.	170
Figura 88. Plano eléctrico de la placa de electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales.	171
Figura 89. Layout de la placa de electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales.	172
Figura 90. Plano mecánico de la cámara de sensores.....	173
Figura 91. Vista del banco de gases construido en instalaciones de CNEA	174
Figura 92. Esquema del control de humedad del banco de gases.....	175
Figura 93. Esquema eléctrico simplificado de conexiones del banco de gases.....	177

1. RESUMEN

Se desarrolló una nariz electrónica (NE) de tamaño reducido, con algoritmos de procesamiento avanzado, hardware completo con adecuación de la mezcla gaseosa, electrónica de control y adquisición de datos. Este nuevo concepto de instrumentación analítica permitió identificar olores a semejanza del sistema olfativo humano pero con sus limitaciones. Actualmente el mercado local no ha desarrollado este tipo de sistemas de detección cuyas potenciales aplicaciones son de alto impacto tecnológico.

Se realizaron mediciones irradiando muestras de baja presión de vapor con distintos tipos de láser para mejorar la calidad de las mediciones. Se implementaron algoritmos de reconocimiento con análisis de señales mediante Transformada Wavelet, Análisis de Componentes Principales (PCA), Análisis discriminatorios lineales y cuadráticos y Redes neuronales. Se desarrollaron algoritmos para NE con técnicas innovadoras de espectrometría de movilidad iónica (IMS). Se analizaron los datos aproximando las curvas obtenidas mediante ecuaciones con 2 exponenciales, separando las constantes de desorción de los compuestos. Se desarrolló un software propio con interfaz de usuario simple para poder proveer narices electrónicas de uso comercial.

Se desarrolló un sistema de control para banco de gases para poder calibrar la NE. Se realizaron mediciones de trimetilamina (TMA), que es el indicador de la calidad organoléptica del pescado, detectando concentraciones de hasta 20 ppm de TMA. Posteriormente se midió pescado filete de merluza y se establecieron protocolos de medición. También se midieron distintas marcas de cafés, aceites y jugos entre otros alimentos. En todas las mediciones realizadas se discriminaron correctamente las muestras y se obtuvieron resultados satisfactorios.

Se logró un gran avance calefaccionando y manteniendo estable la temperatura de la cámara. Con esta mejora se obtuvo mayor repetitividad en las mediciones y se redujeron los tiempos de medición.

Palabras claves: Narices electrónicas; arreglo de sensores; reconocimiento de patrones; extracción de parámetros; clasificadores.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Hipótesis

Una nariz electrónica (NE) de bajo costo, fácil de operar, portátil y con bajo tiempo de medición permite medir la calidad organoléptica de pescado y otros alimentos. Este prototipo de NE se puede fabricar industrialmente en el mercado local.

Los algoritmos que se deben usar en la implementación de NE dependen de los datos medidos. En determinadas condiciones, ciertos algoritmos pueden resolver eficientemente y sin confusión un conjunto de mediciones de productos similares. Sin embargo si se cambia el producto a medir o las condiciones de medición, se pueden obtener resultados confusos.

La tesis propuesta esta centrada en mejoras en el procesamiento de las señales, en el reconocimiento de patrones con análisis discriminatorios de las muestras y en modelos de redes neuronales.

Usando un hardware apropiado con microcontroladores avanzados se obtienen mejores mediciones, se procesa más rápidamente y resulta más simple implementar algoritmos elaborados.

2.2 Problema de investigación / Planteamiento del Problema

Este trabajo de tesis se basa en el desarrollo de narices electrónicas para determinar la calidad organoléptica de ciertas especies de pescado y calidad de alimentos. Si se tiene en cuenta que la producción mundial de la pesca de captura en 2008 ascendió a unos 90 millones de toneladas, se tiene un valor de primera venta estimado en 93,9 miles de millones de USD [1]. El control de calidad para esta actividad es un problema a solucionar. Se puede realizar este control con NE, sin embargo en la actualidad las mismas no están muy difundidas en el ámbito industrial. Esto se debe a problemas tecnológicos y comerciales que están ligados

entre sí. El protocolo de medición permite analizar los métodos mas utilizados de procesamiento de datos en NE y permite plantear nuevas soluciones que mejoren la calidad del análisis de datos. Los problemas que abarcará esta tesis son los siguientes:

- Las metodologías analíticas, utilizadas actualmente para la determinación de la calidad organoléptica del pescado, como por ejemplo la cromatografía, son muy costosas, requieren equipamiento complejo de manejar, operadores altamente calificados, tiempo de análisis prolongado y no pueden ser aplicados como métodos rutinarios en el control de calidad. El mercado local no dispone y no puede desarrollar una NE portátil orientada a la medición de dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA) que son los compuestos que originan los cambios organolépticos que determinan la calidad de la carne de pescado [2],[3].
- Se generan errores en las mediciones realizadas con NE cuando se trata de discriminar distintos productos. Se tiene poca selectividad y las mediciones no son repetitivas [4],[5].
- No se tiene definido cuales son las técnicas a utilizar en la construcción de NE. Este problema involucra la etapa de adquisición, normalización y procesamiento de datos. A modo de ejemplo se puede decir que el procesamiento de datos se puede realizar combinando distintos métodos con distintos parámetros. De estas combinaciones surgen infinidad de formas distintas de resolver el problema [6]. Si se elige un método de procesamiento inadecuado se pueden generar resultados erróneos.
- Las NE requieren largos períodos de entrenamiento y estos entrenamientos no son definitivos. Muchas veces hay que volver a entrenar la NE debido a distintos factores [5]. Las NE portátiles se deben conectar a una computadora para poder crear perfiles, entrenarlas, obtener resultados, etc. Esto aumenta los tiempos de medición y de entrenamiento y dificulta la tarea del operador en plantas industriales.

Los últimos avances en dispositivos de sensores de gas junto con el gran desarrollo en la industria electrónica y de la inteligencia artificial permitieron el desarrollo de un nuevo tipo de instrumento llamado nariz electrónica (NE), que

permite identificar olores a semejanza del sistema olfativo humano pero con sus limitaciones.

Este nuevo concepto de instrumentación analítica permite, mediante un conjunto de señales denominado vector respuesta, obtener una huella digital de la sustancia a analizar. Actualmente, se están realizando trabajos para su aplicación a la carne de pescado. En este sentido debe tenerse en cuenta que los productos de pescado son portadores de riesgo para la salud tales como microorganismos causantes de enfermedades (*salmonella sp* y *vibrio sp*), parásitos, toxinas naturales y metales pesados [2].

Los motivos mencionados han dado lugar a severas regulaciones sobre el control de calidad de estos productos por parte de la Unión Europea y Estados Unidos. Por lo que ha sido necesario establecer y definir los indicadores de calidad mediante métodos precisos. Una de las formas de establecer la calidad de la carne de pescado es determinando el contenido de nitrógeno volátil total (TVB-N) que se forma por la degradación bacteriana y la deaminación de péptidos y aminoácidos. Otro indicador de calidad es el desarrollo de trimetilamina (TMA) y de la dimetilamina (DMA) producido por bacterias, la detección de estos compuestos ha demostrado ser un método rápido y adecuado para medir la calidad organoléptica de ciertas especies [3].

Las metodologías actuales para la determinación de estos indicadores son muy costosas, requieren equipamiento complejo de manejar, operadores altamente calificados, tiempo de análisis prolongado y no pueden ser aplicados como métodos rutinarios en el control de calidad. Por estos motivos es muy importante contar con una NE portátil especialmente orientada a la medición de DMA y TMA que son los compuestos que originan los cambios organolépticos que determinan la calidad de la carne de pescado.

Cabe destacar que hoy en día el procesamiento de datos en narices industriales se realiza con software propietario, no público. Estos software solo ofrecen la posibilidad de variar algunos parámetros, no se pueden modificar los algoritmos de procesamiento de datos para mejorar la calidad de los resultados.

A partir de este trabajo de tesis se podrá disponer de un prototipo de NE, dicho producto podría ser utilizado como modelo para su posterior fabricación en serie y su uso en distintas industrias.

La tesis también esta orientada a obtener nuevos conocimientos y nuevos procedimientos con el uso de láseres en NE y al uso de NE con técnicas innovadoras de espectrometría de movilidad iónica (IMS) desarrolladas en CNEA.

2.3 Objetivos del trabajo de tesis

Dado la necesidad de tener una NE orientada a la medición de la calidad organoléptica de pescado, teniendo en cuenta los errores que se generan en las mediciones de las narices electrónicas actuales y los largos períodos de medición, se plantean los siguientes objetivos.

2.3.1 Objetivos principales

- Desarrollo de electrónica nueva para NE basada en un sistema embebido que utilice microprocesadores avanzados. Esto disminuirá el tiempo de procesado y simplificará la implementación de algoritmos con alta carga computacional.
- Disminuir los errores de medición, mediante implementación de algoritmos apropiados a nuestra aplicación. Para esto se propone realizar mediciones y comparar distintos algoritmos de normalización y procesamiento de datos en lenguaje de alto nivel (Matlab o similar). Esto incluye algoritmos de reconocimientos de patrones basados en PCA [7], LDA [6] y redes neuronales.
- En base a los puntos anteriores, determinar los mejores algoritmos que se adecuen a nuestra aplicación.
- Desarrollo de electrónica nueva para el control de temperatura de micro calefactores y para el control de señales de sensores.
- Desarrollo de un prototipo de NE, que tenga una interfaz de manejo simple, que sea portátil sin depender de una PC de escritorio y que tenga algoritmos apropiados con mediciones confiables.
- Determinar distintas pautas y caminos a seguir en la construcción de NE para determinar la calidad organoléptica del pescado. Esto incluye las etapas de adquisición, normalización, filtrado, procesamiento de datos y la presentación de resultados al operador.

2.3.2 Objetivos secundarios

- Desarrollo de algoritmos para procesar señales provenientes de NE con técnicas innovadoras de espectrometría de movilidad iónica (IMS) [8]. Se medirán distintos compuestos orgánicos y se analizarán los resultados obtenidos.
- Mejorar la sensibilidad y la selectividad de la NE a distintos aceites mediante la irradiación de las muestras con láser.

2.4 Introducción a narices electrónicas (NE)

2.4.1 Reseña histórica

Dodd y Persaud, en el año 1982 en la Universidad de Warwick, introducen la idea de Nariz Electrónica (NE) como un dispositivo que simula la distinción de olores de un sistema olfatométrico mamífero [9].

Las narices dependen de los sensores de gas y estos sensores se desarrollaron hace más de 40 años.

A comienzos de 1990 se tienen los primeros instrumentos comerciales con el término de “narices electrónicas” o “narices artificiales”, utilizados principalmente en la industria alimenticia. Gardner y Barlett definen el termino de nariz electrónica como: “un instrumento que comprende un arreglo de sensores químicos-electrónicos parcialmente específicos y un sistema de reconocimiento de patrones apropiado, capaz de reconocer vapores simples y compuestos” [9].

Actualmente no se puede comparar directamente una nariz electrónica (NE) con un receptor biológico. Los sensores que componen la NE no son sensibles a ciertos compuestos, pero sí pueden distinguir compuestos que el sistema biológico no puede distinguir. Por ejemplo las NE pueden reconocer compuestos volátiles pertenecientes a explosivos, el olfato humano no puede distinguir estos compuestos.

También se utilizan otras tecnologías como Cromatografía de gases (CG), Espectrometría de Masas (MS), Espectroscopía Infrarroja (IR), Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS), que pueden realizar este tipo de análisis, pero su complejidad es bien conocida.

En el análisis de datos provenientes de NE se utilizan distintos métodos, estos se pueden separar en métodos estadísticos y técnicas de inteligencia artificial, que incluyen redes neuronales y lógica difusa. Lamentablemente no existen los pasos a seguir para determinar cual es la estrategia más apropiada [5].

2.4.2 ¿Qué es una nariz electrónica?

Una “nariz electrónica” (NE) es un instrumento que puede oler, es decir, es capaz de realizar análisis cualitativos y/o cuantitativos de una mezcla de gases, vapores y olores. Es un instrumento de olfato artificial que permite distinguir y

reconocer aromas utilizando sensores de gas. Un dispositivo de este tipo tiene al menos 4 partes con diferentes funciones: la primera realiza el muestreo y la adecuación de la mezcla gaseosa, el arreglo de sensores de gas hace la detección, la electrónica de control se dedica a la gestión del arreglo de sensores y adecuación de la señal, y finalmente, la computadora, con algoritmos adecuados de clasificación de patrones, extrae los rasgos característicos o "huellas" de cada aroma y presenta los resultados al usuario mediante una interfaz apropiada.

En la Figura 1 se muestra un diagrama en bloques de una NE

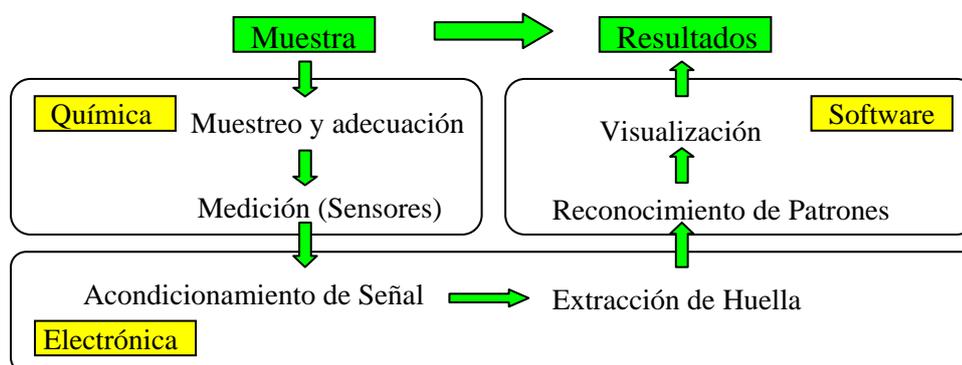


Figura 1. Diagrama en bloques de NE.

En la práctica, el proceso de identificación durante el muestreo del olor comprende tres etapas: la primera es de limpieza de la cámara de medición y sensores mediante purgas realizadas con “aire limpio”, para barrer las moléculas de mediciones anteriores. La segunda etapa es la toma de la muestra, en la que se reciben en la cámara cantidades controladas de “aire con olor” exponiendo los sensores al mismo. Finalmente, la tercera etapa, comprende una segunda purga de la cámara y de los sensores con “aire limpio” previo a la próxima toma de muestras. Es necesaria la estabilización térmica de la muestra y de la cámara en todas estas etapas. Debido a que la humedad afecta tanto la medición como la muestra misma, sólo se deben comparar resultados tomados en condiciones iguales de humedad y temperatura. Esto hace necesario establecer protocolos de medición adecuados.

2.4.3 Sensores de Gas

A continuación se listan los nombres de referencia de los sensores de gas [10] más utilizados en la actualidad:

- MOS: Metal oxido semiconductor.
- QCM: Cristal de cuarzo micro balanceado.
- SAW: Ondas acústicas superficiales.
- MOSFET: Transistor de efecto de campo, metal oxido semiconductor.
- CP: Polímeros semiconductores.
- OS: Sensores ópticos

En este trabajo, se utilizarán los sensores de gas MOS de SnO₂ [11]. A continuación se detalla su funcionamiento.

En la Figura 2 (a) se ilustra el conjunto de sensores de gas MOS con película delgada de dióxido de estaño (SnO₂). Internamente se observa una oblea cuadrada de 6 milímetros de ancho con cuatro sensores. En la Figura 2 (b) se muestra la vista ampliada de un sensor. Cada uno de los sensores tiene 2 milímetros de ancho, debido a su tamaño reducido es un dispositivo MEMS (sistemas micro electromecánicos). Sobre un sustrato micro fabricado en silicio cristalino se deposita una placa que soporta el micro-calefactor de platino y sus contactos eléctricos. Una placa dieléctrica lo separa de la película sensora, depositada sobre el mismo. La película activa de dióxido de estaño nanoestructurada mide alrededor de 80 micrones. Los sensores MOS están formados por una película delgada de material policristalino semiconductor, típicamente dióxido de estaño. También se suelen incorporar impurezas como platino (Pt) o paladio (Pd), para obtener mejor selectividad ante determinados gases [11],[12]. Para favorecer el proceso de conducción y obtener mejores respuestas del sensor, las películas necesitan ser calentadas localmente a temperaturas que oscilan entre 250 °C y 600 °C, dependiendo del sensor utilizado [10]. Esto se realiza con dispositivos calefactores y electrónica adecuada.

Las películas delgadas de SnO₂ se suelen depositar sobre una membrana que a su vez se coloca sobre un soporte de silicio.

Las propiedades de los sensores MOS dependen fuertemente de las siguientes variables:

- temperatura local de calentamiento
- concentraciones de impurezas dopantes
- tamaño de los cristales (granos).

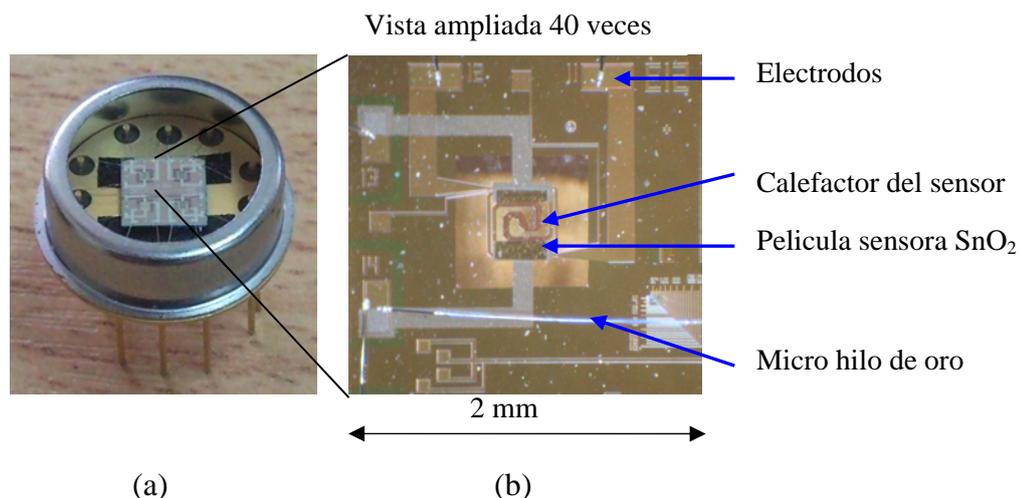


Figura 2. Conjunto de sensores de gas tipo MOS de SnO_2 . (a) Encapsulado (b) Vista ampliada. Imágenes tomadas en laboratorio de CNEA.

En la Figura 3 se muestra un diagrama esquemático para explicar el principio de funcionamiento de los sensores. Se basa en el proceso químico de reducción de la superficie de los granos del material cuando se acerca un gas reductor como metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), alcoholes, hidrógeno (H_2), etc. Este gas reductor a ser detectado introduce electrones móviles en la banda de conducción a nivel superficial, disminuyendo la carga negativa que suele estar atrapada en la superficie por átomos de oxígeno (gas oxidante) que no participan en el proceso de conducción. De esta manera aumenta la conductividad eléctrica del sensor en presencia del gas reductor.

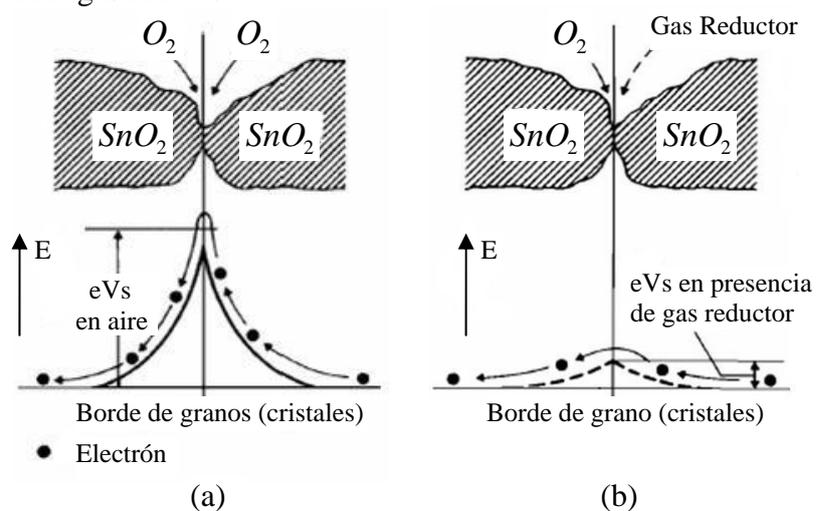


Figura 3. Esquema de conductividad en sensores de gas de SnO_2 . (a) En presencia de aire (b) En presencia de gas reductor. Imagen tomada de referencia [11].

El esquema muestra el aumento de la conductividad causado por el incremento de la movilidad de los portadores en sensores de gas SnO₂.

(a) El oxígeno del aire es adsorbido en la cara superficial del SnO₂, formando una barrera de potencial en los bordes de los cristales.

(b) La barrera de potencial disminuye debido a la reacción de los átomos de oxígeno con el gas reductor, permitiendo que los electrones circulen mas fácilmente, en consecuencia aumenta la conductividad eléctrica [11].

Los sensores de SnO₂ son semiconductores tipo N que en presencia de un gas reductor aumentan su concentración de electrones libres, aumentando su conductividad. La relación entre la conductividad σ y la resistividad ρ están dadas por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \cdot \eta \cdot \mu \quad (2.1)$$

Donde e es la carga de un electrón ($1,6 \times 10^{-19}$ C), η es la concentración de portadores (electrones o lagunas) y μ es la movilidad de los portadores [10]. El mecanismo de aumento de la concentración de portadores en la superficie del sensor se puede explicar con las siguientes ecuaciones:



Donde e es un electrón de la banda de conducción del oxido semiconductor, $R_{(g)}$ es el gas reductor, s y g indican superficie del sensor y gas respectivamente. La ecuación (2.2) indica que el oxígeno es adsorbido en la superficie del sensor, reduciendo su conductividad. En presencia de un gas reductor $R_{(g)}$, ecuación (2.3), se genera un electrón. Esta reacción aumenta la concentración de portadores incrementando la conductividad del sensor.

El sensor de gas sufre una variación en la conductividad cuando las moléculas componentes del olor se adsorben e interactúan con la nanoestructura de la película de SnO₂. Sin embargo, la medición de esta variación muchas veces no es suficiente para identificar un olor, dado que la mayoría de los sensores químicos son inespecíficos y están lejos de ser selectivos como para distinguir una especie gaseosa. Para mejorar la identificación, se utilizan varios sensores de gas distintos

con baja selectividad. Se obtiene un patrón de señales que, bajo ciertas condiciones, permite tener gran repetibilidad en la correspondencia única con un olor.

2.4.4 Aplicaciones de narices electrónicas

Las narices electrónicas (NE) son utilizadas actualmente en diversas aplicaciones de determinación de olores y compuestos volátiles. Las aplicaciones más comunes están en procesos de la industria alimenticia y control de calidad, diagnóstico médico, monitoreo del medio ambiente, control de procesos industriales, etc.

Las NE son particularmente útiles en el control de calidad de los productos alimenticios. Tradicionalmente la calidad de los alimentos estaba asignada a paneles de expertos humanos y complementados con instrumentación tradicional de la química analítica. La inserción de NE en este sector de aplicaciones está siendo impulsada por su objetividad y bajo costo.

Entre las aplicaciones específicas dentro de la industria de la alimentación está la determinación de la calidad de materias primas, evolución durante la producción, monitoreo de procesos de fermentación, inspección de pescado en almacén, deterioro por envejecimiento, verificación de ingredientes para jugos, graduación alcohólica de licores, monitoreo de bebidas y determinación del tiempo en que se produce la pérdida de calidades de aroma en productos conservados.

En muchos casos las NE se usan para aumentar la capacidad o reemplazar los paneles humanos de control de calidad. En otros casos se usan para reducir la cantidad de análisis de química analítica, especialmente cuando son suficientes los resultados de tipo cualitativo. Un área emergente es el uso de NE en el desarrollo de productos creando nuevos aromas, buscando un buen ajuste entre los aromas sintéticos y los aromas naturales, o bien desarrollando nuevos aromas estudiando la relación con los existentes.

2.5 Introducción al procesamiento de señales en NE

El procesamiento de señales en narices electrónicas comprende las etapas de adquisición de datos, extracción de parámetros de las señales y clasificación de las muestras. Se utilizan distintas técnicas de reconocimiento de patrones para la

evaluación de los resultados [13]. El reconocimiento de patrones abarca todas las fases de investigación y formulación del problema, análisis de datos a través de la discriminación y la clasificación para la evaluación de los resultados [13].

En la Figura 4 se representa un esquema de reconocimiento de patrones [6], que se puede separar en distintas etapas:

- i- Sistema de adquisición de datos
- ii- Sistema de extracción de parámetros
- iii- Clasificadores
- iv- Estrategia de toma de decisiones

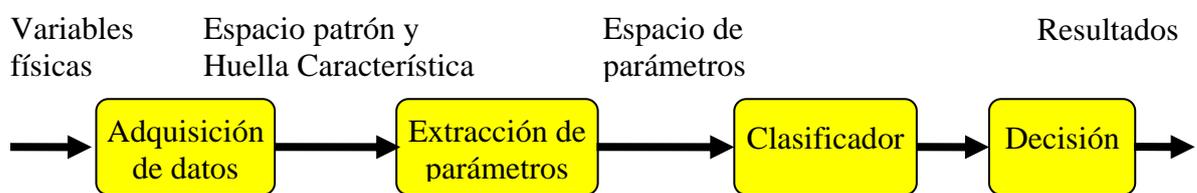


Figura 4. Esquema general de reconocimiento de patrones

Teniendo un conjunto de mediciones con distintos grupos, el clasificador no siempre indica el grupo al que pertenece la medición realizada, muchas veces solo indica un valor analógico. Por tal motivo es necesario establecer límites y tomar una estrategia de decisiones para determinar la respuesta adecuada.

A su vez las distintas etapas pueden estar realimentadas [6], tal como se muestra en la Figura 5.

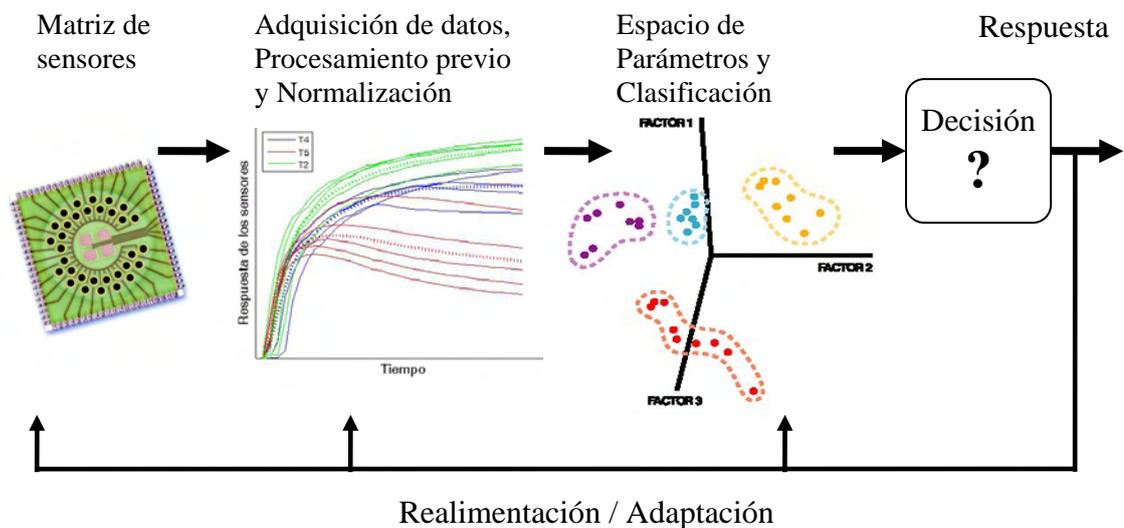


Figura 5. Esquema general de reconocimiento de patrones con realimentación

A continuación se describen distintas técnicas utilizadas en el reconocimiento de patrones en narices electrónicas.

2.5.1 Técnicas de reconocimiento de patrones

Se utilizan distintos métodos que se pueden separar en métodos estadísticos y métodos con técnicas de inteligencia artificial (AI) que incluyen redes neuronales y lógica difusa [6].

Las narices electrónicas generan datos que se pueden separar en variables parcialmente independientes (salidas del arreglo de sensores) y en variables dependientes (clases de olores).

Existen dos tipos distintos de algoritmos de reconocimiento de patrones: los supervisados y los no supervisados [6]. Las técnicas de exploración de datos son no supervisadas, mientras que las técnicas de clasificación son supervisadas.

- Los algoritmos supervisados consisten en asignar un descriptor al vector de datos proveniente de las mediciones, este descriptor es un vector respuesta y se asigna previamente al procesamiento. Teniendo distintas mediciones separadas en grupos según su semejanza, el descriptor indica el grupo al que pertenece cada medición. Los algoritmos se “entrenan” y establecen sus parámetros internos según este descriptor. Una vez finalizado el entrenamiento o aprendizaje, se ingresa un vector de datos provenientes de una medición con grupo desconocido y se clasifica en base al entrenamiento realizado.
- En los algoritmos no supervisados, los descriptores no se asignan previamente, los algoritmos se entrenan en base a algún tipo de similitud encontrada.

Los métodos estadísticos son paramétricos, se asume que los datos pueden ser descritos en funciones de densidad de probabilidad. En esta categoría tenemos análisis de componentes principales (PCA) [7], análisis de factores discriminantes (DFA) [14],[15], análisis de función de densidad de probabilidad y teorema de Bayes [16], método de regresión de cuadrados mínimos parciales (PLS) [15] y algoritmos de separación de grupos como clúster jerárquico y k-means [17],[18],[19].

Las técnicas de inteligencia artificial (AI) [6],[20], generalmente son no convencionales, con enfoques intuitivos inspirados en modelos biológicos. Se pueden clasificar en tres subgrupos:

- Redes neuronales artificiales (artificial neural network: ANN) [6],[20], que incluyen retro propagación de errores (back propagación: BP) [21], perceptron de múltiples capas (MLP) [21] y redes con funciones de base radial (radial basis function network: RBF) [22], mapas autoorganizados (self organising maps: SOM) [23], learning vector quantization (LVQ) [23], redes dinámicas recurrentes [24] y sistemas adaptativos [25].
- Algoritmos de lógica difusa (Fuzzy logic) y normas difusas (fuzzy rules) [6].
- Algoritmos genéticos (GA) usados para selección de parámetros [6].

En la Figura 6 se muestra un ejemplo de análisis de datos para separar dos grupos distintos (dos clases distintas). Se procesan los datos con software Matlab 2009. A través de PCA, se proyectan los datos en dos dimensiones y luego se calculan tres clasificadores distintos: lineal, cuadrático y red neuronal de retro propagación de errores. Posteriormente se elige el mejor clasificador.

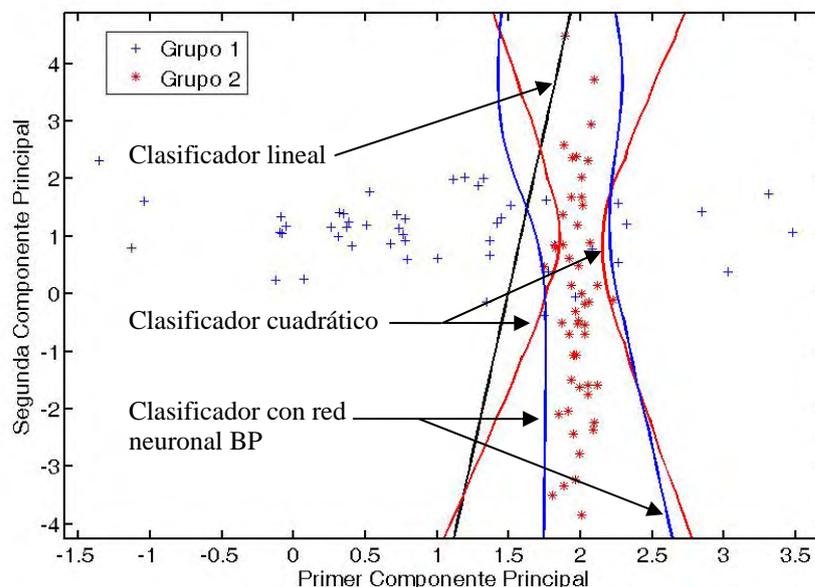


Figura 6. Análisis de datos combinando técnicas de PCA con distintos clasificadores

2.5.2 Adquisición de datos y extracción de parámetros

La adquisición de las señales es el primer paso para el análisis de datos; se obtiene esta información de los sensores mediante señales eléctricas adecuadas para el análisis en la computadora. Muchas veces este paso causa dificultad en la clasificación debido a las características y limitaciones del transductor que puede limitar o falsear la información generada en los detectores. Como salida se obtiene un vector patrón, en un espacio patrón. El vector patrón pasa a la segunda etapa, que es la de extraer parámetros [6]. La extracción de parámetros es el uso de una o más transformaciones de la matriz de entrada, para generar una nueva matriz de parámetros más relevantes. Esta extracción de parámetros puede considerarse como un proceso de reducción de dimensionalidad de datos; los datos se convierten del espacio de patrones al espacio de parámetros. Los parámetros deberían ser fácilmente evaluados. Esto se puede lograr de dos maneras distintas, la primera mediante un claro entendimiento físico y la segunda mediante análisis de parámetros sin un claro entendimiento físico. Este procesamiento previo de datos también afecta al clasificador que se use posteriormente. Las distintas concentraciones de las muestras a medir, pueden generar un efecto de mal escalado en los patrones. Un algoritmo de reconocimiento de patrones normalmente examina las diferencias entre distintos patrones, pero un mal escalado puede enmascarar estas diferencias. La normalización generalmente se utiliza para remover estos efectos. La Tabla I muestra distintas técnicas de normalización [6].

Tabla I. Técnicas estándar de Normalización

Normalización	Ecuación	
Escala Relativa 1	$X_{ij} = \frac{X_{ij}}{\max(X)}$	(2.4)
Escala Relativa 2	$X_{ij} = \frac{X_{ij}}{\max(X_j)}$	(2.5)
Escala Relativa 3	$X_{ij} = \frac{X_{ij}}{\max(X_r)}, X_r \text{ es una señal de referencia}$	(2.6)
Escala Relativa 4	$X_{ij} = \frac{X_{ij}}{\ X_i\ }$	(2.7)
Extracción de señal de fondo (respuesta en blanco)	$X_i = X_i - X_b, X_b \text{ es la respuesta a la señal de blanco}$	(2.8)
Promedio de la señal	$X_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_{ij}^k, N \text{ repeticiones}$	(2.9)
Autoescala	$X_{ij} = \frac{X_{ij} - X_j}{\sigma_j}$	(2.10)
Rango de escala 1	$X_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(X_j)}{\max(X_j) - \min(X_j)}$	(2.11)
Rango de escala 2	$X_{ij} = \frac{2(X_{ij} - \min(X_j))}{\max(X_j) - \min(X_j)} - 1$	(2.12)
Extracción de línea de base	$X_{ij} = X_{ij} - X_{1j}$	(2.13)

X es la matriz de parámetros de n muestras con p sensores, Se tiene X_{ij} donde i indica el numero de muestra y j es el número de sensor.

X_j contiene todas las n respuestas correspondientes al sensor j ,

X_i contiene todas las p respuestas correspondientes a la muestra i .

La escala relativa 1 ecuación (2.4), da una compresión global de los datos con un valor máximo de 1. La escala relativa 2 ecuación (2.5) comprime los valores asignando valor máximo 1 a cada sensor. Escala relativa 3 ecuación (2.6) es relativo a una referencia. Escala relativa 4 ecuación (2.7) toma la distancia Euclidiana

normalizada. Este método se considera local [26], y se utiliza para compensar la diferencia de concentraciones entre distintas muestras. Normalización por escala relativa se usa frecuentemente en mediciones cualitativas. La normalización por señal media ecuación (2.9) usa el promedio de varias mediciones para suavizar el ruido en la señal, también suele usar el valor medio de distintas mediciones pertenecientes al mismo grupo de sensores. Centrado al valor medio, centra los datos en el origen. Normalización por auto escala ecuación (2.10) centra los datos en el origen y asigna desviación estándar igual a 1. Este método se considera global [26] y se utiliza normalmente cuando se tienen respuestas de distintas magnitudes.

La normalización por rango de escala 1 y rango de escala 2, ecuación (2.11) y (2.12), establece los límites de los datos entre 0 y 1 y entre -1 y 1, respectivamente. Esta normalización generalmente se utiliza en redes neuronales. Normalización por resta de background, ecuación (2.8), intenta corregir el ruido restando la respuesta de un blanco. La resta de línea de base ecuación (2.13) remueve la línea de base que presenta el sensor y se utiliza frecuentemente en la recolección de datos temporales. Las aplicaciones que utilizan datos temporales producen un gran número de mediciones, estos se suelen reducir antes de pasar a la etapa de reconocimiento de patrones.

2.5.3. Similitud

La idea de similitud es fundamental para la definición de cluster (grupo o conjunto) de objetos [6]. La similitud relaciona las distancias que se tienen entre distintos objetos (mediciones o grupo de mediciones). Suele medirse por una función distancia definida para determinados patrones. Como existe una gran variedad de parámetros y escalas, la medición de la distancia se debe elegir cuidadosamente. La métrica [6],[17] más común para patrones continuos, es la distancia Euclidiana, ecuaciones (2.14) y (2.15).

$$d(X_i, X_j) = \left(\sum_{k=1}^d (X_{ik} - X_{jk})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

$$d(X_i, X_j) = \|X_i - X_j\| \quad (2.15)$$

La distancia Euclidiana se utiliza generalmente para evaluar la proximidad entre objetos en dos y tres dimensiones espaciales. El inconveniente de esta métrica es la tendencia de las variables de mayor escala en dominar a las demás. Esto se soluciona mediante la normalización o mediante otros métodos de ponderación.

La métrica de correlación lineal también puede distorsionar la medición de las distancias. Esta distorsión se puede reducir mediante el uso de la distancia de Mahalanobis al cuadrado, ecuación (2.16).

$$d_M(X_i, X_j) = (X_i - X_j) \Sigma^{-1} (X_i - X_j)^T \quad (2.16)$$

Donde X_j y X_i son vectores fila, $(X_i - X_j)^T$ es la transpuesta del vector $(X_i - X_j)$. Se tiene Σ^{-1} que es la inversa de la matriz de covarianza de las muestras; d_M asigna diferentes pesos a diferentes parámetros basado en sus varianzas y sus correlaciones.

2.5.4 Redes Neuronales

Cerebro y computador: Los sistemas neuronales artificiales (ANS) imitan la estructura del sistema nervioso, con la intención de construir sistemas de procesamiento de información paralelos, distribuidos y adaptativos, que puedan presentar un cierto comportamiento “inteligente”.

El cerebro y la computadora son mucho más diferentes de lo que suele suponerse cuando se habla de cerebros electrónicos.

El elemento esencial de los ANS es la neurona artificial, que se organiza en capas; varias capas constituyen una red neuronal; por último una red neuronal (o un conjunto de ellas), junto con las interfaces de entrada y salida, más los módulos convencionales adicionales necesarios, constituyen el sistema global de procesamiento [27].

En la Figura 7 se tiene un modelo estándar de neurona artificial, que consiste en:

- Un conjunto de entradas $x_j(t)$ y pesos sinápticos w_{ij}
- Una regla de propagación $h_i(t) = \sum w_{ij}x_j$ (la más común)

- Una función de activación $y_i(t) = f_i(h_i(t))$, que representa la salida de la neurona

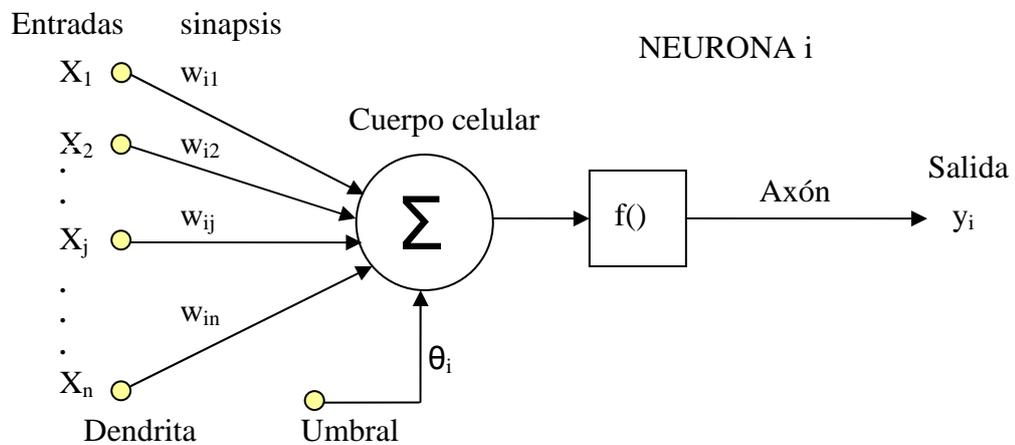


Figura 7. Modelo de neurona estándar.

La sinapsis, las dendritas y el axón representan la analogía que se tiene con la neurona biológica [28].

Se denomina arquitectura de red neuronal a la estructura de conexionado que tiene la red. En un ANS los nodos se conectan por medio de sinapsis. Las conexiones sinápticas son direccionales, es decir la información en la sinapsis solo puede propagarse en un único sentido. En general, las neuronas se suelen agrupar en unidades estructurales que se denominan capas. El conjunto de una o más capas constituye la red neuronal.

En la Figura 8 se muestra un ejemplo de red neuronal, cada círculo representa una neurona artificial.

En las redes neuronales se distinguen tres tipos de capas: de entrada, de salida y ocultas [29]. Una capa de entrada o sensorial está compuesta por neuronas que reciben datos o señales procedentes del entorno (por ejemplo, provenientes de sensores o de realimentación de las salidas). Una capa de salida es aquella cuyas neuronas proporcionan la respuesta de la red neuronal. Una capa oculta es aquella que no tiene una conexión directa con el entorno. Este tipo de capa proporciona a la red neuronal grados de libertad adicionales, proporcionando mayor riqueza computacional.

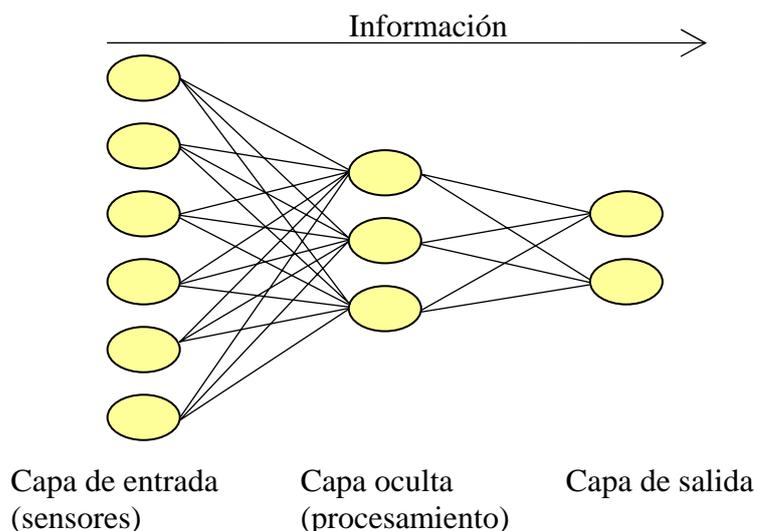


Figura 8. Red Neuronal con arquitectura unidireccional de tres capas.

2.5.5 Métodos gráficos para exploración de datos

El arreglo de sensores puede generar un gran volumen de datos con alta dimensión, generalmente es un desafío extraer información útil de los datos para resolver el problema que se está investigando. Los métodos gráficos representan una forma simple de exploración de datos para poder ser analizados. Algunos métodos generan gráficos de dimensiones altas, mientras otros métodos generan datos reducidos a dos o tres dimensiones para simplificar su visualización y análisis.

Gráfico de barras: Es una forma simple y útil de visualizar los patrones de respuesta de los sensores que genera el arreglo de sensores. Se grafica la respuesta de los sensores uno al lado del otro, como un valor de altura, con un ancho pequeño. Se grafica en forma individual o como promedio de varias muestras de un determinado compuesto, obteniendo una estimación de la eficacia y de la composición de los datos. Generalmente se realiza un gráfico de barras con la respuesta que tiene el arreglo de sensores para ver que patrones o rasgos más característicos se generan en distintos compuestos.

Gráficos polares: muestran datos de altas dimensiones en gráficos de dos dimensiones para su mejor análisis. Para cada parámetro se grafican ejes desde el origen, los ejes tienen igual ángulo entre sí. Para cada compuesto se grafica la magnitud de cada parámetro en su eje correspondiente y se unen los puntos de los distintos ejes. Cuando se tienen diferencias pequeñas, se pueden procesar los datos

para que se distingan mejor. Por ejemplo al vector de patrones se le puede restar un conjunto de datos de referencia y escalarlo para enfatizar las diferencias.

En la Figura 9 se muestra la respuesta de los sensores para mediciones de aceites realizadas con la NE marca Cyrano, modelo Cyranose 320 TM con un conjunto de 32 sensores Poliméricos de Conducción [30]. Se miden dos grupos de aceites de oliva de distintas marcas, (GV) e (IN). Primero se calculan los valores medios y su desviación estándar para cada grupo de aceites. Luego para mejorar la visualización, se normalizan los datos de cada sensor respecto del grupo que tenga menor valor medio (GV). Por último se grafican los valores medios normalizados con sus desviaciones estándar. Se puede observar que los sensores: 6, 9, 12, 24, 27 y 29 son más selectivos respecto de los demás, brindando mayor información para separar los grupos de aceites medidos.

Este análisis es muy útil para eliminar los sensores que no sirvan en el procesamiento de datos y poder mejorar la respuesta de la NE.

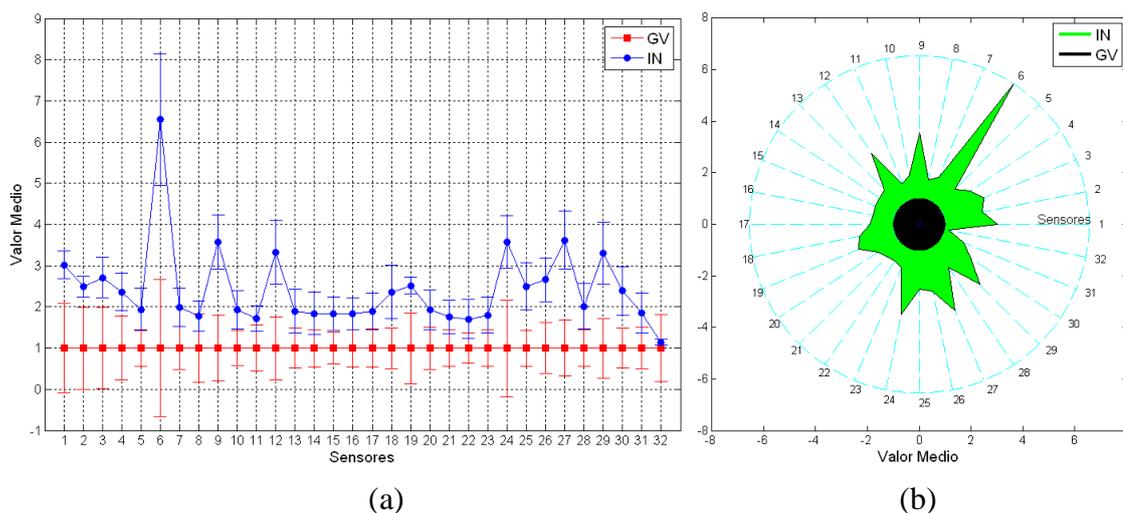


Figura 9. Valor medio de la respuesta de los sensores para muestras de distintos aceites. Aceite (GV) y aceite (IN). Los valores están normalizados respecto de GV. (a) Gráfico de valor medio con desviación estándar. (b) Gráfico Polar de valor medio.

2.5.6 Cluster de particiones

Un cluster, o grupo, es un subconjunto del conjunto de datos completos, en donde los elementos que lo componen tienen cierta similitud entre sí. Los algoritmos de cluster de particiones intentan segmentar los datos y crear estructuras de

dendrogramas (similares entre sí). Un dendrograma es un tipo de representación gráfica o diagrama de datos en forma de árbol (Dendro: árbol) que organiza los datos en subcategorías que se van dividiendo entre sí. Un problema común es que se debe especificar el número de cluster antes de empezar los cálculos. Las técnicas de fraccionamiento para generar cluster generalmente se basan en la minimización de distancias.

Los algoritmos de cluster son no supervisados. Existen algoritmos de clúster jerárquico y cluster k-means [6],[17],[18],[19].

2.5.7 Cluster jerárquico

El análisis por cluster jerárquico (HCA) [19] intenta separar los datos en grupos, basado en mediciones semejantes. Inicialmente cada dato representa su propio grupo, cuando se empieza a juntar objetos, entonces el umbral de decisión para declarar dos o más objetos miembros de un mismo cluster (grupo) se reduce cada vez más. Al seguir juntando objetos, cada vez más objetos están vinculados entre sí y pertenecen a grupos mas grandes con elementos más distintos entre sí.

El resultado del cluster jerárquico se puede graficar en un dendrograma, donde se distingan los distintos grupos. Los grupos se pueden vincular de muchas maneras distintas. Las 3 formas más utilizadas son:

- 1) Vinculación simple (vecinos mas cercanos: “nearest neighbour” en ingles), donde la distancia entre dos grupos esta determinada por la distancia entre los dos objetos mas cercanos pertenecientes a distintos grupos.
- 2) Vinculación completa: se toma como distancia entre dos grupos la distancia entre los dos objetos más lejanos pertenecientes a distintos grupos.
- 3) Promedio de grupo: se toma como distancia entre dos grupos la distancia promedio de los objetos pertenecientes a distintos grupos.

En la Figura 10 se muestra un ejemplo de dendrograma. A cada medición se le asigna un número de muestra, en el eje de coordenadas se tienen dichos números. En el eje de abscisas se representan las distancias entre los distintos grupos. Luego se traza una recta horizontal, en este caso se distinguen tres grupos distintos. Se puede subir o bajar la posición de la recta, con esto cambiara la cantidad de grupos (clúster).

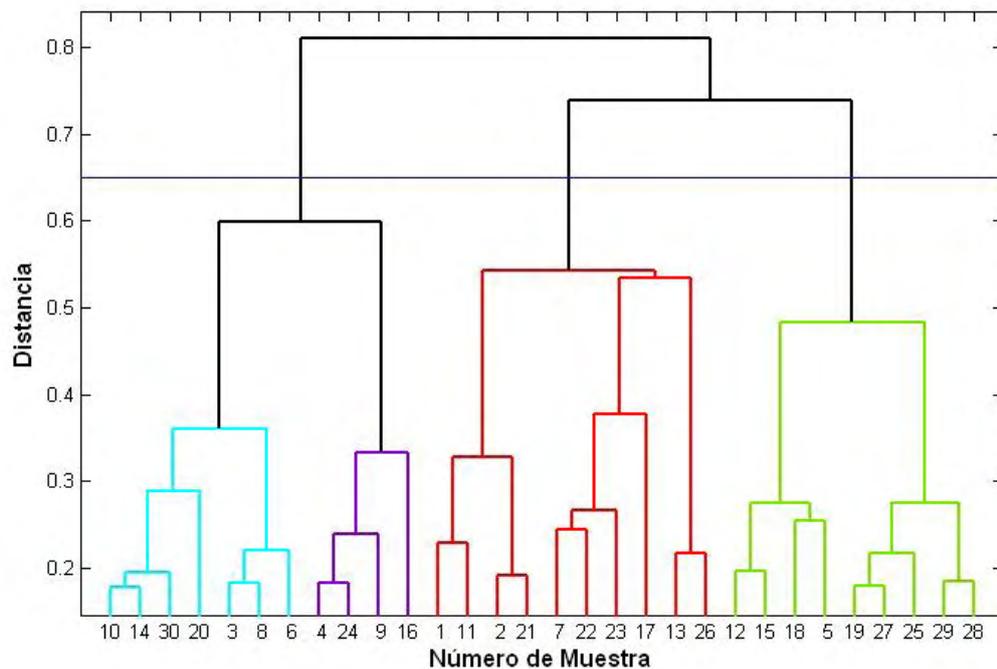


Figura 10. Ejemplo de dendrograma donde se distinguen tres grupos distintos.

2.5.8 Análisis de Componentes Principales (PCA)

El análisis de componentes principales es un método no supervisado de proyección lineal que reduce la dimensión de los datos [7].

El PCA es un proceso de extracción de parámetros. Consiste en tomar como entrada al vector de observaciones $X \in R^n$ y convertirlo en una nueva descripción de parámetros $Z \in R^m$ que sea más fácil de operar y de visualizar. Al ser $m < n$ se reduce la dimensión de los datos. Generalmente m tiene valor 2 o 3, es decir que se tiene un nuevo espacio de 2 o de 3 dimensiones fácil de graficar.

Se toma como entrada al conjunto de vectores de entrenamiento $T_X = \{X_1, X_2, \dots, X_l\}$ con dimensión n perteneciente al espacio de entrada R^n con l cantidad de muestras. El conjunto de vectores $T_Z = \{Z_1, Z_2, \dots, Z_l\}$ es una representación de T_X pero de menor dimensión, perteneciente al espacio R^m de dimensión m . Los vectores T_Z se obtienen con la proyección lineal ortonormal

(2.17)

$$Z = W^T X + b \quad (2.17)$$

Donde la matriz $W[n \times m]$ y el vector de desviación $b \in R^m$ son parámetros de proyección.

Invirtiendo la última ecuación se obtiene el vector reconstruido:

$T_{\tilde{X}} = \{\tilde{X}_1, \tilde{X}_2, \dots, \tilde{X}_l\}$ que se calcula con la proyección inversa (2.18).

$$\tilde{X} = W(Z - b) \quad (2.18)$$

El error cuadrático medio de la reconstrucción esta dado por la ecuación (2.19).

$$\varepsilon_{MS}(W, b) = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l \|X_i - \tilde{X}_i\|^2 \quad (2.19)$$

PCA es la proyección ortonormal lineal que minimiza el error $\varepsilon_{MS}(W, b)$

Los parámetros (W, b) corresponden a la solución de error mínimo [31], ecuación (2.20).

$$(W, b) = \arg \min_{W', b'} \varepsilon_{MS}(W', b') \quad (2.20)$$

Con $\langle w_i, w_j \rangle = \delta_{(i,j)}$, $\forall i, j$

Donde w_i , $i = 1, \dots, m$ son vectores columna de la matriz $W = [w_1, w_2, \dots, w_m]$ y $\delta_{(i,j)}$ es la función delta de Kronecker.

De la solución de mínimo error se tiene $W = [w_1, w_2, \dots, w_m]$ que contiene m autovectores de la matriz de covarianza de la muestra, correspondientes a los autovalores de mayor valor. El vector b es igual a $W^T \mu$ donde μ es el valor medio de la muestra de los datos de entrenamiento [32].

Los datos se deben normalizar para lograr una mejor separación [6]. En la Figura 11 se muestran los efectos de Centrado y Normalización por Autoescala en análisis PCA.

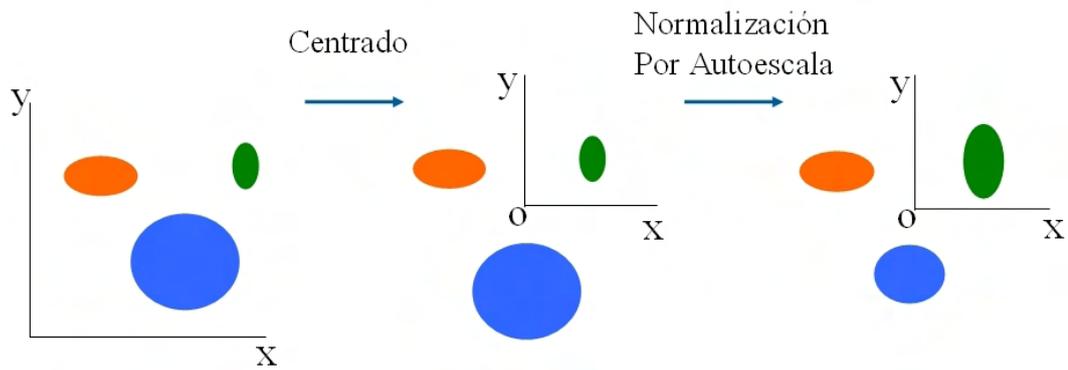


Figura 11. Efectos de centrado y normalización por autoescala en análisis PCA

En la Figura 12 se muestra un ejemplo de PCA procesado con software Matlab. Se genera aleatoriamente un conjunto de datos en 2 dimensiones, con distribución Gaussiana. Estos datos se separan en 3 grupos (Grupo 1, 2 y 3) y se grafican en 2 dimensiones (Eje X y Eje Y). Se aplica PCA para generar un subespacio nuevo de dimensión uno y aproximar los datos de entrada a este subespacio, con el menor error de reconstrucción. Luego se grafican los datos reconstruidos y el subespacio de dimensión uno con su primer componente principal. Es decir que se toma un espacio de dimensión 2 y se reduce a dimensión 1.

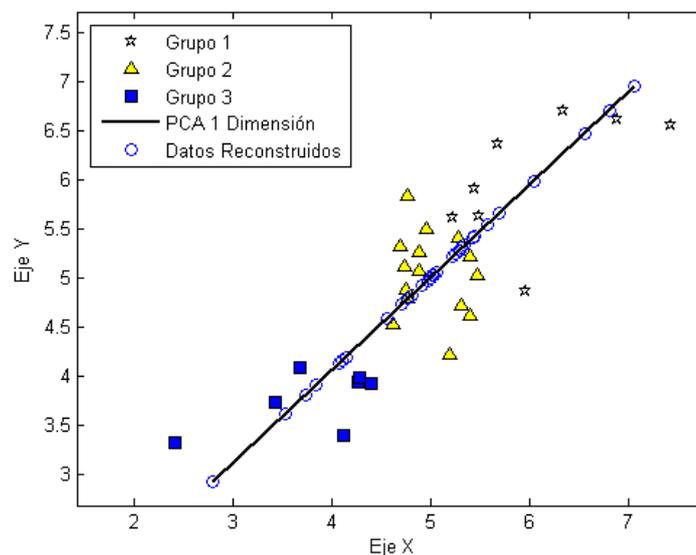


Figura 12. Ejemplo de PCA. Gráfico de datos originales en 2 dimensiones y datos reconstruidos en 1 dimensión

De esta manera se pueden tomar datos provenientes de una NE con 2 sensores, donde cada sensor corresponde a cada eje de la dimensión 2, se puede aplicar PCA y graficar en 1 y en 2 dimensiones.

En la Figura 13 se muestra otro ejemplo de PCA utilizado para clasificar distintas clases de té verde [33] con NE. Se toma un espacio de dimensión 32 y se reduce a dimensión 2. Los valores PC1: 56,16 % y PC2: 34,27 % indican el porcentaje de varianza que representa la principal componente 1 y la 2 respectivamente.

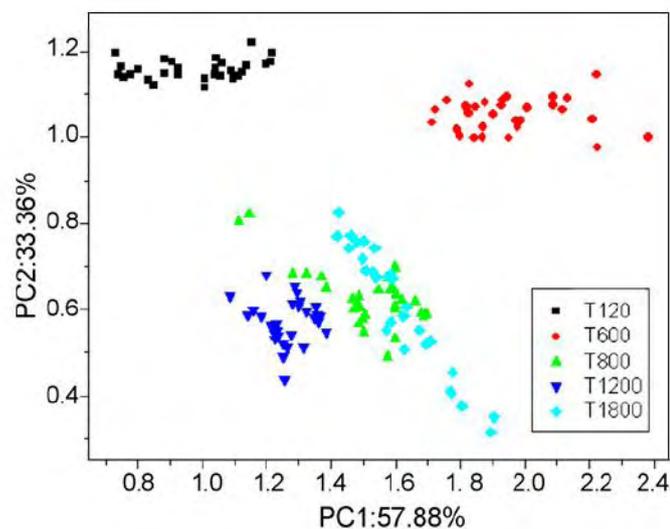


Figura 13. Ejemplo de PCA utilizado para clasificación de té con NE.

Los datos fueron tomados de la referencia [33]

2.5.9 Mapa de Sammon

Mapa de Sammon es una técnica no lineal, que intenta preservar la estructura de los datos. Proyecta los datos originales de dimensión alta a un espacio de dimensión reducida. Trata de mantener la distancia entre los distintos puntos. Generalmente utiliza la métrica Euclidiana. Se intenta disminuir el error de las proyecciones con varias iteraciones [6]. Utiliza técnicas PCA repitiendo el análisis para disminuir errores.

2.5.10 Clasificadores

Luego de la extracción de parámetros, que se puede realizar con técnicas de PCA u otros métodos, se utilizan los clasificadores [6].

El límite conceptual entre un extractor de parámetros y un clasificador es casi arbitrario. Un extractor de parámetros ideal debería crear un conjunto de datos representativos que reduzcan trivialmente el trabajo de los clasificadores. A su vez, un clasificador universal no necesitaría un extractor de parámetros sofisticado. La tarea del clasificador es tomar el vector de parámetros que provee el extractor de parámetros, y asignar objetos a determinadas categorías. La dificultad de los clasificadores depende de la variabilidad de los parámetros correspondientes a objetos de la misma categoría, todo esto tomado en forma relativa con respecto a las diferencias que existen entre los parámetros de objetos de otras categorías.

Una medición simple de la eficiencia de los clasificadores, es la tasa de error de clasificación, que es el porcentaje de patrones que se asignan a categorías incorrectas. La última etapa de un sistema de clasificación de patrones generalmente es tomar una decisión, es decir asignar una clase (un grupo) al patrón de entrada.

Los clasificadores que se implementan en narices electrónicas (NE) muchas veces se utilizan en determinados ambientes industriales. Se espera que las NE sean pequeñas, portátiles, de bajo consumo y fáciles de operar. Teniendo estas cualidades, se proponen los siguientes requerimientos que un clasificador ideal debe tener:

- Alta exactitud, es decir tener la menor cantidad posible de clasificaciones erróneas.
- Rápido, para análisis en tiempo real. El algoritmo debe clasificar con la mínima demora posible
- Simple de entrenar. En muchas aplicaciones se debe volver a entrenar periódicamente. Este procedimiento debe ser rápido y simple.
- Bajos requerimientos de memoria y bajos recursos computacionales, para ser usados en dispositivos portátiles.
- Robustos a las mediciones mal hechas. Debe reducir los posibles errores de clasificación debido a las medidas erróneas o con gran dispersión.
- Generar un índice de incerteza de las mediciones realizadas. Muchas aplicaciones requieren de este índice.

2.5.11 Medición y validación cruzada

La validación cruzada [34] es una técnica utilizada para evaluar los resultados de un análisis estadístico y garantizar que son independientes de la partición entre datos de entrenamiento y prueba. Consiste en particionar varias veces los datos de entrada en entrenamiento y prueba, para cada partición se calcula el valor de las medidas de evaluación de los clasificadores utilizados. Luego se calcula el valor medio de los resultados obtenidos.

Se utiliza en entornos donde el objetivo principal es la predicción y se quiere estimar cuan preciso es un modelo que se llevará a cabo en la práctica. Es una técnica muy utilizada para validar modelos generados.

En el desarrollo de la tesis se utiliza la validación cruzada para reducir errores en el cálculo del índice de clasificaciones correctas, generados por tomar conjuntos pequeños de datos de entrenamiento y de prueba. La rutina de validación cruzada omite muestras, una o más por vez, y calcula la función de clasificación usando los datos restantes. Luego clasifica las observaciones omitidas. Luego de varias repeticiones se calcula el valor medio del índice de clasificaciones correctas.

2.5.12 Análisis de funciones discriminantes (DFA)

Las técnicas de DFA [14],[15] son supervisadas, es decir que antes de realizar las mediciones se entrenan los algoritmos con un conjunto de muestras conocidas. Hay dos tipos de DFA: lineales (LDA) y cuadráticos [6]. En los dos casos se asume una distribución normal en los datos.

LDA calcula una función lineal discriminante (LDF), que es una combinación lineal de las variables originales $X = (x_1, x_2, \dots, x_p)$. El centro de las clases se puede estimar con la ecuación (2.21).

$$\mu_k = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} x_i \quad (2.21)$$

Donde N_k es el número de muestras de cada clase, con $k = 1, 2, \dots, K$.

K es la cantidad de clases.

El valor verdadero de la distribución π no se conoce y se estima como $\pi_k = \frac{N_k}{N}$.

Donde N es el número total de muestras. Se supone que la matriz de covarianza Σ es igual para todos los grupos, por lo que se toma una matriz común a todos los grupos y se estima de la siguiente manera (2.22):

$$\Sigma = \frac{1}{N - K} \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{N_k} (x_i - \mu_k)(x_i - \mu_k)^T \quad (2.22)$$

La función lineal discriminante es $\delta_k(X)$, ecuación (2.23).

$$\delta_k(X) = X^T \Sigma^{-1} \mu_k - \frac{1}{2} \mu_k^T \Sigma^{-1} \mu_k + \log(\pi_k) \quad (2.23)$$

Donde Σ^{-1} es la inversa de la matriz de covarianza, X^T es la transpuesta de la matriz X y μ_k^T es la transpuesta del vector μ_k . El límite de separación entre clases esta representado por ecuaciones en función de X . El límite entre dos clases A y B se puede escribir como (2.24):

$$\log\left(\frac{\pi_A}{\pi_B}\right) - \frac{1}{2}(\mu_A + \mu_B)^T \Sigma^{-1}(\mu_A - \mu_B) + X^T \Sigma^{-1}(\mu_A - \mu_B) = 0 \quad (2.24)$$

Donde μ_A y μ_B son los centros de los vectores A y B respectivamente. Entonces se tienen $K - 1$ funciones discriminantes disponibles, que se pueden graficar para visualizar la separación de los datos.

2.5.13 Análisis discriminantes lineales con método de Fisher

Mediante el método de Fischer [15],[32] para separar dos clases: C_1 y C_2 se busca una combinación lineal de variables que maximice el factor de relación entre las varianzas entre las clases y las varianzas internas de las clases. Esta relación esta dada por la ecuación (2.25), donde se analizan los valores de w para obtener máximo valor de J_F .

$$J_F = \frac{|w^T(m_1 - m_2)|^2}{w^T S_w \cdot w} \quad (2.25)$$

Donde m_1 y m_2 son los valores medios de las clases y S_w representa la suma de las matrices de covarianza interna de las clases dada por la ecuación (2.26).

$$S_w = \frac{1}{n-2} \cdot (n_1 \cdot \Sigma_1 + n_2 \cdot \Sigma_2) \quad (2.26)$$

Donde Σ_1 y Σ_2 son las matrices de covarianza interna de las clases C_1 y C_2 respectivamente. La cantidad de muestras de cada clase esta dada por n_1 y n_2 . La variable $n = n_1 + n_2$ es la cantidad total de muestras.

Para calcular el valor de w que maximice J_F se realiza la derivada de J_F respecto de w y se iguala la ecuación a cero. Despejando w se obtiene la ecuación (2.27).

$$w = S_w^{-1} \cdot (m_1 - m_2) \quad (2.27)$$

Mediante la Ecuación (2.28) se plantea un límite entre las 2 clases.

$$w^T \cdot x + w_0 \geq 0 \quad (2.28)$$

w_0 modifica el límite separación de las clases y se puede calcular mediante la ecuación (2.29).

$$w_0 = -\frac{1}{2} \cdot (m_1 - m_2)^T \cdot S_w^{-1} \cdot (m_1 - m_2) - \log \left[\frac{p(c_1)}{p(c_2)} \right] \quad (2.29)$$

Donde $p(c_1)$ es la prioridad de la clase C_1 y $p(c_2)$ es la prioridad de la clase C_2 . Se supone que los datos tienen una distribución normal.

Si $w^T \cdot X + w_0 \geq 0$ entonces la medición X se asigna a la clase C_1 de lo contrario a la clase C_2 .

2.5.14 Método K-NN

El nombre K-Nearest-Neighbour (K-NN) [35], en español quiere decir “vecino más cercano”, es un método de clasificación supervisado basado en un conjunto de entrenamiento conocido. Estima la función de densidad de probabilidad o directamente la probabilidad de que un elemento X pertenezca a una clase C a partir

de la información proporcionada por el conjunto de entrenamiento. El procedimiento de clasificación es el siguiente:

- Para el elemento X se calculan las distancias entre el elemento X y sus elementos vecinos más cercanos. Las distancias se calculan eligiendo la métrica más apropiada. Se toma una cantidad K de vectores de menor tamaño.
- El espacio es particionado en regiones por localizaciones y etiquetas según los datos de entrenamiento. Al elemento X se le asigna la clase C realizando una votación según las clases que pertenezcan sus k vecinos más cercanos. Es decir que al elemento X se le asigna la clase C , siendo C la clase más frecuente entre los K elementos de entrenamiento más cercanos.

La distancia entre dos mediciones (elementos) x e y se puede representar con $d(x, y)$. A modo de ejemplo tenemos la métrica Euclidiana que calcula la distancia según la ecuación (2.30). Esta métrica solo es apropiada si se tienen escalas similares en las distintas componentes del vector de medición. Si no fuera así se debe normalizar la medición.

$$d(x, y) = |x - y| \quad (2.30)$$

Para realizar una clasificación primero se debe ingresar la cantidad de vecinos más cercanos: K , la métrica para calcular la distancia y el conjunto de entrenamiento. Luego se ingresa la medición X desconocida y se determina la clase C que pertenece.

Este método supone que los vecinos más cercanos nos dan la mejor clasificación y se utilizan todas las variables de la medición; el problema de dicha suposición es que es posible que se tengan muchas variables irrelevantes que dominen sobre la clasificación. Por ejemplo dos variables relevantes perderían peso entre otras veinte irrelevantes. Para corregir el posible sesgo se puede asignar un peso a las distancias de cada variable, dándole así mayor importancia a las variables más relevantes. Otra posibilidad consiste en tratar de determinar o ajustar los pesos con ejemplos conocidos de entrenamiento. Finalmente, antes de asignar pesos es recomendable identificar y eliminar las variables que se consideran irrelevantes.

La mejor elección de K depende fundamentalmente de los datos; generalmente, valores grandes de K reducen el efecto de ruido en la clasificación, pero crean límites entre clases parecidas. Un buen K puede ser seleccionado mediante una optimización de uso. El caso especial en que la clase es predicha para ser la clase más cercana al ejemplo de entrenamiento (cuando $K=1$) se llama Algoritmo del vecino más cercano (Nearest Neighbor Algorithm). La exactitud de este algoritmo puede ser severamente degradada por la presencia de ruido o características irrelevantes, o si las escalas de características no son consistentes con lo que uno considera importante.

2.6 Narices electrónicas y Trimetilamina como indicador de la calidad organoléptica del pescado.

Como indicadores de la calidad organoléptica del pescado se tiene el desarrollo de trimetilamina (TMA) y de la dimetilamina (DMA) producido por bacterias. Es importante destacar que existen numerosos trabajos en la que encuentran una muy buena correlación con la concentración de TMA y el grado de frescura del pescado [36].

La detección de estos compuestos ha demostrado ser un método rápido y adecuado para medir la calidad organoléptica de ciertas especies de pescado.

Se pueden utilizar distintas técnicas analíticas alternativas a las NE para medir DMA y TMA, como por ejemplo la cromatografía. Sin embargo, estas técnicas son difíciles de implementar en métodos rutinarios de control de calidad, las mediciones son complejas, costosas y de tiempos prolongados. Los equipos alternativos a las NE generalmente no poseen un software de clasificación de las muestras. Por estos motivos es muy importante contar con una NE especialmente orientada a la medición de DMA y TMA.

2.7 Estado del arte

Hoy en día, si se toma una muestra aislada de cierta sustancia, se obtienen resultados distintos si se analiza con un sensor específico o si se analiza con un receptor biológico. Comparar una NE y una nariz humana es como comparar el ojo de una abeja con el ojo de una persona [6]. Un sensor es ciego para cierta parte del

espectro a analizar, pero a su vez puede distinguir compuestos volátiles inodoros como por ejemplo explosivos.

En los últimos años muchos estudios tratan sobre los principios de recepción de los sensores [6] en NE. Cada sensor solo puede detectar un número limitado de sustancias. Para vapores compuestos, formados por múltiples moléculas de distintos compuestos, se utiliza una combinación de distintos sensores.

También se utilizan otras tecnologías como:

- Cromatografía de Gases (GC) [6]
- Espectrometría de Masas (MS) [6]
- Espectroscopia IR [6]
- Espectrometría de movilidad iónica (IMS) [6]

2.7.1 Narices electrónicas basadas en Espectrometría de movilidad iónica.

En el transcurso de la tesis se desarrolla un prototipo de NE con tecnologías IMS [8]. Estas tecnologías requieren un procesamiento de datos análogo al de las NE implementadas con sensores de gas MOS. IMS es una técnica para detectar y caracterizar vapores orgánicos en el aire. Esto involucra la ionización de las moléculas y su subsiguiente vuelo temporal a través de un campo eléctrico. El análisis y caracterización de las moléculas están basados en la separación analítica a partir de las diferentes movilidades iónicas.

La velocidad de vuelo (v_d) esta dada por el producto entre la constante de movilidad iónica (K) y el campo eléctrico (E) [37]. Ver ecuaciones (2.31), (2.32) y Figura 14.

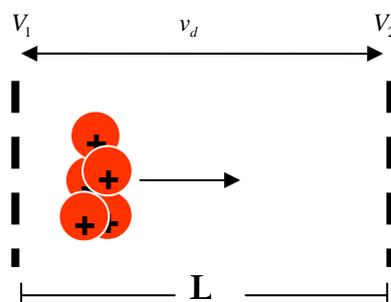


Figura 14. Campo eléctrico aplicado en IMS

$$v_d = K \cdot E = K \cdot \frac{V_2 - V_1}{L} \quad (2.31)$$

$$K = \frac{v_d}{E} = \frac{L}{t_d \cdot E} = \frac{L^2}{t_d \cdot (V_2 - V_1)} \quad (2.32)$$

K : constante de movilidad iónica

v_d : velocidad de vuelo

E : campo eléctrico

t_d : tiempo de vuelo

L : distancia

V_1 : tensión aplicada en placa 1

V_2 : tensión aplicada en placa 2

Las tecnologías basadas en la movilidad iónica para la identificación de iones miden el tiempo de vuelo de poblaciones de iones bajo el efecto de un campo eléctrico.

Si se colocan varios detectores de cargas de iones, a distintas distancias, se obtienen distintas señales. La distribución de estas señales forma un espectro con una banda de movilidad de iones que corresponde a cada una de las especies medidas. El espectro es una huella característica del compuesto original.

Para separar los compuestos de las mediciones con IMS, debido a la similitud del problema, se genera un sistema de procesamiento de datos análogo al de la NE con sensores de gas MOS.

2.7.2 Tecnologías combinadas

La combinación de diferentes sensores o de distintas tecnologías de detección viene junto con la mejora del rango de selectividad [6]. Pero al mismo tiempo produce un aumento de la complejidad de configuración y en consecuencia un aumento de los costos del dispositivo. Al aumentar la cantidad de sensores, no siempre se obtienen mejores resultados, hasta a veces pueden empeorar.

La combinación de diferentes tecnologías es razonable sólo en los dos casos siguientes: en primer lugar, para un problema especial cuando una sola tecnología no puede lograr resultados satisfactorios y, en segundo lugar, para una nariz electrónica

con el máximo de posibilidades de aplicación. El ideal de una nariz electrónica para todo uso no existe; no obstante se tienen disponibles sistemas que pueden ser utilizados en más de un campo de aplicación.

Como ejemplo se puede citar la nariz electrónica Prometheus fabricada por Alpha MOS [6]. Combina un arreglo de sensores con un espectrómetro de masas. El arreglo de sensores está compuesto por 18 sensores. Estos están organizados en tres cámaras de sensores equipados con seis sensores de distintos óxidos metálicos. En este equipo también se puede optar por sensores de polímeros conductores o microbalanzas de cuarzo. La huella digital del espectrómetro de masa se compone de un ionizador por impacto de electrones y un filtro de masas de 4 polos. Puede ser operado en el modo de Ion simple, o puede explorar en el rango comprendido entre 1 UMA (unidad de masa atómica) y 200 UMA. La combinación de estas tecnologías causa alta selectividad debido al espectrómetro de masas y alta sensibilidad debido al uso del arreglo de sensores. El sistema es muy flexible y, por ende, más apropiado para una mayor variedad de aplicaciones.

2.7.3 Análisis de datos

El análisis de datos no solo se limita en implementar un clasificador, sino que comienza en la etapa de adquisición de datos. Esto incluye la selección de sensores adecuados, extracción de características más importantes de las señales y normalización. Finalmente, se utilizan distintas técnicas de reconocimiento de patrones, cada una de ellas se pueden implementar de diversas maneras. También se pueden usar modelos supervisados o no supervisados. Cada una de estas funciones se puede realizar con diferentes enfoques que sean más o menos adecuados para una aplicación específica. Lamentablemente, no existen los pasos a seguir para determinar cual es la estrategia más apropiada. Por esta razón, en muchas publicaciones se utilizan métodos que no siempre son los más apropiados. Y se toman parámetros que son producto del azar o parámetros que se consideran más apropiados, pero no siempre son los mejores. Los ensayos se basan en prueba y error. Los operadores que carecen de una comprensión más profunda de este campo, corren mayor riesgo de obtener resultados falsos, tal como lo ha demostrado Goodner [38].

Además, la falta de conocimiento sobre qué sustancias se pueden encontrar dificulta una adecuada selección de los sensores y procesamiento de datos para cada una de las posibles muestras.

Debido a la necesidad de contar con datos de experimentos reales, las investigaciones actuales en este ámbito son en la mayoría de los casos específicos de la aplicación y la nariz electrónica utilizada. Por lo tanto, se deben comparar los procesos de reconocimiento de patrones usando siempre la misma serie de datos, para poder adaptar y mejorar los algoritmos actuales. También se debe usar la misma serie de datos para poder transferir los métodos de análisis a otros centros de investigación. Esto último es especialmente importante para los nuevos tipos de narices electrónicas que generan información adicional dependiente del tiempo (temperatura de los sensores, humedad, etc.) [5].

También se pueden generar datos mediante algoritmos computacionales. Pero se debe tener en cuenta que las aplicaciones más importantes de NE, deben tender a realizarse con muestras reales fuera de laboratorio.

2.8 Campos de aplicación de esta tesis

El campo de aplicación de esta tesis no solo está limitado a las NE para medir la calidad organoléptica del pescado. Los resultados que se obtengan, serán de gran utilidad para la realización de otras tesis de olfatometría que puedan medir otros tipos de productos.

Los sistemas de olfatometría pueden utilizarse en aplicaciones muy variadas y totalmente innovadoras, como por ejemplo medir la calidad de distintos productos en la industria alimenticia, detectar drogas, detectar explosivos, predecir erupciones volcánicas (midiendo la contaminación del aire), etc.

Teniendo en cuenta que uno de los objetivos de esta tesis es diseñar y construir un prototipo nuevo y mejorado de NE, se podrá facilitar la construcción de nuevos sistemas de olfatometría, los cuales en determinadas aplicaciones podrán reemplazar equipos costosos como son los cromatógrafos, espectrómetros de masas, etc. Estos nuevos equipos podrían tener la gran ventaja de ser portátiles, económicos y de interfaz simple de manejar.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1 Desarrollo de algoritmos, hardware y electrónica de control en la Nariz Electrónica PATAGONIA

3.1.1 Descripción y características técnicas de la NE desarrollada

Se desarrolla una Nariz Electrónica (NE) llamada PATAGONIA de tamaño reducido. Este desarrollo, realizado en el transcurso de la tesis, incluye algoritmos de procesamiento y software propios, hardware completo con adecuación de la mezcla gaseosa, electrónica de control y adquisición de datos [39].

En la Figura 15 se muestra la NE PATAGONIA en su versión con baterías internas de Li-Ion.

La NE adquiere datos provenientes de los sensores internos, filtra estos datos y los transmite hacia una netbook a través de comunicación USB. Esta netbook tiene asociado un software propio simple de utilizar para poder operar la NE, procesar datos y mostrar resultados.

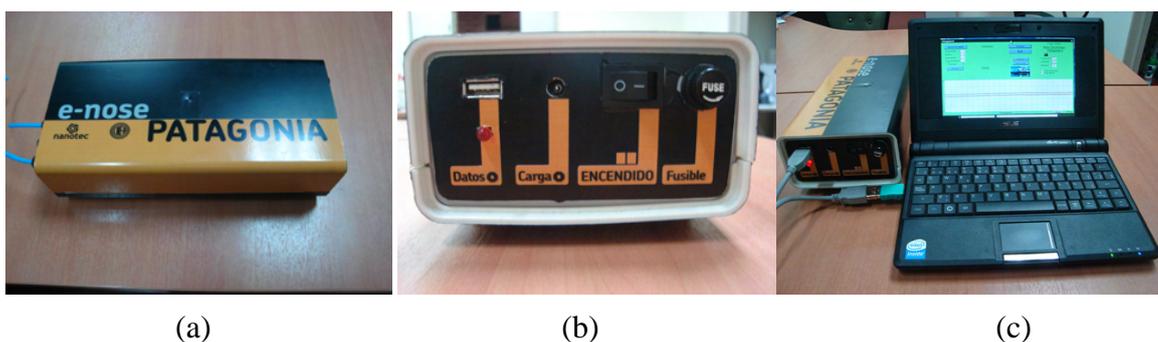


Figura 15. NE PATAGONIA con baterías internas de Li-Ion. (a) Vista superior (b) Vista frontal (c) NE con netbook asociada

En la Figura 16 se muestra el diseño interno de la NE y se detallan sus componentes.

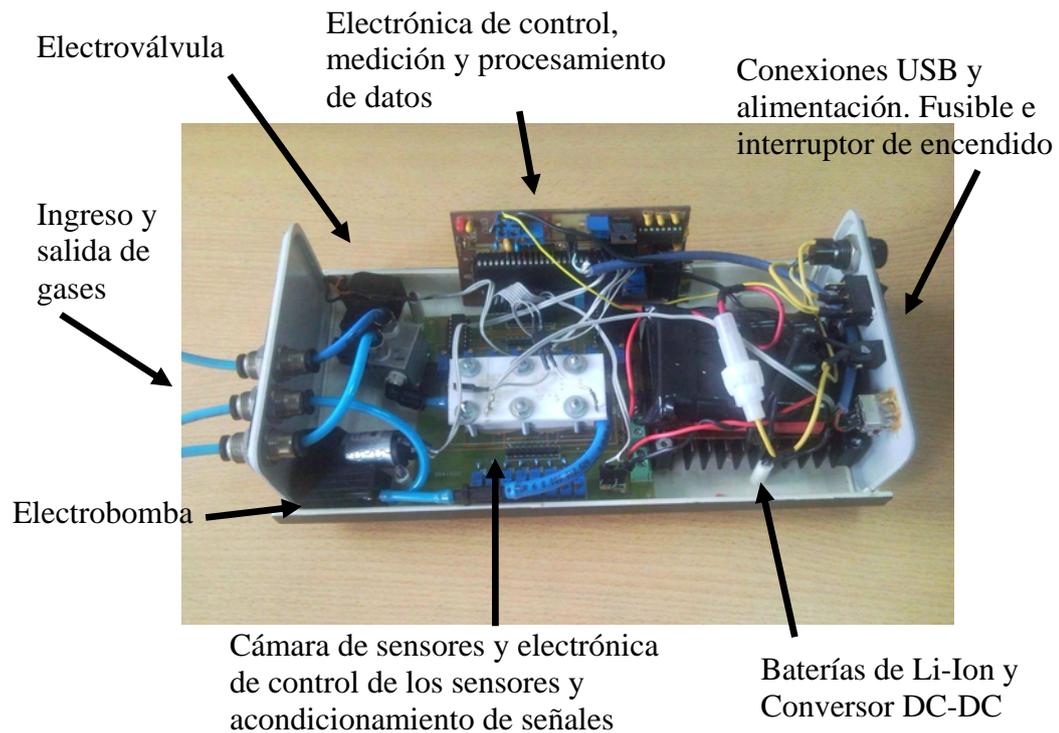


Figura 16. Diseño Interno de la Nariz Genérica Portátil Modelo PATAGONIA

En la Figura 17 se muestra la segunda versión de la NE PATAGONIA: reducida, sin baterías y con regulador de tensión interno más pequeño.



Figura 17. NE PATAGONIA sin baterías internas, con netbook asociada

El software de la NE cumple las siguientes funciones:

- Simplifica las mediciones automatizando los procesos involucrados.
- Muestra las mediciones en tiempo real y guarda en disco rígido los datos recibidos de la NE.

- Procesa señales, analiza datos y muestra los resultados al operador. Estos resultados se muestran en una lista donde se clasifica y se indica el grupo que pertenece la medición realizada. También se muestran los resultados en gráficos de 2 dimensiones.

En la Figura 18 se muestra la pantalla principal del software de la NE. Se observa una medición en tiempo real correspondiente a los 8 sensores. También se observa una lista donde se indican los resultados de los clasificadores. Estos mismos mediante un procesamiento avanzado clasifican e indican a que grupo pertenece la medición de un producto desconocido. Previamente se debe “entrenar” la NE, esto se realiza midiendo sustancias similares e indicando a que grupo pertenecen. Con este entrenamiento se forma una base de datos que se guarda automáticamente en una carpeta del disco rígido de la netbook asociada a la NE. Esta base de datos esta formada por archivos en formato CSV (datos separados por comas), cada uno de ellos representa una medición. Mediante estos archivos, se pueden graficar las señales con el software propio de la NE o con cualquier programa convencional que sea capaz de graficar (por ejemplo Excel).

Realizando mediciones y entrenando la NE, se pueden generar muchas bases de datos distintas, cada una de ellas perteneciente a una especie de productos tales como cafés, pescados, aceites, distintas concentraciones de TMA, alcoholes, etc.

En la pantalla principal se especifican los tiempos de medición que varían según los distintos protocolos.

En cuadros de texto se indica en tiempo real la temperatura y humedad de la cámara de sensores y el porcentaje de carga de batería.

Se tiene un menú principal desplegable, el mismo se utiliza para entrenar la NE (elegir base de datos adecuada), procesar señales, obtener gráficos PCA, clasificar y obtener resultados, ajustes, selección de algoritmos, operación y prueba de la NE.

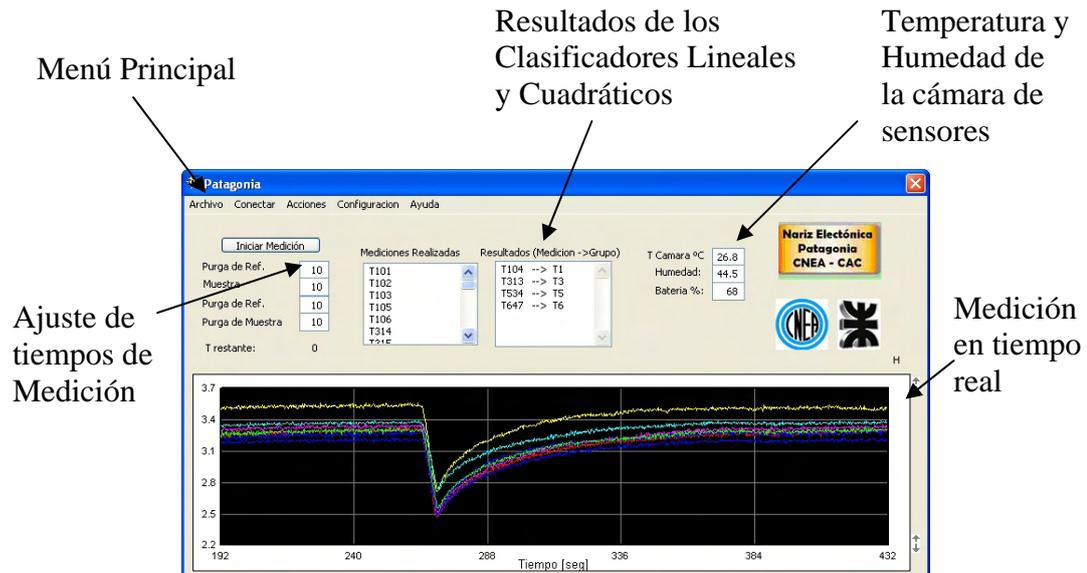


Figura 18. Pantalla principal del software de la NE

Las características principales de la NE PATAGONIA son:

- Algoritmos de Procesamiento PCA [7], Fisher [14],[15], Clasificadores Lineales y Cuadráticos [14],[15].
- Temperatura de la cámara de sensores: 43 °C
- 8 Sensores (2 conjuntos de 4 sensores c/u) marca Silsens, modelo MSGS-4000. Tipo MOS de capa delgada de SnO₂ [11]
- Temperatura de trabajo de los sensores: 411 °C. Con posibilidades de modificar en forma independiente cada uno de ellos en un rango de 350 °C a 500 °C
- Microcontrolador Microchip 18F4550 con protocolo de comunicación USB embebido.
- Frecuencia de muestreo: 120 Muestras/segundo.
- Caudal de la electrobomba: 600 cm³/minuto.
- Volumen interno de la cámara de sensores: 7,1 cm³.

3.1.2 Plataformas de trabajo utilizadas en la tesis

Se trabaja con Matlab y herramientas agregadas. Luego se desarrolla un software de manejo de la NE con procesamiento avanzado y análisis de datos en lenguaje C++ totalmente libre de licencias.

La NE PATAGONIA utiliza el microcontrolador PIC18F4550 con USB embebido, del fabricante Microchip.

También se realizan pruebas de medición y comunicación USB con el microcontrolador LPC1769 con tecnología ARM de 32 bits.

En la NE basada en IMS se utilizan 2 placas distintas de adquisición de datos (Tabla II), con sus librerías de software correspondientes, las cuales se agregan al software IMS implementado en C++.

Los diseños de circuitos electrónicos se realizaron con el software Orcad y posteriormente se mecanizaron en los laboratorios de CNEA con fresadora de placas PCB marca LPKF modelo Protomat S100.

En la Tabla II se detallan las plataformas de software utilizadas con una breve descripción de uso en la tesis.

Tabla II. Plataformas de software utilizadas en la tesis

Plataforma de Software	Descripción de uso
Matlab Versión: 7.8.0.347 (R2009a) Herramientas utilizadas: Statistics Toolbox, Neural Network Toolbox, Bioinformatics Toolbox, Matlab Engine Library (interfaz externa) y Guide	Procesamiento de señales. Reconocimiento de patrones
PRTools4. (herramienta agregada a Matlab) Versión: 4.1	Reconocimiento de patrones
Stprtool - Statistical Pattern Recognition Toolbox for Matlab (C) Herramienta agregada a Matlab Versión: 2.09, 15-agosto-2008,	Reconocimiento de patrones
Visual C++ Con Microsoft Foundation Classes (MFC) Microsoft Visual Studio 2008 Professional Versión: 9.0.30729.1	1) Procesamiento de señales, gráficos y software completo de NE PATAGONIA 2) Banco de Gases 3) Software completo de NE basada en Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS)
NTGraph Librería Control ActiveX agregada a Visual C++. Versión: 4.0	Gráficos en C++
StatLib Librería de "Department of Statistics at Carnegie Mellon University" agregada a Visual C++. Vers Dic. 2011	PCA y Análisis estadístico
Alglib Librería agregada a Visual C++. Versión: 3.3.0	Análisis y procesamiento de datos: Clasificadores
NI-DAQmx. Software de Placa de Adquisición de Datos de National Instrument, modelo NI USB-6210. Versión: 9.1	Adquisición de Datos en NE basadas en IMS
MCC-DAQ. Controlador de Placa de Adquisición de Datos de Measurement Computing, modelo usb-1208fs Versión: 5.85	Adquisición de Datos en NE basadas en IMS
Origin. Versión: 7.5870	Análisis de datos y gráficos utilizados en publicaciones
Orcad Family Versión: 9.2	Diseño de circuitos electrónicos y placas de circuito impreso (PCB) Pspice para simulación de circuitos analógicos
CircuitCAM. LPKF Laser & Electronics. Versión: 6.1	Fresadora para placas PCB
Board Master.LPKF Laser&Electronics. Versión: 5.1.210.0	Fresadora para placas PCB
MPLAB IDE Versión: 8.6	Interfaz de programación para microcontroladores de Microchip
MPLAB® C Compiler for PIC18 MCUs. Versión: 3.35	Compilador lenguaje C para microcontroladores de Microchip
CCS C Compiler Versión: 4.0	Librerías USB para microcontroladores de Microchip
LPCXpresso IDE Versión: 4.0.6_152	IDE para microcontroladores ARM de 32 bits
Solid Edge Versión: 19	Programa de diseño de piezas tridimensionales. Utilizado en plano de cámara de sensores

3.1.3 Muestreo y adecuación de la mezcla gaseosa

La NE posee un sistema de muestreo de gases que permite el ingreso del gas de muestra a medir y del gas de referencia.

En el muestreo y adecuación de las muestras es imprescindible utilizar cámara de sensores y electrobomba para mejorar las mediciones [40],[41]. Con esto se tiene un flujo de gas constante y controlado.

En la Figura 19 se muestra el diagrama de muestreo de gas utilizado.

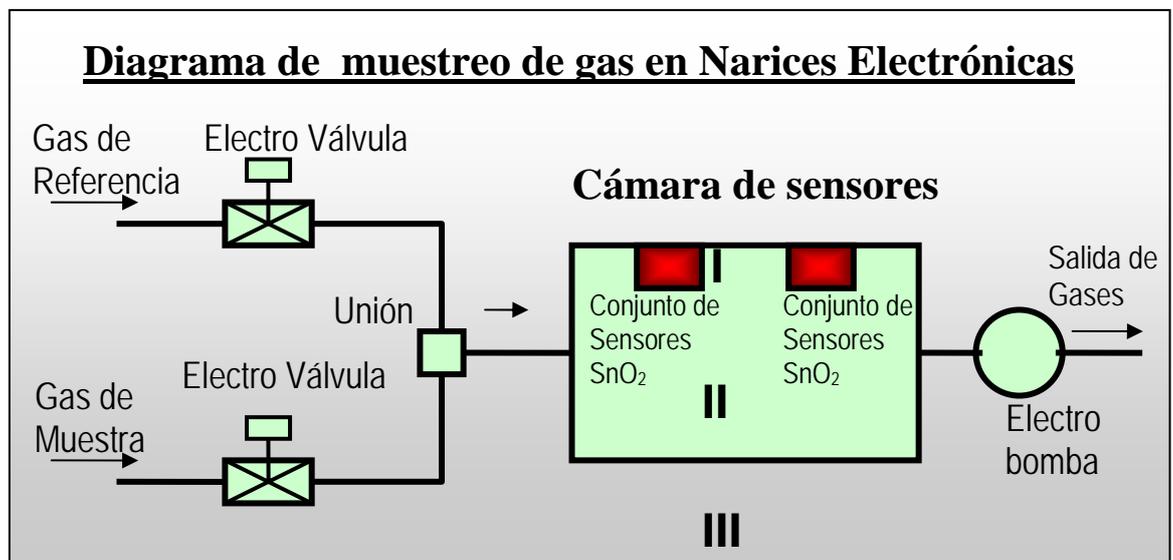


Figura 19. Diagrama de muestreo de gas utilizado.

La electrobomba se encarga de aspirar la muestra de gas a medir. Esta misma se coloca a la salida de la cámara, de esta manera se reduce contaminación remanente de muestras anteriores (efecto memoria).

Se tiene un canal de entrada de gas de muestra y un canal de entrada de gas de referencia. Este último se utiliza para limpiar la cámara de sensores antes y después de realizar la medición. Generalmente se aspira aire en este canal, aunque podría ser otro gas de referencia.

La electroválvula de la NE asegura la inyección de la muestra pura. De esta manera no se mezclan gases entre un canal de entrada y otro.

Se diseñó una cámara estanca partiendo de un modelo anterior. Para establecer la calidad de la misma, se utilizó un caudalímetro que permitió medir sus potenciales pérdidas.

En este diseño se redujo el tamaño de la cámara puesto que conviene tener menor volumen en el interior de la misma. Las dimensiones externas de la cámara de sensores son de 56 mm. de largo, 17 mm. de ancho y 19 mm. de alto. El volumen interno es de 7,1 cm³.

La cámara de sensores se monta sobre una placa electrónica, esta placa contiene los sensores y la electrónica de control asociada.

Para evitar pérdidas de gas entre la unión de la cámara y la placa electrónica se utiliza una junta de látex de 0,4 mm. de espesor hecha a medida.

En dicha cámara se colocan conectores del tipo “riego de agua”, para conectar las mangueras y permitir la entrada y salida de gases. Anteriormente se utilizaban conectores industriales rápidos, pero se tuvieron que reemplazar debido a que tenían pérdidas. Se utilizan mangueras industriales de 4 y de 6 mm. de diámetro externo.

Para mejorar las mediciones se calefacciona la cámara de sensores y se mantiene a una temperatura constante de 43 °C. Se implementa un algoritmo PID (proporcional, integral y derivativo) para el control de los calefactores. Como resistencia de calefacción se utiliza alambre de nicrom (Níquel 80%- Cromo 20%) de 160 micrómetros de diámetro. Este alambre se distribuye a través de la cámara mediante 14 orificios de 1 mm. de diámetro cada uno. En la Figura 20 se puede apreciar la cámara de sensores, la disposición del alambre utilizado, los conectores y las mangueras. El sistema de calefacción es capaz de entregar hasta 10 Watt de potencia, mediante un transistor Mosfet modelo IRLZ24. Cabe destacar que las resistencias no tienen contacto con el gas de muestra, con lo que se evita contaminar la cámara con los gases que se puedan generar al calentar dichas resistencias.

La cámara de sensores se realiza con Teflón, para que no se adhieran las muestras de gas que circulan por la misma.

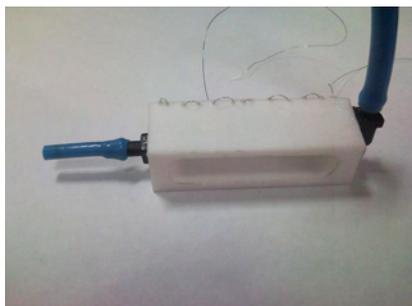


Figura 20. Cámara de sensores

3.1.4 Electrónica de Control y Adquisición de Datos

En la NE PATAGONIA se utiliza el microcontrolador PIC18F4550 con USB embebido, del fabricante Microchip. Sin embargo no se utilizan las librerías de comunicación USB propias del fabricante debido a que no funcionan correctamente. Se utilizan las librerías de comunicación USB del entorno CCS C Compiler. Se modifican dichas librerías para evitar cortes inesperados en la transmisión de datos.

También se realizan pruebas de medición y comunicación USB con el microcontrolador LPC1769 con tecnología ARM de 32 bits.

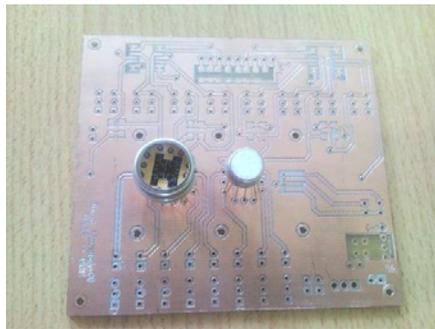
A continuación se describen las principales funciones y características de la electrónica interna de la NE PATAGONIA

- Consta de un microcontrolador Microchip modelo 18F4550 que mide las señales de los sensores, realiza un filtrado por software y envía los datos mediante comunicación USB a la netbook. Anteriormente se trabajaba con conexión RS232 entre placa de adquisición y PC. Con el protocolo de comunicación USB implementado se mejora la comunicación tanto en calidad como en velocidad de transmisión.
- Mantiene constante la temperatura de los sensores. Esta temperatura se puede regular entre 300 °C y 500 °C mediante potenciómetros internos.
- La electrónica interna calefacciona y estabiliza la temperatura de la cámara en 43 °C, con calefactores y algoritmos PID de control. Con esto se reducen las variaciones de temperatura y humedad que producen variaciones en las mediciones. Se utiliza un sensor de temperatura y de humedad marca Sensirion, modelo SH71, de espacio reducido y comunicación serie con protocolo SPI.
- Acondiciona las señales de los sensores para poder ser medidas. Esto se realiza con 8 fuentes de corriente fijas, una para cada sensor. Estas corrientes circulan por la resistencia de los sensores. Luego en forma indirecta, mediante amplificadores operacionales, el microcontrolador mide la tensión sobre dichas resistencias. Conociendo la corriente y la tensión se calcula la resistencia de los sensores. Los valores de las resistencias de los sensores varían según el gas que circule por los mismos, la temperatura de trabajo, la humedad y otros

factores. En base al cálculo de la resistencia de cada sensor, se obtienen las señales de los sensores.

- Maneja la apertura y cierre de la electroválvula y de la electrobomba.
- Realiza un filtrado por hardware de la señal.

En la Figura 21 se muestran los sensores de gas marca Silsens, modelo MSGS-4000 de capa delgada de SnO₂ [11] utilizados en la NE.



(a)



(b)

Figura 21. Sensores de gas utilizados en la NE. (a) Montado en placa de sensores (b) Sin placa de sensores

En el Anexo I se agregan detalles constructivos de la NE PATAGONIA

3.1.5 Descripción del Procesamiento de Señales y Algoritmos.

Se trabaja con las plataformas de software de Visual C++ y Matlab. A estas plataformas se le agregan herramientas de reconocimiento de patrones.

Para hallar el procesamiento más adecuado, se prueban distintos algoritmos: PCA [7], Transformada Wavelet Discreta [17], Redes Neuronales [27], Mapa de Sammon [6], Clasificadores Lineales y Cuadráticos, Fisher, Análisis de funciones discriminantes [14],[15] y otros clasificadores.

Las señales obtenidas de la NE, primero deben ser preprocesadas y normalizadas. A partir de estas señales normalizadas se extraen las huellas características. Posteriormente se extraen parámetros obteniendo el espacio de parámetros y se grafican los resultados en dos dimensiones. Se clasifican las muestras en distintos grupos. En base a los clasificadores y al espacio de parámetros se tiene la NE “entrenada”, es decir que tiene una base de datos correspondiente a un grupo de mediciones. Mediante este entrenamiento se mide un producto desconocido y se clasifica la medición. Como resultado del clasificador la NE indica a que grupo pertenece la medición realizada.

Por otro lado, mediante un banco de gases y las curvas de calibración adecuadas, se puede predecir la concentración de un determinado gas.

La NE PATAGONIA dispone de 8 sensores de SnO_2 [11]. Para entrenar la NE y establecer correctamente los coeficientes internos y/o autovectores de los algoritmos aplicados generalmente se deben realizar entre 10 y 70 mediciones. Estos valores dependen de la dispersión de los datos, de la cantidad de grupos existentes y de la similitud de las mediciones de un mismo grupo. Por otro lado se implementaron distintos algoritmos de procesamiento. Estos algoritmos se pueden combinar entre sí de distintas maneras y a cada algoritmo se le pueden aplicar distintos parámetros de procesamiento. También es necesario graficar las señales y los resultados obtenidos para analizar y mejorar los procesamientos de las señales. Al disponer de una gran cantidad de datos para procesar y la necesidad de utilizar un conjunto muy grande de algoritmos para comparar, se automatizo el proceso con un software propio. Se utilizaron pantallas interactivas en C++ y en Matlab (herramienta guide). Esto simplifico notablemente la búsqueda y selección de los mejores algoritmos a implementar junto con sus parámetros de procesamiento.

Luego de seleccionar los algoritmos mas adecuados en Matlab, estos mismos se implementan en la NE en lenguaje C++. Se ajustan los parámetros de procesamiento y se realizan modificaciones y mejoras en los mismos.

El procesamiento en C++ se ejecuta mucho más rápido respecto de Matlab, teniendo la ventaja de utilizar software libre de licencias. Se implementan algoritmos en C++ con librerías adicionales de reconocimiento de patrones (ver Tabla II), muchas de estas se adecuan y se mejoran. También se implementan librerías propias.

3.1.6 Extracción de huella característica

En la Figura 22 se muestra una señal típica de la NE PATAGONIA, correspondiente a mediciones de pescado del sensor 1 del conjunto de 8 sensores de SnO₂. Se pueden distinguir 3 zonas: la zona I corresponde a la purga de aire inicial, la zona II corresponde a la adsorción del sensor que es el periodo de tiempo en que se inyecta la muestra y la zona III corresponde a la desorción del sensor, que es el periodo de tiempo en que se realiza la purga de aire final.

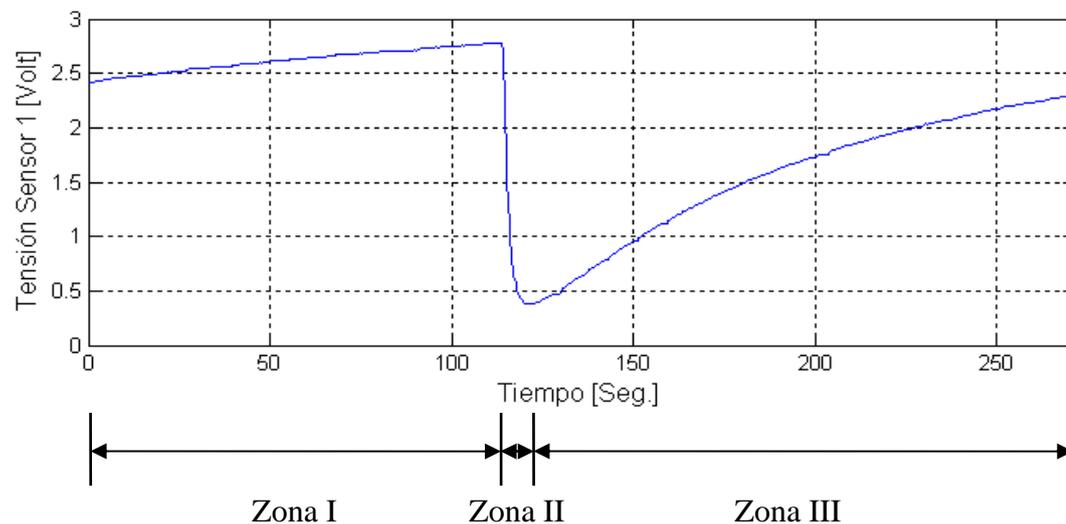


Figura 22. Señal típica de un sensor de SnO₂. Zona I: purga de aire, zona II: adsorción y zona III: desorción

Para mejorar la calidad del procesamiento se debe elegir el método más adecuado de normalización de señales. Para esto se implementan distintos métodos explicados en la introducción de esta tesis y se comparan resultados,

De las señales obtenidas se deben obtener las “huellas” características. Es decir que para cada señal se debe obtener su valor más relevante. Estas huellas características constituyen una matriz de huellas con cantidad de filas igual a la cantidad de mediciones y cantidad de columnas igual a la cantidad de sensores.

La matriz de huellas se obtiene con distintos métodos y luego se comparan los resultados obtenidos para seleccionar el más adecuado. Dependiendo de la aplicación y del producto medido se pueden elegir distintos métodos. A continuación se nombran los métodos más utilizados implementados en C++ en la NE PATAGONIA:

- Método I: cálculo de integral de la señal normalizada en la zona de adsorción (ver Figura 22).
- Método II: cálculo de integral de la señal normalizada en la zona de desorción (ver Figura 22).
- Método III: suma de integrales de las zonas de adsorción y desorción de la señal normalizada.
- Método IV: cálculo de variación máxima de la señal respecto de su línea de base en la zona de adsorción.
- Método V: ídem anterior con señal normalizada.
- Método VI: cálculo de la pendiente del logaritmo de la señal en la zona de adsorción.

Se normalizan las señales dividiendo cada señal por el valor de su línea de base.

Posteriormente la matriz de huellas características se centra en el origen y se normaliza por autoescala (ver ecuación (2.10) y Figura 11).

Se comparan los distintos métodos de extracción de huellas y se obtienen conclusiones.

3.1.7 Extracción de parámetros y clasificación de muestras de café

Una vez obtenida la matriz de huellas características, se deben extraer parámetros para obtener el espacio de parámetros y luego clasificar [6].

La extracción de parámetros reduce la dimensión de la matriz de huellas características. Partiendo de una matriz de 8 columnas (dimensión 8), se obtiene una

matriz de 2 columnas (dimensión 2). En esta sección utilizamos el método PCA [7] con 2 variantes: por un lado generamos los autovectores y autovalores con la matriz de correlación y por otro lado usamos la matriz de covarianza [7].

Graficamos los resultados en este nuevo espacio de 2 dimensiones y comparamos los gráficos obtenidos entre PCA con matriz de correlación y PCA con matriz de covarianza. Los resultados se muestran en la sección de Resultados y Discusión.

Para poder clasificar un producto desconocido y saber a que grupo pertenece, primero debemos “entrenar” la NE. El entrenamiento consiste en realizar cierta cantidad de mediciones e indicar a que grupo pertenece cada medición para generar una base de datos. Se puede entrenar la NE con distintos productos, estos entrenamientos se guardan en el disco rígido de la netbook asociada a la NE.

Para probar el funcionamiento de la NE PATAGONIA, realizamos mediciones de 3 tipos de café de una misma marca (3 grupos que denominamos A, B y C) con un determinado protocolo. Para cada grupo de café repetimos la medición 6 veces. En cada medición especificamos a que grupo pertenece. Realizamos el análisis PCA, obtenemos autovectores y graficamos. Con esto tenemos la NE “entrenada” con el correspondiente gráfico PCA. Este gráfico lo separamos en distintas regiones según los grupos que tengamos. Luego realizamos una nueva medición de algún café desconocido y con los autovectores anteriores, proyectamos y agregamos esta medición en el gráfico PCA. Vemos en que zona del gráfico se proyecta esta medición agregada y determinamos a que grupo pertenece. Los resultados se muestran en la sección de “Resultados y Discusión”.

También se implementaron clasificadores con Análisis Discriminatorio Lineal (LDA) con método de Fisher [14],[15].

En el protocolo de medición de café tomamos los siguientes tiempos:

- tiempo de purga inicial de aire: 40 segundos
- tiempo de inyección de muestras: 35 segundos
- tiempo de purga final de aire: 30 segundos canal de referencia y 30 segundos canal de muestra

Con el fin de cuantificar la discriminación PCA se ha utilizado el valor de silhouette [42], calculado con software MATLAB 7.8. Este parámetro mide la existencia de distintos grupos y se define por el plano de resultados de la ecuación (3.1).

$$S(i) = \frac{(\min b(i, k)) - a(i)}{\max(a(i), \min b(i, k))} \quad (3.1)$$

Donde $S(i)$ es el valor de silhouette correspondiente a cada medición i . El valor $a(i)$ es la distancia media desde el punto i hasta los otros puntos del mismo grupo. El valor $b(i, k)$ es el valor medio de la distancia desde el punto i , hacia los puntos pertenecientes a otros grupos k . Para cuantificar los resultados PCA se calcula el valor medio de silhouette para cada método.

El valor de medio de silhouette puede variar entre -1 y +1. La mejor discriminación corresponde al valor +1.

3.2 Caracterización de sensores con el banco de gases.

Se desarrolla un software de control de banco de gases con el objetivo de caracterizar y evaluar el comportamiento de los sensores de gas de SnO₂ marca “Silsens” utilizados en la NE PATAGONIA.

El banco de gases permite producir diferentes mezclas controladas de gases; las mismas se hacen llegar a una cámara de sensores donde están alojados los micro sensores y se mide la variación de resistencia de la película sensora.

El sistema controla precisamente las cantidades de diferentes especies gaseosas que conforman una mezcla en una cámara de medición. El control de la mezcla gaseosa se realiza mediante una PC conectada a electroválvulas, controladores de flujo másico y mezcladores.

3.2.1 Desarrollo software de control del banco de gases

El banco de gases está formado por dos módulos:

- La línea de gases
- El sistema de control, medición y adquisición de datos.

La línea de gases es capaz de proporcionar mezclas de gases a humedad controlada en el rango de concentración deseado. El proceso de mezcla es logrado con gran precisión gracias a la utilización de 4 controladores de flujo másico (conocidos como Mass Flow Controllers o MFC) que permiten regular con precisión el caudal másico de un gas.

Una vez obtenida la mezcla deseada, esta se lleva a la cámara de medición donde están alojados los micro sensores. Este último tiene contactos que permiten medir la resistencia de la película sensora como así también contactos para inyectar corriente y controlar la temperatura de los sensores. Se puede utilizar la cámara de sensores propia del banco de gases, o se puede conectar una NE

La línea de gases posee 4 líneas de ingreso de gases conectadas a tubos de gas a alta presión (ver Figura 23: Entrada de Gases). Las líneas 1 y 2 están

conectadas ambas a un tubo de aire sintético mientras que la línea 3 y 4 están conectadas a gases de interés. Cada línea está monitoreada y controlada por un controlador de flujo másico (MFC). Este dispositivo, mediante una señal de voltaje de control ajustada convenientemente, permite el paso de un determinado caudal del gas correspondiente a la línea que controla. Se trabaja con controladores de flujo másico de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$. en las líneas 1, 2 y 3 y con uno de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. en la línea 2.

El banco de gases permite garantizar tanto la pureza de las mezclas gaseosas que se introducen en la cámara, como controlar la concentración del contaminante con el que se desea trabajar.

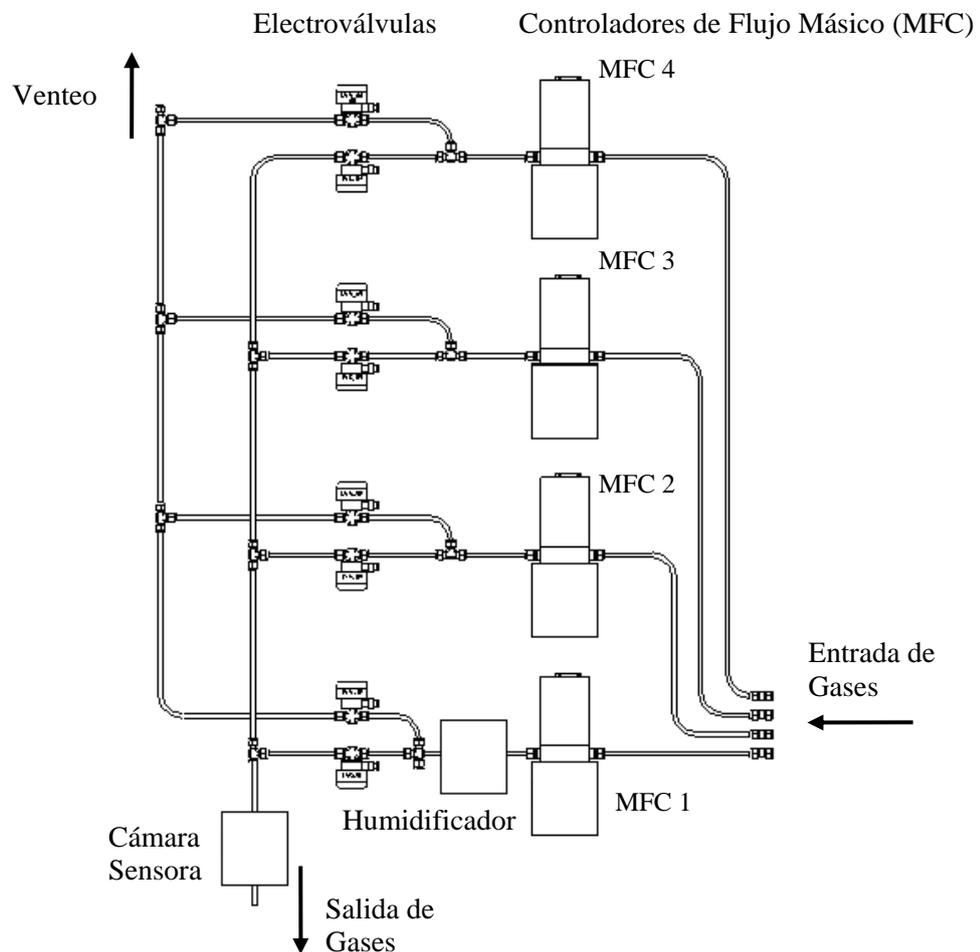


Figura 23. Esquema simplificado de la línea de gases

El ensayo se puede llevar de modo manual o automático, para lo cual se ha implementado un sistema de control, medición y adquisición de datos.

Para controlar el caudal de las líneas de gases se utilizan 4 caudalímetros de flujo másico (MFC), marca MKS Instrumentes, modelo 1179A01352CS1BV con rangos máximos de 500 cm³/min y de 100 cm³/min. Estos MFC ajustan el caudal deseado y también miden el caudal que circula.

Para controlar y leer los 4 MFC, se utiliza un controlador de MFC, marca Aalborg, modelo SDPROC Versión 1.03. Este controlador se conecta a una PC mediante un conversor USB a RS-232, para transmitir datos y ejecutar comandos.

Se implementa un software de diseño propio que envía comandos al controlador de MFC, registra los caudales de cada línea de gases y controla el cierre y la apertura de las electroválvulas. Los algoritmos implementados calculan los caudales de cada MFC.

Se automatizan los procesos de mezcla de gases implementando secuencias de medición. Estas secuencias están formadas por intervalos de tiempo con distintas mezclas gaseosas.

La lectura de los caudales de gas se realiza con el software del banco de gases y se grafica en tiempo real. La lectura de los sensores de gas se realiza con el software de la NE y opcionalmente se puede realizar con el software del banco de gases.

En la Figura 24 se muestra la pantalla principal del software del banco de gases desarrollado en la tesis. Este software se puede operar en modo manual o automático. Mediante la pantalla principal de software se ingresan el caudal total, las concentraciones de salida deseadas, las concentraciones de cada gas que ingresa al banco de gases, los tiempos de cada secuencia y la cantidad de repeticiones de la secuencia.

En la Figura 25 se muestra la pantalla de secuencia automática. Cada columna representa un paso de la secuencia. En esta pantalla se ingresan las concentraciones de salida deseadas, el caudal total y el tiempo de cada paso.

Se registra la lectura de todos los caudales y la lectura de los sensores, estos datos se guardan en la computadora mediante archivos con formato CSV (datos separados por comas).

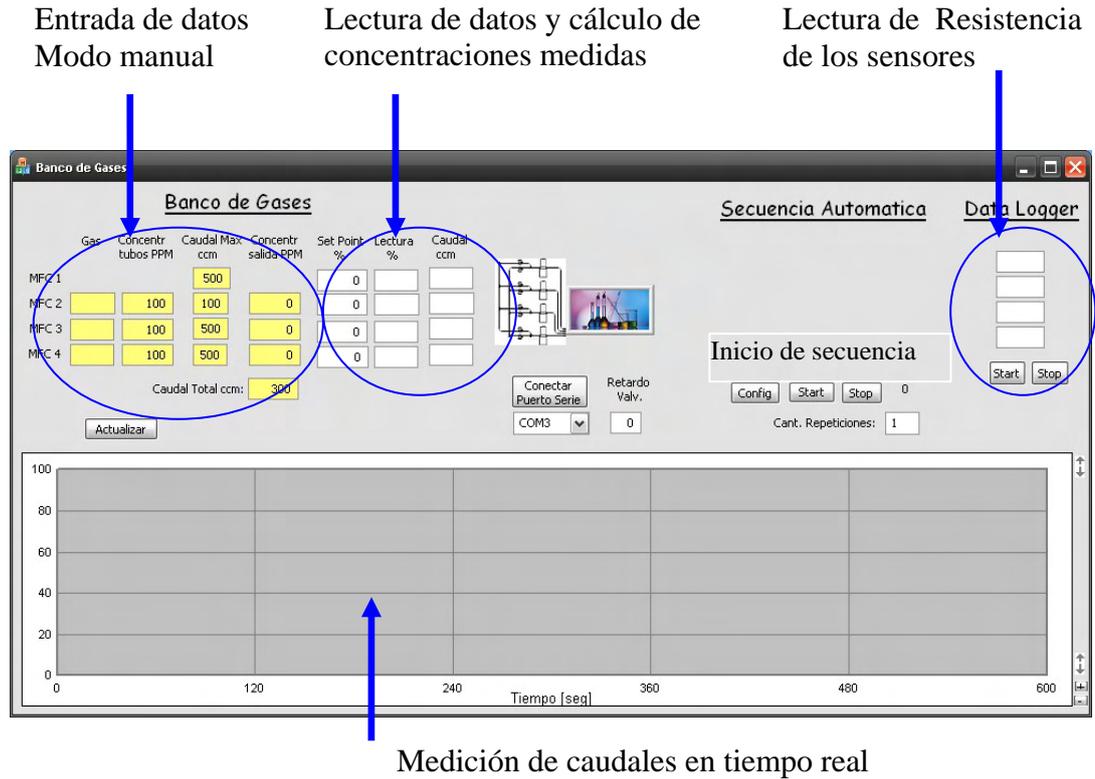


Figura 24. Pantalla principal del software del banco de gases

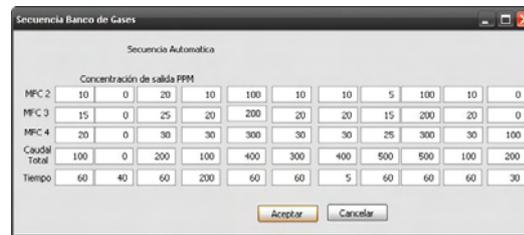


Figura 25. Pantalla de secuencia automática del software del banco de gases

Los puntos de trabajo (set point) de los caudalímetros se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$SP(1) = \frac{concentr_out(1) \times CT \times 100}{concentr_tubo(1) \times CM(1)} \quad (3.2)$$

$$SP(2) = \frac{concentr_out(2) \times CT \times 100}{concentr_tubo(2) \times CM(2)} \quad (3.3)$$

$$SP(3) = \frac{concentr_out(3) \times CT \times 100}{concentr_tubo(3) \times CM(3)} \quad (3.4)$$

$$SP(0) = \frac{100}{CM(0)} \times \left[CT - \frac{SP(1)}{100} \times CM(1) - \frac{SP(2)}{100} \times CM(2) - \frac{SP(3)}{100} \times CM(3) \right] \quad (3.5)$$

Donde:

CT : caudal total ingresado por pantalla

$concentr_out(i)$: Concentración de salida deseada, ingresada por pantalla para línea de gas i

$concentr_tubo(i)$: Concentración del tubo de de gas i , ingresado por pantalla

$CM(i)$: caudal maximo del MFC i (100 cm³/min o 500 cm³/min)

$SP(i)$: set point que se envía al MFC i , en valor porcentual (0 a 100%)

En el Anexo II se agregan detalles constructivos del banco de gases.

3.2.2 Protocolos de Medición

Se utiliza el banco de gases para generar distintas concentraciones de CO mezclado con aire cromatográfico. Esta mezcla gaseosa ingresa a la cámara de sensores de la NE PATAGONIA. La NE utiliza 2 conjuntos de sensores de capa delgada de SnO₂ [11], marca Silsens. Cada conjunto poseen internamente 4 sensores (2 con películas dopadas y 2 con películas sin dopar).

Se desconectan la electrobomba de la NE, debido a que el banco de gases genera mezclas de gases a presión superior a la presión ambiental. Por tal motivo la muestra de gas circula por la cámara de sensores y no resulta necesaria dicha electrobomba.

En la Figura 26 se detalla el esquema de medición utilizado.

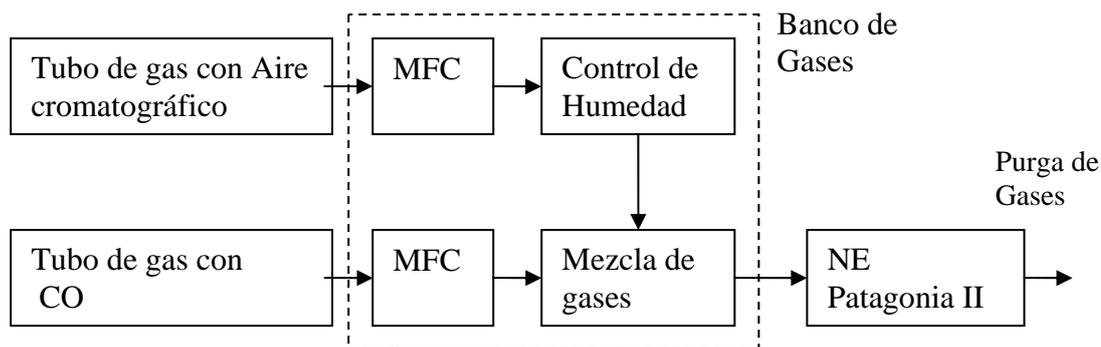


Figura 26. Esquema de medición para la caracterización de sensores con el banco de gases

Para efectuar las mediciones se sigue el siguiente protocolo:

- Caudal de trabajo: 500 cm³/min.
- Gas Carrier: Aire Cromatográfico
- Humedad 30 ± 2 %
- Gas de interés: CO
- Temperatura de los sensores 450 °C
- Temperatura de la cámara de sensores 43 °C
- Tiempo de estabilización 30 min.
- Tiempo toma de referencia 10 min.
- Tiempo de inyección de muestra 10 min.
- Tiempo de purga 10 min.
- Concentraciones: 5 - 9 - 18 - 30 - 45 ppm (Ciclo completo)

El tiempo de estabilización es el tiempo que demora en estabilizarse el banco de gases y la NE desde el momento de su encendido.

El Tiempo toma de referencia es el tiempo de purga del banco de gases y de la NE. Esta purga se realiza con aire cromatográfico. Sirve para limpiar ambos equipos del gas remanente y posteriormente realizar una nueva medición con distinta concentración de gas de muestra.

Para poder realizar una calibración de los sensores para el CO, se toman 5 puntos de calibración (concentraciones), formando un ciclo completo. Cada uno de estos ciclos, se repite 5 veces para realizar un análisis estadístico.

Se analizan 6 sensores, de los cuales 2 no son sensibles al CO y un tercero que es sensible pero muy inestable. Por tal motivo se toma en consideración las mediciones de los 3 sensores restantes.

Se realiza un filtrado por software para reducir el ruido, mejorar las mediciones y poder realizar una calibración adecuada. Se utiliza filtrado de promedio móvil calculando el valor medio de la señal cada 20 muestras para obtener una señal suavizada.

Todas las mediciones efectuadas entregan resultados similares para los 3 sensores estudiados.

Para facilitar la visualización y mejorar los resultados, se normalizan las señales respecto de su línea de base (se divide la amplitud de la señal por su línea de base). Posteriormente se lleva a cero la nueva línea de base (se resta 1 en toda la medición) y se invierte (se multiplica por -1). De esta manera los resultados son consistentes y comparables. Mediante un algoritmo, se comparan los puntos de medición, se recorta el sector de interés y se normalizan los datos de forma de poder calcular los parámetros más relevantes.

Cómo procedimiento de caracterización de sensores se consideraron 2 métodos:

- Método I: se calcula la integral de todas las mediciones con sus correspondientes errores. Se utilizan mediciones del mismo tamaño temporal.
- Método II: se compara la diferencia de tensión (diferencia de amplitudes) entre la línea de base y el valor de la medición en presencia de CO.

A modo de ejemplo, en la Figura 27 se muestra un ciclo completo de mediciones de CO con NE y banco de gases. Este ciclo se repite 5 veces.

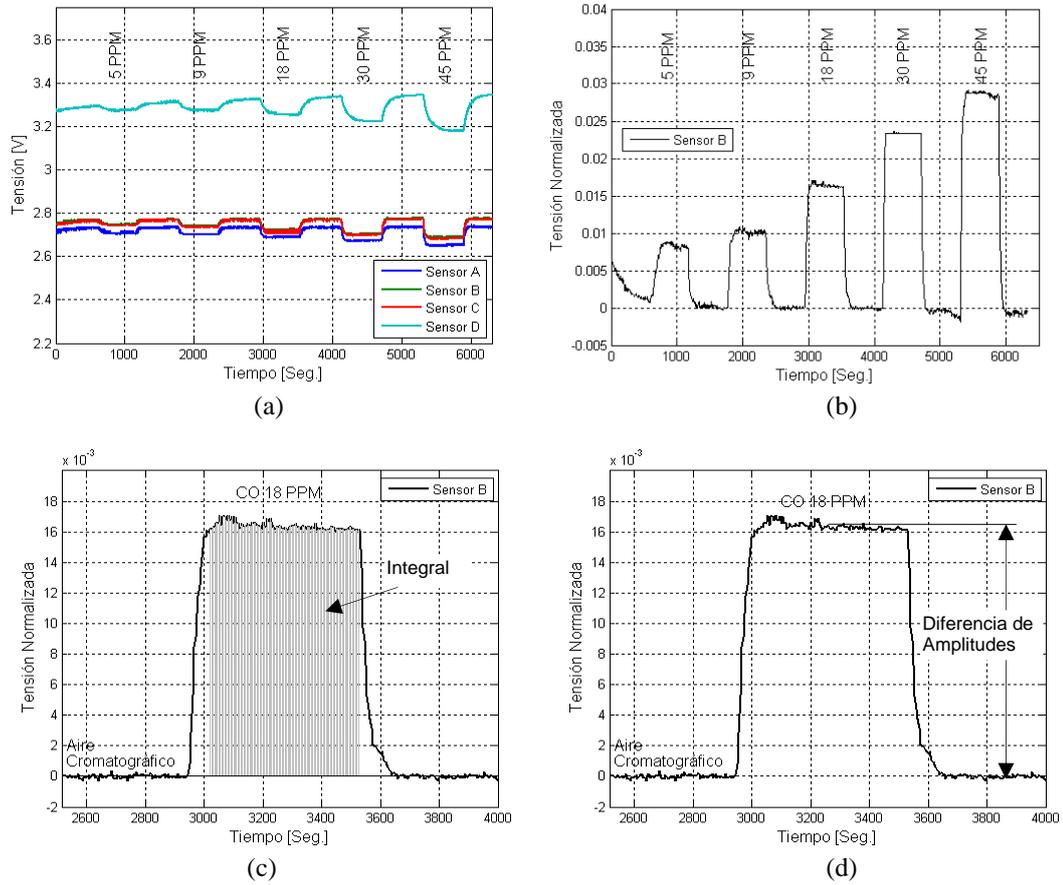


Figura 27. Mediciones de CO con NE y banco de gases.

(a) Señales sin Normalizar de 4 sensores para distintas concentraciones de CO.

(b) Señal Normalizada del sensor B para distintas concentraciones de CO.

(c) Método I: Cálculo de Integral de la señal Normalizada del sensor B para 18 ppm de CO.

(d) Método II: Cálculo de diferencia de amplitudes de la señal Normalizada del sensor B para 18 ppm de CO.

3.3 Mediciones realizadas para la determinación de la calidad organoléptica del pescado

Para determinar la calidad organoléptica del pescado, primero se realizan mediciones de soluciones de trimetilamina (TMA) diluida en agua. Se preparan distintas concentraciones para calibrar la NE y estudiar la respuesta de los sensores. Cabe destacar que la TMA es un buen indicador de la calidad organoléptica del pescado [2],[3].

Posteriormente se realizan mediciones de filete de merluza, donde se toman 4 muestras con distintos tiempos de pérdida de cadena de frío. Se procesan los datos y se analizan los resultados.

El pescado cambia sus propiedades organolépticas y su contenido de N-TMA en el transcurso del tiempo, dependiendo de las condiciones de almacenamiento. Las muestras de soluciones de TMA mantienen mejor sus propiedades en el transcurso del tiempo y se pueden conservar a temperatura ambiente.

3.3.1 Niveles de N-TMA en pescado y su interés como índice higiénico sanitario

Como indicadores de la calidad organoléptica del pescado se tiene el desarrollo de TMA y de la dimetilamina (DMA) producido por bacterias. La detección de estos compuestos ha demostrado ser un método rápido y adecuado para medir la calidad organoléptica de ciertas especies [2],[3].

Los peces marinos como los de agua dulce producen o incorporan del medio óxido de trimetilamina (OTMA) que luego por reducción bacteriana se transforma en trimetilamina (TMA) y dimetilamina (DMA). Posterior a la captura de los peces, la concentración de las aminas en los tejidos depende del tiempo y la temperatura de almacenamiento; por lo tanto se las puede relacionar con el nivel de frescura del pescado.

Las concentraciones de TMA se miden en niveles de concentración de N-TMA (Nitrógeno TMA). El contenido de N-TMA a lo largo del deterioro del pescado, presenta gran variabilidad entre las diferentes especies marinas, principalmente por las diferencias en el contenido inicial de OTMA que presentan en su músculo [43],[44]. Los peces pelágicos, que viven en zonas alejadas de la costa,

tienen su mayor concentración de OTMA en el músculo oscuro mientras que los demersales, peces de carne blanca, tienen el contenido más alto en el músculo blanco [45].

El contenido de N-TMA también muestra diferencias dentro de una misma especie según el modo de conservación y almacenamiento. Así pues, durante el almacenamiento aerobio se forman cantidades mayores de N-TMA que por ejemplo en el envasado al vacío o el almacenamiento en agua de mar refrigerada [46]. Otras técnicas más recientes para alargar la vida útil del producto pesquero desde un punto de vista microbiológico, son el envasado en atmósferas modificadas, la irradiación y las altas presiones. Estos factores disminuyen la formación de TMA y retardan el rechazo del producto por parte del consumidor [47],[48],[49],[50]. La Tabla III muestra algunos ejemplos de los contenidos de N-TMA para pescados y sus derivados descritos en la bibliografía [36].

Tras un período de latencia, los niveles de N-TMA aumentan siguiendo el perfil de una curva exponencial [51],[52], lo que concuerda con el comportamiento del crecimiento bacteriano. Este hecho ha llevado a algunos autores a establecer correlaciones entre los niveles de N-TMA y el recuento total de microorganismos [49],[53],[54], proponen la determinación del N-TMA como método objetivo para evaluar la calidad higiénico - sanitaria del pescado de aguas saladas [55],[56]. Tradicionalmente, el pescado con niveles inferiores a 1 mg N-TMA/100 g se ha considerado de excelente calidad [57], mientras que el límite de aceptabilidad para el consumo humano se encuentra, para la mayoría de especies, entre 10-15 mg N-TMA/100 g en pescado almacenado aeróbicamente [58]. Debe señalarse que estos valores son sólo aplicables a pescado conservado en hielo, ya que durante el almacenamiento a elevadas temperaturas se forman cantidades mayores [59],[60],[61].

Sin embargo, la utilización del N-TMA como índice higiénico-sanitario presenta limitaciones ya que no aporta información sobre los cambios autolíticos que suceden en el pescado en la etapa previa a la colonización bacteriana [62]. Además, presenta gran variabilidad entre las diferentes especies marinas [43],[44]. Así pues, será necesario establecer límites distintos en función de la especie de pescado. De este modo, algunos pescados no alcanzan los 5 mg N-TMA/100g durante el almacenamiento [46], probablemente, por el bajo contenido en O-TMA.

Tabla III. Contenidos de N-TMA descritos en la bibliografía para diferentes especies de pescado.

Especie de pescado	Niveles de N-TMA (mg/100gr)	Bibliografía
Bacalao ^b	nd ^a - 5	Mackie y Thompson [63]
Bonito fresco ^b	0,67 – 0,91	Gallardo y col. [64]
Bonito cocido ^b	2,21 – 2,25	
Bonito en conserva	2,09 – 3,56	
Trucha arco iris ^b	1,00 – 1,53	Teskeredzic y Pfeifer [65]
Dorada ^b	0,25 – 1,90	Civera y col. [66]
Sardina ^c	nd ^a - 15	Ababouch y col. [59]
Sardina enlatada	2,39 – 8,03	Rodriguez y col. [43]
Caballa enlatada	7,72 – 7,92	
Atún enlatado	1,99 – 2,03	
Sardina ^b	2,04 – 12	Rodriguez y col.[44]
Atún ^b	nd ^a – 6	Veciana-Nogués y col. [51],[52]
Pescadilla ^b	0,10 – 7,30	Rey-Mansilla y col. [67]
Boga ^b	nd ^a	Koutsoumanis y Nychas [68]
Sardina en sal	8,00 – 30,00	Mendes y col. [69]
Sardina ^b	0,33 – 1,62	Pacheco-Aguilar y col. [70]
Merluza ^b	nd ^a – 40	Baixas-Nogueras y col. [60], [61]
Caballa ^c	4,50 – 45,00	Shakila y col. [71]
Emperador ^c	1,00 – 30,00	
Sardina marinada	0,33 – 1,67	Gókgolu y col.[72]

^a nd: no detectada

^b pescado almacenado a 0°C

^c pescado almacenado a temperatura ambiente

Gallardo y col., teniendo en cuenta que se forma N-TMA a causa de los tratamientos térmicos, proponen establecer un límite superior a los anteriormente citados para evaluar, en el producto acabado, la calidad de las materias primas empleadas en la elaboración de las conservas de atún [64].

Dependiendo de la clase de pescado y de su almacenamiento se tienen distintos niveles superiores de N-TMA. En términos generales se toman 120 ppm de N-TMA (12 mg/100gr.), que son los valores establecidos por la directiva 91/493/EEC de la comunidad europea [3],[73]. En base a este valor se preparan concentraciones de 3 a 240 ppm de N-TMA para calibrar la NE PATAGONIA.

3.3.2 Condiciones generales de medición

En la Figura 28 se muestra un diagrama del dispositivo de medición. Como instrumento de medición se utiliza la NE PATAGONIA, se ajusta la temperatura de los sensores a 450 °C y la temperatura de la cámara de sensores en 43 °C. La NE utiliza 8 sensores de capa delgada de SnO₂. Las distintas muestras se colocan en tubos de muestreo de vidrio marca Pyrex. En el caso de medir TMA y merluza, los tubos de muestreo se colocan en un recipiente con hielo triturado para mantener las mismas a 0 °C. Esta es la temperatura de comercialización del pescado, por tal motivo se mide en estas condiciones. Se utiliza campana de gases para limitar la exposición del operador de la NE a sustancias peligrosas o nocivas.

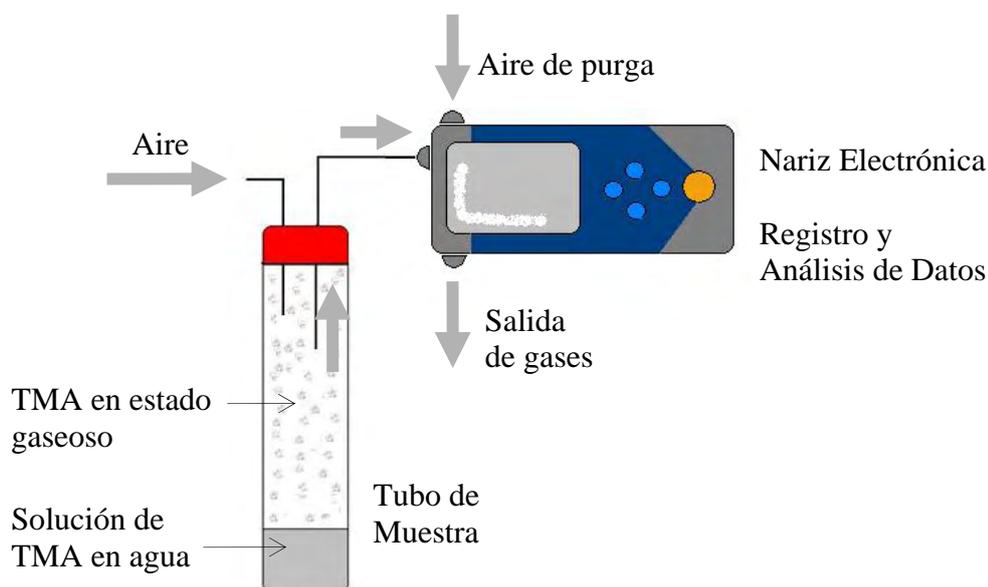


Figura 28. Esquema del Dispositivo de medición de TMA y merluza

Los tubos se tapan con tapa a rosca. Las tapas tienen conectadas 2 mangueras: una de entrada de aire y otra manguera de salida de aire con muestra.

Esta última manguera se conecta a la NE (Figura 28). La NE utiliza una netbook que registra y analiza los datos medidos.

En la Figura 29 se muestra la campana de gases utilizada junto con la NE PATAGONIA. En la Figura 30 se observan los tubos de muestreo Pyrex en un recipiente de telgopor con hielo triturado para mantener las muestras a 0 °C.



Figura 29. Vista de campana de gases y del dispositivo de medición de TMA y merluza.

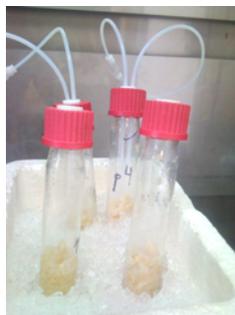


Figura 30. Tubos de muestras en recipiente con hielo triturado

3.3.3 Mediciones de trimetilamina (TMA)

En la tesis desarrollada se utiliza la TMA para analizar la respuesta de los sensores a distintas concentraciones, con el objetivo de calibrar y entrenar la NE. Se ajustan parámetros internos y se calcula el diagrama PCA [7].

La TMA es una amina volátil, generalmente asociada con el olor típico "a pescado" que ha sufrido algún grado de deterioro. Es importante destacar que existen numerosos trabajos en la que encuentran una muy buena correlación con la concentración de TMA y el grado de frescura del pescado [36]. Por ello se trabaja

en el diseño un protocolo de medición especialmente orientado a la detección de TMA en niveles de concentración del orden de las ppm. En la bibliografía se encuentran distintos trabajos de utilización de NE para medir pescado [74],[75],[76],[77],[78],[79]. En esta tesis se propone implementar métodos de trabajo, desarrollando algoritmos y estableciendo los protocolos de medición mas adecuados para medir la calidad de frescura de la merluza.

La estrategia elegida para abordar el desarrollo del protocolo se basa en la composición del músculo de pescado. La carne del músculo de pescado contiene entre el 73 y el 84 % de agua, por lo tanto como primera etapa se verificará si se puede discriminar entre muestras de solución acuosa de TMA de distintas concentraciones y posteriormente se verá como adaptar este protocolo para hacerlo extensivo a carne de pescado.

Se debe tener en cuenta que para poder definir si el protocolo utilizado es bueno o no en primer lugar hay que establecer los siguientes parámetros de medición: dispositivo para el muestreo, volumen de muestra a utilizar, temperaturas de trabajo de la NE y de las muestras, tiempo de estabilización de la muestra, tiempo de estabilización de la línea de base de los sensores, tiempo de muestreo, tiempo de purga de muestra y tiempo de purga de referencia.

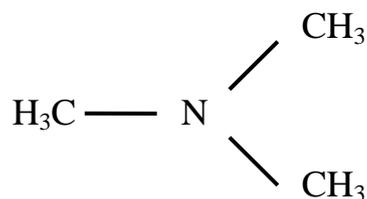
Luego hay que entrenar la nariz electrónica utilizando las condiciones establecidas siguiendo un protocolo, esto se realiza repitiendo como mínimo 5 veces la medición de cada clase de muestras que el dispositivo deba discriminar. Cinco repeticiones es el límite analítico, en general para entrenar una nariz es deseable contar con la mayor cantidad de muestras posible. Mediante alguno de los sistemas de clasificación implementados en el software se verifica si la nariz puede discriminar las distintas muestras.

Por último se debe realizar una medición de una muestra desconocida utilizando el mismo protocolo que se uso durante el entrenamiento y verificar si el dispositivo ubica la muestra en el grupo correcto.

Para preparar las muestras, se utiliza una solución de 25% wt. (porcentaje en peso) de TMA, es decir que tiene 250 gr. de TMA en 1Kg. de solución. Se debe expresar esta concentración en partes por millón (ppm). Una ppm equivale a 1 mg. de compuesto en 1 Kg. de solución. Por lo tanto la concentración de TMA expresada en ppm es de 250000 ppm.

Las normas internacionales expresan los máximos permitidos de TMA en niveles de N-TMA.

La fórmula química del TMA[80] es $(\text{CH}_3)_3\text{N}$:



El peso molecular del TMA es de: 59,11 gr./mol y el peso molecular del N_2 es de 28,01348 [80]. Dividiendo estos 2 pesos moleculares, obtenemos un equivalente entre las concentraciones expresadas en niveles de TMA y en niveles de N-TMA. Por lo tanto, si solo tomamos en cuenta los niveles de TMA, una concentración de 1 ppm de TMA equivale a una concentración de 0,4739 ppm de N-TMA.

Como partimos de una concentración de 250000 ppm de TMA, su equivalente es de: 118480 ppm de N-TMA. Esta solución se diluye en agua destilada y se preparan distintas concentraciones. Para tal fin se utilizan matraces de 100 ml y pipetas de 1 ml. y de 5 ml.

Se utilizan las nomenclaturas de la Tabla IV para las distintas concentraciones de N-TMA y para las mediciones de Aire.

Tabla IV. Nomenclaturas para medición de TMA con distintas concentraciones de N-TMA y medición de aire.

Grupo	Descripción
Ai	Aire
T1	3 ppm N-TMA
T2	30 ppm N-TMA
T3	60 ppm N-TMA
T4	90 ppm N-TMA
T5	120 ppm N-TMA
T6	150 ppm N-TMA
T7	240 ppm N-TMA

Las soluciones preparadas se dejan reposar en los tubos de muestreo mencionados anteriormente. De esta manera se estabilizan los gases en el espacio superior de muestra del tubo (headspace). Estos tubos se colocan en un recipiente con hielo triturado, para mantener las muestras a 0 °C.

Se toman los siguientes tiempos de medición:

- Tiempo de purga inicial con canal de referencia: 100 segundos.
- Tiempo de inyección de muestra: 1 segundo.
- Tiempo de purga final con canal de referencia: 145 segundos.

Estos tiempos se fijan en la pantalla principal del software de la NE PATAGONIA.

Se toma un tiempo bajo de inyección de muestra para no saturar los sensores y poder medir correctamente.

3.3.4 Mediciones de Filete de Merluza

A continuación se describe la preparación de las muestras de pescado filete de merluza. Se adquieren en el mercado local 380 gr. filete de merluza “congelado” y se transporta a los laboratorios de CNEA en un recipiente con cubos de hielo. Para tener muestras homogéneas, no se utilizan la cola y la cabeza del pescado. Se corta la merluza en trozos y se separa en 8 muestras de 24 gr. c/u (se pesa con balanza analítica). Ver Figura 31.

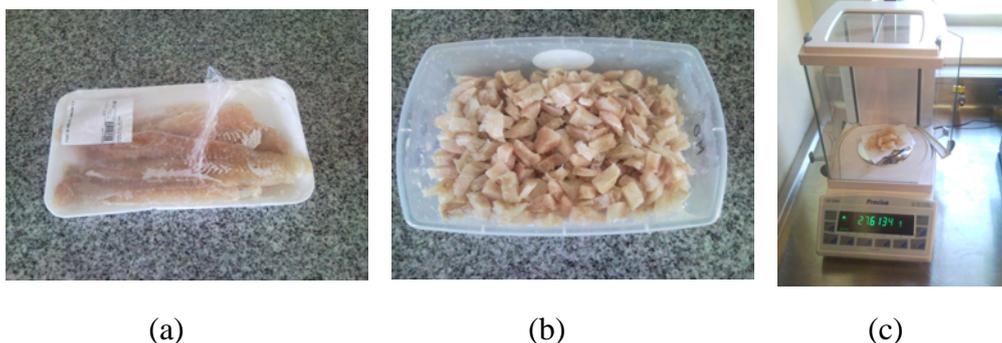


Figura 31. Preparación de muestras de filete de merluza. (a) Filete de Merluza sin cortar (b) Filete de Merluza cortado (c) Balanza analítica

Las 8 muestras se separan en 4 grupos de 2 muestras cada uno y se guardan en congelador a una temperatura de $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. A estos grupo se le asignan las nomenclaturas: “M0”, “M4”, “m8” y “24”.

Posteriormente las muestras se sacan del congelador y se guardan en un horno para su putrefacción controlada. Terminado el periodo de putrefacción, las muestras se vuelven a colocar en el congelador. Dependiendo del grupo que pertenezca, se guardan en el horno distintos periodos de tiempos:

- Grupo “M0” se mantiene en congelador
- Grupo “M4”, se mantiene en horno 4 horas
- Grupo “m8”, se mantiene en horno 8 horas
- Grupo “24”, se mantiene en horno 24 horas

La temperatura del horno se fija en $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantiene constante en todos los períodos de putrefacción de las muestras.

Una vez terminado el proceso de putrefacción controlada, las muestras se introducen en los tubos de medición. A su vez estos tubos se mantienen en hielo triturado. Se espera 2 horas hasta que se estabilicen los gases y se procede a medir.

El tiempo que se deja la muestra en el horno, es el tiempo de pérdida de cadena de frío. Para identificar los grupos, se utilizan las nomenclaturas mencionadas y se detallan en la Tabla V separadas según su tiempo de pérdida de cadena de frío.

Tabla V. Nomenclaturas para medición de filete de merluza.

Grupo	Descripción
Ai	Aire
M0	filete de merluza, 0 horas perdida cadena de frío
M4	filete de merluza, 4 horas perdida cadena de frío
m8	filete de merluza, 8 horas perdida cadena de frío
24	filete de merluza, 24 horas perdida cadena de frío

Se utilizan los siguientes tiempos de medición:

- Tiempo de purga inicial canal de referencia: 115 segundos.
- Tiempo de inyección de muestra: 5 segundos.
- Tiempo de purga final canal de referencia: 155 segundos.

3.3.5 Procesamiento de señales para mediciones de Soluciones patrón de TMA y Merluza

En la Figura 32 se describe el procesamiento de señales utilizado para mediciones de TMA y Merluza.

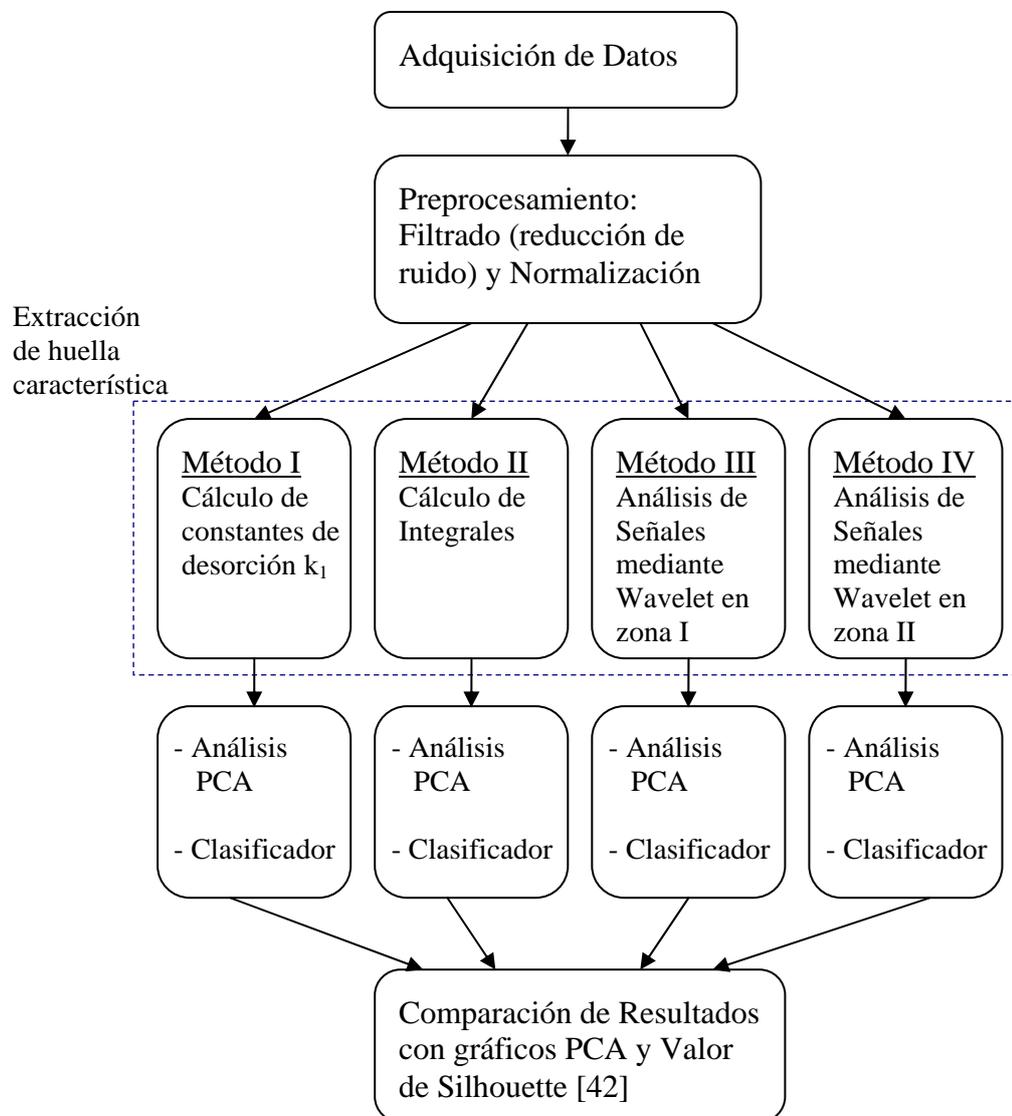


Figura 32. Procesamiento de señales utilizado para mediciones de merluza y TMA. Extracción de huella característica con 4 métodos distintos.

Las señales obtenidas de las mediciones de TMA y Merluza con la NE PATAGONIA se normalizan, se calcula el logaritmo y se grafican.

Luego se calcula la huella característica de las mediciones, obteniendo el espacio patrón [6], mediante 4 métodos distintos:

Método I): Constantes de desorción k_1 .

Se calculan las constantes de desorción. La zona de desorción corresponde a la región de la curva donde se realiza la purga final de la cámara de sensores, esta zona es posterior a la inyección de la muestra. Se modela la zona de desorción de las señales con una ecuación exponencial de segundo orden (3.6).

$$Rs(t) = A - B.e^{-(t-t_0).D.k_1} - C.e^{-(t-t_0).D.k_2} \quad (3.6)$$

$Rs(t)$: Resistencia del sensor en función del tiempo

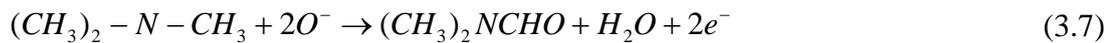
k_1 : Primer constante de desorción

k_2 : Segunda constante de desorción

t_0 : Constante de desplazamiento temporal

$A - D$: Constantes de cambio de escala

Para analizar las constantes de desorción y las reacciones químicas de la TMA en la superficie del sensor de capa delgada de SnO₂, se plantean las siguientes ecuaciones:



La (s) indica que el compuesto se encuentra retenido en la superficie del sensor y la (g) indica que el compuesto se libera en forma de gas.

Los sensores de SnO₂ son semiconductores tipo N, en presencia de un gas reductor y con temperaturas entre 200 °C y 500 °C aumentan su concentración de electrones libres, aumentando su conductividad y disminuyendo su resistencia eléctrica [10]. La ecuación (3.7) corresponde a la adsorción de la TMA en la

superficie del sensor, que en presencia de O^- reacciona formando dos compuestos: el agua y la N,N-dimetil formamida con fórmula $(CH_3)_2NCHO$. Debido a esta reacción se generan dos electrones y aumenta la conductividad del sensor. Posteriormente los dos compuestos se desorben con constantes de desorción k_1 para la N,N-dimetil formamida y k_2 para el agua, ecuaciones (3.8) y (3.9) respectivamente.

Es decir que analizando las reacciones planteadas, la constante de desorción k_1 corresponde a la N,N-dimetil formamida y la constante de desorción k_2 corresponde al agua.

Para calcular las constantes k_1 y k_2 , primero se calcula y se grafica el logaritmo de la señal. La zona de desorción del logaritmo de la señal, se puede aproximar mediante 2 rectas con pendientes k_1 y k_2 correspondientes a la ecuación (3.6). La recta con pendiente k_1 corresponde a la primer parte de la zona de desorción. Mientras la recta con pendiente k_2 corresponde a la segunda parte de la zona. Tomando la primer parte de la zona de desorción se obtienen las constantes k_1 como las pendientes del logaritmo de las señales. A modo de ejemplo en la Figura 33 se muestran las rectas de desorción con pendientes k_1 y k_2 , para mediciones de filete de merluza.

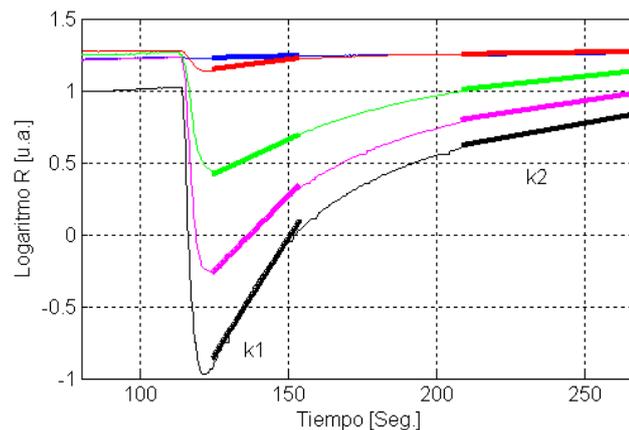


Figura 33. Logaritmo de las señales para mediciones de filete de merluza. Se agregan las rectas de desorción calculadas. Tiempos de pérdida de cadena de frío: (—) 0 horas, (—) 4 horas, (—) 8 horas, (—) 24 horas y (—) Aire. Las líneas gruesas corresponden a las rectas de desorción con pendientes k_1 (inicio de desorción) y k_2 (fin de desorción)

Para las mediciones de merluza realizadas, se obtienen resultados similares de constantes de desorción k_2 (correspondientes al agua). Sin embargo las constantes de desorción k_1 varían significativamente para mediciones de pescado con distintas concentraciones de TMA (distintos tiempos de pérdida de cadena de frío). Para cada medición y para cada uno de los sensores se calcula su primer constante de desorción k_1 , obteniendo una matriz de datos denominada huella característica. Esta matriz forma parte del espacio patrón

Método II): Cálculo de integrales.

Para cada medición se calcula la integral de la señal en la zona de desorción. Se puede calcular la integral de la zona de desorción completa, o solo una fracción de la misma. Para las mediciones realizadas se toman los primeros 70 segundos de la zona de desorción. El resultado obtenido del cálculo de las integrales es una matriz de datos que denominamos huella característica y forma parte del espacio patrón [6].

Método III): Análisis de Señales mediante Transformada Wavelet en zona I

Todas las mediciones se normalizan respecto de su línea de base. Para cada medición se realiza una descomposición multinivel de la señal mediante Transformada Wavelet Discreta (Discrete Wavelet Transforms: DWT) [17],[81],[82]. Con la transformada Wavelet discreta DWT se crean bancos de filtros que permiten descomponer las señales en sus componentes de alta frecuencia, denominadas Detalles, y las de baja frecuencia, denominadas Aproximación.

Se utiliza la herramienta de Transformada Wavelet de Matlab 2009 [17],[82] y se descompone la señal en 5 niveles con la función wavedec [82]:

$[C,L] = \text{wavedec}(s,5,'db2');$

Donde:

- s es la señal que se descompone en 5 niveles.
- 'db2' es la ondita (wavelet) utilizada: Daubechies 2 [17].
- C son los coeficientes retornados de la descomposición hasta un nivel 5
- L es el largo de cada componente.

Para extraer los coeficientes de aproximación de nivel 5 de C, se utiliza la función appcoef [82]:

$cA5 = \text{appcoef}(C,L,'db2',5);$

Donde $cA5$ son los coeficientes de aproximación de nivel 5.

Para extraer los coeficientes de detalles de todos los niveles se utiliza la función `detcoef` [82]:

$$[cD1, cD2, cD3, cD4, cD5] = \text{detcoef}(C, L, [1, 2, 3, 4, 5]);$$

Donde $cD1$, $cD2$, $cD3$, $cD4$ y $cD5$ son los coeficientes de detalles de los niveles 1 al 5 respectivamente.

Se grafican los coeficientes de aproximación ($cA5$) y los coeficientes de detalles de todos los niveles para todas las señales. En la Figura 34 se muestra la descomposición de la señal para obtener los coeficientes de aproximación y de detalles de la señal hasta tres niveles.

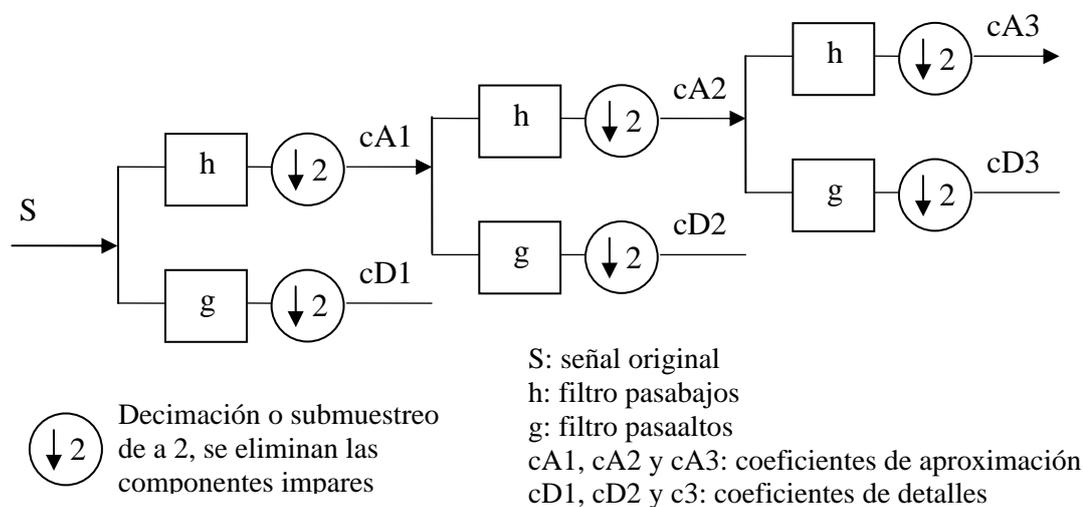


Figura 34. Análisis de señales mediante Transformada Wavelet Discreta. Cálculo de coeficientes de aproximación y detalles en 3 niveles.

En la Figura 35 se muestra un ejemplo de descomposición de la señal correspondiente a una medición de filete de merluza con 24 horas de pérdida de cadena de frío.

Analizando los gráficos obtenidos, en la señal correspondiente a los coeficientes de aproximación de nivel 5 ($cA5$), en los puntos 18 a 20 se observa el inicio de la zona de desorción de la señal. Esta región de la curva la denominamos zona I. Para cada señal $cA5$ se calculan las pendientes en los puntos mencionados. Con estos resultados se arma el espacio de patrones comprendido por una matriz de n filas y m columnas (n cantidad de mediciones y $m=8$ cantidad sensores).

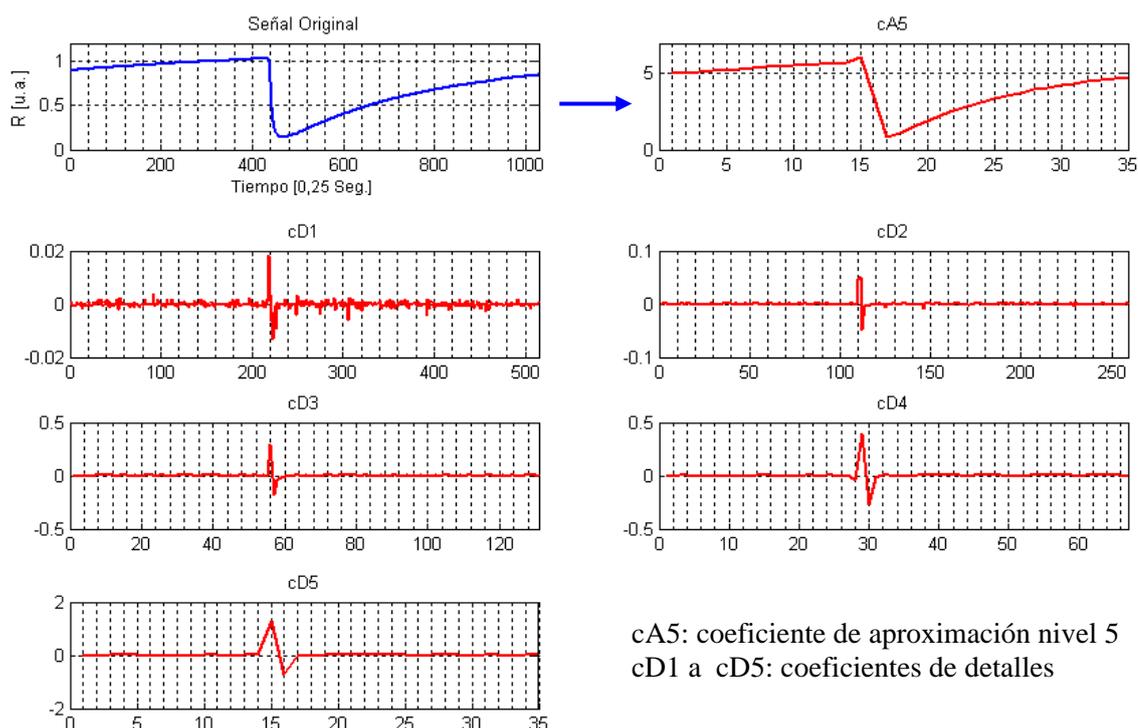


Figura 35. Análisis de señales mediante Transformada Wavelet Discreta. Ejemplo de descomposición de señal correspondiente a medición de merluza.

Método IV): Análisis de Señales mediante Transformada Wavelet en zona II

Este método es idéntico al anterior, solo que se calcula la pendiente de la señal en los puntos 15 a 17 de la señal cA5, correspondiente a la adsorción de la muestra (Figura 35). Esta región de la curva la denominamos zona II.

En el caso de la TMA, se tienen 8 grupos de mediciones: 7 grupos con distintas concentraciones de N-TMA y 1 grupo de aire, para cada concentración se repite la medición 6 veces. Es decir que se realizan un total de 48 mediciones. Se analizan 8 sensores. Con lo cual se obtiene un espacio patrón comprendido por una matriz de 48 filas y 8 columnas.

Los espacios patrones obtenidos con los métodos I, II, III y IV se analizan mediante PCA y se grafican en 2 dimensiones.

Con el fin de cuantificar la discriminación PCA se ha utilizado el valor de silhouette [42], explicado en la ecuación (3.1).

Luego se utilizan clasificadores lineales y cuadráticos para separar distintas zonas de los gráficos obtenidos del PCA y poder distinguir las muestras.

3.4 Comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA (responsable del “olor” a pescado)

3.4.1 Introducción

El objetivo de éste trabajo consiste en estudiar las señales obtenidas de la interacción de soluciones de trimetilamina (TMA), responsable del “olor” a pescado [3], con dos tipos de sensores: micro sensores de película delgada de SnO₂ y sensores poliméricos de conducción [83]. Se analiza el comportamiento de ambos frente a diversas concentraciones de TMA y temperatura, para determinar la frescura del pescado [84].

El control de frescura de los alimentos es de gran relevancia a nivel industrial y sanitario. En particular, en el pescado los cambios sensoriales, bacteriológicos y autolíticos post-mortem están asociados con el deterioro del mismo durante la manipulación y almacenamiento [3],[85]. El principal componente responsable del olor a pescado es la TMA y para su detección se utilizaron dos tipos de sensores correspondientes a dos narices electrónicas:

- a) NE PATAGONIA de diseño propio con micro sensores de SnO₂. Estos sensores están formados por una película delgada semiconductor depositada sobre una placa de silicio (Si₃N₄) que es calentada localmente entre 300 °C y 500 °C. El tipo de respuesta se produce por la reducción de los gases que entran en contacto con la superficie del sensor incrementando su conductividad.
- b) NE marca Cyrano, modelo Cyranose 320 TM con un conjunto de 32 sensores Poliméricos de Conducción [30]. Estos sensores están formados por películas delgadas depositadas sobre un sustrato de alúmina atravesadas por dos cables eléctricos, generando quimioresistencias conductoras.

En la Figura 36 se muestra el sensor polimérico en presencia de un gas de TMA. Cuando el sensor se expone a la fase vapor del analito, la matriz polimérica actúa como una esponja y se expande mientras lo va adsorbiendo. El incremento en el volumen causa un aumento en la resistencia porque el camino conductivo a través del polímero se interrumpe parcialmente.

En la Figura 37 se muestra el sensor sin presencia del gas de muestra. Cuando el analito es removido, el sensor se contrae a la posición inicial reestableciéndose la conducción

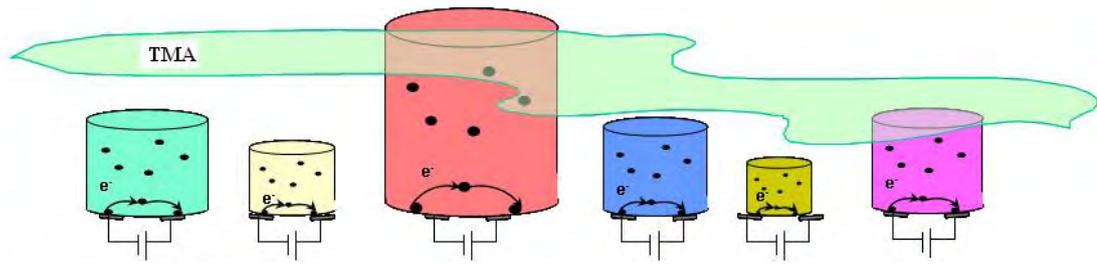


Figura 36. Sensor polimérico en presencia de un gas de TMA

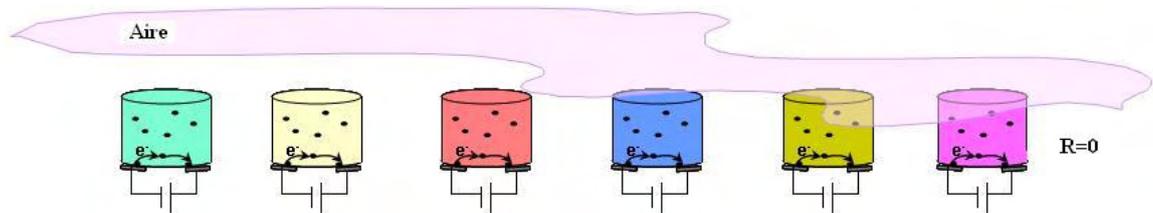


Figura 37. Sensor polimérico sin presencia de gas de muestra

Imágenes tomadas de referencia [30]

3.4.2 Metodología

Las muestras se guardan en tubos de muestreo con tapas y mangueras de entrada de aire y salida de muestra. La manguera de salida de muestra se conecta a la entrada de la NE (nariz electrónica PATAGONIA o Cyranose 320 TM según los sensores que se analicen).

Se registran en tiempo real la respuesta de los 32 sensores poliméricos en el caso de la NE Cyranose 320 TM y de los 8 sensores de SnO₂ para la NE PATAGONIA diseñada en el transcurso de la tesis.

Se realizaron 5 diluciones de TMA (partiendo de 25% m/m) teniendo en cuenta que el límite legal aceptable por la Comunidad Económica Europea es de 120 ppm N-TMA [3]. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 °C) y a la temperatura de transporte del pescado fresco (2 °C) según los protocolos establecidos en cada caso (Tabla VI).

Tabla VI. Protocolos utilizados para la comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA

Sensores	Poliméricos		Película delgada de SnO ₂			
Temp.	2 °C y 25 °C		2 °C		25 °C	
	Tiempo (s)	Caudal de la bomba (ml/min)	Tiempo (s)	Caudal de la bomba (ml/min)	Tiempo (s)	Caudal de la bomba (ml/min)
Purga LB	40	120	90	640	90	640
Toma de Muestra	10	50	5	640	1	640
Purga	70	180	145	640	150	640

3.5 Selección de Algoritmos de extracción de parámetros y clasificación de muestras.

3.5.1 Metodología

Existen numerosos algoritmos de reconocimiento de patrones para extraer parámetros (reducir dimensión) y clasificar distintas muestras [86],[87],[88],[89],[90],[13]. Estos algoritmos, se pueden combinar entre sí. A su vez, los mismos se pueden implementar de distintas formas y con distintos parámetros. . Se plantean distintos métodos de procesamiento de las señales, donde cada método esta formado por varios algoritmos. Mediante software propio, en forma automatizada, se procesan las señales con los distintos métodos y se analizan sus resultados. Para cada método se toma un conjunto de mediciones y se calcula su IR (índice de reconocimiento correcto). Posteriormente se comparan los IR de cada método para seleccionar los mejores algoritmos.

En el desarrollo experimental se utiliza validación cruzada [34]. Se analiza un conjunto de 60 mediciones de pescado de merluza y aire, realizadas con la NE PATAGONIA con protocolo de medición explicado en sección anterior de la tesis. Estas mediciones están separadas en 5 grupos: 1 grupo de mediciones de aire y 4 grupos de mediciones de merluza. Cada grupo esta compuesto por 12 mediciones. Los grupos de merluza están separados según su calidad organoléptica. Para todas las mediciones se calcula su primer constante de desorción para cada una de las señales de los 8 sensores. Se obtiene una matriz de 60 filas y 8 columnas. Este conjunto completo lo llamamos X_c .

Del conjunto X_c se realiza validación cruzada [34], se toma en forma aleatoria el 20% de las mediciones, es decir 12 mediciones y se nombra a este conjunto X_{test} . Las restantes 48 mediciones se nombran X_{train} . Para cada método a analizar, se entrenan sus algoritmos con el conjunto X_{train} , de esta manera se establecen sus coeficientes internos y/o autovectores según el caso. Con los algoritmos “entrenados”, se toma el conjunto X_{test} y se clasifican dichas mediciones. El resultado de estas clasificaciones se compara con el valor real del grupo al que pertenece cada medición. Se calcula el IR como la cantidad de clasificaciones correctas (CC) sobre el total de clasificaciones realizadas (TC), expresado en forma porcentual (3.10).

$$IR = \frac{CC}{TC} \times 100\% \quad (3.10)$$

Para obtener valor medio de IR y su desviación estándar, nuevamente en forma aleatoria se toma un conjunto Xtest y se calcula su IR para cada método propuesto. Se repite este procedimiento n=1500 veces para promediar los IR obtenidos. Se comparan los IR promediados de todos los métodos para seleccionar los mejores algoritmos.

Al tener un total de 60 mediciones, donde se extraen 12 mediciones de prueba en forma aleatoria, se pueden tener $C = 1,3994 \times 10^{12}$ combinaciones posibles (3.11).

$$C_{12}^{60} = \frac{60!}{(60-12)!12!} = 1,3994 \times 10^{12} \quad (3.11)$$

Para calcular valor medio de IR se toma n=1500 repeticiones de cada método. Es decir que se realizan n repeticiones, habiendo un total de C combinaciones posibles. Con esta cantidad de repeticiones se obtienen desviaciones estándar bajas.

Se plantean 52 métodos distintos de procesamiento y se repite n veces cada método. En la Figura 38 se muestra un diagrama simplificado del algoritmo de selección de algoritmos.

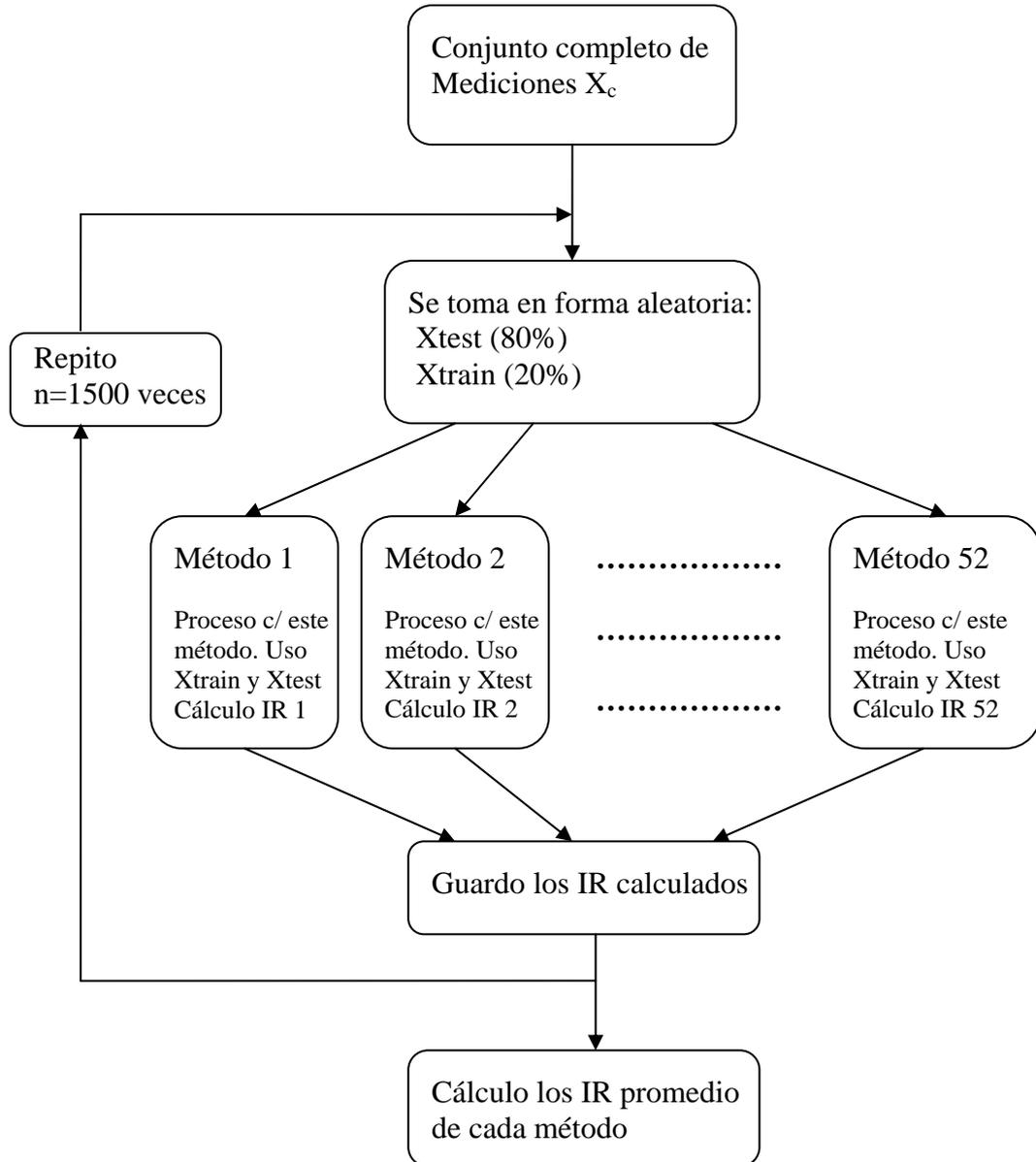


Figura 38. Diagrama simplificado del algoritmo de selección de algoritmos.

Los 52 métodos propuestos se arman como combinaciones de algoritmos de desarrollo propio en C++, algoritmos de Matlab y con herramientas de reconocimiento de patrones.

Se combinan los algoritmos PCA [7],[91], Análisis Discriminante [14],[15], Clúster K-Means con centroides [17],[18],[19], Perceptrón de múltiples clases (en forma cuadrática y lineal) [32],[14],[15], Análisis Bayesiano [16], K-NN [35], Análisis Discriminante Generalizado: GDA (kernel LDA) [32],[92], Kernel PCA [32],[92], Discriminante Lineal Fisher [14],[15], Parzen [92] y Redes Neuronales

BackPropagation [21]. A su vez algunos algoritmos se implementan con distintas métricas para calcular las distancias entre mediciones [17],[93].

Previamente se analizaron las mejores combinaciones de algoritmos y se ajustaron sus parámetros para optimizar resultados. Cabe destacar que muchos algoritmos de Matlab se tuvieron que modificar y/o completar para adecuarlos al algoritmo de selección de algoritmos.

Realizando validación cruzada y repitiendo cada método $n=1500$ veces, se observa que varios algoritmos utilizados no siempre convergen, dependiendo de los datos de entrada y del conjunto de entrenamiento elegido. No convergen por distintos motivos, por ejemplo si se toma una métrica inadecuada y luego de muchas repeticiones no se encuentra una respuesta apropiada. Estos algoritmos en algunos casos se modificaron para que converjan y en otros casos se descartaron.

Los algoritmos que no convergen y se descartan son K-means con centroides con métricas correlación y coseno (ángulo mínimo), con y sin reducción de dimensión mediante PCA. Tampoco convergen los algoritmos K-means con centroides con métrica euclidiana sin reducción de dimensión mediante PCA. Descartando estos algoritmos nos quedan 52 métodos de procesamiento de señales analizados.

En la Tabla VII, se detallan los algoritmos utilizados en cada método. Esta tabla solo contiene los métodos probados que mejor funcionan. Se probaron otros métodos pero no funcionan correctamente y generalmente no convergen.

Los datos se pueden procesar realizando extracción de parámetros (reducir datos y proyectar en 2 dimensiones). También se puede obviar este paso con la desventaja de no poder graficar los resultados en 2 dimensiones. Es decir que se tienen métodos, donde solamente se utilizan clasificadores, sin extraer parámetros. En caso de extraer parámetros, con técnicas PCA o GDA, se especifica en la tabla. También se especifican los algoritmos de clasificación y posibles variaciones de los mismos.

En los métodos que utilizan redes neuronales, se implementa la red backpropagation (BP) feedforward. Si los datos de entrada de la red neuronal se redujeron a dos dimensiones, mediante PCA u otro método, entonces se utilizan dos neuronas de entrada. Caso contrario se utilizan 8 neuronas de entrada que es la cantidad de sensores utilizados.

En los métodos número 17 y 45 de redes neuronales, en la capa de neuronas de entrada se utiliza la función de transferencia “sigmoidea” [94]. Mientras que a la salida se utiliza solo 1 neurona con la función de salida “identidad” [94]. Se normalizan los datos de entrada entre -1 y +1. Se establecen 75 iteraciones por entrenamiento.

En los métodos número 21, 22, 23, 49, 50 y 51 de redes neuronales, con 1 o más capas ocultas, se utiliza la función “sigmoidea” [94] tanto a la entrada como a la salida, con 50 iteraciones por entrenamiento.

Tabla VII. Descripción de los métodos de selección de algoritmos de extracción de parámetros y clasificación

Método	Descripción de Algoritmos utilizados
1	Fisher modificado y K-NN
2	Análisis Discriminante – Función diagonal lineal
3	Análisis Discriminante – Función diagonal cuadrática
4	Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock.
5	Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock. Combinado con K-NN
6	Cmeans: Clúster K-Means con centroides toolbox sprtool versión 2.09
7	K-NN Métrica Euclidiana Matlab 7.8
8	K-NN Métrica Cityblock
9	K-NN Métrica Correlación
10	K-NN Métrica coseno
11	K-NN Métrica Euclidiana toolbox sprtool versión 2.09
12	Perceptrón de múltiples clases
13	Bayesiano
14	Análisis Discriminante Generalizado: GDA (kernel LDA) y K-NN
15	Kernel PCA y K-NN
16	Perceptrón cuadrático de múltiples clases
17	Red Neuronal Backpropagation – s/ capa oculta -8 neuronas entrada – 1 neurona salida
18	Clasificador Lineal – algoritmo PRTools41
19	Clasificador Cuadrático – algoritmo PRTools41
20	Clasificador Parzen – algoritmo PRTools41
21	Red Neuronal Backpropagation -1 capa oculta, 8 neuronas entrada y 1 neurona salida
22	Red Neuronal Backpropagation -2 capas ocultas, 8 neuronas entrada y 1 neurona salida
23	Red Neuronal Backpropagation -3 capas ocultas, 8 neuronas entrada y 1 neurona salida
24	K-NN Métrica Euclidiana toolbox PRTools 4.1
25	PCA - Fisher modificado y K-NN
26	PCA - Análisis Discriminante – Función lineal
27	PCA - Análisis Discriminante – Función diagonal lineal
28	PCA - Análisis Discriminante – Función cuadrática
29	PCA - Análisis Discriminante – Función diagonal cuadrática
30	PCA - Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock.
31	PCA - Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock. K-NN
32	PCA - Clúster K-Means con centroides. Métrica Euclidiana cuadrática.
33	PCA - Clúster K-Means con centroides. Métrica Euclidiana cuadrática. K-NN
34	PCA - Cmeans: Clúster K-Means con centroides toolbox sprtool versión 2.09
35	PCA - K-NN Métrica Euclidiana Matlab 7.8
36	PCA - K-NN Métrica Cityblock
37	PCA - K-NN Métrica Correlación
38	PCA - K-NN Métrica coseno
39	PCA - K-NN Métrica Euclidiana toolbox sprtool versión 2.09
40	PCA - Perceptrón de múltiples clases
41	PCA – Bayesiano
42	PCA - Análisis Discriminante Generalizado: GDA (kernel LDA) y K-NN
43	PCA - Kernel PCA y K-NN
44	PCA - Perceptrón cuadrático de múltiples clases
45	PCA -Red Neuronal Backpropag. -s/capa oculta -2 neuronas entrada–1 neurona salida
46	PCA - Clasificador Lineal – toolbox PRTools41
47	PCA - Clasificador Cuadrático – toolbox PRTools41
48	PCA - Clasificador Parzen – toolbox PRTools41
49	PCA -Red Neuronal Backpropag. -1 capa oculta, 2 neuronas entrada y 1 neurona salida
50	PCA - Red Neuronal Backpropag -2 capas ocultas, 2 neuronas entrada y 1 neurona salida
51	PCA - Red Neuronal Backpropag -3 capas ocultas, 2 neuronas entrada y 1 neurona salida
52	PCA - K-NN Métrica Euclidiana toolbox PRTools 4.1

3.6 Vaporización Láser de Aceites de Oliva para su discriminación mediante narices electrónicas (NE)

3.6.1 Introducción a la vaporización láser IR de aceites con NE.

El mercado argentino tiene gran interés en evaluar la calidad del aceite de oliva, ya que se ha convertido un producto de exportación importante. Los indicadores de esta actividad han mejorado en los últimos años, tanto para aceitunas de mesa como para aceites de oliva. Permitiendo así que Argentina pueda aumentar su mercado y su posicionamiento como productor mundial. En 2006 Argentina fue el décimo productor mayor de aceite de oliva.

El olor es un parámetro importante para la determinación de la calidad de los aceites de oliva [95]. Por lo tanto es importante investigar si la volatilidad de los compuestos que contribuyen a la característica del olor del aceite se puede medir como un indicador de calidad. En las últimas décadas se han hecho muchos esfuerzos en estudiar fracciones aromáticas de aceites de oliva, basados principalmente en determinaciones por cromatografía [96]. Sin embargo, estas técnicas analíticas insumen mucho tiempo y requieren equipo sofisticado así como personal calificado.

El uso de narices electrónicas para evaluación de la calidad como un medio de detección olfativa se está generalizando, debido a sus ventajas de bajo costo y alta portabilidad. Las narices electrónicas basadas en distintas tecnologías de sensores y el uso de diferentes esquemas de reconocimiento de patrones se emplearon en estas tareas [97],[98].

La baja presión de vapor de los aceites vegetales dificulta su caracterización mediante la utilización de narices electrónicas sin realizar algún pretratamiento a la muestra. Por tal motivo se desea encontrar algún método que permita incrementar la sensibilidad de las narices o modificar la presión de vapor de los aceites de manera directa, de este modo se podría utilizar este instrumento que posee la ventaja de ser rápido y portátil.

Utilizando la emisión de un láser pulsado IR ($10,6 \mu\text{m}$) sobre una muestra, es posible vaporizar parte de la misma sin modificar sus propiedades químicas. La vaporización está relacionada con la cantidad de energía entregada por un pulso en una superficie determinada (fluencia). A su vez incrementando la energía aportada

por el láser es posible romper enlaces químicos y obtener productos que pueden ser propios de cada muestra. En la actual bibliografía se reportan estudios donde se combina el efecto del láser con la capacidad de separación y detección de cromatógrafos de gases, espectrómetros de masa o espectrómetros de movilidad iónica, no registrándose aún experiencias con Narices electrónicas

La vaporización láser es un proceso en el cual una muestra irradiada absorbe energía, provocando un aumento de su temperatura de manera localizada, que produce evaporación de la misma sin modificar su estructura química. Dependiendo de la longitud de onda y la energía utilizada durante el proceso es posible obtener en la fase vapor composiciones características de la muestra a analizar. En particular el aceite de oliva es una sustancia de baja presión de vapor y cuyas propiedades organolépticas dependen de algunos compuestos que se encuentran como trazas en la fase líquida. Por este motivo se propone utilizar una nariz electrónica asistida por láser para discriminar entre muestras de distintos aceites comerciales.

Las concentraciones altas de compuestos volátiles no necesariamente son las principales contribuyentes de olor en las sustancias. Por ejemplo, Reiners y Grosch para una concentración de 6770 $\mu\text{gr}/\text{gr}$ de trans-2-hexanal reportaron baja actividad de olor, mientras que para una concentración mucho menor de 26 $\mu\text{gr}/\text{gr}$ de 1-penten-3-ona reportaron mayor actividad de olor [99],[100].

El procedimiento normal para analizar las muestras de aceite de oliva con una NE, es poner una cantidad fija de muestra en un recipiente y tomar muestras del "headspace" (gases que quedan atrapados en el espacio superior del recipiente). El principal inconveniente de este método es que la concentración de algunos compuestos en el headspace puede ser bastante diferente de su concentración en la fase líquida. Por ejemplo el caso de metanol y etanol [96], cuyas concentraciones en la fase de vapor son significativamente mayores respecto de la fase líquida. Además, no tienen importancia con el fin de definir las características del aceite de oliva. Por otro lado, aquellas sustancias responsables de las propiedades organolépticas (como hexanal, y trans-2 hexanal) que son compuestos abundantes [101],[102] en el aceite debido a su baja volatilidad, están escasamente presentes en el headspace. Se sabe que la actividad de olor del hexanol y del trans-2-hexanal es mayor que la actividad de olor de los alcoholes debido a sus bajos umbrales de olor [99],[103],[104].

Messina en su método calienta la muestra entera de aceite de oliva a 180 °C durante una hora [105], a pesar de que su método aumenta la detección de olor, da lugar a la destrucción de la muestra original.

Proponemos un método para mejorar el rendimiento de la NE para discriminar entre diferentes aceites de oliva sin cambiar las propiedades originales de las muestras. Esta tarea se lleva a cabo mediante la vaporización con láser infrarrojos (IRLV), es una técnica prometedora que modifica ligeramente el espacio de muestra por vaporización de ciertos compuestos orgánicos. Así la IRLV mejora la sensibilidad y la selectividad de la respuesta global de la NE.

Debido a la vaporización extremadamente baja de la muestra, este método puede ser considerado no destructivo, como suele ser el caso de la mayoría de los métodos de análisis de ablación láser [106].

Normalmente la vaporización ocurre cuando la presión de vapor en el gas ambiente es más baja que la presión de saturación del líquido a una temperatura dada [107]. A medida que aumenta la temperatura del líquido, también lo hace la presión de saturación y la velocidad de vaporización.

IRLV produce un efecto de superficie, aumentando la temperatura superficial del líquido, sin producir un cambio significativo en la temperatura del seno de la muestra [108]. Debido a la naturaleza intrínseca de la IRLV, este efecto de superficie se produce inmediatamente después del pulso de irradiación. Por lo tanto, es común hablar de un "pico térmico" en lugar de simplemente "calentamiento térmico", debido a la naturaleza transitoria de la alta temperatura. Las características de este pico se determinan por la fluencia del láser y su longitud de onda [109].

Se estudió la importancia de mejorar el rendimiento de la NE para discriminar entre los diferentes aceites de oliva mediante el uso de dos longitudes de onda láser en el infrarrojo.

3.6.2 Metodología para mediciones con láser pulsado IR de alta potencia

Se realizan ensayos para discriminar entre dos aceites de oliva extra virgen, de dos marcas comerciales que denominamos Aceite A y B. Se toman 5 muestras de cada uno y los ensayos se llevan a cabo utilizando tres métodos:

- Método I: sin irradiar la muestra (sin láser)

- Método II: irradiando la muestra con un láser de Nd-Yag
- Método III: irradiando la muestra con un láser TEA CO₂ [110]

En la Tabla VIII se detallan las características de los láseres utilizados

Tabla VIII. Características de los láseres IR utilizados en mediciones con NE

	Láser CO ₂	Láser Nd-Yag
Medio Activo	Gaseoso (CO ₂)	Nd-Yag
Longitud de Onda: λ	10,6 μm	1064 nm
Energía	1.45 J/p	80 mJ/p
Frecuencia de repetición	1Hz	10 Hz
Area de spot	0.68 cm ²	0.15 cm ²
Fluencia	2.14 J/cm ²	2.14 J/cm ²
Largo del pulso	100 ns	5 ns

En este caso se utilizó la NE Cyranose 320 TM que posee 32 sensores poliméricos con las características técnicas descritas en la parte: Comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA, Figura 36 y Figura 37.

En la Figura 39 se representa el sistema de medición utilizado para la toma de muestras con láser. Cada muestra de aceite de oliva (10 ml) se coloca dentro de un tubo de muestreo Pyrex de 100 ml. En el headspace (parte interna superior del tubo de muestreo) se acumulan los gases provenientes de la muestra de aceite. Durante la inyección de la muestra la nariz electrónica (NE) aspira estos gases mediante una electrobomba con un caudal de 9 cm³/segundo. Posteriormente se purga la NE desconectando la manguera del tubo de muestreo y aspirando aire. La NE adquiere la respuesta de los 32 sensores comprendida por la variación de la resistencia de cada sensor en función del tiempo.

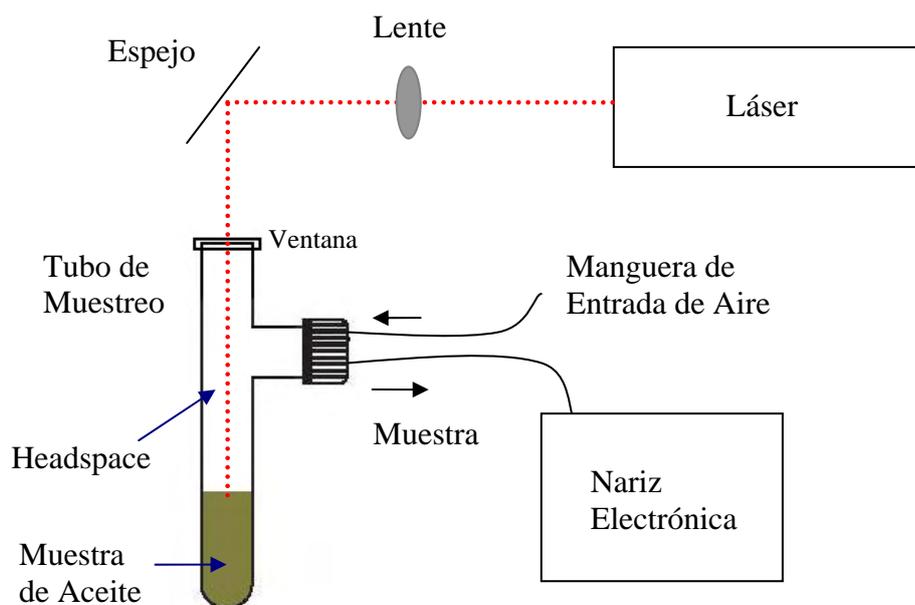


Figura 39. Sistema de medición utilizado para la toma de muestras con láser.

En el protocolo de medición se establecen los siguientes tiempos: 60 segundos de purga inicial, 40 segundos de inyección de muestra y 60 segundos de purga final.

Se utiliza el mismo protocolo de medición en los 3 métodos. Los protocolos en cuestión no sólo incluyen los parámetros de la NE, sino también la temperatura ambiente y humedad ya que todas las mediciones se realizaron en las mismas condiciones de laboratorio.

El software proporcionado por la nariz electrónica Cyrano 320TM permite la adquisición de datos provenientes de los sensores sin procesamiento previo. Se registra en tiempo real la respuesta de los 32 sensores y se almacenan los datos en una computadora. Posteriormente se analizan los datos almacenados mediante los algoritmos desarrollados en la tesis.

Para cada señal se toma como referencia el valor registrado en el momento de inicio de inyección de la muestra, se normaliza la señal restando este valor de referencia. De esta manera todas las señales normalizadas valen cero en el inicio de la inyección de la muestra y se pueden comparar mejor las señales obtenidas. A modo de ejemplo, en la Figura 40 (i) se muestran las señales correspondientes al sensor 29 medidas con el método III. Los sensores no mantienen constante su línea de base entre una medición y otra, por tal motivo para cada medición se calcula una

recta de línea de base y se calcula el área comprendida entre dicha recta y la señal durante la inyección de la muestra, ver Figura 40 (ii).

El procesamiento propuesto en este trabajo incluye la confección de una matriz con las áreas calculadas de los 32 sensores de todas las señales. A partir de la cual se realiza un análisis de componentes principales (PCA). Los datos se normalizan y se descartan las desviaciones.

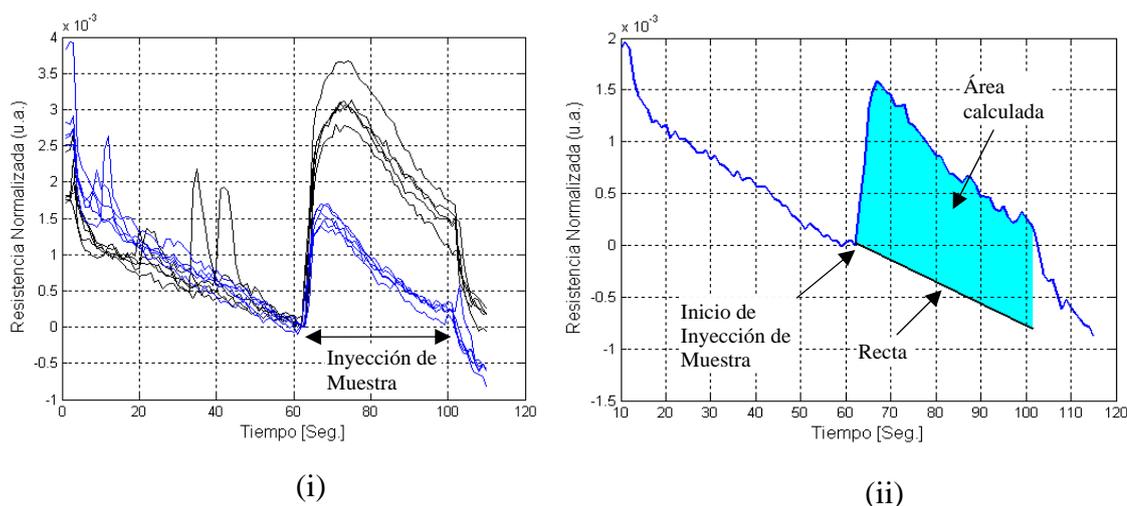


Figura 40. Respuesta temporal normalizada de un sensor para mediciones de aceite. Gráfico (i) 10 mediciones: (—) Aceite A y (—) Aceite B. Gráfico (ii) 1 medición con detalles del cálculo del área

Los resultados de las mediciones de aceites con NE utilizando láseres de alta potencia se muestran en la Figura 65, Figura 66 y Figura 67.

3.6.3 Mejora de la sensibilidad de la NE utilizando láseres continuos de baja potencia de irradiación

Se presenta un método fácil de implementar para mejorar la capacidad de la NE para discriminar olores similares. En la sección anterior se utilizaron láseres de alta potencia de irradiación y muy costosos. En cambio, en este caso se irradian las muestras con láseres de baja potencia (98 mW de potencia), económicos y de espacio reducido.

Se estudia el efecto de la irradiación de las muestras con láser visible para la discriminación y la clasificación de aceites de oliva de una misma región geográfica.

Es un hecho bien conocido que el olor es una de los parámetros más importantes para determinar la calidad de los aceites de oliva. El uso de NE es muy ventajoso debido a su bajo costo, buena fiabilidad y alta portabilidad [98]. La irradiación láser IR de alta energía aumenta significativamente la discriminación en NE, sin modificar las muestras irradiadas [111],[112],[113],[114],[115]. Esto es debido a que la irradiación láser aumenta la concentración de algunos productos químicos en el espacio de muestra y estas ligeras modificaciones de olores de aceites de oliva pueden ser detectados por la NE, aumentando su capacidad de discriminación.

En el diseño experimental, en este caso se ha empleado la NE PATAGONIA. Se ensayan los mismos aceites que en el caso anterior denominados Aceite A y B, analizando 12 muestras de cada clase. Cada muestra fue dividida en tres muestras de 15 ml cada una. Todas las muestras se sometieron a tres métodos analíticos diferentes. Todos los métodos se realizaron bajo las mismas condiciones ambientales, 22 ° C de temperatura y humedad del 36%. Las muestras se colocaron en tubos de 100 ml en forma de T con tapón de rosca, entrada de aire, canal de salida y ventanas superior para permitir el paso del haz del láser, ver Figura 40. Todas las muestras se colocaron por primera vez en los tubos que se cerraron durante unos 90 segundos para permitir su estabilización. A continuación se describen los tres métodos.

Método 1: El espacio de muestra del tubo se somete a un muestreo de 15 segundos sin utilización de láser.

Método 2: Durante la estabilización de la NE, el espacio de muestra se encuentra cerrado y se irradia durante un minuto, usando un láser de diodo de 450 nm con haz continuo y 98 mW de potencia. Inmediatamente después (con el láser apagado) se mide durante 15 segundos el espacio de muestra del tubo.

Método 3: Durante la estabilización de la NE, el espacio de muestra cerrado se irradia usando un láser de diodo de 650 nm con haz continuo y 98 mW de potencia durante un minuto. Inmediatamente después (con el láser apagado) se mide durante 15 segundos el espacio de muestra del tubo.

Los resultados para cada uno de los métodos se muestran en la Figura 68 (i), (ii) y (iii).

3.7 Identificación de gases mediante mediciones dinámicas realizadas con sensores de SnO₂

3.7.1 Introducción

Se sabe que el uso de cámaras de sensores en las NE mejora las mediciones, debido a que se tiene un flujo de gas constante y la temperatura de los sensores es más estable [40],[41]. La temperatura de la cámara es superior a la temperatura ambiente por el calor generado por los calefactores propios de los sensores. Debido a que se utilizan sensores de gas de película delgada de SnO₂ [11] la temperatura interna de estos sensores se puede fijar entre 300 °C y 500 °C.

La cámara de sensores demora mucho tiempo en estabilizar su temperatura y depende de las condiciones ambientales. Además las variaciones de temperatura generan cambios en la humedad interna de la misma. Debido a que los sensores son muy sensibles a la temperatura y a la humedad, se producen variaciones en las mediciones de sus resistencias [116].

Para evitar este tipo de problemas se agrega a la NE PATAGONIA un sistema de calefactores que controla la temperatura interna de la cámara y con esta mejora se analiza correctamente el proceso de desorción de los sensores de SnO₂ [117],[118],[119],[120],[121]. Se ajustan las señales obtenidas con una función doble exponencial como se mostró en la sección de mediciones de TMA y merluza en la ecuación (3.6). En este caso se mide alcohol y se determinan sus constantes de desorción, estas constantes se utilizan para clasificar e identificar alcoholes con distintas concentraciones.

3.7.2 Diseño Experimental

Se desarrollo una cámara de sensores de Teflón como se mostró en la sección 3.1.3, en la Figura 19 y en la Figura 20. Esta cámara tiene un volumen interno de 7,1 cm³. Mediante el sistema de calefacción se fija la temperatura de la cámara a 43 °C. Se utiliza alambre de nicrom (Níquel 80%- Cromo 20%) de 160 micrómetros de diámetro como resistencia de calefacción.

Se coloca un sensor de temperatura y humedad dentro de la cámara para determinar las variaciones durante la medición.

Las muestras ingresan a la cámara mediante una mini electrobomba de 600 cm³/min. y se mide la variación de la resistencia en los 8 sensores de SnO₂.

Se realizan mediciones de aire para determinar el tiempo que demora la cámara de sensores en alcanzar el equilibrio térmico desde que se enciende la NE. En la sección de Resultados y Discusión, en la Figura 69 (a) se muestran las señales obtenidas para mediciones sin calefactores y Figura 69 (b) con calefactores. Se observan los tiempos de estabilización de la NE, correspondientes a la zona de desorción de la señal.

Se realizan mediciones de alcohol etílico para determinar los tiempos que demora la nariz electrónica (NE) en restablecer la línea de base luego de la inyección de la muestra. En la Figura 70 se muestran los resultados para una medición con los calefactores encendidos y otra con calefactores apagados.

Posteriormente se realizan mediciones de alcohol etílico y alcohol isopropílico a distintas concentraciones. Mediante los calefactores se regula la temperatura de la cámara de sensores a 43 °C. Como protocolo de medición se establecen los siguientes tiempos: 65 segundos de purga inicial, 14 segundos de inyección de muestra y 115 segundos de purga final. Se analizan 8 sensores de SnO₂ y para cada muestra de alcohol se repite la medición 4 veces.

Para procesar los datos se trabaja en la zona de desorción de la señal. Esta zona corresponde al período de tiempo posterior a la inyección de la muestra. En este período las moléculas se liberan de la capa delgada del sensor. Modelamos la respuesta de los sensores en la zona de desorción con la ecuación exponencial de segundo orden (3.12), como se mostró en la sección de mediciones de TMA y merluza.

$$Rs(t) = A - B.e^{-(t-t_0).D.k_1} - C.e^{-(t-t_0).D.k_2} \quad (3.12)$$

$Rs(t)$: Resistencia del sensor en función del tiempo

k_1 : Primer constante de desorción

k_2 : Segunda constante de desorción

t_0 : Constante de desplazamiento temporal

$A - D$: Constantes de cambio de escala

En la Figura 41 se gráfica el logaritmo de la resistencia de un sensor en función del tiempo correspondiente a una medición de alcohol etílico. También se

calculan las rectas de desorción y se trazan en el mismo gráfico. En la sección de Resultados y Discusión, en la Figura 71, se gráfica la resistencia del sensor y las rectas de desorción para distintas concentraciones de alcohol.

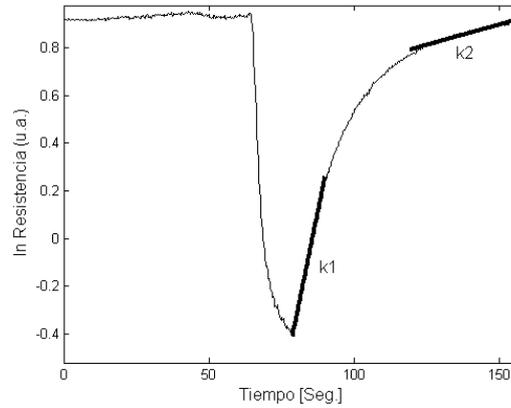


Figura 41. Logaritmo de la resistencia del sensor en función del tiempo para medición de alcohol etílico con concentración del 1%. Se agregan las rectas de desorción calculadas (líneas gruesas con sus respectivas constantes)

Para cada medición y para cada uno de los sensores se calcula su primer constante de desorción que denominamos k_1 .

Con estos resultados obtenemos una matriz de constantes k_1 de 25 filas que es la cantidad de mediciones realizadas y 8 columnas que es la cantidad de sensores. A esta matriz la denominamos espacio patrón [6] y esta formada por 200 constantes de desorción. Luego se analiza la matriz con el algoritmo de PCA para identificar y separar las muestras. Este procesamiento se realiza en forma automatizada mediante algoritmos propios implementados en el software de la NE.

En la sección de Resultados y Discusión, en la Figura 72 se representan las constantes de desorción k_1 en función de la concentración y en la Figura 73 los resultados PCA.

3.8 NE basada en Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS)

3.8.1 Introducción

La espectrometría por movilidad iónica (IMS) es una técnica para detectar y caracterizar vapores orgánicos en el aire. El análisis comprende la ionización de las moléculas y la posterior medida del tiempo de vuelo de los iones a través de un campo eléctrico [8],[122],[123],[124],[125],[126]. De este modo la identificación de las moléculas se basa en el análisis de la separación debida a las movilidades iónicas.

En la Figura 42 se muestra diagrama en bloques de la NE basada en IMS construida en CNEA.

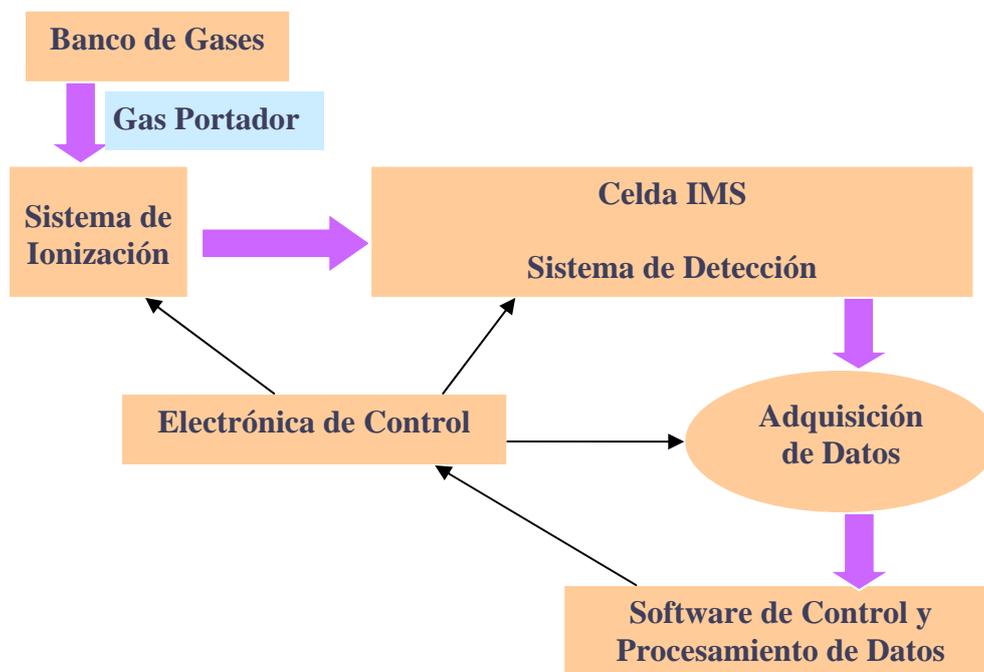


Figura 42. Diagrama en bloques de la NE basada en IMS construida en CNEA.

La muestra a analizar proviene de un banco de gases, ingresa al sistema de ionización y posteriormente se ioniza. Los iones generados son detectados en una celda IMS formando una huella digital. La electrónica de control permite ajustar las variables relacionadas con la movilidad iónica de cada especie. Se adquieren datos provenientes de la Celda IMS y posteriormente mediante un software propio se analizan los resultados.

El sistema de ionización utilizado es del tipo ionización pulsada por descarga tipo corona (PCDI) [127],[128]. Se desarrolla utilizando un cilindro de cobre conectado a tierra y una aguja central de acero inoxidable. El sistema se alimenta por una fuente pulsada de alta tensión de diseño propio. Esta fuente alcanza 4 KV de tensión, con duración del ancho de pulso variable entre 1 milisegundo y 100 milisegundos.

La celda de detección IMS esta compuesta por una cámara donde circula el gas analizado. Esta cámara tiene 4 detectores (ver Figura 43: D1 a D4), los mismos están ubicados en el mismo plano pero distribuidos a distintas distancias respecto de la entrada.

En la Figura 43 se describe el principio del funcionamiento de la celda IMS desarrollada en CNEA.

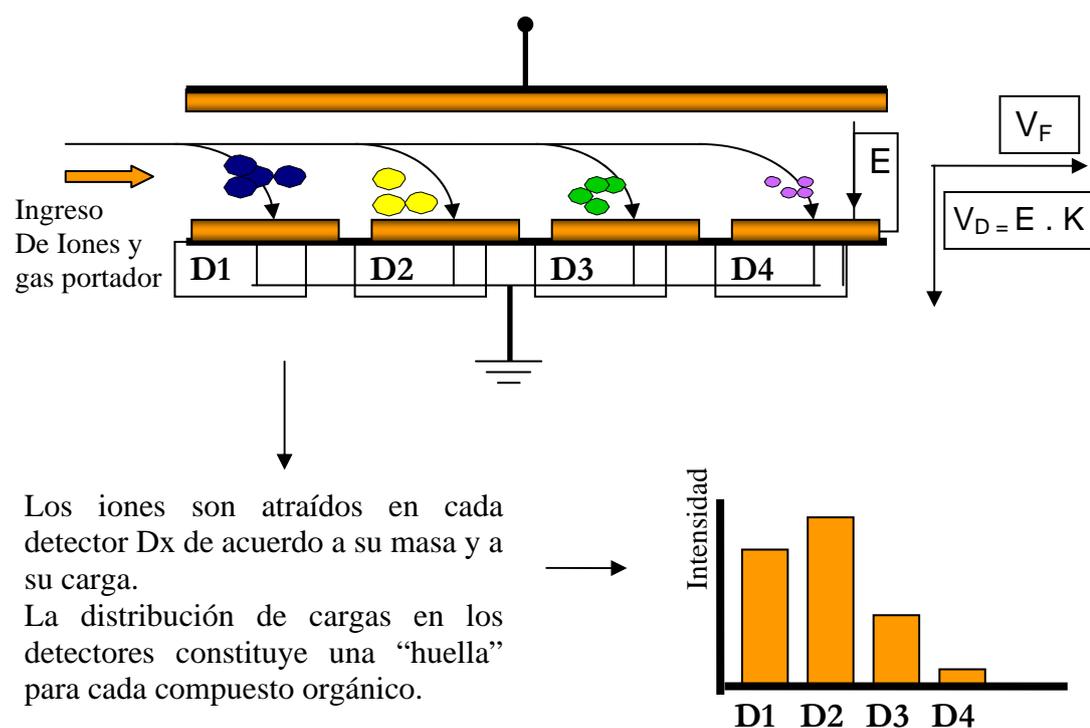


Figura 43. Principio de funcionamiento de la Celda IMS.

3.8.2 Electrónica del sistema IMS

Se utiliza una arquitectura centralizada para coordinar el procesamiento de señales.

Mediante un microprocesador se generan pulso de sincronismo con frecuencia de 2 Hertz. Estos pulsos ingresan a la fuente pulsada de alta tensión (3,8 KVolts). Los pulsos de salida de la fuente disparan el sistema de ionización.

A su vez el pulso de sincronismo, mediante optoacopladores, se conecta a la placa de adquisición, de esta manera se tienen sincronizadas las mediciones analógicas con el pulso.

La salida de los detectores de la celda IMS se amplifica. Posteriormente se adecuan las señales y se filtran con filtros pasabajos. De esta manera reducimos el ruido de altas frecuencias. Las señales obtenidas se miden en tiempo real con la placa de adquisición. Estas mediciones se envían mediante protocolo USB a una PC, donde se procesan los datos.

La adquisición de datos, anteriormente se realizaba con la placa MCC-DAQ de Measurement Computing, modelo usb-1208fs. Sin embargo la frecuencia de muestreo no era suficiente y tenía desfasaje temporal entre la medición de un canal y otro. Se utilizó esta placa para mediciones preliminares y ajustes de señales. Posteriormente se utiliza la placa de Adquisición de Datos de National Instrument, modelo NI USB-6210, obteniendo resultados satisfactorios. Se trabaja con una frecuencia de muestreo de 250 000 Muestras/segundo.

3.8.3 Algoritmos de procesamiento y software de control

Los datos provenientes de la NE basada en IMS se pueden procesar en forma similar a los datos provenientes de la NE PATAGONIA desarrollada en la tesis. Por tal motivo se utilizan los mismos algoritmos de PCA y de clasificación de datos. Sin embargo la adquisición de datos, el control del IMS y la obtención de la huella característica son distintos.

Se realiza un programa de análisis de datos basado en software propietario en lenguaje Matlab. Una vez establecido los mejores métodos de procesamiento se procede a su programación en lenguaje C++ de bajo nivel.

Para el sistema IMS, el software de procesamiento debe estar íntimamente ligado al software de control. Esto es debido a que, a la hora de identificar compuestos por su movilidad iónica, es esencial conocer el intervalo de tiempo transcurrido entre el ingreso de los iones en el tubo de detección y su captura por los

distintos detectores. Este intervalo de tiempo debe asociarse a la posición del detector donde se produce el pulso, para poder calcular su movilidad iónica.

Identificar un compuesto por su movilidad iónica implica, en primer lugar, obtener una lectura nítida y confiable del valor experimental, para luego constatar contra valores conocidos. Una dificultad para identificar sustancias por su movilidad, está ligada a la formación de fragmentos en el sistema de ionización. Es decir, al pasar por el ionizador, no solamente puede arrancarse o añadirse uno o varios electrones formando iones, sino que también existe la posibilidad de que el compuesto se separe en varios fragmentos de menor tamaño. En la salida del IMS, estos fragmentos se evidenciarán con picos correspondientes a otras movilidades iónicas. La identificación de un compuesto requiere también el conocimiento de los posibles resultados de su fragmentación. Ello significa que el método de análisis de señales no será una simple identificación de picos o parámetros de la señal, sino que habrá que analizar sus correlaciones con otros parámetros. Para este tipo de problemas, las técnicas más comunes son:

- Redes neuronales: es el método por excelencia para establecer patrones e interrelaciones cuando se dispone de una gran cantidad de información sin una estructura clara; la mayor desventaja es que requieren de un esfuerzo considerable para que “aprendan” a identificar.
- Análisis de Componentes Principales (PCA): es un método más sencillo que el anterior, con menores requisitos de aprendizaje, y que realiza una tarea similar, basándose en métodos de álgebra lineal; la desventaja es que, si no se dispone de ningún conocimiento previo de las interrelaciones, es difícil que éstas sean identificadas con el PCA.

El resultado de estos métodos es la formación de clusters, o grupos de mediciones correlacionadas entre sí, a través de una medida de similitud. Vinculado con las muestras conocidas en laboratorio, resulta en una efectiva identificación de una sustancia. En esta tesis, se trabaja en primera instancia con rutinas PCA en Matlab, debido a la ductilidad de esta plataforma. Una vez optado por una estrategia en particular, se procede a convertir estas rutinas a un lenguaje de programación de alto nivel (Visual C++) para permitir su transporte a diversas arquitecturas, sin depender de la instalación de las librerías asociadas a Matlab.

Los algoritmos de procesamiento y control del IMS se desarrollan en Visual C++ con Microsoft Foundation Classes (MFC), plataforma Microsoft Visual Studio 2008 Professional versión: 9.0.30729.1

Debido al disparo del sistema de ionización, las señales obtenidas tienen una frecuencia de repetición de 2 Hertz. Para reducir el ruido se toman 12 periodos de la señal (ciclos) y se promedian. Es decir que se obtiene una señal equivalente que representa el promedio de 12 ciclos. Para realizar correctamente este promedio, se utiliza el pulso de sincronismo, el cual indica el inicio de cada ciclo. Las señales promediadas se normalizan restando su línea de base.

Se calcula la integral de la señal (área) correspondiente al primer tramo posterior al disparo del ionizador. Con estas áreas se obtiene la matriz de huellas características, al tener 4 detectores se tiene la misma cantidad de columnas en dicha matriz. Cada fila de la matriz corresponde a una medición. La matriz de huellas características se procesa con algoritmos PCA y se grafican los resultados obtenidos.

A modo de ejemplo en la Figura 44 se muestran detalles del cálculo del área de una señal IMS del detector 1 para medición de N_2 .

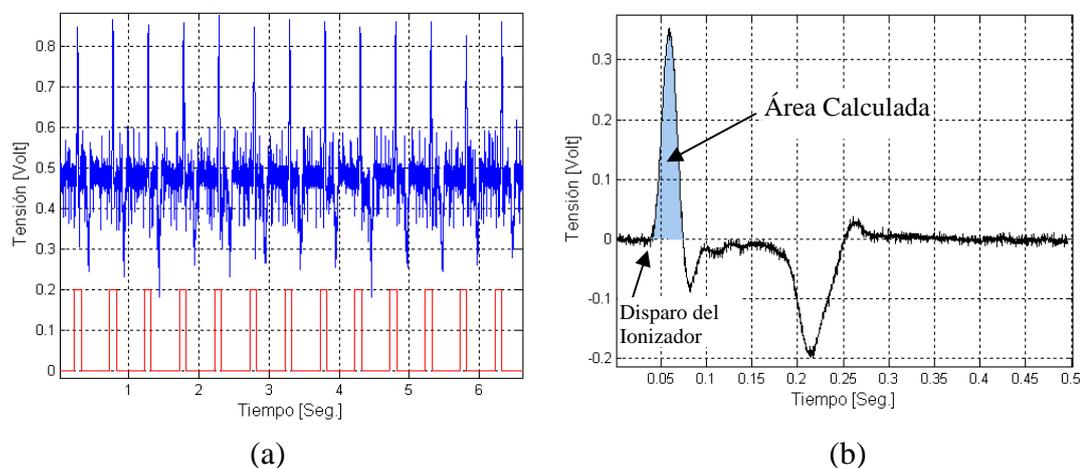


Figura 44. Señal obtenida por la NE basada en IMS. Detalles de extracción de huella característica.

(a) (—) 12 periodos de la señal sin promediar, (—) pulso de sincronismo

(b) (—) Señal promediada (promedio de 12 periodos) y normalizada, (■) detalles del área calculada.

Con el objetivo de determinar la capacidad de discriminación del IMS se realiza la medición de una mezcla de Nitrógeno y Oxígeno, en las siguientes proporciones:

N2: 100% de N₂

N4 : 90 % de N₂ con 10% de O₂

N6: 80 % de N₂ con 20% de O₂

Para cada mezcla gaseosa se repite la medición 7 veces y se procesan los datos con los algoritmos propios de adquisición de datos, extracción de huella característica (descrito en Figura 44), PCA y clasificación de muestras.

En la sección de Resultados y Discusión, Figura 74 y Figura 75, se muestran las señales obtenidas y el gráfico PCA.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados del Desarrollo de algoritmos, hardware y electrónica de control en NE PATAGONIA

Se desarrollo una Nariz Electrónica (NE) llamada PATAGONIA de tamaño reducido. Este desarrollo, realizado en el transcurso de la tesis, incluye algoritmos de procesamiento y software propios, hardware completo con adecuación de la mezcla gaseosa, electrónica de control y adquisición de datos.

Esta NE contiene un software de desarrollo propio para operar la misma en forma automática. Este software incluye procesamiento avanzado de datos y clasificadores en lenguaje Visual C++ totalmente libre de licencias.

Utilizando lenguaje C++ se mejora notablemente velocidad de procesamiento debido a la independencia de un programa complicado.

El software de la NE PATAGONIA no se implementa en Matlab debido a que es un software muy costoso y para cada NE que se venda se deben adquirir las licencias correspondientes.

Para normalizar las señales se comparan distintos métodos de normalización. Se obtienen mejores resultados dividiendo las señales por su valor de línea de base. De esta manera el procesamiento se independiza de las magnitudes de corriente, tensión o resistencia del sensor. También se minimizan los corrimientos de la línea de base entre una medición y otra.

Se prueba la NE realizando mediciones de distintos cafés. Se calcula la matriz de huellas características con los métodos explicados en la sección 3.1.6. Esta matriz se normaliza y se realiza un Análisis de Componentes Principales (PCA) con matriz de correlación y PCA con matriz de covarianza.

Con el fin de cuantificar la discriminación PCA se ha utilizado el valor de silhouette [42], explicado en la ecuación (3.1). El valor de medio de silhouette puede variar entre -1 y +1, la mejor discriminación corresponde al valor más alto. En la

Tabla IX se muestran los resultados obtenidos. Se obtienen mejores resultados con el método IV y análisis PCA con la matriz de correlación.

Tabla IX. Valores de silhouette de discriminación PCA para mediciones de Café.

	PCA con correlación	PCA con covarianza
Método I: Integral zona adsorción	0,8237	0,7567
Método II: Integral zona desorción	0,6309	0,5395
Método III: Integral zona adsorción y desorción	0,7085	0,6694
Método IV: variación máxima de la señal en zona de adsorción	0,8795	0,8751
Método V: variación máxima de la señal normalizada en zona de adsorción	0,8749	0,8706
Método VI: pendientes del logaritmo de la señal en la zona de adsorción	0,733	0,7158

En la Figura 45 se observa pantalla de resultados PCA del software de NE PATAGONIA, donde se analizaron distintos cafés a través de la matriz de covarianza. Primero se entrena la NE con los 3 grupos de café conocidos, luego se agrega al gráfico las mediciones desconocidas para saber a que grupo pertenecen. Observando el gráfico notamos que las mediciones se clasifican correctamente.

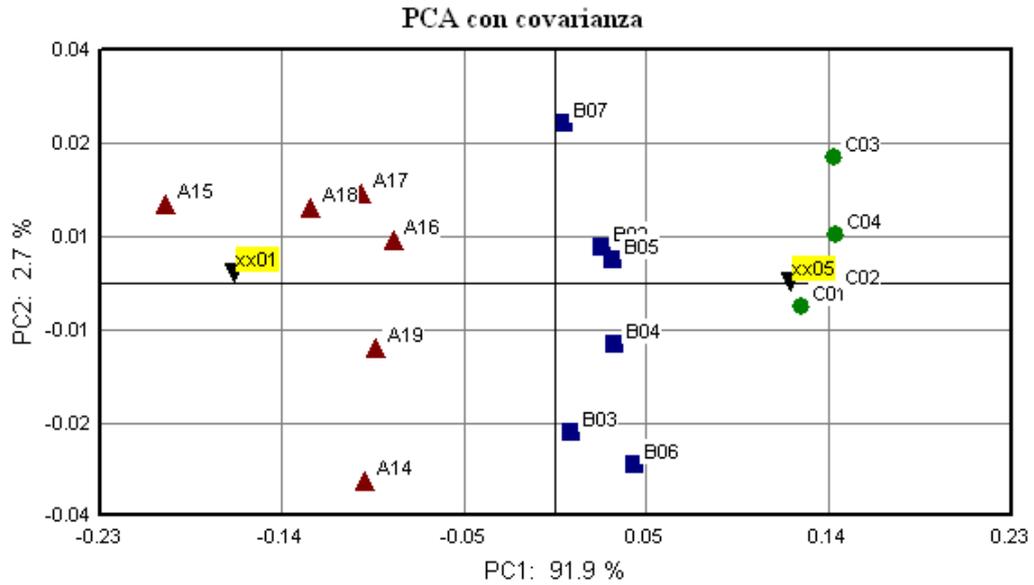


Figura 45. Pantalla de PCA del software de NE PATAGONIA. Análisis con Método IV y PCA con matriz de covarianza para distintos cafés. (▲) café A, (■) café B, (●) café C. (▼) Mediciones de café agregadas y clasificadas correctamente

En la Figura 46 se muestra pantalla de resultados obtenidos en la clasificación de cafés, utilizando Análisis Discriminatorio Lineal (LDA) con método de Fisher. Dicha pantalla pertenece al software de la NE. Las líneas horizontales separan los 3 grupos de café medidos. Se agregan mediciones de café y se clasifican correctamente con el algoritmo desarrollado.

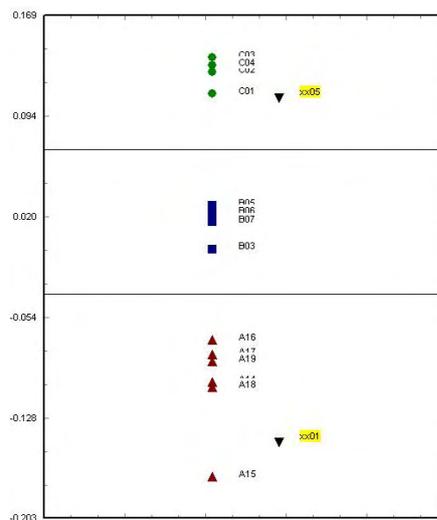


Figura 46. Pantalla de LDA con método de Fisher incorporada al software de NE PATAGONIA. Clasificación de distintos cafés. (▲) café A, (■) café B, (●) café C. (▼) Mediciones de café agregadas y clasificadas correctamente

4.2 Resultados de la caracterización de sensores con el banco de gases

Se caracterizan los sensores de la nariz electrónica (NE) PATAGONIA midiendo distintas concentraciones de CO generadas con el banco de gases.

Los sensores se someten a un riguroso examen de capacidades y se caracterizan exhaustivamente para conocer su selectividad ante distintas especies gaseosas. En el desarrollo de narices electrónicas se investiga el comportamiento de los sensores en distintas condiciones, su respuesta a variaciones del medio y su desempeño según morfología de la película sensible y sus dopantes. Este nuevo banco de gases, construido en uno de los laboratorios del grupo, es de diseño similar al utilizado en el Instituto IMM de la CNR de Bolonia, Italia. El uso de un banco de gases de este tipo es fundamental en la elección de sensores para su instalación en una NE, pueden elegirse aquellos que sean más sensibles y selectivos para cada aplicación. Además provee información sobre su deterioro con el tiempo, siendo uno de los principales problemas de los sensores activos.

Se analizan 3 sensores de SnO₂, en la Figura 47 se observa el resultado de las mediciones filtradas con filtro de valor medio móvil, para un ciclo completo de medición. En el transcurso del tiempo se modifican las concentraciones de CO.

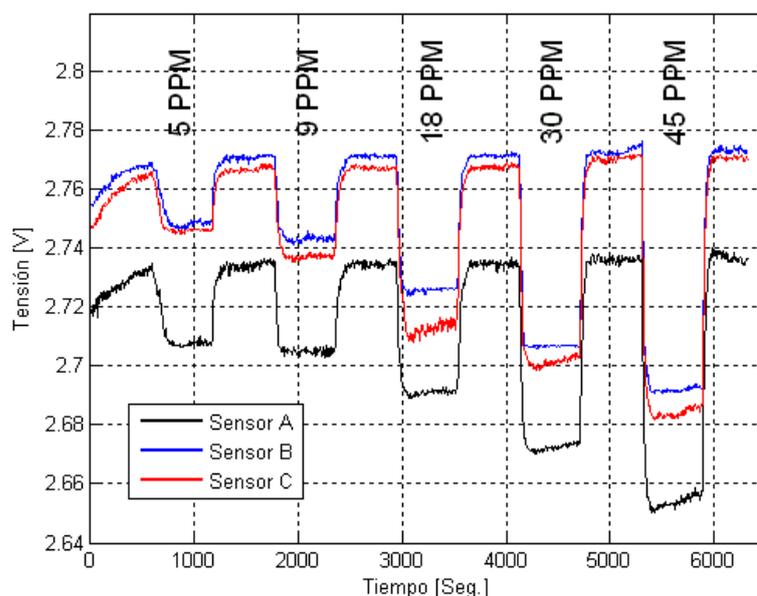


Figura 47. Datos promediados de ciclo completo de medición de distintas concentraciones de CO. Las concentraciones de CO son de 5 ppm, 9 ppm, 18 ppm, 30 ppm y 45 ppm.

Mediante el método I, descrito en la sección 3.2.2, se calculan las integrales para todas las mediciones con sus correspondientes errores. En la Figura 48 se grafican los valores de las integrales normalizadas y promediadas en función de la concentración para el sensor A. Se obtienen resultados similares en los 3 sensores. Se observa un comportamiento lineal de las integrales de la señal para las concentraciones medidas. Mediante el software Origin versión 7.5 se realiza un ajuste de regresión lineal obteniendo la ecuación (4.1).

$$I = a_1 + b_1 \cdot C \quad (4.1)$$

Donde:

C : Concentración de CO

I : Integral de la señal normalizada y promediada

$$a_1 = 15,237 \pm 1,07$$

$$b_1 = 1,402 \pm 0,041$$

Despejando la concentración se obtiene la ecuación (4.2).

$$C = (I - a_1) / b_1 \quad (4.2)$$

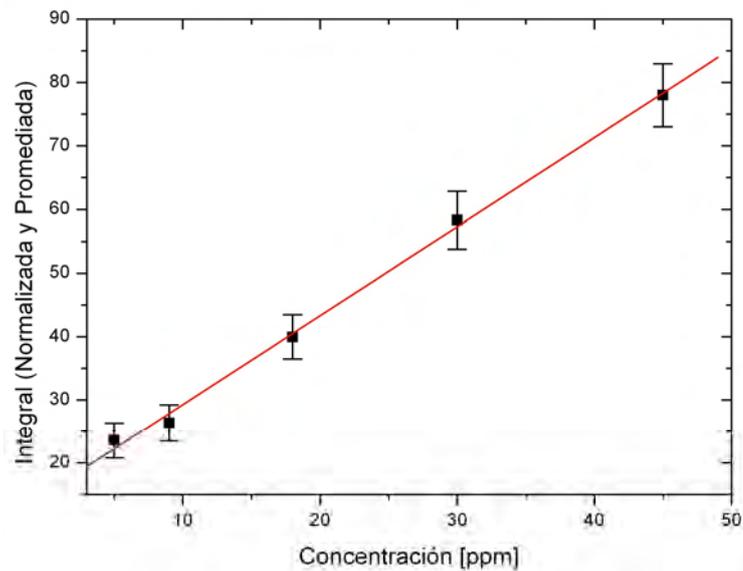


Figura 48. Caracterización de sensores de SnO₂. Gráfico de valor de integral de la señal para distintas concentraciones de CO.

(■) Valor Medio, (—) Ajuste lineal: $I = a_1 + b_1 \cdot C$ con I: integral y C: concentración

Mediante el método II, descrito en la sección 3.2.2, se compara la diferencia de amplitudes de tensión entre la línea de base y el máximo de la medición efectuada para todas las mediciones con sus correspondientes errores. En la Figura 49 se grafican las diferencias de tensión normalizadas en función de la concentración para el sensor A. Se obtienen resultados similares en los 3 sensores. También se observa un comportamiento lineal de los resultados. Se realiza un ajuste lineal obteniendo la ecuación (4.3).

$$D = a_2 + b_2 \cdot C \quad (4.3)$$

Donde:

C : Concentración de CO

D : Diferencia de tensión normalizada

$$a_2 = (6,03 \pm 0,53) \times 10^{-3}$$

$$b_2 = (0,592 \pm 0,02) \times 10^{-3}$$

Despejando la concentración se obtiene la ecuación (4.4).

$$C = (D - a_2) / b_2 \quad (4.4)$$

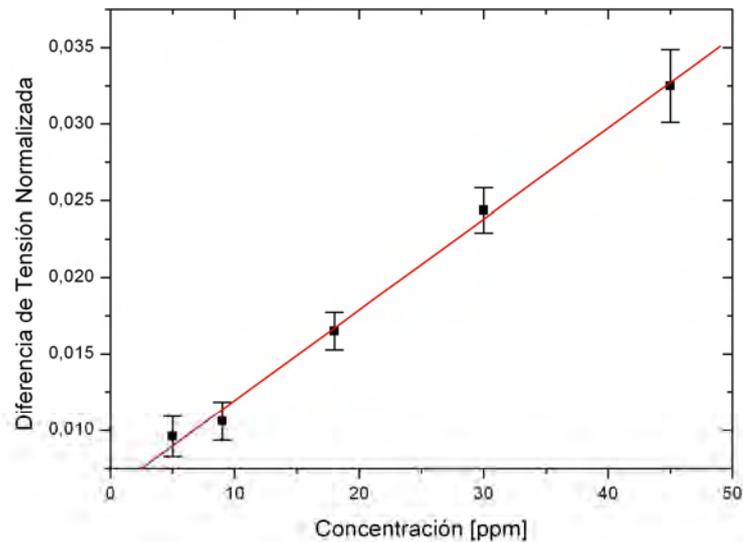


Figura 49. Caracterización de sensores de SnO₂. Gráfico de diferencia de amplitudes para distintas concentraciones de CO.

(■) Valor Medio, (—) Ajuste lineal: $D = a_2 + b_2 \cdot C$ con D : diferencia de amplitudes y C : concentración

Con ambos métodos se calculan las rectas correspondientes, para poder medir una mezcla de CO desconocida y calcular su concentración mediante el uso de la NE PATAGONIA.

En la Tabla X se muestran los resultados del cálculo de la integral según Método I y de la diferencia de amplitudes según el Método II con sus correspondientes errores. El sensor pudo detectar hasta un mínimo de 18 ppm, mientras que las señales de 5 ppm y 9 ppm no se discriminan pues se superponen los márgenes de error.

Tabla X. Resultados de las mediciones de distintas concentraciones de CO con sensores de SnO₂. Cálculo de la integral según Método I y de la diferencia de amplitudes según el Método II.

	<i>I</i> Integral	ΔI Error absoluto	<i>D</i> : Diferencia de Amplitudes	ΔD Error absoluto
5 ppm	23,557	2,77	$9,596 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-3}$
9 ppm	26,359	2,87	$10,599 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$
18 ppm	39,94	3,5	$16,501 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$
30 ppm	58,34	4,55	$24,383 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$
45 ppm	77,99	4,98	$32,489 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-3}$

4.3 Resultados de las mediciones realizadas para la determinación de la calidad organoléptica del pescado

Para determinar la calidad organoléptica del pescado, se utiliza la NE PATAGONIA para medir soluciones de trimetilamina (TMA) diluida en agua. La TMA es un buen indicador de la calidad organoléptica del pescado [2],[3]. Posteriormente se realizan mediciones de filete de merluza con la misma NE, donde se toman muestras con distintos tiempos de pérdida de cadena de frío. En la sección 3.3.2 se explican las condiciones generales de medición, en la sección 3.3.3 se detallan los protocolos utilizados para medir TMA y en sección 3.3.4 para merluza. En la sección 3.3.5 se detalla el procesamiento de señales para mediciones de TMA y merluza con 4 métodos distintos de extracción de huella característica. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

4.3.1 Resultados de Medición de TMA

En la Figura 50 se muestra a modo de ejemplo para el sensor 1 de NE PATAGONIA un conjunto de señales que son el resultado de las mediciones para distintas concentraciones de N-TMA indicadas en la Tabla IV de la sección 3.3.3. Se presentan 48 señales para este sensor las cuales incluyen las mediciones de aire. Se obtienen resultados similares para los 7 sensores restantes.

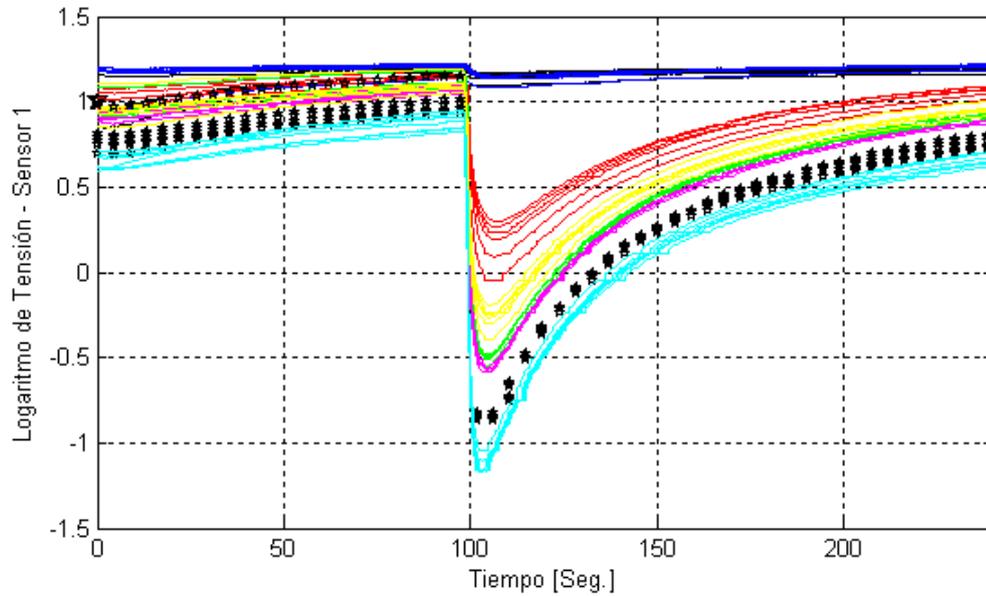


Figura 50. Logaritmo de las señales para mediciones de TMA con distintas concentraciones. Se gráfica el logaritmo de la tensión del sensor medida en función del tiempo. Los valores de las concentraciones están expresadas en ppm de N-TMA: (—) T1: 3 ppm, (—) T2: 30 ppm, (—) T3: 60 ppm, (—) T4: 90 ppm, (—) T5: 120 ppm, (*) T6: 150 ppm, (—) T7: 240 ppm, (—) Aire.

En la Figura 51 se muestra el diagrama PCA para mediciones de TMA con distintas concentraciones. Para obtener la huella característica, se analizan los 8 sensores y se utiliza el método I descrito en la sección 3.3.5, donde se calculan las constantes de desorción k_1 . Se utiliza clasificador lineal y se observa una buena separación de las muestras de TMA.

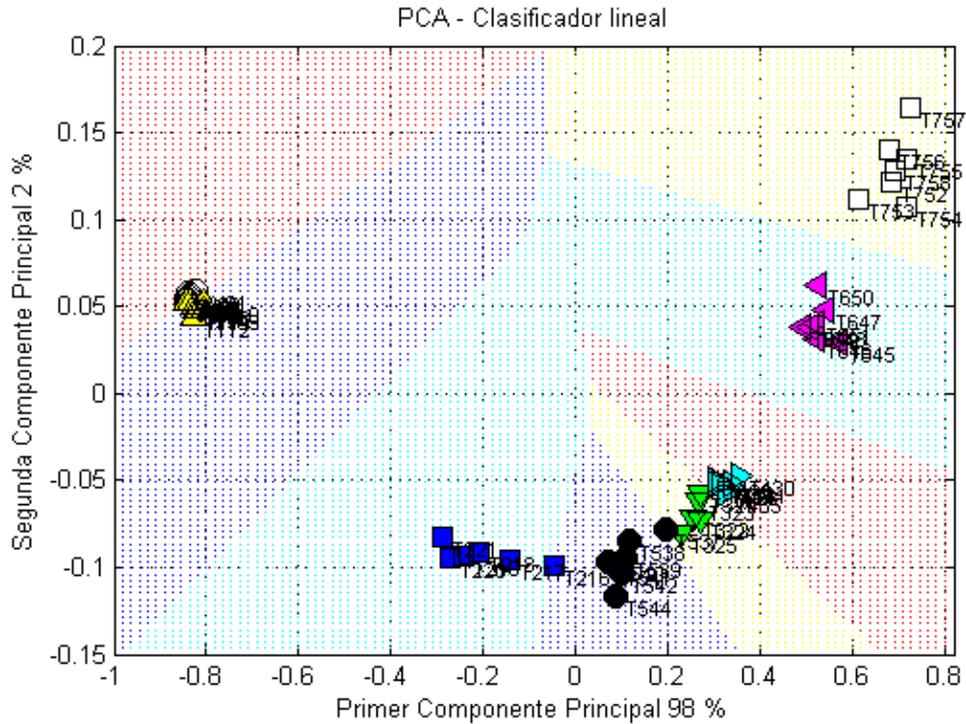


Figura 51. Resultados PCA para mediciones de TMA con distintas concentraciones. Método I (constantes de desorción). Mediante Clasificador lineal se observan distintas zonas. (○): Aire, (△) T1: 3 ppm, (■) T2: 30 ppm, (▽) T3: 60 ppm, (▶) T4: 90 ppm, (●) T5: 120 ppm, (◀) T6: 150 ppm, (□) T7: 240 ppm

4.3.1 Resultados de medición de la calidad organoléptica del filete de merluza

En la Figura 52 se muestra a modo de ejemplo para el sensor 1 de NE PATAGONIA un conjunto de señales que son el resultado de las mediciones para distintas calidades organolépticas del filete de merluza indicadas en la Tabla V de la sección 3.3.4. Se presentan 60 señales para este sensor las cuales incluyen las mediciones de aire. Se obtienen resultados similares para los 7 sensores restantes.

En la Figura 53 se muestra el diagrama PCA para mediciones filete de merluza, con distintas calidades organolépticas. Para obtener la huella característica, se analizan los 8 sensores y se utiliza el método I, donde se calculan las constantes de desorción k_1 (ver sección 3.3.5). Se separan las muestras con clasificador lineal.

Se observa una buena discriminación de las muestras.

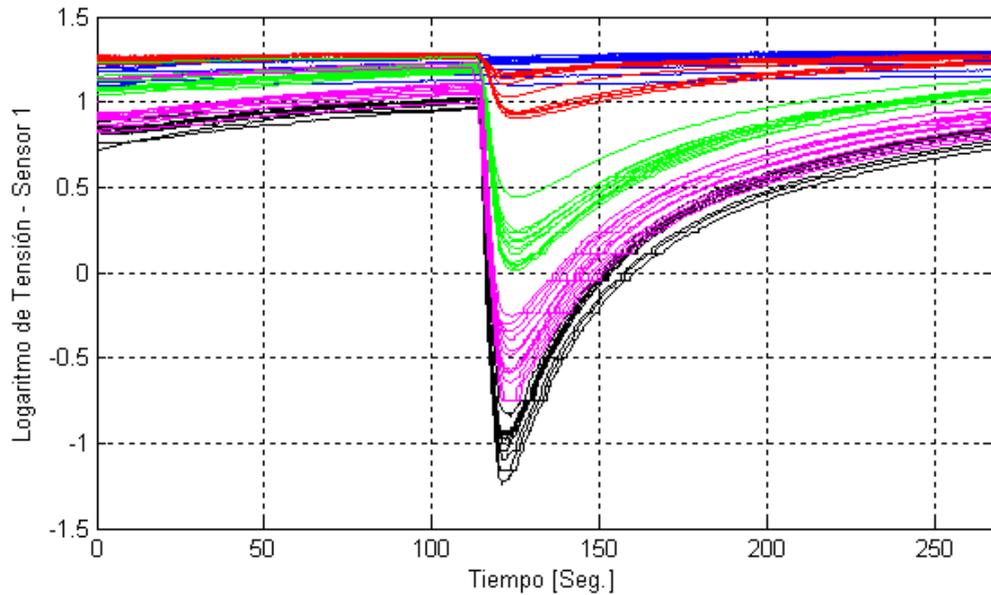


Figura 52. Logaritmo de las señales para mediciones de filete de merluza con distintas calidades organolépticas. Tiempos de pérdida de cadena de frío: (—) 0 horas, (—) 4 horas, (—) 8 horas y (—) 24 horas. (—) Aire.

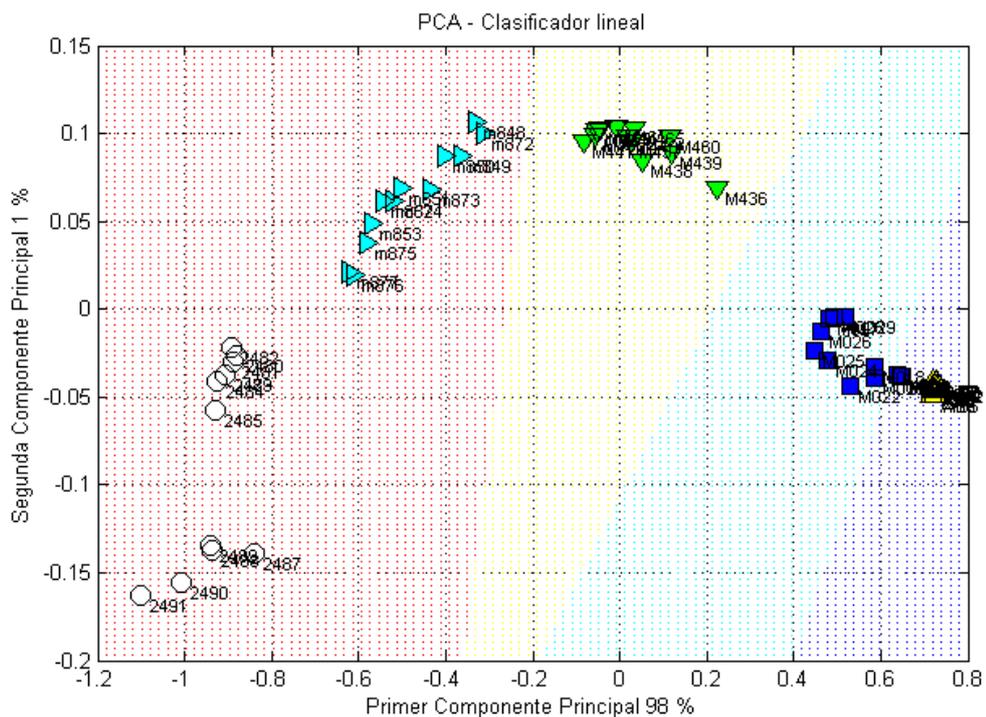


Figura 53. Resultados PCA para discriminaciones de merluza con distintas calidades organolépticas. Método I (constantes de desorción). Clasificador lineal. Tiempos de pérdida de cadena de frío: (■) 0 horas, (▼) 4 horas, (▲) 8 horas y (○) 24 horas. (▲) Aire.

En la Tabla XI se muestran los valores medios y errores absolutos de las primeras constantes de desorción k_1 (calculadas con Método I de sección 3.3.5), para los distintos grupos de filete de merluza y de aire. En la Figura 54 se grafican los mismos resultados.

Se puede realizar un ajuste de las constantes k_1 en función del tiempo de pérdida de cadena de frío.

Tabla XI. Constantes de desorción k_1 para medición de filete de merluza - Método I.

		Valor Medio de k_1 [1/s]	Δk_1 : Error absoluto [1/s]
Aire		0,0065	0,0036
Merluza: Tiempo de pérdida de cadena frío	0 horas	0,0988	0,0443
	4 horas	0,3172	0,061
	8 horas	0,5386	0,053
	24 horas	0,6949	0,077

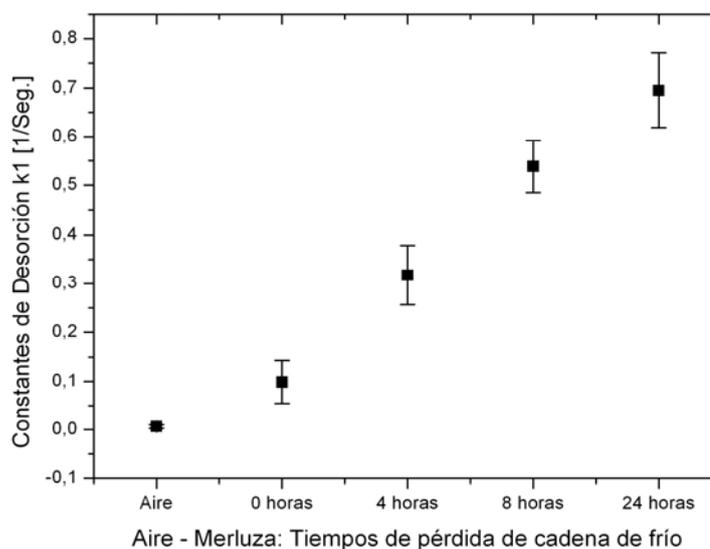


Figura 54. Constantes de desorción k_1 para mediciones de aire y de merluza con distintas calidades organolépticas. Los grupos de merluza están separados según los tiempos de pérdida de cadena de frío. Gráfico de (■) Valor Medio de k_1 y error absoluto.

En la Figura 55 se muestran los coeficientes de aproximación de las señales (coeficientes cA5) calculados mediante Transformada Wavelet Discreta (ver sección 3.3.5 Método III y IV). Se normalizan los coeficientes cA5 respecto de su línea de base. Estos coeficientes corresponden a las componentes de baja frecuencia de la señal [17],[81],[82].

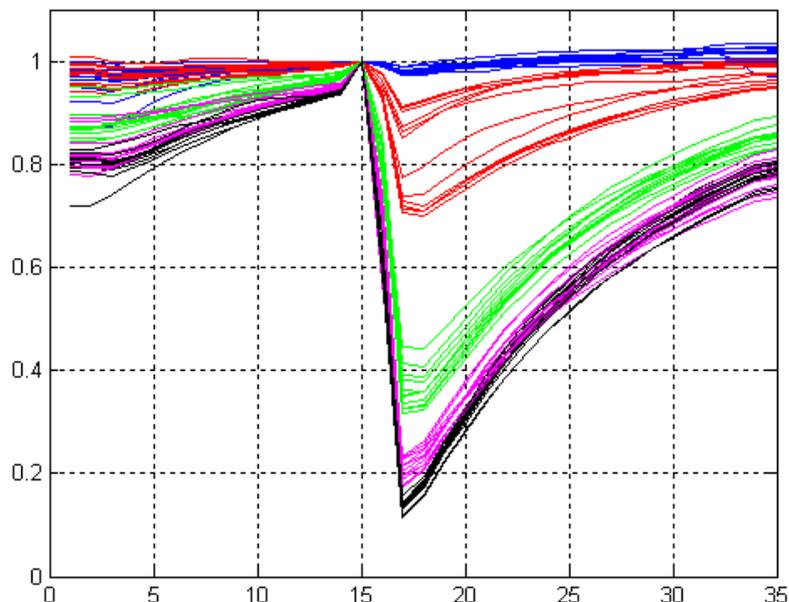


Figura 55. Análisis de señales con Onditas (wavelets) para mediciones de filete de merluza con distintas calidades organolépticas. Se grafican los coeficientes cA5 normalizados calculados mediante Transformada Wavelet Discreta. Tiempos de pérdida de cadena de frío: (—) 0 horas, (—) 4 horas, (—) 8 horas y (—) 24 horas. (—) Aire.

En la Figura 56 se muestran los resultados del análisis PCA para mediciones filete de merluza, en este caso se obtiene la huella característica mediante el método III: análisis de señales mediante Transformada Wavelet – zona I (ver sección 3.3.5). Se muestran los resultados en 2 dimensiones (ejes correspondientes a primera y segunda componente principal). Una vez obtenido el gráfico PCA se separan las muestras con clasificador lineal. Se observa una buena separación de las distintas muestras de pescado. En la Figura 57 se muestran los mismos resultados pero proyectados en 1 dimensión (solo se utiliza la primera componente principal). Se obtienen resultados satisfactorios y se simplifica la clasificación de las muestras. Para clasificar las muestras con PCA 1 Dimensión, para cada grupo se calcula el

valor medio entre el máximo de un grupo y el mínimo del grupo siguiente, obteniendo los límites de separación entre grupos.

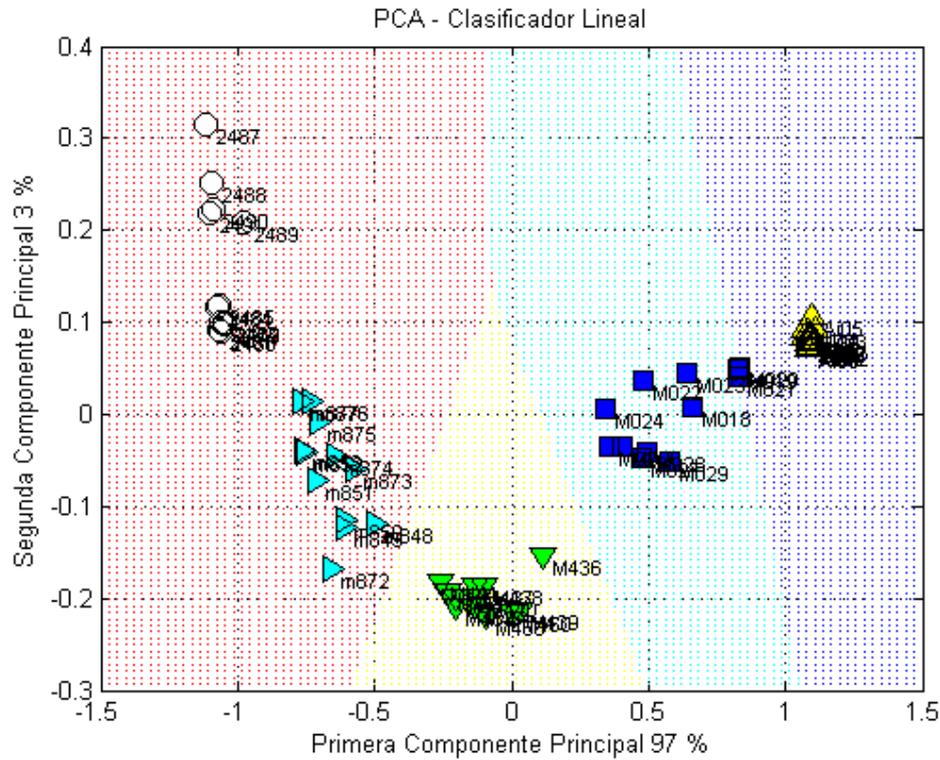


Figura 56. Resultados PCA 2 Dimensiones para discriminaciones de merluza con distintas calidades organolépticas. Método III (Wavelet - Zona I). Clasificador lineal. Tiempos de pérdida de cadena de frío: (■) 0 horas, (▼) 4 horas, (▶) 8 horas y (○) 24 horas. (▲) Aire.

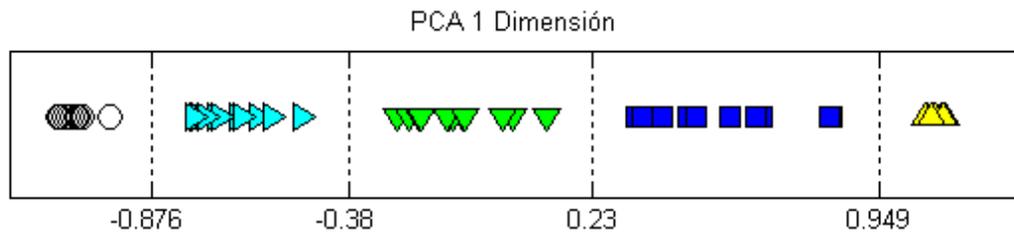


Figura 57. Resultados PCA 1 Dimensión para discriminaciones de merluza con distintas calidades organolépticas. Método III (Wavelet - Zona I). Las líneas en puntos separan los distintos grupos. Tiempos de pérdida de cadena de frío: (○) 24 horas, (▶) 8 horas, (▼) 4 horas y (■) 0 horas. (▲) Aire.

Con el fin de cuantificar la discriminación PCA se ha utilizado el valor de silhouette [42], explicado en la ecuación (3.1). El valor de medio de silhouette puede variar entre -1 y +1. La mejor discriminación corresponde al valor +1.

La Tabla XII muestra los valores medios de silhouette de los resultados PCA, para los 4 métodos de extracción de huella característica en mediciones de merluza. Observando la tabla se obtienen mejores resultados con los métodos I y III. Con los métodos II y IV se obtienen resultados peores.

Tabla XII. Valores medios de silhouette de discriminación PCA para los 4 métodos de extracción de huella característica en mediciones de Merluza.

El valor más alto corresponde a la mejor discriminación.

	Valor medio de silhouette
Método I Cálculo de constantes de desorción	0,822
Método II Integral de la señal	0.717
Método III Transformada Wavelet Discreta – Zona I	0.851
Método IV Transformada Wavelet Discreta – Zona II	0.819

Observando la Figura 53 resultados PCA con método I y la Figura 56 resultados PCA con método III (Wavelet – zona I), se tiene una leve mejora en la discriminación de las muestras de merluza con el método III. Esto coincide con los resultados de la Tabla XII, con el método III se obtienen mejores resultados PCA con mayor discriminación de las muestras.

4.4 Resultados de la comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA (responsable del “olor” a pescado)

En la Figura 58 se muestran las señales obtenidas de mediciones de TMA a distintas temperaturas con sensores de película delgada de SnO₂, en la Figura 59 con sensores poliméricos.

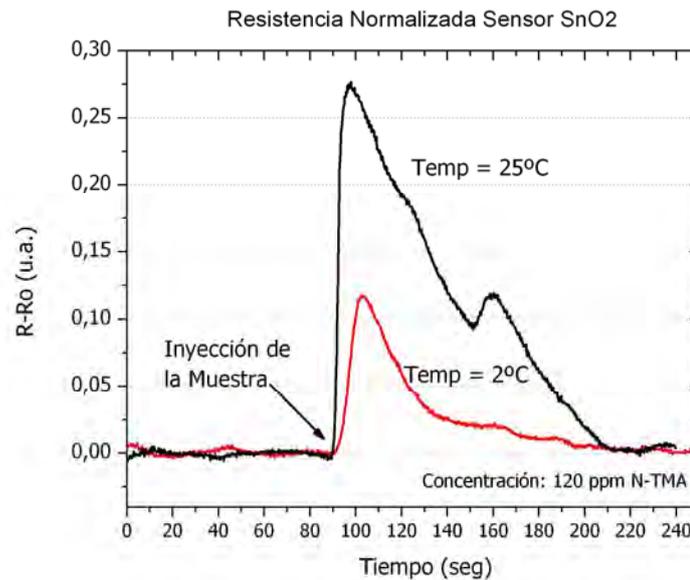


Figura 58. Señales obtenidas de mediciones de TMA a distintas temperaturas con sensores película delgada de SnO₂. Gráfico de resistencia normalizada en función del tiempo.

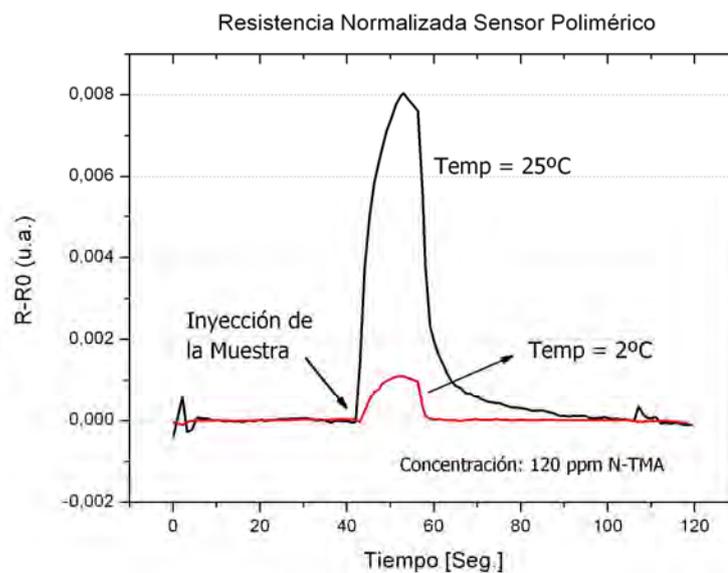


Figura 59. Señales obtenidas de mediciones de TMA a distintas temperaturas con sensores poliméricos. Gráfico de resistencia normalizada en función del tiempo.

En las Figura 58 y en la Figura 59 se observa que los 2 sensores discriminan las muestras de TMA. Sin embargo se utilizan distintos tiempos de inyección de muestra, debido a que los sensores de SnO₂ son mucho más sensibles a la TMA respecto de los sensores poliméricos.

Al aumentar los tiempos de inyección de muestra se saturan los sensores y se pueden obtener mediciones erróneas. Estos son factores importantes a tener en cuenta en el momento de seleccionar los sensores y determinar el protocolo de medición correcto.

En el caso del sensor polimérico se toman 10 segundos como tiempo de inyección de muestra para las mediciones de conservación de la muestra a 2 °C y 25 °C. Para el sensor de SnO₂ se toman solo 5 segundos en el caso de mediciones con conservación de la muestra a 2 °C y 1 segundo en el caso de mantener la muestra a 25 °C.

4.5 Resultados de la selección de Algoritmos de extracción de parámetros y clasificación de muestras

Se realizaron pruebas exhaustivas de los 52 métodos propuestos descritos en la Tabla VII, combinando en forma aleatorio los datos para entrenar los algoritmos con los datos a medir (clasificar). Cada método se repitió 1500 veces para verificar robustez del algoritmo y para calcular desviación estándar de los IR (IR: valor porcentual del índice de reconocimiento correcto, explicado en sección 3.5.1, ecuación (3.13)).

Se utilizaron datos provenientes de mediciones de pescado filete de merluza, con distintas calidades organolépticas.

En la Tabla XIII se muestran los resultados obtenidos de la selección de algoritmos de extracción de parámetros y clasificación, ordenados según su número de método. Se muestran los valores medios de IR (valor porcentual del índice de reconocimiento correcto).

En la Figura 60 se muestran los mismos resultados en gráfico de barras, se representa el valor de IR promedio con su desviación estándar.

Observando la tabla, los métodos 1,7,8,11,15,24,35,36,39,43 y 52 tienen un IR promedio (promedio del índice de reconocimiento correcto) del 100 %. Es decir que clasificaron correctamente todas sus mediciones en las 1500 repeticiones realizadas. Además se verifica que son robustos debido a que convergen siempre. Son resultados muy satisfactorios y los métodos son óptimos para discriminar las mediciones realizadas.

Los métodos 21, 37, 49, 50, 13, 22 y 51 tienen IR promedio menor al 75 %, no discriminan correctamente las mediciones realizadas. Se descarta el uso de estos métodos.

Analizando los algoritmos utilizados en cada método y su IR promedio se seleccionan los mejores algoritmos y se descartan aquellos que clasifican incorrectamente.

Los algoritmos Bayesianos sin extracción de parámetros, determinadas configuraciones de redes neuronales y K-NN con métrica correlación no funcionan correctamente.

Los algoritmos Kernel LDA (GDA) y Kernel PCA discriminan bien el conjunto de mediciones realizadas, pero tienen alta carga computacional. Se descarta el uso de estos algoritmos.

Determinadas configuraciones de redes neuronales discriminan bien, sin embargo se obtuvieron mejores resultados con otros métodos de menor carga computacional.

Los análisis discriminantes con funciones lineales y cuadráticas funcionan correctamente y tienen alto IR promedio (95 al 99%)

Los algoritmos discriminante lineal Fisher, K-NN métrica euclidiana y métrica cityblock discriminan correctamente con y sin extracción previa de parámetros (PCA)

Resumiendo los resultados obtenidos, para las mediciones de merluza realizadas, conviene extraer parámetros con los algoritmos:

- PCA
- Fisher (clasifica y también extrae parámetros)

Estos algoritmos funcionan correctamente y tienen baja carga computacional respecto de otros.

Para clasificar conviene utilizar los algoritmos:

- K-NN con métrica euclidiana y cityblock
- Fisher

Tabla XIII. Resultados obtenidos de la Selección de Algoritmos de extracción de parámetros y clasificación. IR: valor medio del índice de reconocimiento correcto.

Método	Descripción de Algoritmos utilizados	IR %
1	Fisher modificado y K-NN	100,00
2	Análisis Discriminante – Función diagonal lineal	95,16
3	Análisis Discriminante – Función diagonal cuadrática	99,87
4	Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock.	80,27
5	Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock. Combinado con K-NN	80,51
6	Cmeans: Clúster K-Means con centroides toolbox sprtool versión 2.09	83,06
7	K-NN Métrica Euclidiana Matlab 7.8	100,00
8	K-NN Métrica Cityblock	100,00
9	K-NN Métrica Correlación	96,37
10	K-NN Métrica coseno	94,39
11	K-NN Métrica Euclidiana toolbox sprtool versión 2.09	100,00
12	Perceptrón de múltiples clases	97,91
13	Bayesiano	59,23
14	Análisis Discriminante Generalizado: GDA (kernel LDA) y K-NN	99,84
15	Kernel PCA y K-NN	100,00
16	Perceptrón cuadrático de múltiples clases	97,39
17	Red Neuronal BP – s/ capa oculta -8 neuronas entrada – 1 neurona salida	95,81
18	Clasificador Lineal – algoritmo PRTools41	96,22
19	Clasificador Cuadrático – algoritmo PRTools41	84,01
20	Clasificador Parzen – algoritmo PRTools41	99,95
21	Red Neuronal BP -1 capa oculta, 8 neuronas entrada y 1 neurona salida	17,74
22	Red Neuronal BP -2 capas ocultas, 8 neuronas entrada y 1 neurona salida	63,16
23	Red Neuronal BP -3 capas ocultas, 8 neuronas entrada y 1 neurona salida	85,03
24	K-NN Métrica Euclidiana toolbox PRTools 4.1	100,00
25	PCA - Fisher modificado y K-NN	99,98
26	PCA - Análisis Discriminante – Función lineal	95,06
27	PCA - Análisis Discriminante – Función diagonal lineal	95,07
28	PCA - Análisis Discriminante – Función cuadrática	99,55
29	PCA - Análisis Discriminante – Función diagonal cuadrática	99,79
30	PCA - Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock.	77,73
31	PCA - Clúster K-Means con centroides. Métrica Cityblock. K-NN	77,71
32	PCA - Clúster K-Means con centroides. Métrica Euclidiana cuadrática.	76,33
33	PCA - Clúster K-Means c/ centroides. Métrica Euclidiana cuadrática. K-NN	76,33
34	PCA - Cmeans: Clúster K-Means con centroides toolbox sprtool versión 2.09	94,79
35	PCA - K-NN Métrica Euclidiana Matlab 7.8	100,00
36	PCA - K-NN Métrica Cityblock	100,00
37	PCA - K-NN Métrica Correlación	40,27
38	PCA - K-NN Métrica coseno	83,39
39	PCA - K-NN Métrica Euclidiana toolbox sprtool versión 2.09	100,00
40	PCA – Perceptrón de múltiples clases	97,88
41	PCA – Bayesiano	99,48
42	PCA - Análisis Discriminante Generalizado: GDA (kernel LDA) y K-NN	99,95
43	PCA - Kernel PCA y K-NN	100,00
44	PCA – Perceptrón cuadrático de múltiples clases	97,79
45	PCA -Red Neuronal BP -s/capa oculta -2 neuronas entrada-1 neurona salida	78,69
46	PCA - Clasificador Lineal – Toolbox PRTools41	95,00
47	PCA - Clasificador Cuadrático – Toolbox PRTools41	99,54
48	PCA - Clasificador Parzen – Toolbox PRTools41	98,26
49	PCA -Red Neuronal BP -1 capa oculta, 2 neuronas entrada y 1 neurona salida	41,31
50	PCA - Red Neuronal BP -2 capas ocultas, 2 neuronas entrada 1 neurona salida	54,11
51	PCA -Red Neuronal BP-3 capas ocultas,2 neuronas entrada y 1 neurona salida	63,62
52	PCA – KNN Métrica Euclidiana Toolbox PRTools 4.1	100,00

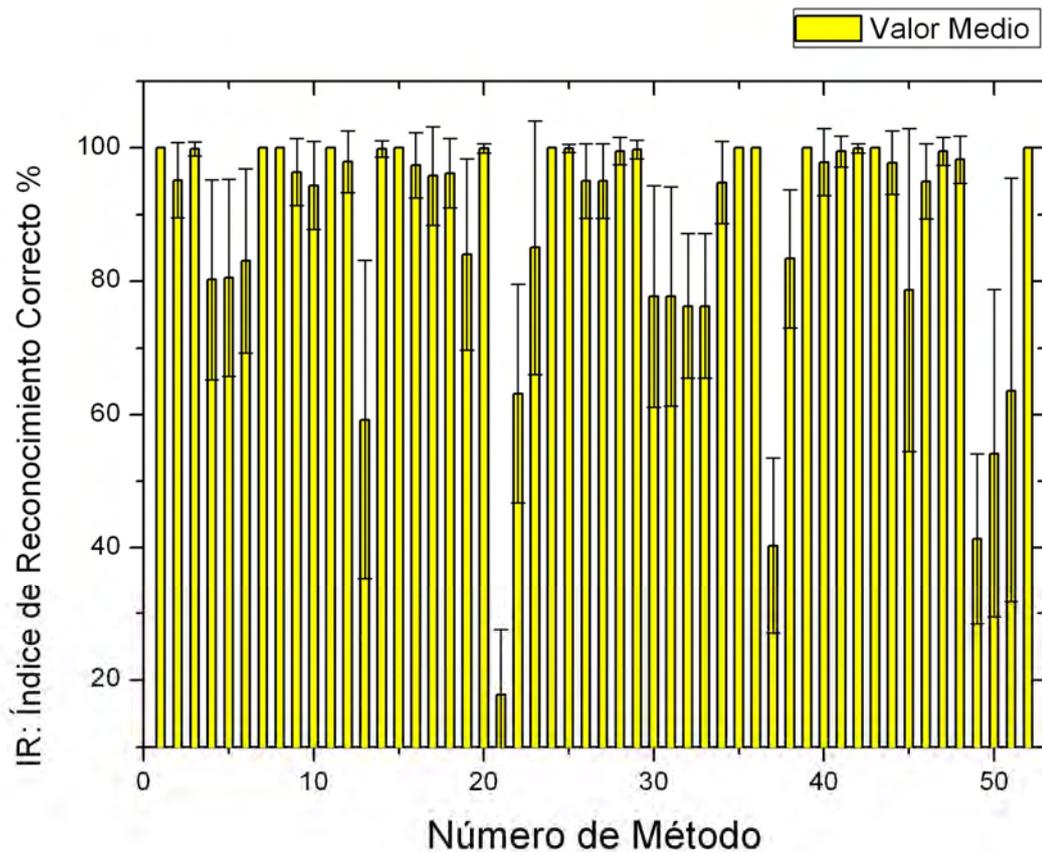


Figura 60. Valores de IR (índice de reconocimiento correcto) para los 52 métodos de procesamiento analizados.

A continuación se muestran los resultados PCA utilizando distintos clasificadores y distintos formatos gráficos.

En la Figura 61 se muestran los resultados de la discriminación de pescado de merluza con el método 26 (PCA y Análisis Discriminante – Función lineal). En la Figura 62 se muestran los resultados para el método 28 (PCA y Análisis Discriminante – Función cuadrática). Se tienen 4 grupos de pescado y 1 grupo de medición de Aire. Los gráficos PCA obtenidos se separaron en 5 zonas correspondientes a los 5 grupos medidos.

En la Figura 63 se muestran los resultados PCA, para mediciones de merluza, con los métodos 46, 47, 48 y 50. Se utilizan los siguientes clasificadores: lineal, cuadrático, Parzen y red neuronal Back Propagation con 2 capas ocultas. Dependiendo del clasificador se observan distintas regiones trazadas en los gráficos PCA.

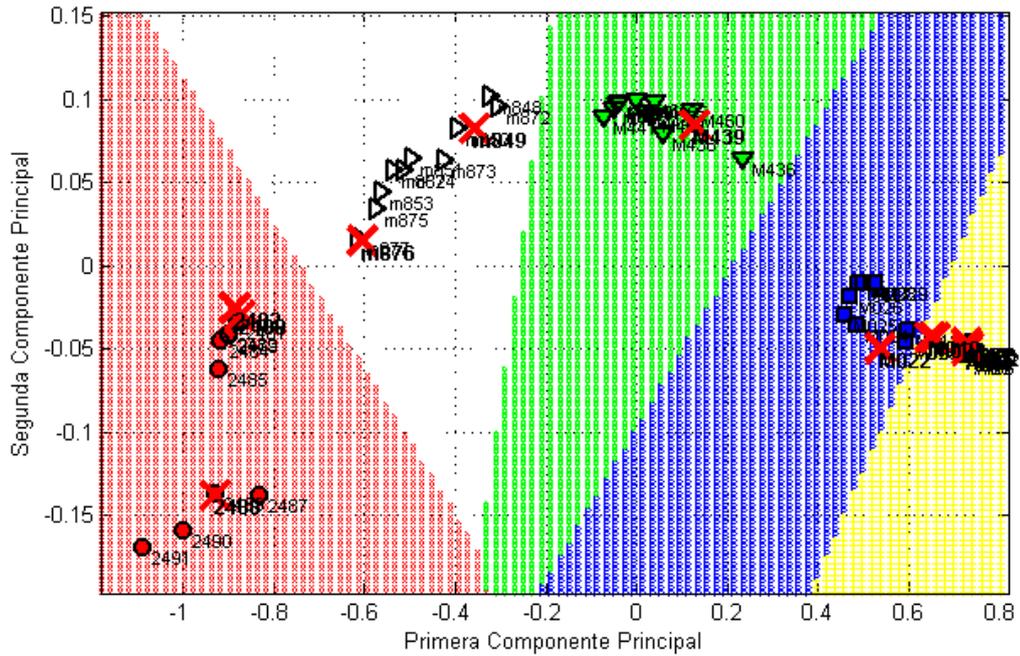


Figura 61. Resultados PCA para medición de merluza con distintas calidades organolépticas, separado con discriminante lineal. Se observan 5 grupos: (■) 0 horas pérdida cadena de frío, (▼) 4 horas pérdida cadena de frío, (▷) 8 horas pérdida cadena de frío, (●) 24 horas pérdida cadena de frío, (●) Aire y (X) Mediciones agregadas y clasificadas correctamente

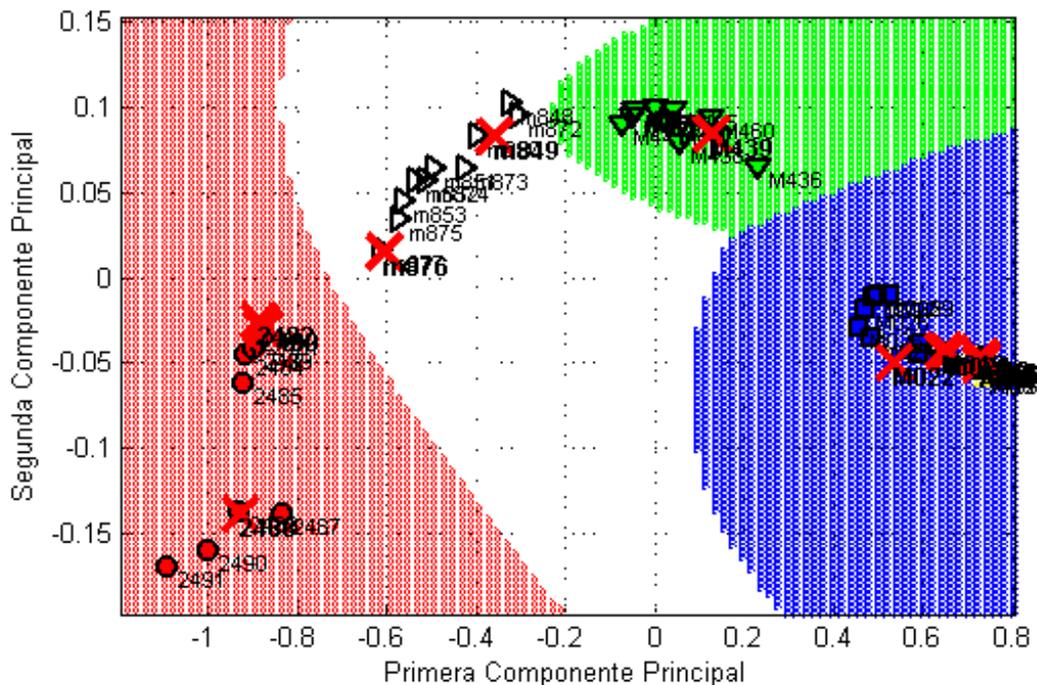


Figura 62. Resultados PCA para medición de merluza con distintas calidades organolépticas, separado con discriminante cuadrático. Se observan 5 grupos: (■) 0 horas pérdida cadena de frío, (▼) 4 horas pérdida cadena de frío, (▷) 8 horas pérdida cadena de frío, (●) 24 horas pérdida cadena de frío, (●) Aire y (X) Mediciones agregadas y clasificadas correctamente

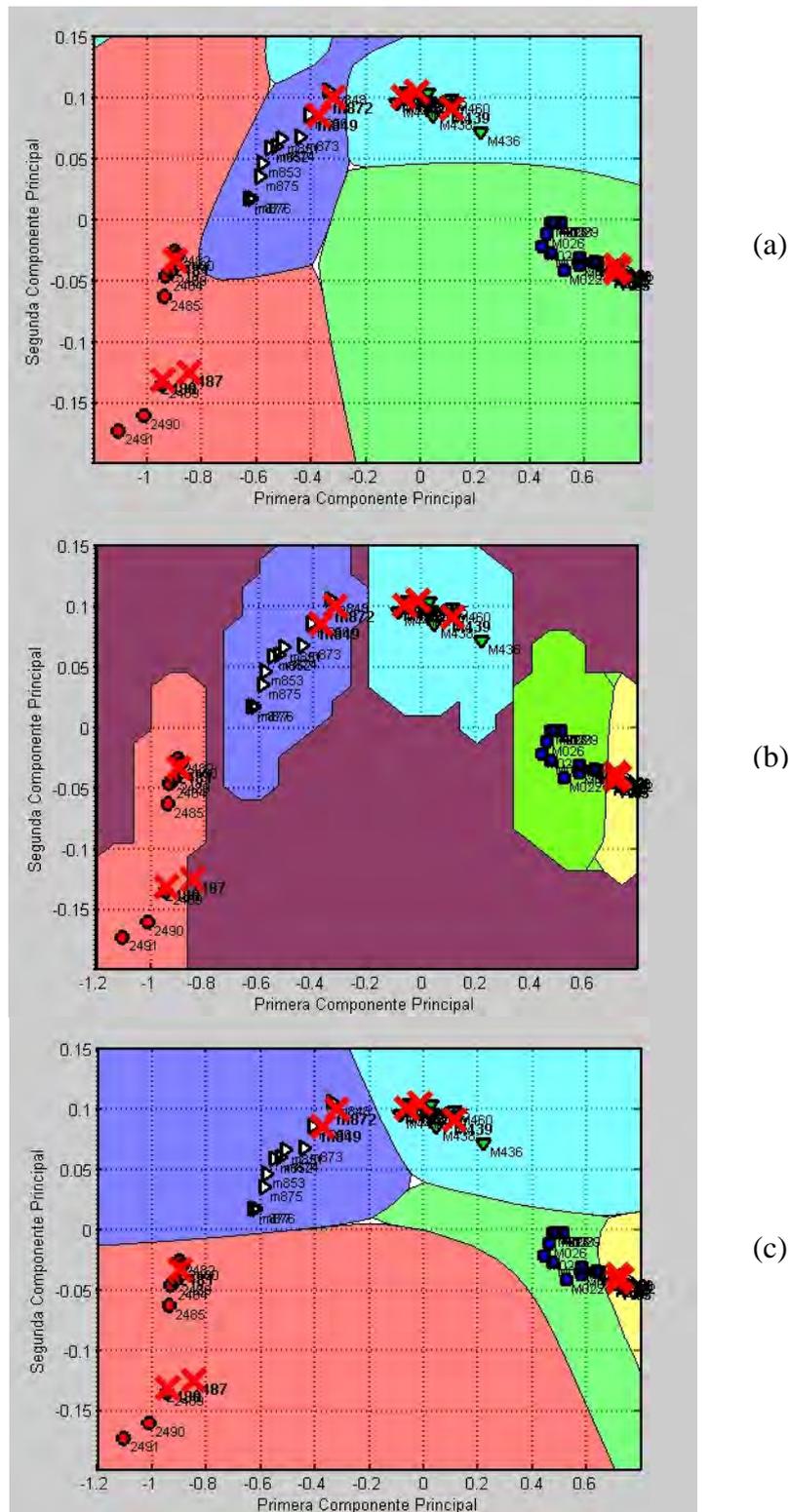


Figura 63. Resultados PCA para medición de merluza con distintas calidades organolépticas, separado con 3 clasificadores distintos. Clasificador: (a) cuadrático, (b) Parzen y (c) red neuronal Back Propagation con 2 capas ocultas. Se observan 5 grupos: (■) 0 horas pérdida cadena de frío, (▼) 4 horas pérdida cadena de frío, (▷) 8 horas pérdida cadena de frío, (●) 24 horas pérdida cadena de frío, (X) Mediciones agregadas y clasificadas correctamente

4.6 Resultados de la vaporización láser de aceites de oliva para su discriminación mediante narices electrónicas.

A continuación se presentan los resultados de las mediciones con láser IR pulsado de alta potencia (ver Material y Métodos sección 3.6.2).

Para poder comparar los efectos de la irradiación con láser, en la Figura 64 se muestran los datos típicos adquiridos por uno de los 32 sensores poliméricos. Se gráfica la respuesta de un sensor en función del tiempo, con única muestra de aceite de oliva, denominada Aceite A, medida bajo los tres métodos descritos en la sección 3.6.2. Como se puede ver en la figura, la relación señal-ruido (S / R) se ha incrementado considerablemente por la vaporización con láser de Nd-Yag (método II) y con láser de CO₂ (método III). Con láser de CO₂ se obtiene mayor relación S / R.

Se observa el efecto que produce el láser sobre las muestras. Aumenta la intensidad de respuesta de los sensores, mejora la relación señal ruido y disminuye la dispersión de los valores

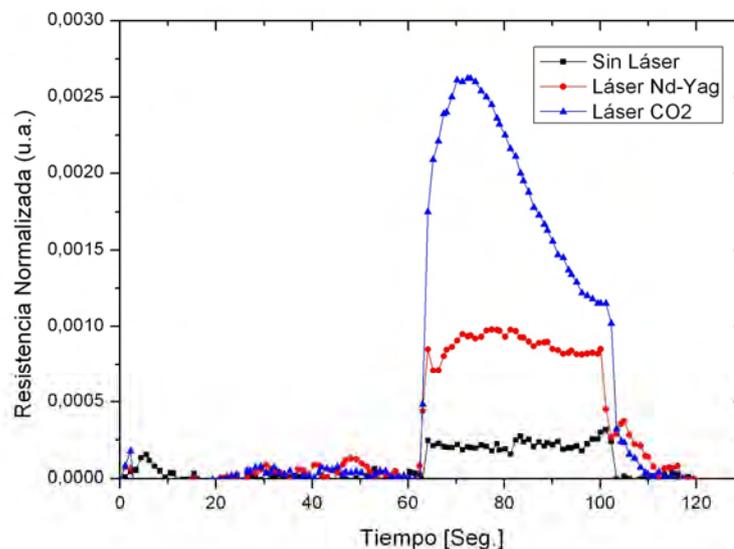


Figura 64. Respuesta temporal de un sensor para medición de aceite de oliva con y sin láser. (—) Sin láser, (—) con láser de Nd-Yag y (—) con láser CO₂

Se utiliza procesamiento de datos descrito en sección de Material y Métodos.

Las Figura 65 ,Figura 66 y Figura 67 representan los resultados PCA con y sin láser. Se muestra la efectividad de los protocolos utilizados para discriminar

entre dos aceites comerciales distintos. Como se puede observar el protocolo de medición con láser de CO₂ permite separar las muestras en dos grupos.

Con el fin de cuantificar la discriminación PCA se ha utilizado el valor de silhouette [42], explicado en la ecuación (3.1). El valor de medio de silhouette puede variar entre -1 y +1. La mejor discriminación corresponde al valor +1.

La Tabla XIV muestra los valores medios de silhouette obtenidos para los 3 métodos.

Tabla XIV. Valores de silhouette de discriminación PCA obtenidos para los 3 métodos de análisis con láseres.

	Método I	Método II	Método III
Valor silhouette	0,486	0,869	0,954

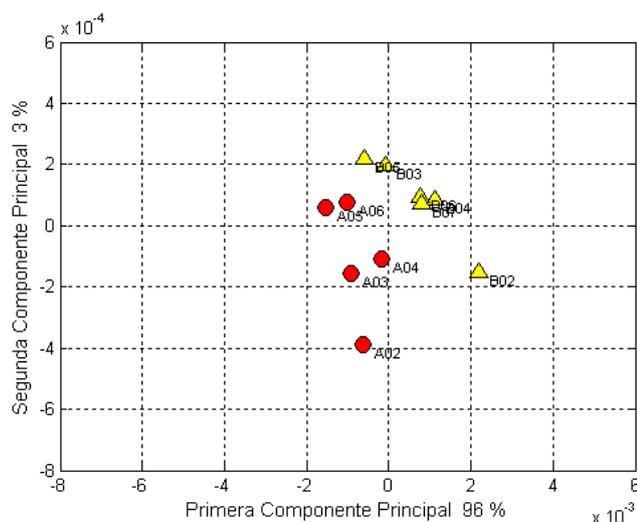


Figura 65. PCA para aceites de oliva analizado con método I (sin láser)

(●) Aceite A, (▲) aceite B

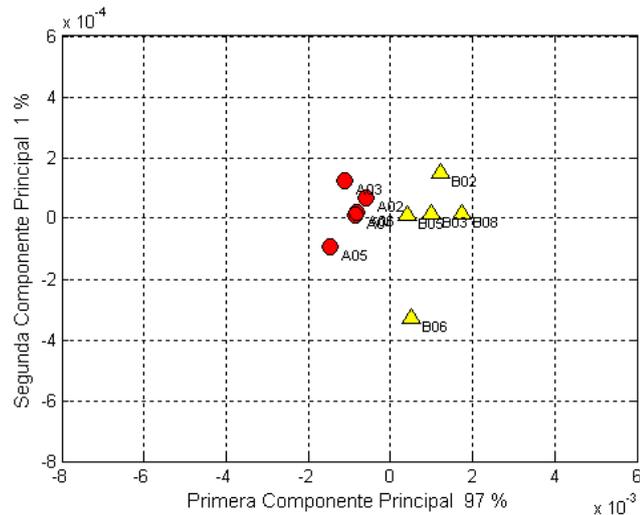


Figura 66. PCA para aceites de oliva analizado con método II (con láser Nd-Yag)

(●) Aceite A, (▲) aceite B

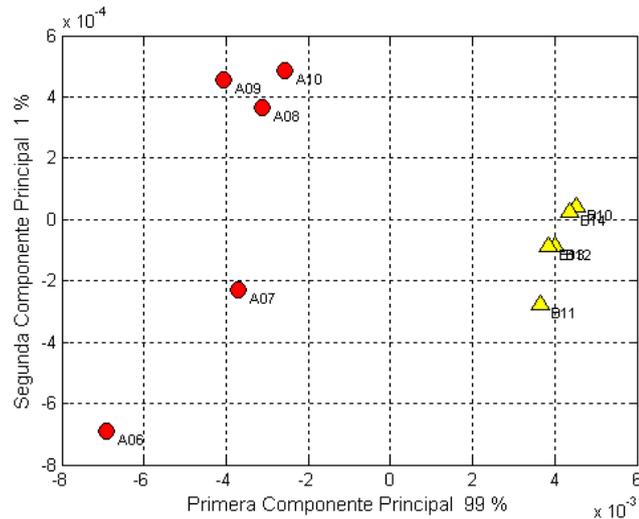


Figura 67. PCA para aceites de oliva analizado con método III (con láser CO₂)

(●) Aceite A, (▲) aceite B

Se demuestra que mejora dramáticamente el aumento en la selectividad de la NE con el uso de irradiación de láser pulsado IR de alta potencia.

A continuación se presentan los resultados de las mejoras de la sensibilidad de los sensores de gas utilizando láser continuo de baja potencia de irradiación (ver Material y Métodos sección 3.6.3).

Se analiza la capacidad de discriminación de los tres métodos planteados de análisis de NE con láser continuo de baja potencia. Para procesamiento de datos se han tenido en cuenta no sólo el valor de pico de cada una de las respuestas del

sensor, sino también las constantes de adsorción y desorción. Se considera la integral de cada señal de tiempo dividido por la integral de línea de base. Se realizó PCA de los datos correspondientes a los 3 métodos. En el método 2 se obtienen resultados similares al método 1, no se discriminan las muestras. La Figura 68 muestra los resultados para los 3 métodos. Es evidente que se consigue mejor discriminación con el Método 3.

Para el Método 3 se ha diseñado un algoritmo de clasificación para utilizar después del algoritmo PCA. Se utiliza un conjunto de entrenamiento de 70% de las muestras disponibles, tanto de aceites A y B, para entrenar la NE. Para fines de validación, se utiliza el 30% restante de las muestras medidas. Con el conjunto de entrenamiento, se realiza un análisis PCA no supervisado. Del gráfico PCA se establecen distintas regiones para las dos clases de aceite. Se asigna una variable de medición denominada x , se obtiene una determinada clase k , cuando el discriminante cuadrático $d_k(x)$ es máximo [129]. Se utilizan las ecuaciones (4.5) y (4.6).

$$d_k(x) = \frac{1}{2} \ln \left| \sum_k \right| - \frac{1}{2} m_k(x) \quad (4.5)$$

$$m_k(x) = (x - \mu_k)^T \sum_k^{-1} (x - \mu_k) \quad (4.6)$$

$m_k(x)$ es la distancia de Mahalanobis o distancia estática, μ_k es el valor medio de la clase correspondiente y \sum_k es la matriz de covarianza de cada clase k .

Se obtienen notables mejoras en las mediciones con muestras irradiadas con láser continuo de baja potencia de 650 nm. respecto de las muestras que no se irradian.

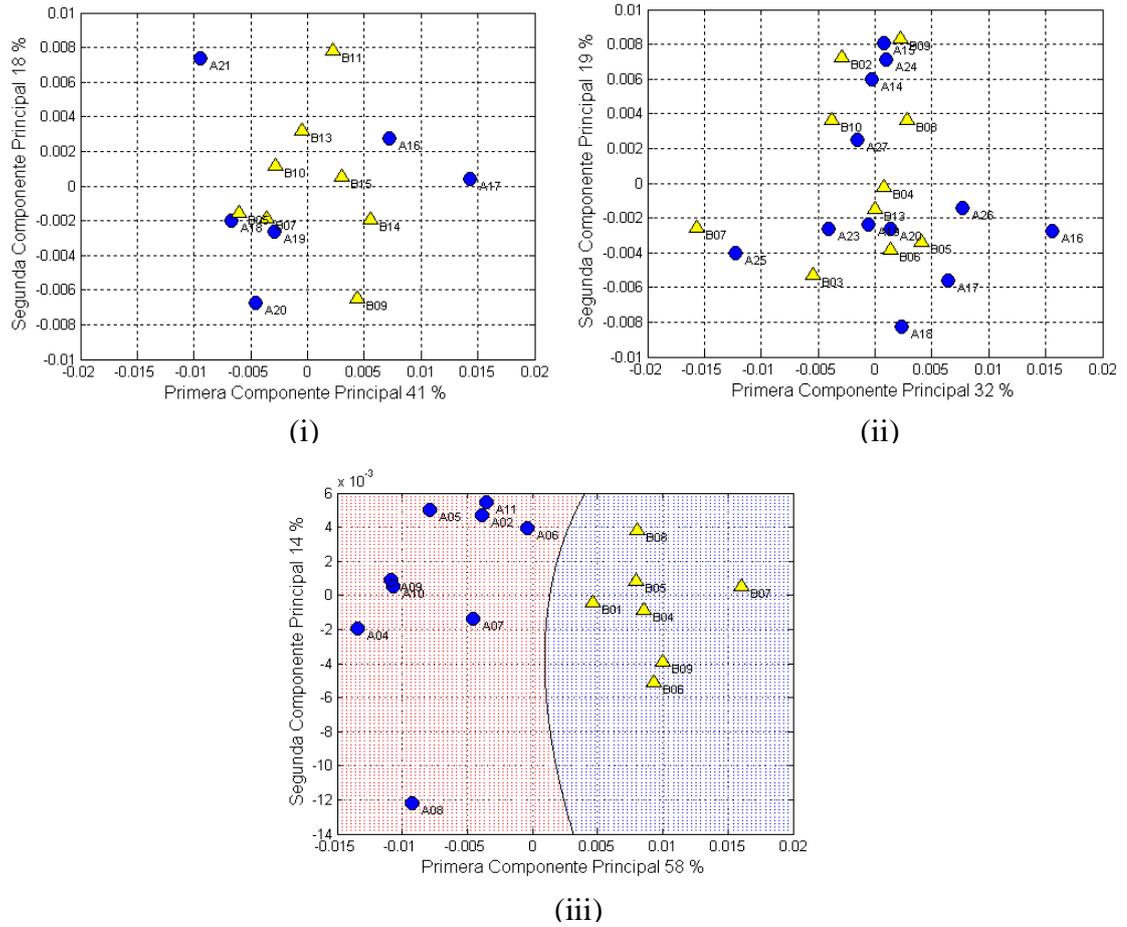


Figura 68. Análisis PCA para mediciones de aceites irradiados con láser de baja potencia. (●) Aceite A, (▲) aceite B.

(i) Método 1: sin láser, (ii) Método 2: con láser de 450 nm. y (iii) Método 3: con láser de 650 nm, se observan 2 regiones.

4.7 Resultados de la Identificación de gases mediante mediciones dinámicas realizadas con sensores de SnO₂

Se verifica que las mediciones de la resistencia de los sensores varían dependiendo de la temperatura y la humedad dentro de la cámara. Sin el uso de calefactores el tiempo de estabilización de la cámara es demasiado alto (100 minutos), ver Figura 69 (a), para esta medición la temperatura de la cámara se estabiliza en 36 ° C y la humedad relativa se estabiliza en 32 %. Sin embargo estos valores dependen de las condiciones ambientales. En la Figura 69 (b) se observa que agregando el sistema de calefacción en la cámara de sensores, sólo se demora 6 minutos en estabilizar la temperatura a 43 ° C y la humedad relativa se estabiliza en 23 %.

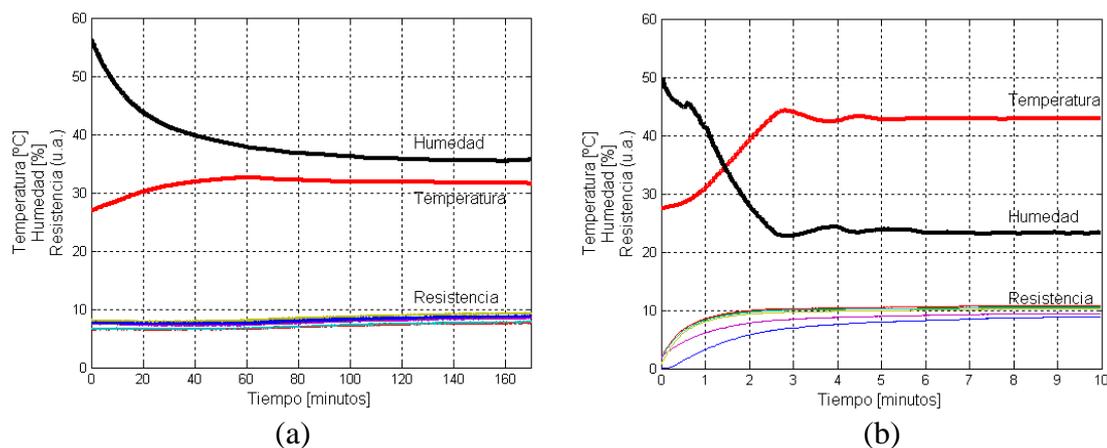


Figura 69. Mediciones de aire para determinar el tiempo de estabilización de la NE PATAGONIA desde su encendido. (a) Sin Calefactores, (b) Con Calefactores.

(—) Temperatura, (—) Humedad y Resistencia de 6 sensores

En la Figura 70 se muestran dos mediciones de alcohol etílico para determinar los tiempos que demora la nariz electrónica (NE) PATAGONIA en restablecer la línea de base luego de la inyección de la muestra. Con el uso de calefactores en las mediciones la NE demora 4 minutos, mientras que en las mediciones sin calefactores 9 minutos.

Esto significa que con el uso de calefactores se disminuye el tiempo de desorción de las muestras y se restablece la línea de base más rápido. Al tener mayor desorción, disminuyen las contaminaciones remanentes de mediciones anteriores, los tiempos de purgas de aire son menores y se reducen los tiempos de medición.

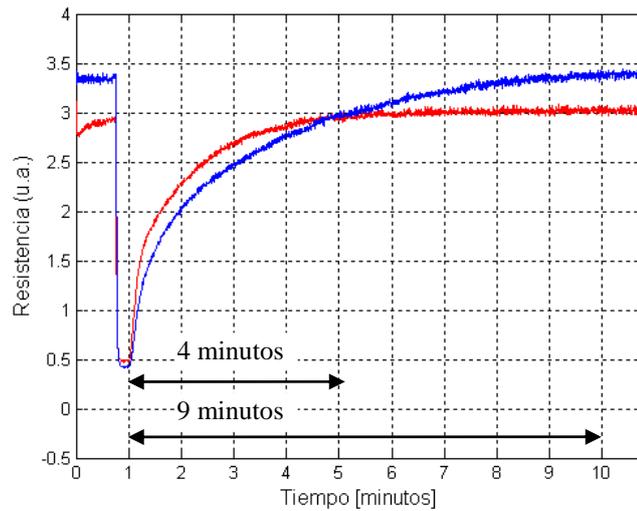


Figura 70. Mediciones de alcohol etílico para determinar el tiempo que demora la NE PATAGONIA en restablecer su línea de base con el agregado de calefactores.

(—) Con calefactores: 4 minutos y (—) sin calefactores: 9 minutos

En la Figura 71 se gráfica el logaritmo de la resistencia de los sensores en función del tiempo, con unidades arbitrarias. Las líneas gruesas indican las rectas de desorción calculadas. Se analizaron los 8 sensores de la NE y en todos los casos se obtienen resultados similares.

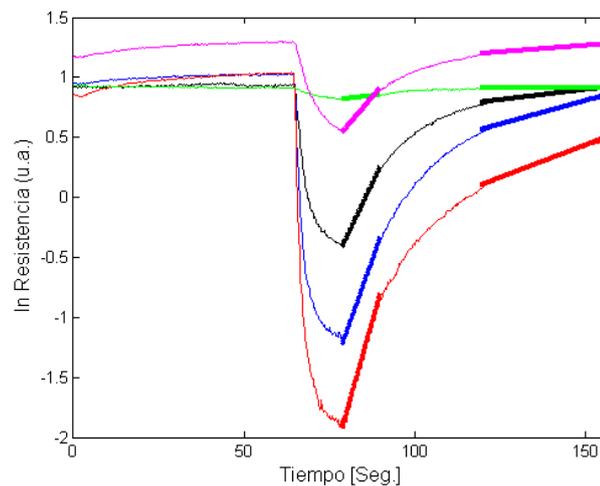


Figura 71. Logaritmo de la resistencia del sensor en función del tiempo para mediciones de alcohol etílico con distintas concentraciones. Se agregan las rectas de desorción calculadas. Concentraciones de alcohol etílico: (—) 0.001%, (—) 0.1%, (—) 1%, (—) 10% y (—) 100%. Las líneas gruesas corresponden a las rectas de desorción calculadas.

A partir de las constantes de desorción, en la Figura 72 se representa la velocidad de desorción de un sensor, en función de la concentración. Estas constantes se pueden utilizar en la NE para medir y determinar distintas concentraciones de soluciones de alcohol.

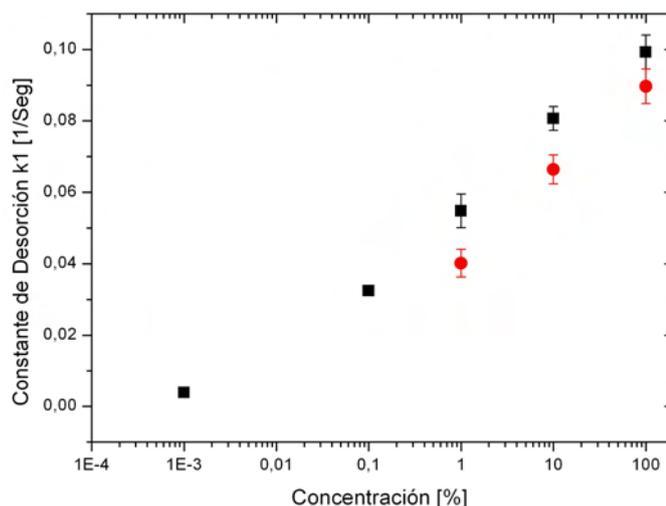


Figura 72. Velocidad de desorción de un sensor, constantes k_1 en función de la concentración para distintos alcoholes. (■) Alcohol etílico, (●) Alcohol isopropílico

Se ajustaron los datos con funciones exponenciales dobles. Para analizar el proceso de desorción del alcohol isopropílico y del alcohol etílico, planteamos las siguientes ecuaciones:



La (s) indica que el compuesto se encuentra retenido en la superficie del sensor y la (g) indica que el compuesto se libera en forma de gas.

Las reacciones (4.7), (4.10) y (4.13) representan los procesos de adsorción en la superficie de la película del sensor y las reacciones (4.8), (4.9), (4.11), (4.12) y (4.14) los procesos de desorción. Las constantes de desorción se midieron de acuerdo con este esquema. Estas constantes caracterizan inequívocamente cada compuesto y se utilizan como método de identificación con algoritmos PCA.

En la Figura 73 se grafican los resultados PCA.

Se tiene la ventaja que el cálculo de estas constantes no depende de la línea de base. No es necesario esperar una respuesta constante del sensor. Este hecho reduce los tiempos de medición. Por lo tanto se puede utilizar la respuesta dinámica del sensor para medir y clasificar distintos aromas.

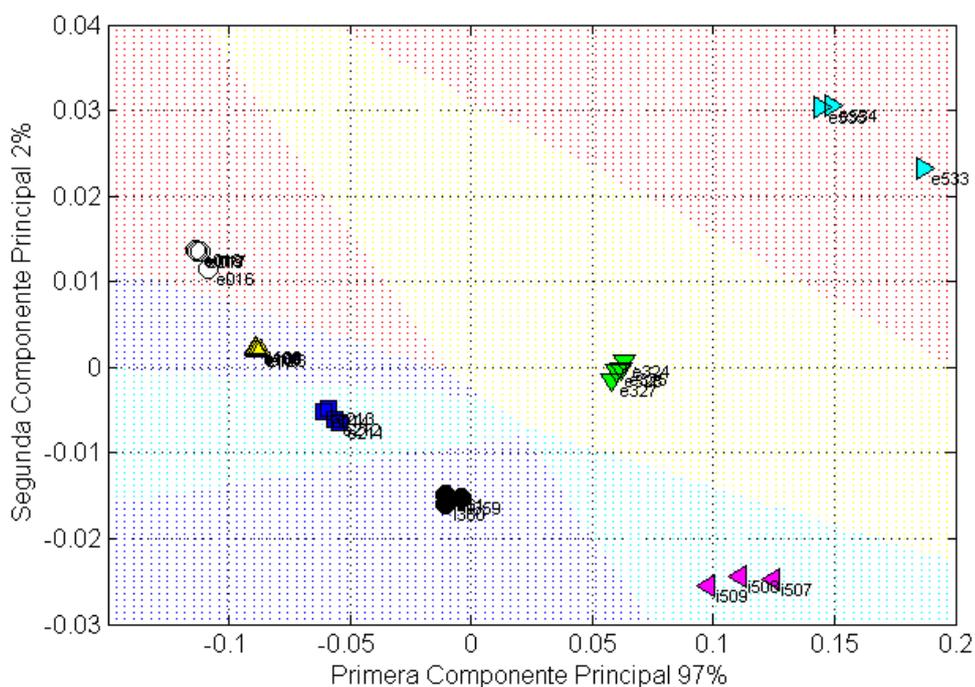


Figura 73. Resultados PCA utilizando la primera constante de desorción para la discriminación de distintos alcoholes. (O) Alcohol etílico a 0,01%, (▲) Alcohol etílico a 0,1%, (■) Alcohol etílico a 1%, (▼) Alcohol etílico a 10%, (▶) Alcohol etílico a 100%, (●) Alcohol isopropílico a 10%, (◀) Alcohol isopropílico a 100%

4.8 Resultados de la NE basada en Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS)

Las señales típicas obtenidas por este sistema se muestran en la Figura 74 para el caso del N_2 con concentración del 100%. Si bien la señal es modulada por la descarga eléctrica, es posible distinguir los cuatro compuestos. Los picos observados corresponden a las intensidades de los iones generados por la descarga. Las señales obtenidas dependen fuertemente de la composición del gas, la humedad de la muestra, la temperatura de entrada y el campo eléctrico aplicado.

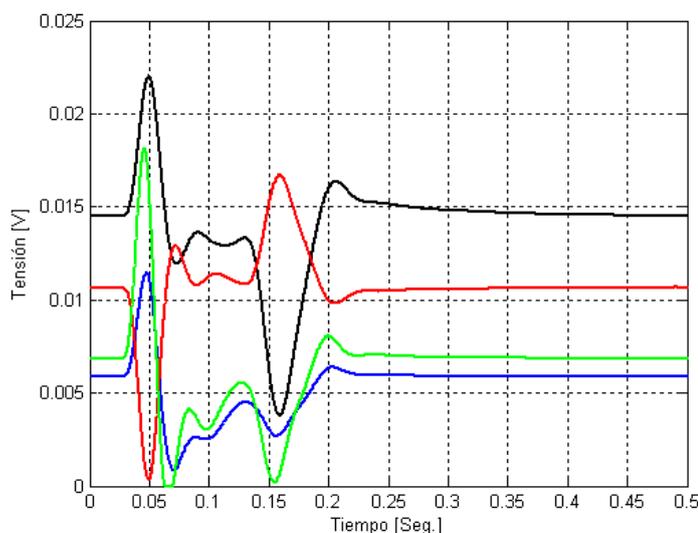


Figura 74. Señales obtenidas por la NE basada en IMS para N_2 al 100%. Detectores: (—) D1, (—) D2, (—) D3 y (—) D4.

Para mejorar la sensibilidad e identificar cada uno de los compuestos, se realizó la integración numérica de la señal de cada detector.

Se aplicó el método PCA, siendo un método estadístico de simplificación y reducción de la dimensionalidad de un conjunto de datos con numerosas variables [7]. En la Figura 75 se observan 3 regiones definidas que corresponden a cada uno de los compuestos.

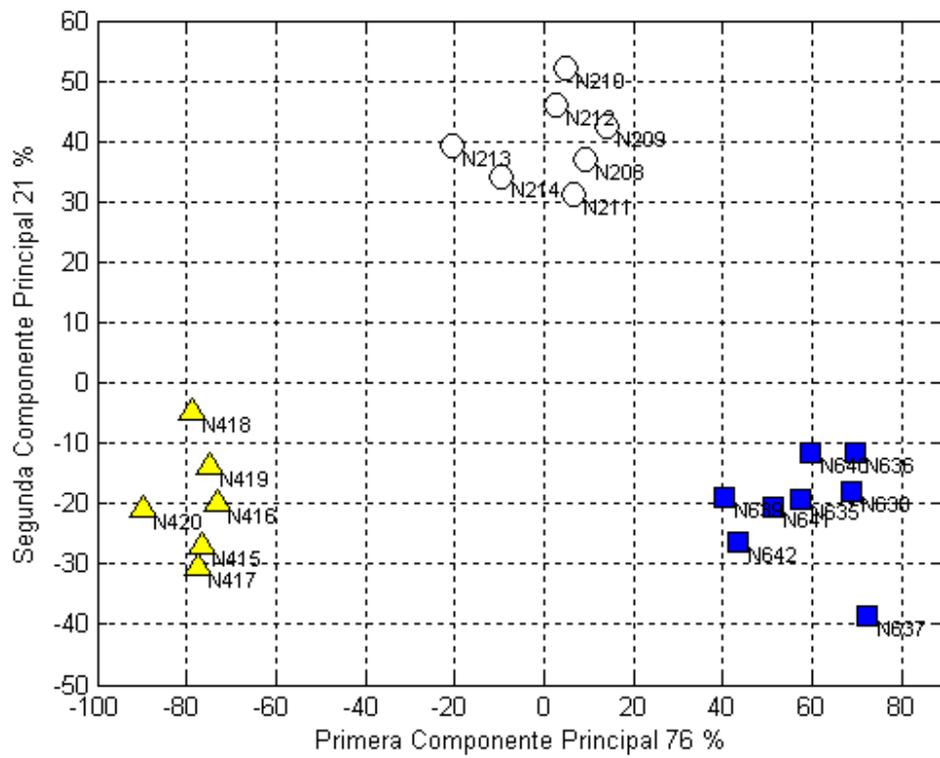


Figura 75. PCA proveniente de IMS para distintas concentraciones de N₂.

Concentraciones: (○) 100% de N₂, (△) 90% de N₂ con 10% de O₂ y (■) 80% de N₂ con 20% de O₂.

4.9 Aportes de la tesis a la Ingeniería

Se determinaron distintas pautas y caminos a seguir en la construcción de narices electrónicas para medir la calidad organoléptica del pescado. Esto incluye electrónica, sistema de muestreo de gases, cámara de sensores, adquisición y procesamiento de datos y la presentación de resultados al operador. También se diseñó un software simple de utilizar, basado en algoritmos para el manejo completo de la NE desde una netbook. Este software realiza procesamiento avanzado de datos y se diseñó en lenguaje Visual C++.

Mediante análisis exhaustivos se seleccionaron los mejores algoritmos para el procesamiento de datos en NE. Cabe destacar que hoy en día el procesamiento de datos en narices comerciales se realiza con software propietario, no público y con muchas posibilidades de mejoras.

Se realizaron mediciones con el prototipo de NE PATAGONIA para verificar su correcto funcionamiento. En esta etapa, bajo protocolos de medición, se contrastaron los resultados obtenidos con las mediciones realizadas con otros equipos industriales. En las mediciones de merluza, aceites y alcoholes se obtuvieron mejores resultados respecto a las mediciones realizadas con NE comercial Cyrano modelo Cyranose 320 TM. Además en la NE PATAGONIA se tiene mayor flexibilidad debido a que se puede modificar todos los parámetros internos de la electrónica asociada y del procesamiento de señales, así como también agregar nuevos algoritmos.

Se tiene un prototipo de nariz electrónica mejorado, dicho producto servirá como modelo para su posterior fabricación en serie y su uso en distintas industrias. Se tiene documentación completa del prototipo realizado.

La calibración de los sensores se realizó mediante un banco de gases, el cual fue automatizado como parte de los trabajos de esta tesis.

En el desarrollo de la tesis también se obtuvieron nuevos conocimientos y nuevos procedimientos con el uso de láseres en NE y el uso de NE con técnicas innovadoras de espectrometría de movilidad iónica (IMS) desarrollados en CNEA.

4.10 Trabajos futuros

4.10.1 Aplicaciones y mejoras de la NE PATAGONIA

La NE PATAGONIA es versátil, flexible y genérica. Por tal motivo se están midiendo distintas clases de productos, para analizar sus posibles usos. También resulta importante analizar el funcionamiento de distintos sensores y buscar los más adecuados para cada aplicación.

Los sensores de SnO₂ se deterioran con el tiempo y aumentan considerablemente sus resistencias internas. Por tal motivo, se están diseñando circuitos dinámicos con mayor rango de medición de las resistencias de los sensores.

Se probaron microcontroladores ARM de 32 bits modelo LPC 1769, funcionan correctamente, son económicos y tienen altas prestaciones. Se está trabajando en nuevos diseños. Este microcontrolador tiene comunicación USB, es de bajo consumo y tiene posibilidades de cargar una página Web embebida. Con esto se pueden realizar mediciones con la NE en forma remota, operando la misma desde cualquier computadora que tenga acceso a Internet o a una red Ethernet local.

4.10.2 Mejoras de la NE con el agregado de diodos UV

Los sensores de gas de Metal óxido semiconductor (MOS) se utilizan ampliamente en la industria de control de procesos y monitoreo del medio ambiente [5]. La principal limitación técnica en su aplicación son las altas temperaturas de funcionamiento, siendo esenciales para la detección de gases [130]. Iluminando los sensores MOS de nanocables de SnO₂ con luz ultra-violeta (UV) se tiene una alternativa viable para activar las reacciones químicas en su superficie, sin necesidad de calentamiento de los mismos. Lo cual reduce significativamente los riesgos de explosión y mejora la vida útil del dispositivo [131]. La iluminación de los sensores de gas MOS es una alternativa viable no sólo para activar sino también para modular su respuesta hacia gases oxidantes [131]. Prades, J.D. estudió el rendimiento monocristalino de nanocables de SnO₂ en presencia de NO₂ a temperatura ambiente como función del flujo y la energía de los fotones [131]. Los resultados revelan respuestas similares en sensores con calefactores (activando térmicamente la superficie del sensor) y en sensores iluminados con UV en condiciones de

iluminación óptimas. Este hallazgo abre el camino para el desarrollo de sensores de gas que operen a temperatura ambiente.

En la Figura 76 se muestra la respuesta del sensor de nanocables de SnO_2 , operando con y sin iluminación UV, para pulsos de diferentes concentraciones de NO_2 . Ambas mediciones se realizan sin calefaccionar los sensores, a temperatura ambiente ($T = 25^\circ \text{C}$). Se observa una respuesta satisfactoria con iluminación UV, mientras que sin iluminar el sensor no se tiene respuesta.

En los laboratorios de CNEA se fabricaron en área limpia sensores de nanocables de SnO_2 . Se realizaron mediciones iluminando los sensores con diodos UV obteniendo resultados satisfactorios [132]. Como trabajos futuros se propone implementar un modelo de NE Patagonia con estos sensores.

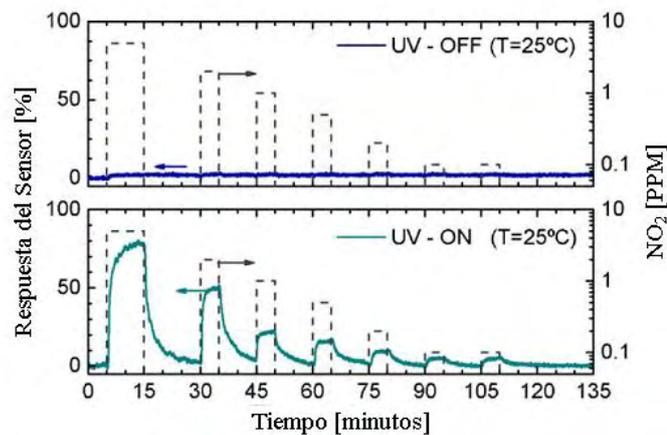


Figura 76. Respuesta del sensor de nanocables de SnO_2 , operando con y sin iluminación UV, para pulsos de diferentes concentraciones de NO_2 . La línea pulsada indica la concentración y la duración de cada pulso de gas. Imagen tomada de referencia [131].

4.10.3 Mejoras de la NE basada en IMS

En el diseño IMS, actualmente se está trabajando en simulaciones para mejorar la celda IMS, la cual ya ha sido probada y ha demostrado tener capacidad para determinar compuestos orgánicos volátiles [122],[128]. Por lo tanto se iniciará el desarrollo de la celda partiendo de este modelo como base, optimizando el diseño para establecer la configuración que mejor respuesta proporcione. En este sentido será necesario realizar mediciones con respecto a la longitud de la celda, tamaño de los detectores y el tipo de material con el que se construyan los mismos. Se

realizarán cálculos mediante programas de elementos finitos para modelar la trayectoria de los iones a detectar. En este sentido se utilizarán programas simuladores de trayectorias de partículas cargadas que contemplen este tipo de problemas, particularmente la movilidad iónica de las especies.

4.11 Listado de Publicaciones realizadas en el desarrollo de la tesis

4.11.1 Artículos aceptados en revistas con referato

I) Título: "Increasing electronic nose recognition ability by sample laser irradiation"
Publicación: Sensors and Actuators B 146(2010) p. 534-538
Editorial Elsevier - web: www.elsevier.com/locate/snb ISSN 0925-4005

II) Título: "Detección de olores mediante una nariz electrónica: desarrollo de electrónica y algoritmos para la caracterización organoléptica de pescado"
Revista Proyecciones UTN FRBA - Abril 2011 Pág.26
ISSN: 1667-8400 (versión impresa), ISSN: 1853-6352 (versión en línea)

4.11.2 Artículos publicaciones de congresos de jerarquía con referato

I) Título: "Increasing electronic nose recognition ability by laser irradiation".
Publicación: AIP Conference Proceedings Volume 1137. Pág: 136-139
Lugar de presentación: AIP Proceedings of the 13th International Symposium On Olfaction and Electronic Nose. Brescia (Italia).
Fecha del congreso: 15 al 17 de abril del 2009.
Editorial: American Institute of Physics. Pais U.S.A. ISBN: 978-0-7354-0674-2

II) Título: "Improvement of the performance of e-noses SnO₂ sensors by adding heaters to the chamber". Publicación: Actas de Congreso
Lugar de presentación: 13th International Meeting on Chemical Sensors - University of Western Australia, Perth Western Australia.
Fecha del congreso: 11 al 14 de julio del 2010
ISBN: 978-1-74052-208-3

III) Título: "Improvement of the sensitivity of gas sensor by low laser power irradiation". Publicación: Actas de Congreso. Lugar de presentación: 13th International Meeting on Chemical Sensors - University of Western Australia, Perth Western Australia.
Fecha del congreso: 11 al 14 de julio del 2010. ISBN: 978-1-74052-208-3

IV) Título: “Vaporización Láser IR de Aceite de Oliva para su discriminación mediante Nariz Electrónica”.

Lugar de presentación: XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta. Argentina.

Fecha del congreso: 18 al 23 de mayo del 2009.

Publicación: Actas de Congreso. Editor EUNSA.

ISBN: 978-987-633-025-1

V) Título: “Comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA (responsable del olor a pescado)”.

Lugar de presentación: XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta. Argentina.

Fecha del congreso: 18 al 23 de mayo del 2009.

Publicación: Actas de Congreso. Editor EUNSA.

ISBN: 978-987-633-025-1

VI) Título: “Gas Identification by dynamic measurements of SnO₂ sensors”

Lugar de presentación: Olfaction and Electronic Nose: Proceeding of the 14th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose. American Institute of Physics (AIP) Conf. Proc. 1362, 239-240 (2011)

ISBN: 978-0-7354-0920-0

4.11.3 Artículos publicaciones de congresos de jerarquía sin referato

I) Título: “Análisis de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) por espectrometría de movilidad iónica”.

Lugar de presentación: XXVII Congreso Argentino de Química “Dr. Pedro José Aymonino” Tucumán. Argentina

Fecha del congreso: 17 al 19 de septiembre del 2008.

II) Título: “Detección de aceites de oliva mediante e-nose y vaporización láser IR”.

Publicación: Actas de Congreso

Lugar de presentación: XXVII Congreso Argentino de Química “Dr. Pedro José Aymonino” Tucumán. Argentina

Fecha del congreso: 17 al 19 de septiembre del 2008.

III) Título: “Detección de aceites de oliva mediante e-nose y vaporización láser IR”

Lugar de presentación: Primer Escuela y Simposio de Micro y Nanotecnología. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro Atómico Constituyentes (CAC).

Fecha del congreso: 24 al 28 de noviembre del 2008.

IV) Título: “Isothermal chamber design for the improvement of measurements of e-nose SnO₂ sensors”

Lugar de presentación: Commercialization of Micro-Nano Systems Conference (COMS 2011)

V) Título: “Gas Identification by dynamic measurements of SnO₂ sensors”

Lugar de presentación: “Program International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)”, Rockefeller University, New York.

Fecha del congreso: 2 al 5 de mayo del 2011.

Actas de congreso. Póster Numero 52

VI) Título: “Development of high performance electronic nose”

Presentación oral.

Lugar de presentación: Commercialization of Micro-Nano Systems Conference (COMS 2012), en la ciudad de Tonsberg, Vestfold, Reino de Noruega

Fecha de presentación: 24 al 28 de junio del 2012

5. CONCLUSIONES

Conclusiones del desarrollo de algoritmos, hardware y electrónica de control en NE PATAGONIA

- Se desarrolló una Nariz Electrónica (NE) llamada PATAGONIA de tamaño reducido. Este desarrollo, realizado en el transcurso de la tesis, incluye algoritmos de procesamiento y software propios, hardware completo con adecuación de la mezcla gaseosa, electrónica de control y adquisición de datos.
- Se desarrolló un software de manejo de la NE con procesamiento avanzado de datos y clasificadores en lenguaje Visual C++ libre de licencias. Debido al lenguaje utilizado se obtuvo alta velocidad de procesamiento. El software tiene una interfaz con el operador simple de utilizar.
- Se obtuvieron resultados satisfactorios en las discriminaciones de las mediciones.

Conclusiones de la caracterización de sensores con el banco de gases

- Mediante hardware y electrónica de control se automatizó el proceso de un banco de gases. Se generaron distintas mezclas gaseosas, se midieron con la NE PATAGONIA y se analizó la respuesta de sus sensores. La automatización simplificó notablemente las mediciones y la caracterización de los sensores. El uso del banco de gases de este tipo es fundamental en la elección de sensores para su instalación en narices electrónicas.
- Mediante el banco de gases se caracterizaron los sensores de gas utilizados.
- Con la NE, se puede medir una mezcla de CO desconocida y calcular su concentración en forma precisa hasta un mínimo de 18 ppm en condiciones de laboratorio.

Conclusiones de las mediciones realizadas para la determinación de la calidad organoléptica del pescado

- Se calibró la NE con mediciones de TMA, y se eligieron los mejores algoritmos de procesamiento de señales. Se discriminaron las muestras correctamente.
- Se estableció un protocolo de medición para el pescado filete de merluza.
- Se midió filete de merluza con distintas calidades organolépticas. Las muestras se discriminaron correctamente y se obtuvieron resultados satisfactorios.
- Se plantearon distintos métodos para extracción de huella característica de las señales, se obtuvieron los mejores resultados mediante análisis de señales con Transformada Wavelet Discreta y mediante el cálculo de las constantes de desorción.

Conclusiones de la comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA (responsable del “olor” a pescado)

- Se estudió la respuesta dinámica de los sensores, sin que lleguen a saturarse. En los sensores de película delgada se utilizó un tiempo de inyección de muestra diez veces menor que en el caso de los poliméricos puesto que son más sensibles a la TMA.
- Al enfriar las muestras de TMA, se determinó que ambos sensores pueden ser utilizados para la determinación de frescura del pescado.

Conclusiones de la selección de Algoritmos de extracción de parámetros y clasificación de muestras

- Utilizando distintos métodos, se seleccionaron los mejores algoritmos de extracción de parámetros y de clasificación de muestras. Para la clasificación de muestras se analizaron redes neuronales y métodos estadísticos. Luego de exhaustivas pruebas y análisis se definieron los mejores algoritmos a utilizar en el desarrollo de NE.

Conclusiones de la Vaporización Láser de Aceites de Oliva para su discriminación mediante Nariz Electrónica

- La utilización de láseres de alta y de baja potencia mejora notablemente la relación señal ruido, aumentando la sensibilidad y precisión del sistema de medición.
- Se desarrolló un protocolo de análisis y un método analítico para discriminación de aceites de oliva. Con el uso de determinados láser se logró distinguir distintos aceites.
- El análisis de los datos procesados mediante PCA permitió observar con facilidad la discriminación de las muestras.
- Con el uso de láser de baja potencia de irradiación y tamaño reducido, se presentó un método fácil de implementar para mejorar la capacidad de discriminación de la NE. Se analizó la irradiación láser para diferentes longitudes de onda. También se implementó un sistema de clasificación.
- Se obtuvieron notables mejoras en las mediciones con muestras irradiadas con láser de alta y de baja potencia respecto de las muestras que no se irradiaron.

Conclusiones de la Identificación de gases mediante mediciones dinámicas realizadas con sensores de SnO₂

- Los valores de las constantes de desorción caracterizan inequívocamente cada compuesto. Mediante el algoritmo PCA y el uso de estas constantes se discriminaron correctamente distintas muestras de alcohol.
- Mediante los métodos desarrollados se pueden calcular las concentraciones de distintos alcoholes.
- Al aumentar la temperatura de la cámara, se redujo el contenido de humedad y disminuyó el tiempo de desorción de las muestras en los sensores de SnO₂. Con esta mejora se restablece la línea de base más rápido y se reduce el tiempo de medición.
- Debido a que se realizan mediciones dinámicas, no es necesario esperar a tener una respuesta constante del sensor. Esto también reduce los tiempos de medición.
- Se logró un gran avance manteniendo estable la temperatura de la cámara y se obtuvo mayor repetitividad en las mediciones.

Conclusiones de la NE basada en Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS)

- Se desarrolló una NE basada en un sistema IMS para la detección de compuestos orgánicos y se establecieron las condiciones óptimas de trabajo.
- Los resultados obtenidos permitieron discriminar entre compuestos orgánicos de distintas movilidades iónicas de acuerdo a la bibliografía.
- El análisis por PCA aplicado a la integral de las señales y la combinación de distintos algoritmos permitió discriminar correctamente los diferentes compuestos.
- En este sentido se están realizando los estudios correspondientes para determinar los límites de detección y la sensibilidad del sistema, como así también su potencial aplicación a drogas, explosivos y contaminantes orgánicos.

6. ANEXOS

6.1 Anexo I – Detalles constructivos de la NE PATAGONIA

6.1.1 Descripción general

Se desarrolló un nuevo modelo de nariz electrónica con un entorno totalmente amigable la cual fue denominada PATAGONIA, a los efectos de marketing para las distintas exposiciones a las cuales fue presentada en funcionamiento.

Este dispositivo fue presentado por primera vez en la Exposición Nano Mercosur 2009, luego en Expo ARPIA 2009 y en U.F.I.DeT. (Unidad de Formación, Investigación y Desarrollo Tecnológico de Salta) en 2011. Posteriormente se presentó en la “17^{ma} Conferencia de Comercialización de Micro y Nano Sistemas - COMS2012”, en la ciudad de TØNSBERG, Vestfold, Reino de Noruega en el año 2012, con el título: “Development of high performance electronic nose”. Se realizaron demostraciones de su uso obteniéndose una excelente devolución de los posibles usuarios, tanto laboratorios de investigación como de empresas.

La Nariz electrónica PATAGONIA tiene un diseño compacto (Figura 77) sus dimensiones son 125 x250 x 65 mm. Es de bajo consumo (3 Watts), posee conexión a PC con protocolo USB. Tiene acceso a funciones por software, un sistema de muestreo mediante una electroválvula y una electrobomba. Su autonomía es de 4 horas debido a baterías de Litio Ion de fácil recarga o reposición, y contiene 8 sensores de película delgada.

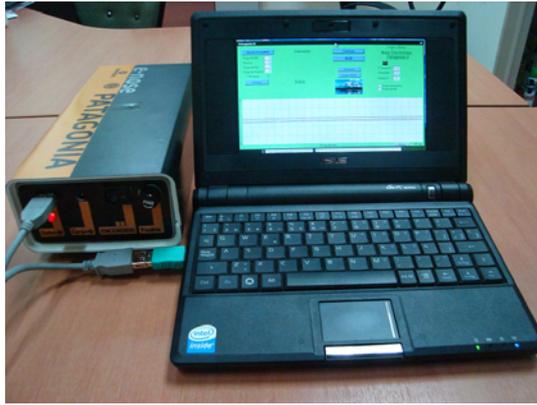


Figura 77. Nariz Electrónica Genérica Portátil (Modelo PATAGONIA). Resultado del PICT START UP 35642.

En consecuencia se ha logrado desarrollar una nariz adecuada tanto para trabajos en laboratorios como en campo. Esta cuenta con un software amigable, específicamente desarrollado para obtener versatilidad para el desarrollo de protocolos de análisis y proporcionar un sistema de operación muy simple. Este software permite obtener una lectura en tiempo real de la señal de los sensores. Posee un sistema de algoritmos que procesa dichas señales, lo que permite una visualización rápida de las mediciones y de los resultados de clasificación. Puede ser operada por usuarios con un mínimo entrenamiento facilitando así la toma de decisiones.

Gracias a la versatilidad del diseño modular de la cámara de sensores se adapta fácilmente a las necesidades de distintos usuarios y aplicaciones, convirtiendo a este modelo en una verdadera nariz genérica.

PATAGONIA es un instrumento que puede clasificar distintos olores después de realizar un entrenamiento, como se hace en la mayoría de los dispositivos de olfato electrónico. El dispositivo tiene tres partes con diferentes funciones:

- Sistema de Muestreo: Se ingresa la muestra a medir y la referencia
- Sistema de Medición: Es realizada por los sensores de película delgada, luego la electrónica amplifica la señal
- Sistema de Clasificación: Mediante una computadora se analiza la medición con distintos algoritmos y se realiza una clasificación de la muestra.

Se utiliza gabinete de plástico marca Chillemi, modelo R3000. Al gabinete se le agrega un recubrimiento con el nombre comercial de la NE y el logo de CNEA. La Figura 78 muestra la vista superior de la NE



Figura 78. Vista superior de la NE PATAGONIA

6.1.2 Sistema de Muestreo

Posee un sistema de 2 entradas independientes (Muestra y Referencia) y una salida común. La Figura 79 muestra dichas conexiones y la Figura 19 (en sección anterior) muestra el diagrama de muestreo de gas utilizado.



Figura 79. Sistema de Muestreo de la Nariz Electrónica Genérica Portátil (Modelo PATAGONIA)

Este sistema permite las mediciones de resistencia diferencial del sensor. Exteriormente la nariz cuenta con acoples rápidos que permiten cambiar tanto el tipo como el largo de las mangueras que se están utilizando en cada protocolo. Dentro de la nariz se instaló 1 micro bomba que alimenta la cámara donde se alojan los sensores con el gas de referencia y las sustancias a analizar según corresponda. El ingreso del gas de referencia permite tener una medida para establecer una línea de

base y también limpiar los sensores luego de realizada la medición, dejando de esta forma el equipo en condiciones de realizar una nueva medida. El ingreso independiente de muestra y gas de referencia permite que los gases a ser analizados lleguen a la cámara de sensores por diferentes canales, reduciendo las contaminaciones remanentes. Cabe destacar que los sensores se encuentran a una temperatura constante dentro de la cámara.

Mediante el software desarrollado se pueden establecer y modificar los tiempos de muestreo y purga tanto del canal de referencia como del canal de muestra. También se puede monitorear en tiempo real la operación de la nariz y el bombeo como así también la temperatura de la cámara y su humedad

6.1.3 Sistema de Medición

Consta de una Cámara de Sensores (Figura 80), desarrollada de manera modular, lo que permite intercambiar fácilmente todo el sistema de sensado. En esto radica la gran versatilidad del modelo PATAGONIA proporcionando la posibilidad de orientar el dispositivo dependiendo de la aplicación y reemplazar los sensores una vez agotados. Esto facilita el mantenimiento y calibración del equipo y los sensores.

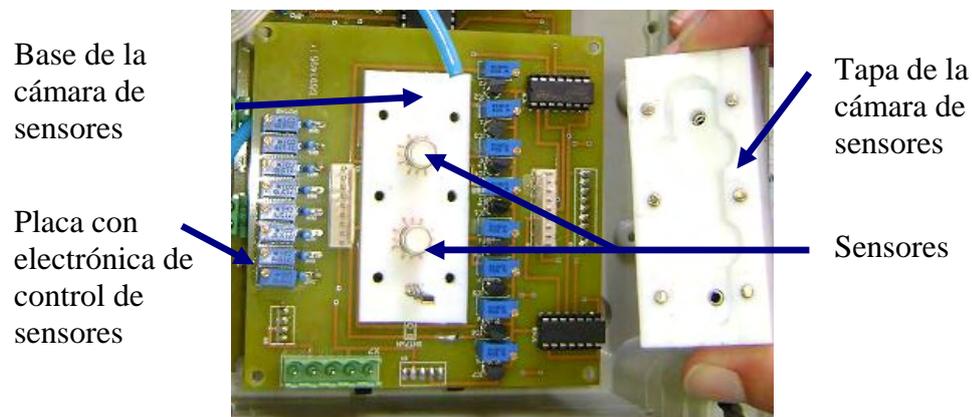


Figura 80. Cámara de Sensores de la NE PATAGONIA

La cámara de sensores está construida de Teflón y fue diseñada para minimizar las zonas de flujo estanco, posee un detector de temperatura y humedad que monitorea las condiciones en que se realizan las mediciones. Posee 2 arreglos de sensores (Figura 80, Figura 81 y Figura 82) cada uno con cuatro películas sensoras

de SnO₂ [11], algunas de las cuales están dopadas y cuatro calefactores independientes.

El principio de funcionamiento de estos sensores se basa en que cambian su resistencia al ser puestos en contacto con algunas sustancias, son muy poco selectivos pero muy sensibles. Cada sensor individual del arreglo posee una respuesta única y la huella digital de la muestra se obtiene como consecuencia de la respuesta del conjunto completo de sensores.

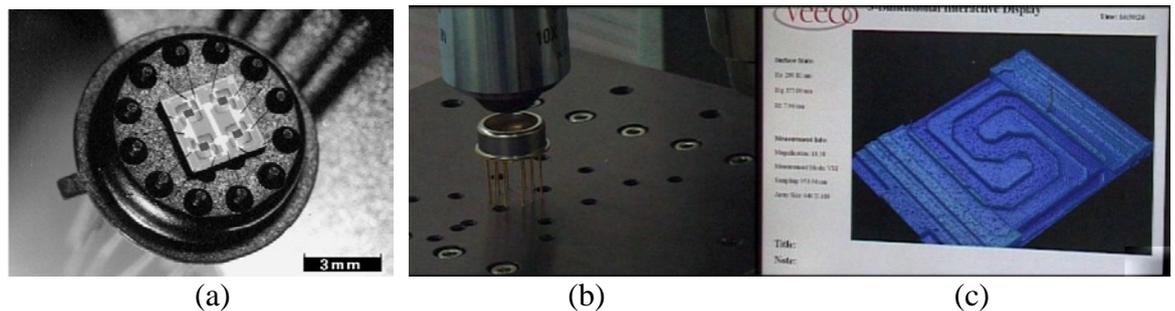


Figura 81. Vista detallada del sensor de SnO₂ (a) Arreglo de Sensores, (b) Sensor encapsulado observado mediante Perfilómetro Veeco, (c) Vista ampliada del sensor con el software del perfilómetro.

Se llevó a cabo el desarrollo de la electrónica necesaria para el control de los sensores, amplificación y acondicionamiento de la señal de los mismos (Figura 80 y Figura 82). Estas señales se miden a través de un microcontrolador, se procesan y se envían mediante comunicación USB a la PC portátil.

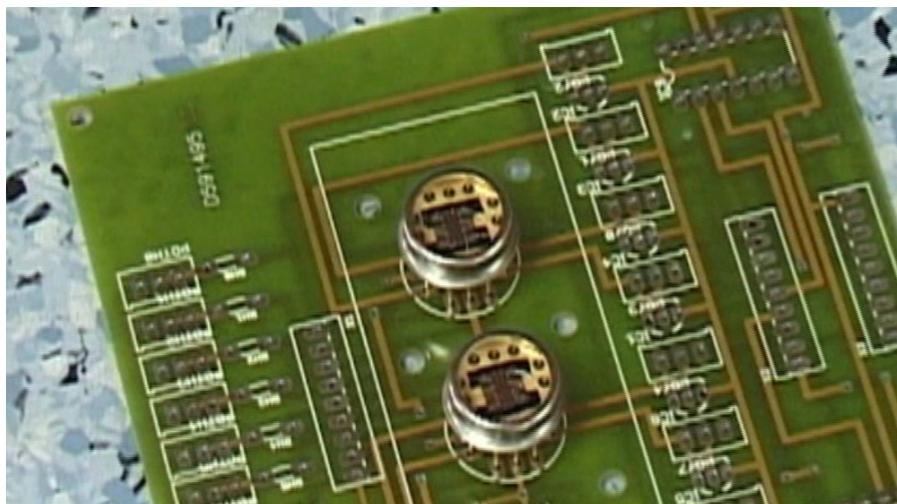


Figura 82. Placa de control de sensores y acondicionamiento de las señales

La articulación y el ensamblado de las distintas partes es importante para lograr un sistema compacto y con bajo consumo de energía lo que redundaría en mayor autonomía. En la Figura 83 se muestra el panel frontal de la NE. Donde se observan los conectores USB y de alimentación, porta fusible e interruptor de encendido



Figura 83. Panel frontal de la NE PATAGONIA

6.1.4 Electrónica de control, de medición, transferencia y procesamiento de datos

La electrónica de control, medición, transferencia y procesamiento de datos está compuesta por una placa con un microcontrolador marca Microchip modelo 18F4550. Este microcontrolador tiene una interfaz interna USB que permite comunicarse con el puerto USB de la PC. En la Figura 84 se muestra el plano eléctrico de la placa de control y medición de datos. Esta placa incluye reguladores de tensión 7808 y 7805 para proporcionar una tensión adecuada en distintos componentes de la NE. Tiene un circuito integrado ULN2003A compuesto por 7 amplificadores Darlington para controlar salidas de alto consumo (bomba y electro válvula). El transistor FET modelo IRLZ24N proporciona una corriente de 1 Ampere a los calefactores de la cámara de sensores, logrando una potencia de 12 Watt de disipación sobre la resistencia de calefacción. Se mide la temperatura de la cámara de sensores y se calefacciona modulando el ancho de pulso de control del transistor FET, con algoritmo PWM y con algoritmo de control PID (proporcional integral y derivativo).

- Conector J13 salida para indicación luminosa
- Conector J14 salida de tensión de 5 Volts de corriente continua

En la Figura 85 se muestra el Layout de la placa de control y medición de datos, esta compuesta por dos capas de cobre. Sus dimensiones externas son de 104 mm. de largo y 54 mm. de ancho.

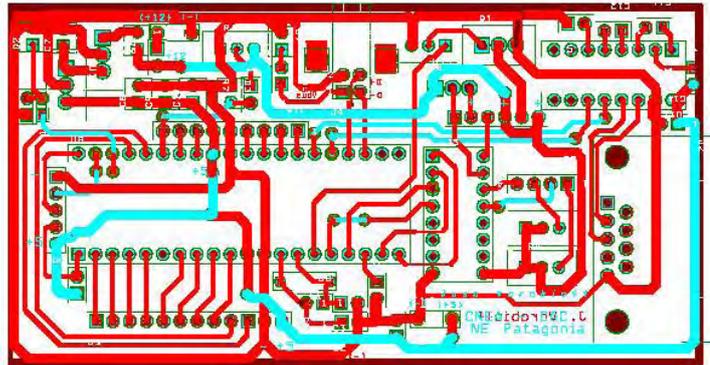


Figura 85. Layout de la placa de control, medición, transferencia y procesamiento de datos

6.1.5 Electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales

En la Figura 86 se muestra el diagrama eléctrico para suministrar la corriente y tensión adecuada al calefactor del sensor 1 para controlar la temperatura interna del mismo. Vheater es una tensión fija de 5 Volts y H1 es el conector de la resistencia de calefacción del sensor 1. Modificando el potenciómetro se varía la corriente que circula y la potencia disipada en el calefactor. Este circuito se repite 8 veces (1 circuito para cada sensor).

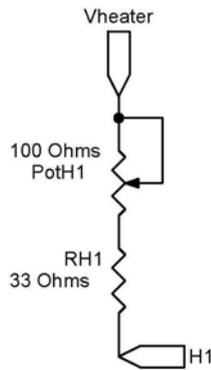


Figura 86. Diagrama eléctrico para suministrar la corriente y tensión adecuada al calefactor del sensor.

En la Figura 87 se muestra el diagrama eléctrico de la fuente de corriente y de la etapa amplificadora correspondiente al sensor 1. La corriente generada se inyecta en la resistencia del sensor 1 (RS1). Esta fuente de corriente se implementa con el circuito integrado LM334 y se regula su salida mediante un potenciómetro (Pot1). A su vez RS1 se conecta a una etapa amplificadora operacional para medir los valores de tensión en la resistencia del sensor. En la etapa amplificadora se utiliza un circuito integrado LM324. La salida del amplificador (AN1) se conecta al conector J3. Los 2 circuitos integrados se alimentan con 5 Volts (HI). Este circuito se repite 8 veces (1 circuito para cada sensor).

El conector J3 tiene todas las salidas analógicas de tensión y se conecta mediante un cable plano a la placa de control y medición de datos.

La placa tiene montado un sensor de humedad y temperatura marca Sensirion modelo SH71 con comunicación serie SPI para transmitir los valores registrados al microcontrolador.

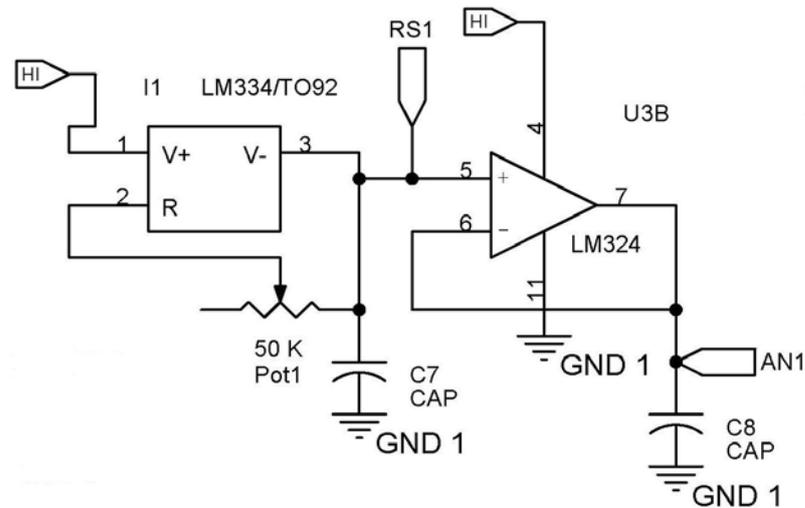


Figura 87. Diagrama eléctrico de la fuente de corriente y de la etapa amplificadora correspondiente al sensor 1.

En la Figura 88 se muestra el plano eléctrico de la placa con electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales. En los conectores JP1 y JP2 van montados 2 conjuntos de sensores. Cada conjunto contiene 4 sensores de capa delgada de SnO_2 . Cada conector tiene 4 terminales para medir la resistencia de cada sensor y 4 terminales para inyectar corriente y calefactar los calefactores internos de los sensores a una temperatura que varía entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$. El sensor provee terminales negativos independientes para la resistencia de los sensores y la resistencia de los calefactores.

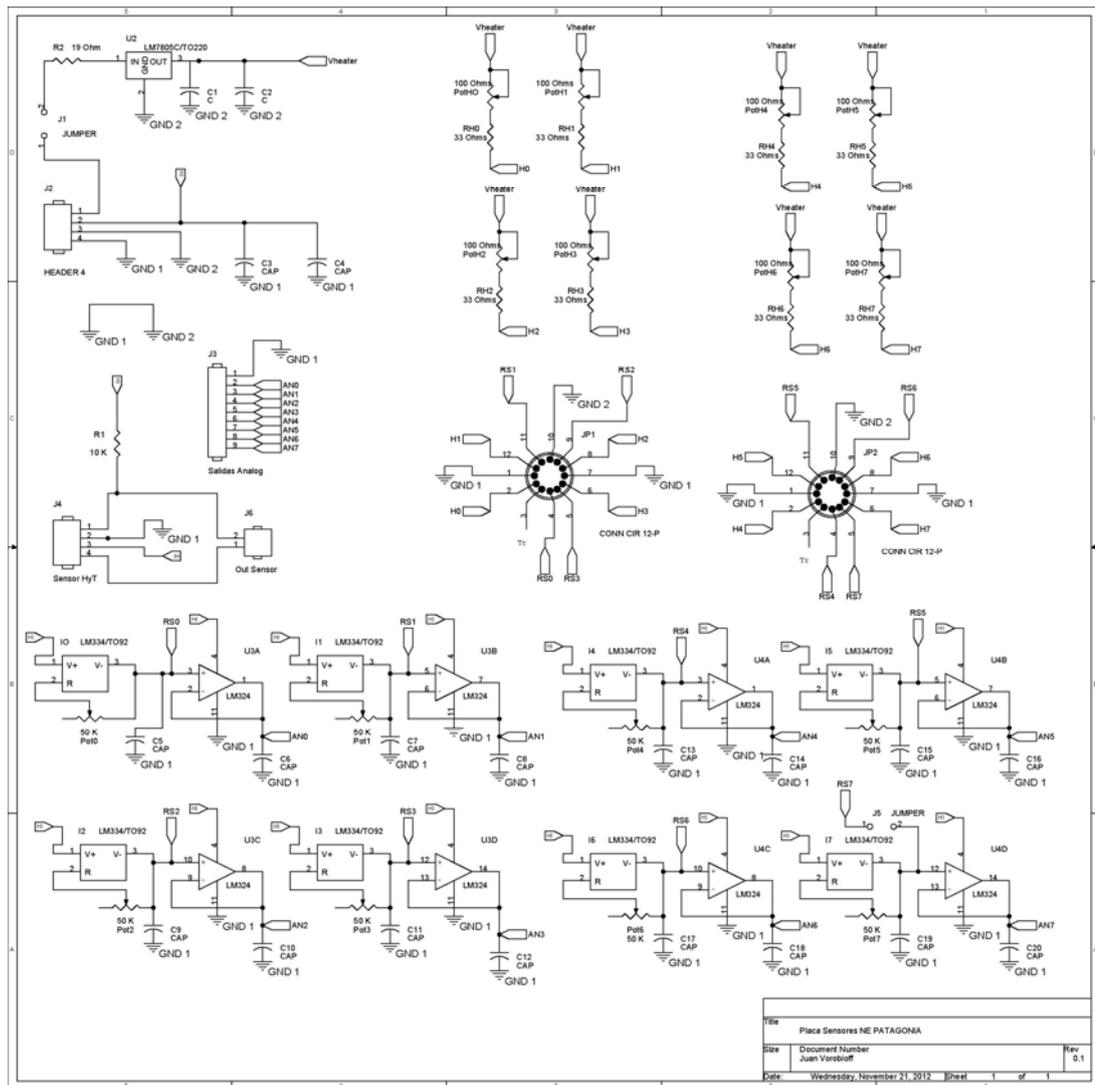


Figura 88. Plano eléctrico de la placa de electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales.

En la Figura 89 se muestra el Layout de la placa con electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales. Esta compuesta por dos capas de cobre y sus dimensiones externas son de 83 mm. de ancho y 75 mm. de ancho.

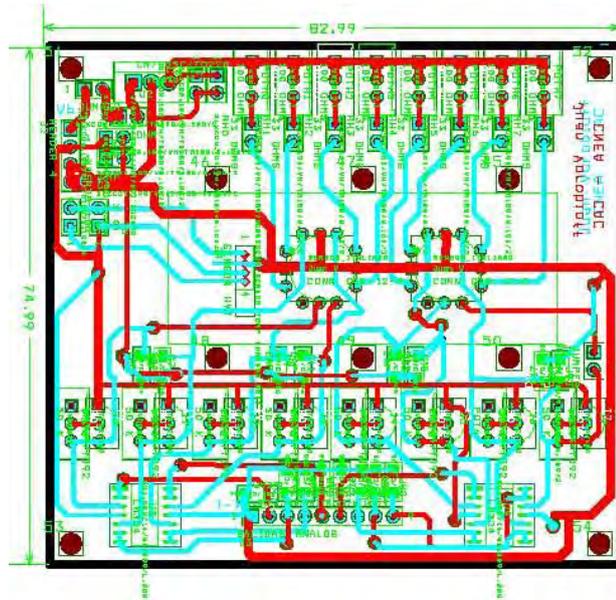


Figura 89. Layout de la placa de electrónica de control de los sensores y acondicionamiento de las señales.

6.1.6 Cámara de sensores

En la Figura 90 se muestra el plano mecánico de la cámara de sensores. La geometría y las medidas pueden variar dependiendo del modelo y de la cantidad de sensores utilizados. Se utiliza material Teflón debido a que es antiadherente, reduciendo la contaminación de muestras remanentes. El material utilizado también tiene la ventaja de resistir altas temperaturas. Al diseño descrito se le agregan 12 orificios para los calefactores de la cámara.

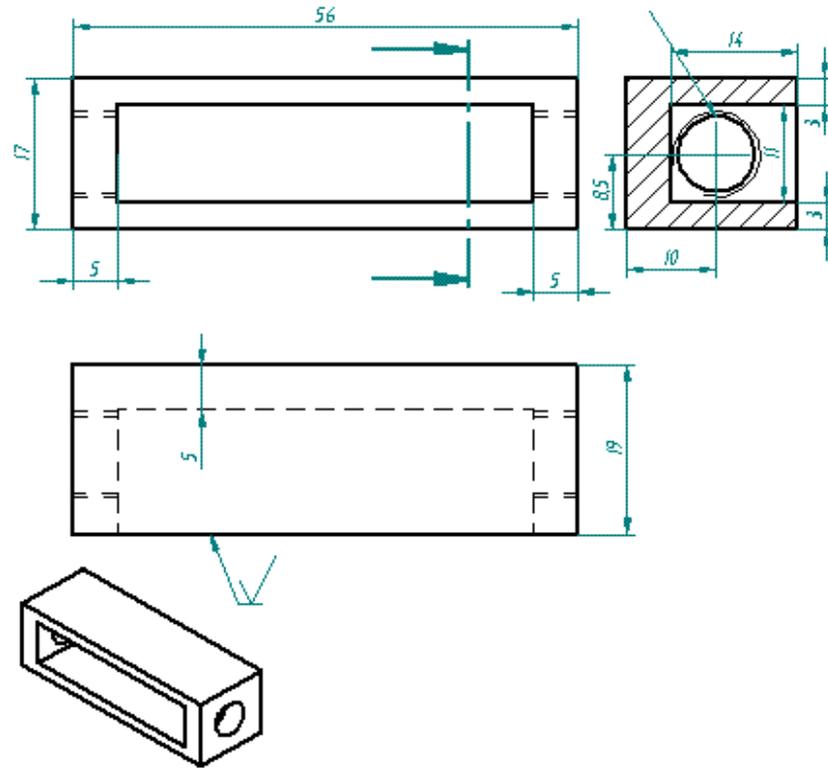


Figura 90. Plano mecánico de la cámara de sensores
Las dimensiones están expresadas en milímetros.

6.2 Anexo II – Detalles constructivos del Banco de Gases

En la sección de Material y Métodos, en la Figura 23 se muestra un esquema simplificado de la línea de gases. Se tienen 4 líneas, cada una de ellas tiene dos salidas posibles: una a la cámara de sensores y otra a un conducto de venteo destinado a la eliminación de gases potencialmente nocivos. Estas salidas se habilitan por medio de electro válvulas neumáticas que se accionan con aire comprimido cuyo flujo es controlado por el software del banco de gases. Siempre antes de habilitar la circulación de flujo a través de la cámara de medición es conveniente estabilizar el flujo utilizando el circuito de venteo.

En la Figura 91 se muestra el banco de gases junto con la NE PATAGONIA.



Figura 91. Vista del banco de gases construido en instalaciones de CNEA

Debido a que el aire sintético del tubo tiene 0 % de humedad relativa se incluyó en este banco de gases un humidificador, mediante el cual es posible controlar la humedad de la mezcla gaseosa que ingresa en la cámara sensores.

En la Figura 92 se muestra el proceso de humidificación y control de humedad. El aire cromatográfico de la línea 1 se hace circular por el humidificador. El humidificador burbujea el aire en un recipiente con agua. Este recipiente se encuentra en una cuba calefaccionada a 50 °C, para asegurar la humidificación. A la salida de dicho recipiente se tiene aire con un 100 % de humedad relativa. Luego se hace circular ese aire humedecido a través de un condensador colocado dentro de una cuba con control térmico. Se regula a una temperatura menor a la temperatura ambiente provocando de esta forma un descenso en la temperatura del aire y la consecuente condensación de parte del vapor de agua que éste transporta. A la salida del condensador se tiene aire con una temperatura igual a la de la cuba. Este flujo de aire circula hasta la cámara de medición. En todo este recorrido desde la salida del condensador hasta el ingreso en la cámara de medición, su temperatura aumenta hasta alcanzar la temperatura ambiente. En consecuencia disminuye su humedad relativa.

De esta forma, conociendo la presión de vapor del agua en función de la temperatura es posible determinar cuál debe ser el ajuste de temperatura de refrigeración del condensador, para obtener la humedad relativa deseada.

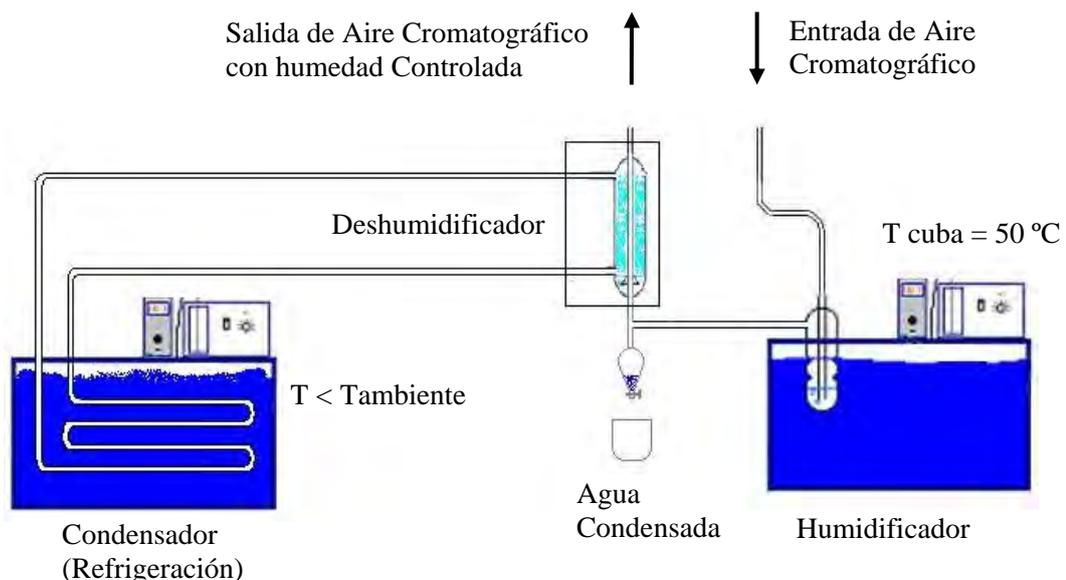


Figura 92. Esquema del control de humedad del banco de gases

Cuando se quiere introducir un gas contaminante, para no modificar ni el caudal total ni la humedad relativa (ya que el contaminante viene diluido en aire seco), es necesario efectuar una disminución del caudal de aire seco (línea 2) de igual magnitud que el incremento de gas contaminante (línea 3). Luego, para poder llevar a cabo este procedimiento es necesario determinar, previo a la medición y de acuerdo con las concentraciones con las que se desee trabajar, cuál debe ser el caudal de aire seco a utilizar.

En la Figura 93 se muestra un esquema eléctrico simplificado de conexiones del banco de gases. Los controladores de flujo másico (MFC) y las electroválvulas (EV) se controlan a través del controlador de MFC. Este controlador recibe comandos por el puerto USB de la computadora (PC), fija los caudales de los MFC, lee los caudales que circulan y los transmite hacia la PC. Cada MFC se conecta con el controlador de MFC a través de un cable mallado de 8 conductores. A continuación se describen las señales transmitidas y la alimentación necesaria:

- Señal analógica de lectura de caudal, varía entre 0 y 5 Volt (2 conductores)
- Alimentación del MFC con tensión de 15 Volt (3 conductores)
- Señal analógica para fijar el caudal del MFC, varía entre 0 y 5 Volt (2 conductores)
- Conexión de Tierra (1 conductor)

En la PC se diseñó un software propio que controla y lee el estado de todos los MFC y controla las electroválvulas. Este software también se comunica con el adquisidor analógico (DAQ) y registra las entradas analógicas provenientes de la cámara de sensores. Al tener 8 sensores se utilizan 16 conductores para medir la tensión de los mismos con el DAQ. Se utiliza un adquisidor analógico marca Measurement Computing modelo USB-1208FS.

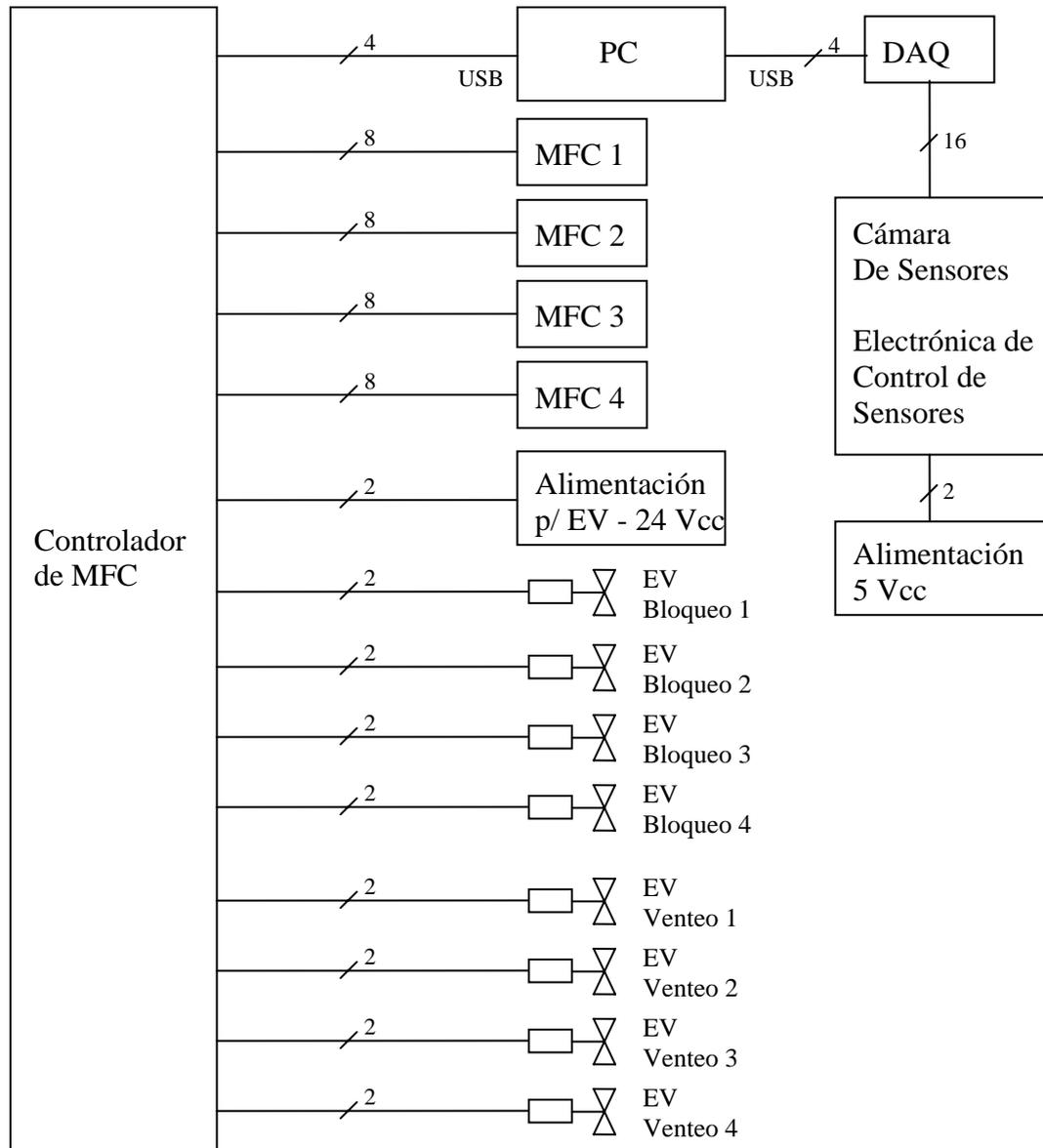


Figura 93. Esquema eléctrico simplificado de conexiones del banco de gases.

MFC: controlador de flujo másico, EV: electro válvula, PC: computadora, DAQ: adquisidor analógico.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Departamento de Pesca y Acuicultura de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación). El Estado mundial de la pesca y la acuicultura, Roma, 25, ISSN 1020-5500, 2010.
- [2] Venugopal, V. Biosensors in fish production and quality control review. *Biosensors & Bioelectronics* 17, 147-157, 2002.
- [3] Ruiz Capillas, C. and Moral A. Correlation biochemical and sensory quality indices in hake stored in ice. *Food research International* 34, 441-447, 2001.
- [4] Phaisangittisagul, E. Signal Processing using wavelets for enhancing electronic nose performance. Thesis of Faculty of North Carolina State University, 9-13, 2007.
- [5] Rock, F., Barsan, N. and Weimar, U. Electronic Nose: Current Status and Future Trends. *Chem.Rev.* 108, 705-725, 2008.
- [6] Scott, S. M., James, D., Ali, Z. Data analysis for electronic nose systems. *Microchim. Acta* 2006, 156, 183, 2006.
- [7] Webb, A.R. and Copsey K.D. *Statistical Pattern Recognition*, 3ed, Wiley, 463-483, 2011.
- [8] Solis A.A., Sacristán E. Designing the Measurement Cell of a swept-field differential aspiration condenser. *Rev. Mex. Fis.* 52 (4), 322-328, 2006
- [9] Gardner, J.W. and Bartlett, P. A. Brief History of Electronic Noses. *Sensors and Actuators B*, 18, 211-220, 1993.
- [10] Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T. and Gardner, J. W. *Handbook of machine olfaction - Electronic nose technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 79-104, 2003.
- [11] Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T. and Gardner, J. W. *Handbook of machine olfaction - Electronic nose technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 81-84, 2003.
- [12] Chen, et al. Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 114 (1): 32-39, 2006.

-
- [13] Webb, A.R. and Copsey K.D. Statistical Pattern Recognition,.3ed, Wiley, 1-4, 2011.
- [14] Webb, A.R. and Copsey K.D. Statistical Pattern Recognition,.3ed, Wiley, 20-26, 2011.
- [15] Webb, A.R. and Copsey K.D. Statistical Pattern Recognition,.3ed, Wiley, 221-248, 2011.
- [16] Webb, A.R. and Copsey K.D. Statistical Pattern Recognition,.3ed, Wiley, 8-19, 2011.
- [17] The Mathworks Inc, Matlab Versión: 7.8.0.347 (R2009a), <http://www.mathworks.com>
- [18] Webb, A.R. and Copsey K.D. Statistical Pattern Recognition,.3ed, Wiley, 49-51, 2011.
- [19] Webb, A.R. and Copsey K.D. Statistical Pattern Recognition,.3ed, Wiley, Cap. 11, 2011.
- [20] Del Brio B. M. y Molina S. Redes Neuronales y Sistemas Borrosos. 3ra edición. Ed. Alfaomega, Cap.2, 2007.
- [21] Demuth, H., Beale, M. and Hagan, M. Neural Network Toolbox User's Guide, Cap.2, 2012.
- [22] Demuth, H., Beale, M. and Hagan, M. Neural Network Toolbox User's Guide, Cap.5, 2012.
- [23] Demuth, H., Beale, M. and Hagan, M. Neural Network Toolbox User's Guide, Cap.6, 2012.
- [24] Demuth, H., Beale, M. and Hagan, M. Neural Network Toolbox User's Guide, Cap.3, 2012.
- [25] Demuth, H., Beale, M. and Hagan, M. Neural Network Toolbox User's Guide, Cap.7, 2012.
- [26] Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle H. T. and Gardner, J. W. Handbook of machine olfaction - Electronic nose technology. Wiley-VCH, Weinheim, 124, 2003.
- [27] Demuth, H., Beale, M. and Hagan, M. Neural Network Toolbox User's Guide. Cap.1, 2012.
- [28] Del Brio B. M. y Molina S. Redes Neuronales y Sistemas Borrosos. 3ra edición. Ed. Alfaomega, 19, 2007.

- [29] Del Brio B. M. y Molina S. *Redes Neuronales y Sistemas Borrosos*. 3ra edición. Ed. Alfaomega, 22, 2007.
- [30] NASA: National Aeronautics and Space Administration. How Enose works http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2004/06oct_enose , 2012.
- [31] Bishop, C. M. *Pattern Recognition And Machine Learning*, Ed. Springer, 559-577, 2006.
- [32] Vojtech, F. and Václav, H. *Statistical Pattern Recognition Toolbox for Matlab*. Research Reports of CMP, Czech Technical University in Prague No. 8, 2004.
- [33] Huichun, Y., Wang, J., Zhang, H., Yong, Y. and Cong, Y. Identification of green tea grade using different feature of response signal from E-nose sensors. *Sensors and Actuators B* 128, 455-461, 2008.
- [34] Webb, A.R. and Copsey K.D. *Statistical Pattern Recognition*, 3ed, Wiley, 581-587, 2011.
- [35] Webb, A.R. and Copsey K.D. *Statistical Pattern Recognition*, 3ed, Wiley, 152-180, 2011.
- [36] Pons Sánchez Cascado, S. *Estudio de alternativas para la evaluación de la frescura y la calidad del boquerón (Engraulis encrasicolus) y sus derivados*. Tesis doctoral Universidad de Barcelona, 52-54, 2005.
- [37] Agbonkonkon, N., Tolley, H. D., Asplund, M. C., Lee, E. D. and Lee, M. L. Prediction of gas-phase reduced ion mobility constants (K-0), *Analytical Chemistry*, 76, 5223-5229, 2004.
- [38] Goodner, K. L., Dreher, J. G. and Rouseff, R. L. The dangers of creating false classifications due to noise in electronic nose and similar multivariate analyses. *Sens. Actuators B*, 80, 261-266, 2001.
- [39] Vorobioff, J. y Rinaldi, C. *Detección de olores mediante una nariz electrónica: desarrollo de electrónica y algoritmos para la caracterización organoléptica de pescado*. *Proyecciones UTN FRBA* - ISSN: 1667-8400 (versión impresa), ISSN: 1853-6352 (versión en línea) 26, 2011.
- [40] Falcitelli, M., Benassi, A., Di Francesco, F. and Domenici, C. Fluid dynamic simulation of a measurement chamber for electronic noses. *Sensors and Actuators B* 85, 166-174, 2002.
- [41] Lezzi, A. M., Beretta, G. P., Comini, E., Faglia, G., Galli, G. and Sberveglieri, G. Influence of gaseous species transport on the response of solid state gas sensors within enclosures. *Sensors and Actuators B* 78, 144-150, 2001.

- [42] Rousseeuw, P.J. Silhouettes: a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis, *J. Comput. Appl. Math.* 20, 53–65, 1987.
- [43] Rodríguez, C., Masoud, T. y Huerta, M. D. Variaciones cuali y cuantitativas de los parámetros utilizados para evaluar la calidad del pescado, cuando este se somete a procesos térmicos. *Alimentaria*, 288, 121-123, 1997.
- [44] Rodríguez, C., Masoud, T. y Huerta, M. D. Estudio de los principales productos de degradación de la trimetilaminaoxido en cuatro especies de pescado sometidas a refrigeración. *Alimentaria*, 288, 131-135, 1997.
- [45] Tokunaga, T. Trimethylamine oxide and its decomposition in the bloody muscle of fish. 1. TMAO, TMA and DMA contents in ordinary and bloody muscles. *Bull Jap Soc Sci Fish*, 36: 502-509, 1970.
- [46] Huss, H. H. Quality and quality changes in fresh fish. In Huss, H. H. (Ed.) *FAO Fisheries Technical Paper 348*, Rome, 195, 1995.
- [47] Alur, M. D., Venugopal, V., Nerkar, D. P. and Nair, P. M. Bacterial spoilage profiles to identify irradiated fish. *J Food Sci*, 56 (2): 332-334, 1991.
- [48] Dalgaard, P., Gram, L. and Huss, H. H. Spoilage and shelf-life of cod fillets packed in vacuum or modified. *Int J Food Microbiol.*, 19: 283-294, 1993.
- [49] Pastoriza, L., Sampedro, G., Herrera, J. J. and Cabo, M. Effect of modified atmospheres packaging on shelf-life of iced fresh hake slices. *J Sci Food Agr*, 17: 541-547, 1996.
- [50] Hurtado, J. L., Montero, P. and Borderías, A. J. Extension of shelf life of chilled hake (*Merluccius merluccius*) by high pressure. *Food Sci Tech Int*, 6(3): 243-249, 2000.
- [51] Veciana-Nogués, M. T., Mariné-Font, A. and Vidal-Carou, M. C.. Biogenic amines as hygienic quality indicators of tuna. Relationship with microbial counts, ATP-related compounds, volatile amines and organoleptic changes. *J Agric Food Chem*, 45: 2036-2041, 1997.
- [52] Veciana-Nogués, M. T, Mariné-Font, A. and Vidal-Carou, M. C. Changes in biogenic amines during the storage of Mediterranean anchovies immersed in oil. *J Agric Food Chem*, 45: 1385-1389, 1997.
- [53] Wong, K. and Gill, T. A. Enzymatic determination of trimethylamine and its relationship to fish quality. *J Food Sci*, 52 (1): 1-3 y 6, 1987.

- [54] Wong, K., Bartlett, F. and Gill, T. A. A diagnostic test strip for the semiquantitative determination of trimethylamine in fish. *J Food Sci*, 53 (6): 1653-1655, 1988.
- [55] Dyer, W. J. Report on trimethylamine in fish. *J AOAC Int*, 42 (2): 292-294, 1959.
- [56] Castell, C. H., Neal, W. and Dale, J. Comparison of changes in trimethylamine, dimethylamine and extractable protein in iced and frozen gadoit fillets. *J Fish Res Bd Canada*, 30 (8): 1246-1248, 1973.
- [57] Castell, C., Geenough, M., Rodgers, R. and Macfarland, A. Grading fish for quality. Trimethylamine values of fillet cut from graded fish. *J Fish Res Bd Can*, 28: 1-25, 1958.
- [58] Connell, J. J. Control of fish quality. Ed. Fishing New. Ltd, Surry, Reino Unido, 235, 1995.
- [59] Ababouch, L. H., Soubri, L., Rhaliby, K., Ouahdi, O., Battal, M. and Busta, F. F. Quality changes in sardine (*Sardina pilchardus*) stored in ice and at ambient temperature. *Food Microbiol*, 13: 123-132, 1996.
- [60] Baixas-Nogueras, S., Bover-Cid, S., Vidal-Carou, M. C. and Veciana-Nogués, M. T. Volatile and non volatile amines in Mediterranean hake as a function of their storage temperaure. *J Food Sci*, 66 (1): 83-88, 2001.
- [61] Baixas-Nogueras, S., Bover-Cid, S., Vidal-Carou, M. C., Veciana-Nogués, M. T. and Mariné-Font, A. Trimethylamine and Total Volatile Basic Nitrogen Determination by Flow Injection/Gas Diffusion in Mediterranean Hake (*Merluccius merluccius*). *J Agric Food Chem*, 49: 1681-1686, 2001.
- [62] Ryder, J., Fletcher, G., Stec, M. and Seelye, R. Sensory, microbiological and chemical changes in hoki stored in ice. *Int J Food Sci Tech*, 28: 169-180, 1993.
- [63] Mackie, I. M. and Thomson, B. W. Decomposition of trimethylamine oxide during iced and frozen storage of whole and comminuted tissue of fish. *Proc IV Int Congress Food Sci Technol*, 1: 243-250, 1974.
- [64] Gallardo, J. M., Pérez-Martín, R., Franco, J. M. and Aubourg, S. Chemical composition and evolution of nitrogen compounds during the processing and storage of canned albacore (*Thunnus albacora*). *Proc M. O. C.C. A.*, I: 51-58, 1984.

- [65] Teskeredzic, Z. and Pfeifer, K. Determination the degree of freshness of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) cultured in brackish water. *J Food Sci*, 52: 1101-1102, 1987.
- [66] Civera, T., Turi, R. M., Paris, E. and Fazio, G. Further investigations on total volatile basic nitrogen and trimethylamine in some Mediterranean teleosts during cold storage. *Sci. Aliments*, 15 (2): 179-186, 1995.
- [67] Rey-Mansilla, M., Sotelo, C. G. and Gallardo, J. M. Decomposition of trimethylamine oxide during iced storage of blue whiting (*Micromesistius poutassou*). *Z lebensm Unters Forsch*, 208: 267-269, 1999.
- [68] Koutsoumanis, K. and Nychas, G. J. E.. Chemical and sensory changes associated with microbial flora of Mediterranean boque (*Merluccius merluccius hubbsi*) stored aerobically at 0, 3, 7 and 10 degree C. *Appl Environ Microbiol*, 65 (2): 698-706, 1999.
- [69] Mendes, R., Gonçalves, A. and Nunes, M. L. Changes in free amino acids and biogenic amines during ripening of fresh and frozen sardine. *J Food Biochemistry*, 23: 295-306, 1999.
- [70] Pacheco-Aguilar, R., Lugo-Sánchez, M. E. and Robles-Burgueño, M. R. Postmortem biochemical and functional characteristic of monterey sardine muscle stored at 0° C. *J Food Sci*, 65 (1): 40-47, 2000.
- [71] Shakila, R. J., Vijayalakshmi, K. and Jeyasekaran, G. Changes in histamine and volatile amines in six commercially important species of fish of the Thoothukkudi coast of Tamil Nadu, India stored at ambient temperature. *Food Chemistry*, 82: 347-352, 2003.
- [72] Gökoglu, N., Cengiz, E. and Yerlikaya, P. Determination of the shelf life of marinated sardine (*Sardina pilchardus*) stored at 4 °C. *Food Control*, 15: 1-4, 2004.
- [73] Pons-Sánchez-Cascado, S., Izquierdo-Pulido, M., Mariné-Font, A., Veciana-Nogués, M.T. and Vidal-Carou, M.C. Reliability of trimethylamine and total volatile basic nitrogen determinations by flow injection-gas diffusion techniques in pelagic fish: *Engraulis encrasicolus*. *Química Analítica*, 19, 165-170, 2000.
- [74] Di Natale C., Olafsdottir, G., Einarsson, S., Martinelli, E., Paolesse, R. and D'Amico, A. Comparison and integration of different electronic noses for

- freshness evaluation of cod-fish fillets. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 77, Issues 1–2, 572-578, 2001.
- [75] O'Connell, M., Valdora, G., Peltzer, G. and Negri, R.M. A practical approach for fish freshness determinations using a portable electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 80, Issue 2, 149-154, 2001.
- [76] El Barbri, N., Amari, A., Vinaixa, M., Bouchikhi, B., Correig, X. and Llobet, E. Building of a metal oxide gas sensor-based electronic nose to assess the freshness of sardines under cold storage. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 128, Issue 1, 235-244, 2007.
- [77] Ampuero, S. and Bosset, J.O. The electronic nose applied to dairy products: a review *Review Article Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 94, Issue 1, 1-12, 2003.
- [78] El Barbri, N., Mirhisse, J., Ionescu, R., Correig, X., Bouchikhi, B. and Llobet E. An electronic nose system based on a micro-machined gas sensor array to assess the freshness of sardines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 141, Issue 2, 538-543, 2009.
- [79] Lamagna, A., Reich, S., Rodríguez, D. and Boselli, A. Hake freshness assessment with an electronic nose. *Sensor Letters*, Vol 4, Number 3, 253-256, 2006.
- [80] Datos de la Base de Datos de Referencia Estándar del NIST, Publicación: Web de Química del NIST <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, Marzo 2012.
- [81] Phaisangittisagul, E. Signal Processing using wavelets for enhancing electronic nose performance. Thesis of Faculty of North Carolina State University, Appendix A: Review of wavelets, 125-141, 2007.
- [82] Misiti, M., Misiti, Y., Oppenheim, G. And Poggi, J. Wavelet Toolbox User's Guide R2012a, 1-D Decimated Wavelet Transforms, 130-196, 2012
- [83] Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T. and Gardner, J. W. Handbook of machine olfaction - Electronic nose technology. Wiley-VCH, Weinheim, 84-86, 2003.
- [84] Massacane, A., Vorobioff, J., Rodríguez, D. F., Pierpauli, K., Boggio, N., Castillo, P. A., Rinaldi, C., Boselli, A. y Lamagna, A. Comparación de la respuesta de dos tipos de sensores aplicados a la detección de TMA (responsable del olor a pescado). XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y

- Química Inorgánica. Salta. Arg. Editor EUNSA. ISBN: 978-987-633-025-1, 2009.
- [85] Olafsdottir, G., Jonsdottir, R., Lauzon, H. L., Luten, J. and Kristbergsson, K. Characterization of Volatile Compounds in Chilled Cod (*Gadus morhua*) Fillets by Gas Chromatography and Detection of Quality Indicators by an Electronic Nose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (26), 10140-10147, 2005.
- [86] Bishop C. M. *Pattern Recognition And Machine Learning*. Ed. Springer, 2006.
- [87] Theodoridis S. and Koutroumbas, K. *Introduction to Pattern Recognition: A Matlab Approach*, 1st Edition. Academic Press, 2010.
- [88] Dominik, S., Sankar, K.P., Kang, B.H., Junzhong, G., Hideo, K. and Tai-hoon, K. *Signal Processing, Image Processing, and Pattern Recognition*. International Conference, SIP 2009. Held as Part of the Future Generation Information Technology Conference, FGIT 2009. Jeju Island, Korea, Dec. 2009.
- [89] Chen, C.H. and Wang, P.S.P. *Handbook of pattern recognition and computer vision*. 3^o Ed. Cap 1.1 Ed. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006.
- [90] Kuznetsov, S. O., Mandal, D. P., Kundu, M. K. and Pal, S. K. (Eds.). *Pattern Recognition and machine intelligence 4th International Conference, PreMI, Moscow, 2011*.
- [91] Theodoridis, S., and Koutroumbas, .K. *Pattern.Recognition*, 4ed, Academic Press, 323-341, 2009.
- [92] Webb, A.R. and Copsey K.D. *Statistical Pattern Recognition*,.3ed, Wiley, 194-204, 2011.
- [93] Bishop C. M. *Pattern Recognition And Machine Learning*. Ed. Springer, 78-80, 2006.
- [94] Del Brio B. M. y Molina S. *Redes Neuronales y Sistemas Borrosos*. 3ra edición. Ed. Alfaomega, 16-19, 2007.
- [95] Esposito, E., Montedoro, J., Selvaggini, R., Rico, I., Taticchi, A., Urbani, S. and Servili, M. Monitoring of virgin olive oil volatile compauns evolution during olive malaxation by an array of metal oxide sensors. *Food Chem.* 113, 345–350, 2009.
- [96] Koning, S., Kaal, E., Janssen, H., Van Platerink and Brinkman, C. Characterization of olive oil volatiles by multi-step direct thermal desorption–comprehensive gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry using a

- programmed temperature vaporizing injector. *J. Chromatogr. A* 1186, 228–235, 2008.
- [97] Mildner-Szkudlarz, S. and Jelen, H.H. The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of the adulteration of olive oil with hazelnut oil. *Food Chem.* 110, 751–761, 2008.
- [98] Cosio, M.S., Ballabio, D., Benedetti, S. and Gigliotti, C. Evaluation of different storage conditions of extra virgin olive oils with an innovative recognition tool built by means of electronic nose and electronic tongue. *Food Chem.* 101, 485–491, 2007.
- [99] Reiners, J. and Grosch, W. Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles, *J. Agric. Food Chem.* 46, 2754–2763, 1998.
- [100] Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood Jr., D.R., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., and Robards, K. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: a critical review. *Food Chem.* 100, 273–286, 2007.
- [101] Cosio, M.S., Ballabio, D., Benedetti, S. and Gigliotti, C. Geographical origin and authentication of extra virgin olive oils by an electronic nose in combination with artificial neural networks, *Anal. Chim. Acta* 567, 202–210, 2006.
- [102] Di Natale, C., Macagnano, A., Nardis, S., Paolesse, R., Falconi, C., Proietti, E., Siciliano, P., Rella, R., Taurino, A. and D'Amico, A. Comparison and integration of arrays of quartz resonators and metal-oxide semiconductor chemoresistors in the quality evaluation of olive oils. *Sens. Actuators B* 78, 303–309, 2001.
- [103] Morales, M.T., Luna, G. and Aparicio, R. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem.* 91, 293–301, 2005.
- [104] Runcio, A., Sorgoná, L., Mincione, A., Santacaterina, S. and Poiana, M. Volatile compounds of virgin olive oil obtained from italian cultivars grown in Calabria. Effect of processing methods, cultivar, stone removal and antracnose attack, *Food Chem.* 106, 735–740, 2008.
- [105] Messina, V., Baby, R.E., Calviño, A., Cabezas, M.D. and Walsøe de Reca, N.E. Degradation of olive oil by Light or heating. Electronic nose and sensory data analysis. *An. Asoc. Quím. Argent.*, vol. 93, no. 1–3, Buenos Aires, 2005.

- [106] Rinaldi, C.A. and Ferrero, J. C. Analysis of Ca in BaCl₂ matrix using laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56, 1419–1429, 2001.
- [107] Xu, X. and Willis, D.A. Non-equilibrium phase change in metal induced by nanosecond pulsed laser irradiation, *J. Heat Transfer* 124, 293–298, 2002.
- [108] Christensen, B. and Tillack, M.S. Survey of Mechanisms for Liquid Droplet Ejection from Surface Exposed to Rapid Pulsed Heating, University of California, UCSDENG-100, 2003.
- [109] Taglauer, E. Ion scattering spectroscopy, in: A.W. Czanderna, D.M. Hercules (Eds.), *Ion Spectroscopies form Surface Analysis*, Plenum Publ. Co., New York, 1991.
- [110] Petillo, D., Codnia, J. y Azcárate, M.L. Construcción de un láser de CO₂ TEA. *Anales AFA*, 34–36, 1996.
- [111] Massacane, A., Vorobioff, J., Pierpauli, K., Boggio, N., Reich, S., Rinaldi, C., Boselli, A., Lamagna, A., Azcárate, L.M., Codnia and J., Manzano, F. Increasing Electronic Nose Recognition Ability by Sample Laser Irradiation. Ed. Elsevier - ISSN 0925-4005. *Sensors and Actuators B* 146, 534–538, 2010.
- [112] Massacane, A., Vorobioff, J., Pierpauli, K., Boggio, N., Reich, S., Rinaldi, C., Boselli, A., Lamagna, A., Azcárate, L.M., Codnia, J. and Manzano, F. Increasing Electronic Nose Recognition Ability by Sample Laser Irradiation. Conference Proceedings of the 13th International Symposium On Olfaction and Electronic Nose (ISOEN). Brescia (Italia). AIP ISBN: 978-0-7354-0674-2 Vol. 1137, 136-139, 2009.
- [113] Massacane, A., Vorobioff, J., Pierpauli, K., Boggio, N., Reich, S., Rinaldi, C., Boselli, A., Lamagna, A., Azcárate, L.M., Codnia, J. and Manzano, F. Vaporización Láser IR de Aceite de Oliva para su discriminación mediante Nariz Electrónica. XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Salta. Arg. Actas de Congreso. Editor EUNSA. ISBN: 978-987-633-025-1, 2009.
- [114] Massacane, A., Vorobioff, J., Pierpauli, K., Boggio, N., Reich, S., Rinaldi, C., Boselli, A., Lamagna, A., Azcárate, L.M., Codnia, J. and Manzano, F. Detección de aceites de oliva mediante e-nose y vaporización láser IR. XXVII Congreso Argentino de Química “Dr. Pedro José Aymonino”. AQA. Tucumán. Argentina, 2008.

- [115] Massacane, A., Vorobioff, J., Pierpauli, K., Boggio, N., Reich, S., Rinaldi, C., Boselli, A., Lamagna, A., Azcárate, L.M., Codnia, J. and Manzano, F. Detección de aceites de oliva mediante e-nose y vaporización láser IR. Primer Escuela y Simposio de Micro y Nanotecnología. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro Atómico Constituyentes, 2008.
- [116] Korotcenkov, G., Blinov, I., Brinzari, V. and Stetter, J.R. Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors. *Sensors and Actuators B* 122, 519-552, 2007.
- [117] Simakov, V., Voroshilov, A., Grebennikov, A., Yakusheva, O. and Kisin, V. Gas identification by quantitative analysis of conductivity vs concentration dependence for SnO₂. *Sensors and Actuators B* 137, 456-461, 2009.
- [118] Vorobioff, J., Rodriguez, D., Boselli, A., Lamagna, A. and Rinaldi, C. Gas identification by dynamic measurements of SnO sensors. Program International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN), 2011.
- [119] Vorobioff, J., Rodriguez, D., Boselli, A., Lamagna, A. and Rinaldi, C. Gas identification by dynamic measurements of SnO sensors. *Olfaction and Electronic Nose: Proceeding of the 14th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*. American Institute of Physics (AIP) Conf. Proc. ISBN: 978-0-7354-0920-0 Vol. 1362, 239-240, 2011.
- [120] Vorobioff, J., Rodriguez, D., Boselli, A., Lamagna, A. and Rinaldi, C. Improvement of the performance of e-noses SnO₂ sensors by adding heaters to the chamber. 13th International Meeting on Chemical Sensors – IMCS-13. Australia, ISBN: 978-1-74052-208-3, 2010.
- [121] Vorobioff, J., Rodriguez, D., Boselli, A., Lamagna, A. and Rinaldi, C. Isothermal chamber design for the improvement of measurements of e-nose SnO₂ sensors. Commercialization of Micro-Nano Systems Conference (COMS 2011), 2011
- [122] Rinaldi, C., Boggio, N. G., Rodriguez, D., Vorobioff, J., Lamagna, A. and Boselli, A. Análisis de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) por espectrometría de movilidad iónica. Congreso Argentino de Química Dr. Pedro José Aymonino. AQA. Tucumán. Argentina, 2008.
- [123] Eiceman, G.A. and Karpas, Z. *Ion Mobility Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.

- [124] Ewing, R.G., Atkinson, D.A., Eiceman, G.A. and Ewing, G.J. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. *Talanta*, 54, 515–529, 2001.
- [125] Lambertus G., Fix C., Reidy S., Miller R, Wheeler D, Nazarov E. and Sacks R. Silicon Microfabricated Column with Microfabricated Differential Mobility Spectrometer for GC Analysis of Volatile Organic Compounds . *Anal. Chem.*, 77, 7563-7571, 2005.
- [126] Eiceman, G.A. and Karpas, Z. *Ion Mobility Spectrometry*, 2^{da} Ed. CRC Press, FL, 2005.
- [127] Yuan, An., Aliaga-Rossel, R., Choi, P. and Gilles, J. P. Development of a short pulsed corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry, *Rev. Scient. Inst.* 76, 2005.
- [128] Boggio, N. G., Alonso, P., Ortiz, J.J., Lamagna, A., Boselli, A. y Rinaldi C. A. Desarrollo de un espectrómetro por movilidad iónica para la detección de compuestos orgánicos (explosivos, drogas y contaminantes). *Anales AFA*, Vol. 20, 208-210, 2008.
- [129] Pierpaulli, K., Vorobioff, J., Boggio, N., Rinaldi, C. A., Reich, S. and Lamagna, A. Improvement of the sensitivity of gas sensor by low laser power irradiation. 13th International Meeting on Chemical Sensors – IMCS-13. Australia. ISBN: 978-1-74052-208-3, 2010.
- [130] Barsan, N., Koziej, D. and Weimar, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B*, 121, 18–35, 2007.
- [131] Prades, J.D., Jimenez-Diaz, R., Hernandez-Ramirez, F., Barth, S., Cirera, A., Romano-Rodriguez, A., Mathur, S. and Morante, J.R.. Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires. *Sensors and Actuators B* 140, 337–341, 2009.
- [132] Perillo, P., Rodriguez, D., Rinaldi C. and Lamagna, A. Ultra Fast Response to Light Radiation in SnO₂ Microrods. *ECS Trans.*, Vol. 31, Issue 1, 213-218, 2010.

