

Desarrollo básico de algoritmos, hardware y electrónica de control en la Nariz electrónica Patagonia¹

Juan Vorobioff¹ , Carlos Alberto Rinaldi², Norberto Boggio²

¹ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires / Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Gral Paz 1499 - San Martín (1650) Pcia. de Buenos Aires, Argentina

² Carrera del Investigador CONICET, Av.Rivadavia 1917 (1033) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

vorobioff@cnea.gov.ar

Recibido el 8 de Octubre de 2013, aprobado el 16 de Noviembre de 2013

Resumen

Se desarrolló una nariz electrónica (NE) con algoritmos de procesamiento y hardware completo. Este nuevo instrumento denominado "Patagonia" permitió identificar olores. Mediante métodos analíticos y criterios propios de adquisición y análisis de señales, se implementaron algoritmos de reconocimiento de muestras. Se utilizó Transformada Onditas, Análisis de Componentes Principales, Análisis discriminarios lineales y cuadráticos, Redes neuronales y análisis de las constantes de desorción de los compuestos. Se desarrolló un software con interfaz de usuario simple para poder proveer narices electrónicas comerciales. Se midieron distintas muestras de café, aceites y jugos entre otros alimentos. Se discriminaron correctamente las muestras obteniendo resultados satisfactorios.

PALABRAS CLAVE: NARIZ ELECTRÓNICA - ARREGLO DE SENSORES - RECONOCIMIENTO DE PATRONES - EXTRACCIÓN DE PARÁMETROS - CLASIFICADORES

Abstract

An electronic nose (EN) with data processing algorithms and complete hardware was developed. This new instrument called "Patagonia" enables to identify odors. Sample recognition algorithms using self-developed analytical methods and criteria of signal acquisition and analysis were implemented. Wavelet transform, principal component analysis, linear and quadratic discriminate analysis, neural networks and analysis of the constants of desorption of compounds were used. Software with a simple user interface to provide commercial electronic noses was developed. Different types of coffee, oils and juices from other foods were measured. Samples were correctly discriminated and satisfactory results were obtained.

KEYWORDS: ELECTRONIC NOSE - SENSORS ARRAY - PATTERN RECOGNITION - PARAMETER EXTRACTION - CLASSIFIERS

¹ El presente artículo forma parte del trabajo de tesis "Detección de olores mediante una nariz electrónica: Desarrollo de electrónica y algoritmos para la caracterización de la calidad organoléptica de pescado y alimentos" para optar al grado de Doctor en ingeniería, mención procesamiento de señales e imágenes de la Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional, dirigida por Carlos Rinaldi y codirigida por Norberto Boggio.

Introducción

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 (Gardner, 1993).

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 término 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" (Gardner, 1993).

En la actualidad, no se puede comparar directamente una 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. Por ejemplo, las NE pueden reconocer compuestos volátiles pertenecientes a explosivos, mientras que 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 cuál es la estrategia más apropiada (Rock, 2008).

¿Qué es una nariz electrónica?

Una Nariz Electrónica 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 cuatro partes con diferentes funciones: 1) realiza el muestreo y la adecuación de la mezcla gaseosa, 2) el arreglo de sensores de gas hace la detección, 3) la electrónica de control se dedica a la gestión del arreglo de sensores y adecuación de la señal, y 4) 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.

En la práctica, el proceso de identificación durante el muestreo del olor comprende tres etapas: la primera es de limpieza de la cámara

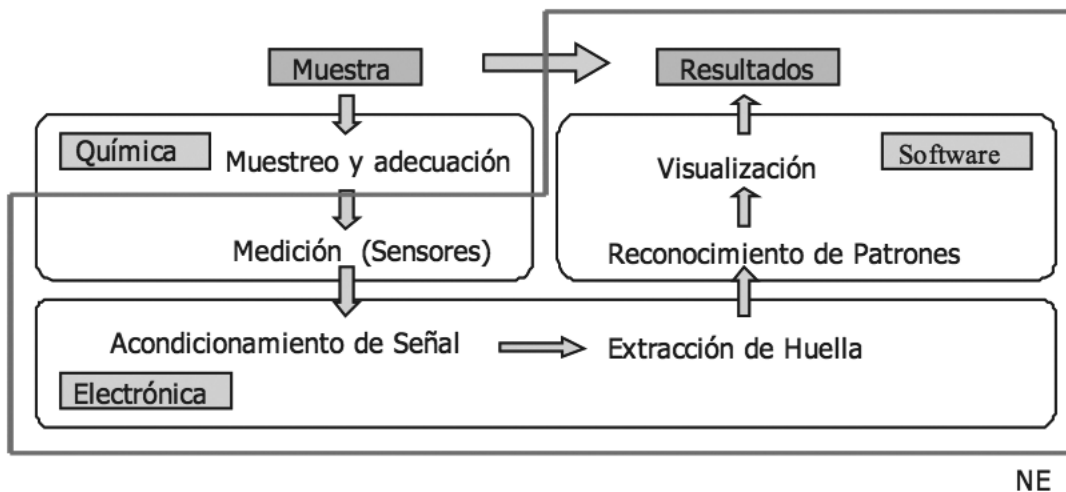


Fig. 1. Diagrama en bloques de NE

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, solo se deben comparar resultados tomados en condiciones iguales de humedad y temperatura. Esto hace necesario establecer protocolos de medición adecuados.

Sensores de Gas

A continuación se listan los nombres de referencia de los sensores de gas más utilizados en la actualidad, Pearce (2003):

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

En este trabajo, se utilizaron los sensores de gas MOS de SnO₂ (Pearce, 2003). 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), fabricado en el instituto CNR de Bologna, Italia. 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 (Pearce, 2003; Chen, 2006). 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 (Pearce, 2003). 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:

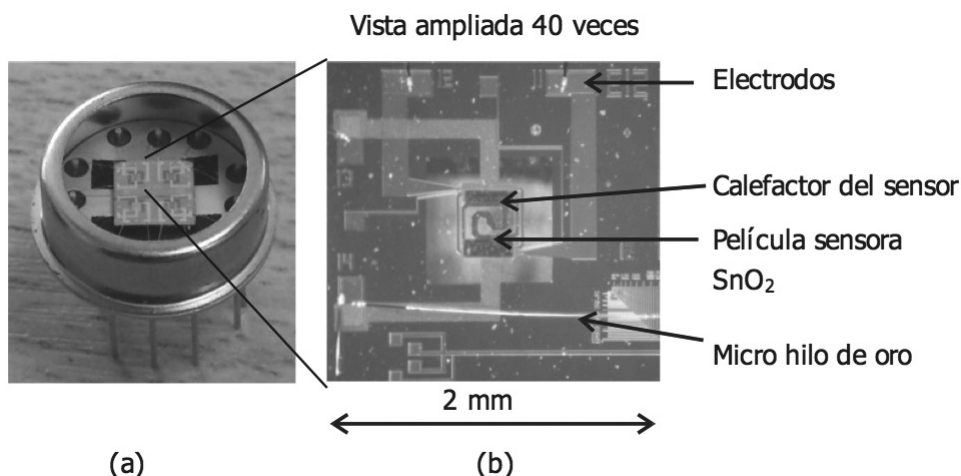


Fig. 2. Conjunto de sensores de gas italianos tipo MOS de SnO₂. (a) Encapsulado (b) Vista ampliada. Imágenes tomadas en laboratorio de CNEA

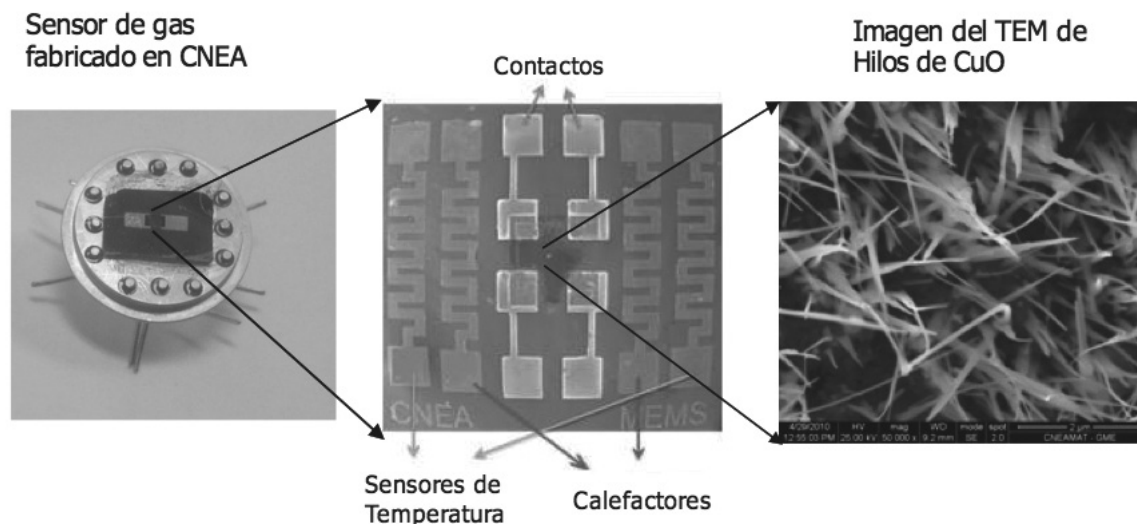


Fig. 3. Vistas ampliadas del sensor de gas, con película sensora de nano hilos de CuO, fabricado en los establecimientos de CNEA

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

En la Figura 3 se ilustra un sensor de gas, con película sensora de nano hilos de CuO, fabricado en los establecimientos de CNEA.

En la Figura 4 se muestra un diagrama esquemático para explicar el principio de funciona-

miento 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

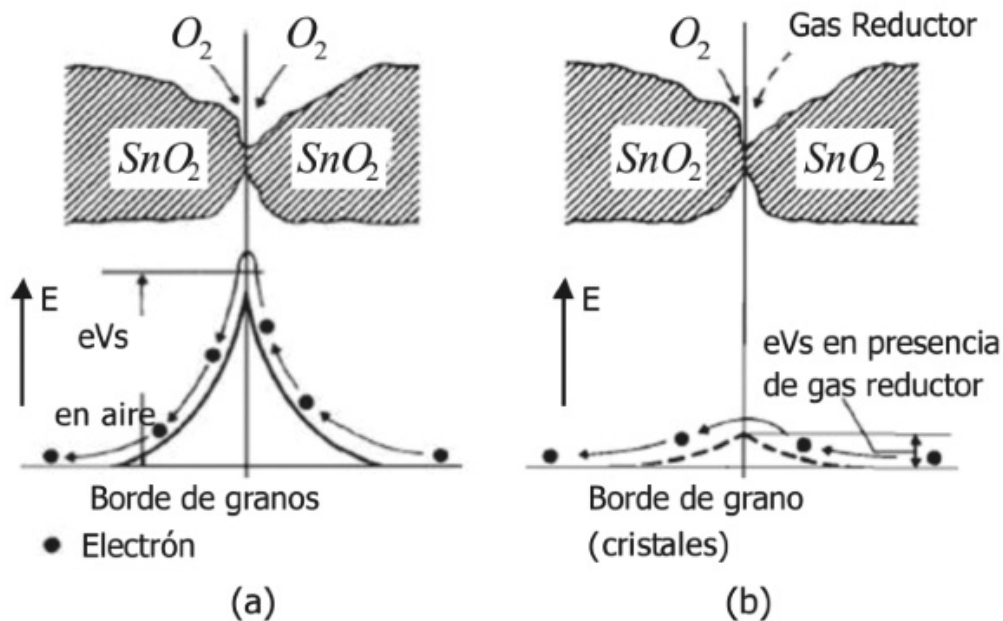


Fig. 4. Esquema de conductividad en sensores de gas de SnO₂. (a) En presencia de aire (b) En presencia de gas reductor. Imagen tomada de referencia Pearce (2003)

esta manera aumenta la conductividad eléctrica del sensor en presencia del gas reductor.

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

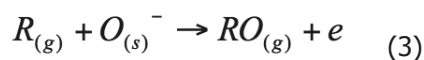
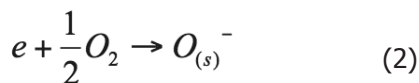
(a) El oxígeno del aire es adsorbido en la cara superficial del SnO₂, formando una barrera de potencial en los bordes de los cristales.

(b) La barrera de potencial disminuye debido a la reacción de los átomos de oxígeno con el gas reductor, permitiendo que los electrones circulen más fácilmente, en consecuencia aumenta la conductividad eléctrica (Pearce, 2003).

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 ρ resistividad están dadas por:

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

Donde e es la carga de un electrón (1,6x10⁻¹⁹ C), η es la concentración de portadores (electrones o lagunas) y μ es la movilidad de los portadores (Pearce, 2003). 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 óxido semiconductor, $R_{(g)}$ es el gas reductor, s y g indican superficie del sensor y gas, respectivamente. La ecuación (2) indica que el oxígeno es adsorbido en la superficie del sensor, reduciendo su conductividad. En presencia de un gas reductor $R_{(g)}$, ecuación (3), se genera un electrón. Esta reacción aumenta la concentración de portadores incre-

mentando 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.

Aplicaciones de narices electrónicas

Las 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 para 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, su evolución durante la producción, el monitoreo de procesos de fermentación, la inspección de pescado en almacén, el deterioro por envejecimiento, la verificación de ingredientes para jugos, la graduación alcohólica de licores, el monitoreo de bebidas y la 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.

Parte Experimental

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

Descripción y características técnicas de la NE desarrollada

Se desarrolló una NE PATAGONIA de tamaño reducido. Este desarrollo, realizado en el transcurso de la tesis, incluye algoritmos de proce-

samiento y software propios, hardware completo con adecuación de la mezcla gaseosa, electrónica de control y adquisición de datos (Vorobioff, 2011). En la Figura 5 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.

En la Figura 6 se muestra el diseño interno de la NE y se detallan sus componentes.

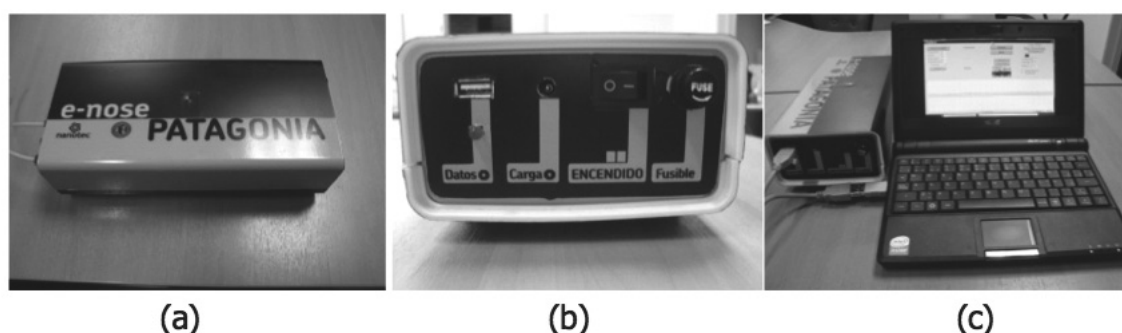


Fig. 5. NE PATAGONIA con baterías internas de Li-Ion. (a) Vista superior (b) Vista frontal (c) NE con netbook asociada

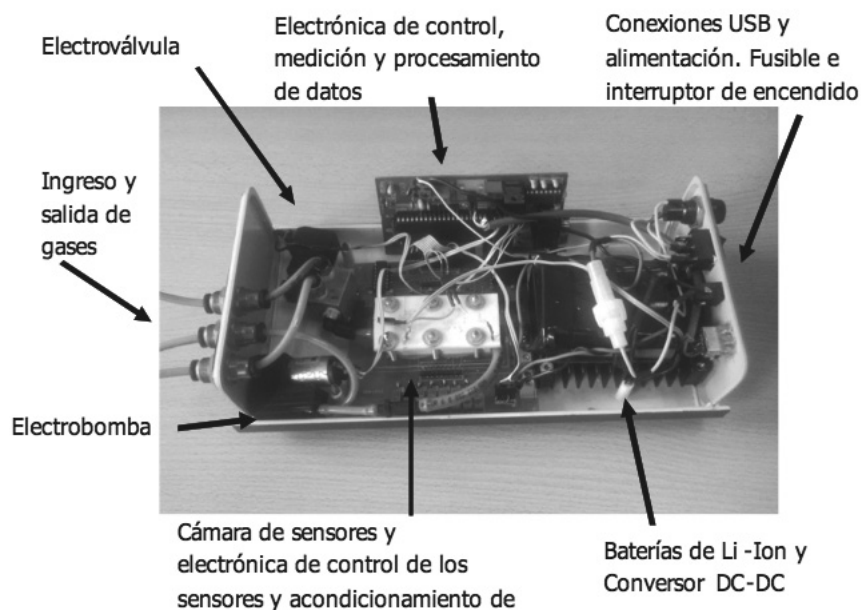


Fig. 6. Diseño Interno de la Nariz Genérica Portátil Modelo PATAGONIA

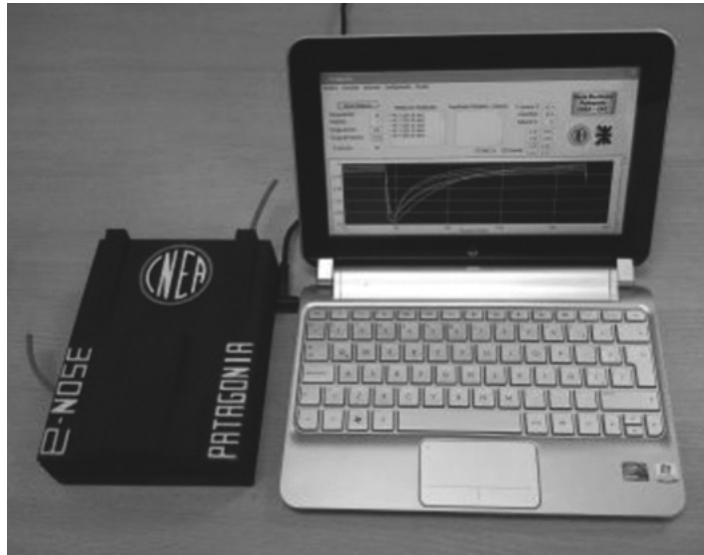


Fig. 7. NE PATAGONIA sin baterías internas, con netbook asociada

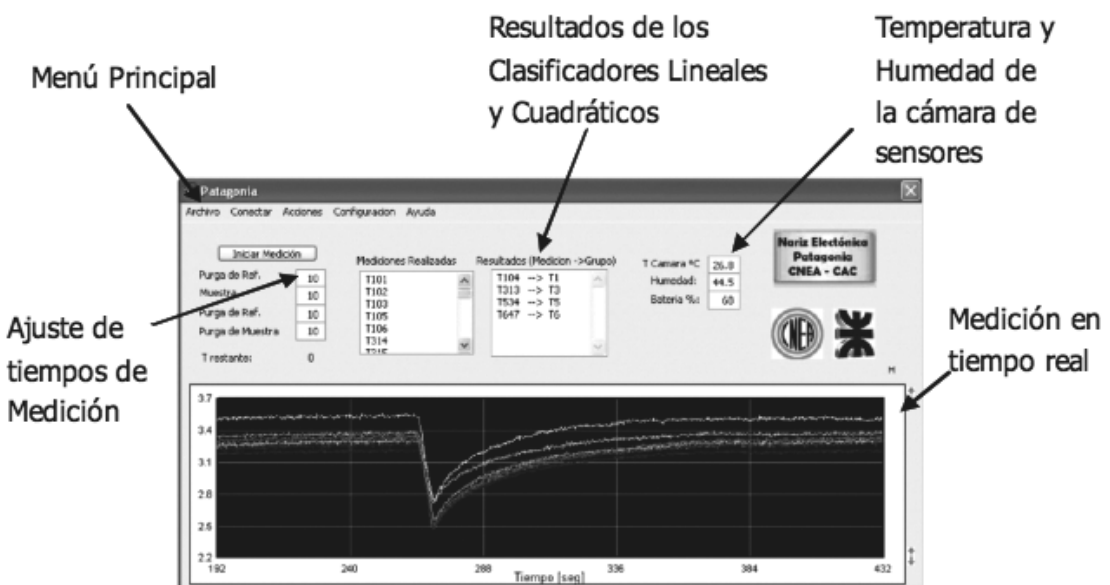


Fig. 8. Pantalla principal del software de la NE

En la Figura 7 se muestra la segunda versión de la NE PATAGONIA: reducida, sin baterías y con regulador de tensión interno más pequeño.

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 al que pertenece la medición realizada. También se muestran los resultados en gráficos de 2 dimensiones.

En la Figura 8 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. Previa-

mente 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 está 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 de Análisis de Componentes Principales (PCA), clasificar y obtener resultados, ajustes, selección de algoritmos, operación y prueba de la NE.

Las características principales de la NE PATAGONIA son:

- Algoritmos de Procesamiento PCA, Fisher, Clasificadores Lineales y Cuadráticos (Webb, 2011).
- 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 (Pearce, 2003).
- 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.

Plataformas de trabajo utilizadas en el desarrollo de la nariz electrónica

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 realizaron pruebas de medición y comunicación USB con el microcontrolador LPC1769 con tecnología ARM de 32 bits.

En la NE basada en Espectrometría de Movilidad Iónica (Solis, 2006), se utilizan 2 placas de adquisición de datos: una marca National Instrument, modelo NI USB-6210 y otra marca Measurement Computing, modelo usb-1208fs. Para esta NE también se implementa un software propio de control en lenguaje 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.

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 una cámara de sensores y una electrobomba para mejorar las mediciones (Falcitelli, 2011; Lezzi, 2001). Con esto se tiene un flujo de gas constante y controlado.

En la Figura 9 se muestra el 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 la contaminación remanente de muestras anteriores (efecto memoria).

Se tiene un canal de entrada del gas de muestra y un canal de entrada del gas de referencia. Este último se utiliza para limpiar la cámara de

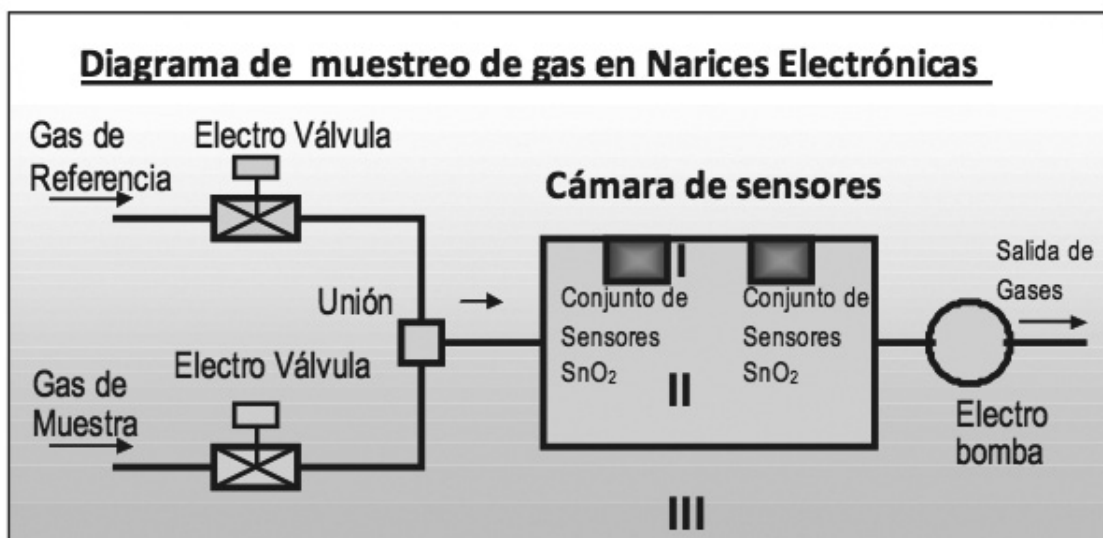


Fig. 9. Diagrama de muestreo de gas utilizado

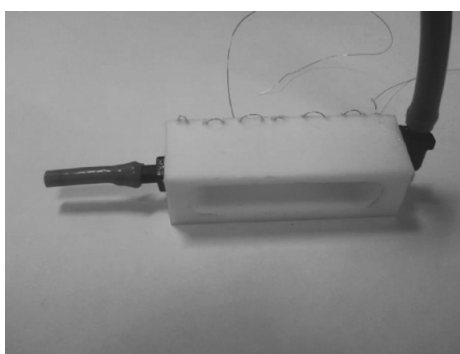


Fig. 10. Cámara de sensores

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 elec-

trónica 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 calienta 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 10 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.

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.

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 (Webb, 2011), Transformada Wavelet Discreta (Mathworks Inc, Matlab, 2009), Redes Neuronales (Demuth, 2012), Mapa de Sammon (Scott, 2006), Clasificadores Lineales y Cuadráticos, Fisher, Análisis de funciones discriminantes y otros clasificadores (Webb, 2011).

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 pre-

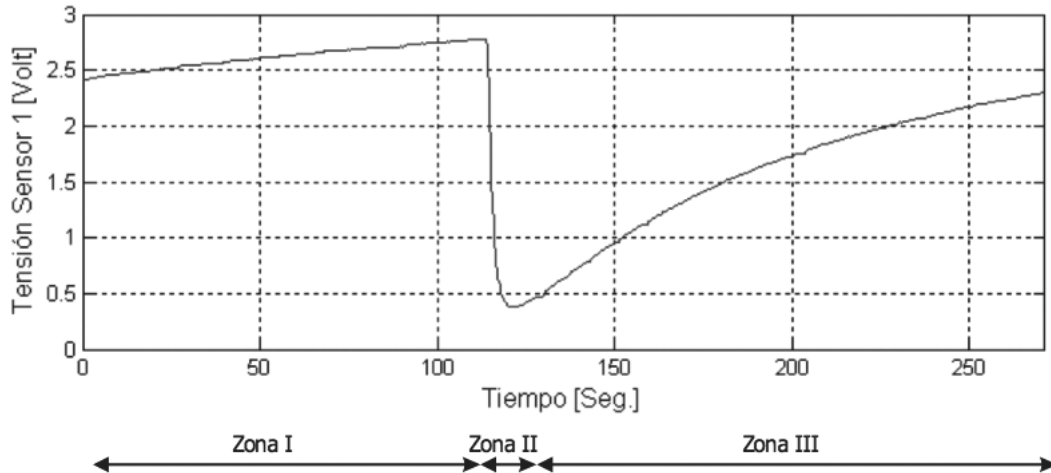


Fig. 11. Señal típica de un sensor de SnO2. Zona I: purga de aire, Zona II: adsorción y Zona III: desorción

decir la concentración de un determinado gas.

La NE PATAGONIA dispone de 8 sensores de SnO2 (Pearce, 2003). 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 automatizó el proceso con un software propio. Se utilizaron pantallas interactivas en C++ y en Matlab (herramienta *guide*). Esto simplificó notablemente la búsqueda y selección de los mejores algoritmos a implementar junto con sus parámetros de procesamiento.

Luego de seleccionar los algoritmos más 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, muchas de estas se adecuan y se mejoran. También se implementan librerías propias.

Extracción de la huella característica

En la Figura 11 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 período de tiempo en que se inyecta la muestra y la zona III corresponde a la desorción del sensor, que es el período de tiempo en que se realiza la purga de aire final.

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 la integral de la señal normalizada en la zona de adsorción (ver Figura XI).
- Método II: cálculo de la integral de la señal normalizada en la zona de desorción (ver Figura XI).
- Método III: suma de las 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. Se comparan los distintos métodos de extracción de huellas y se obtienen conclusiones.

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 (Scott, 2006).

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 (Webb, 2011) 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 (Webb, 2011).

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.

Para poder clasificar un producto desconocido y saber a qué 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 el método de Fisher (Webb, 2011).

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

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

Con el fin de cuantificar la discriminación PCA se ha utilizado el valor de silhouette Rousseeuw (1987), 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 (4).

$$S(i) = \frac{(\min b(i, k)) - a(i)}{\max(a(i), \min b(i, k))} \quad (4)$$

donde es el valor de silhouette correspondiente a cada medición. El valor es la distancia media desde el punto hasta los otros puntos del mismo grupo. El valor es el valor medio de la distancia desde el punto, 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.

Resultados y Conclusiones

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

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

Se probó la NE realizando mediciones de distintos cafés. Se calculó la matriz de huellas características con los métodos explicados en la Sección 3.1.6. Esta matriz se normalizó y se realizó 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 Rousseeuw (1987), explicado en la ecuación (4). El valor medio de silhouette puede variar entre -1 y +1, la mejor discriminación corresponde al valor más alto. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos. Se alcanzaron los mejores resultados con el método IV y análisis PCA con la matriz de correlación.

	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

Tabla 1. Valores de silhouette de discriminación PCA para mediciones de Café.

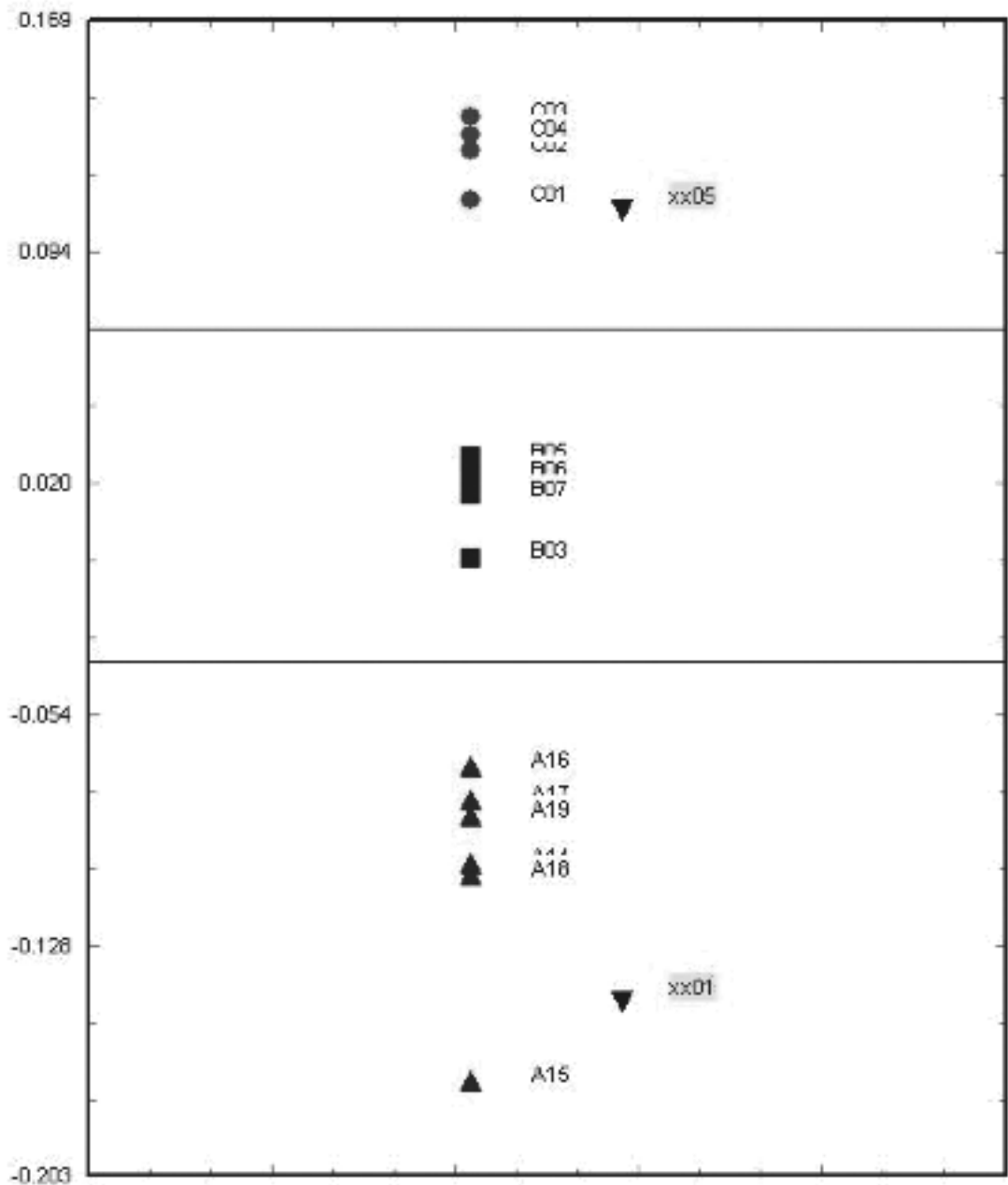


Fig. 12. Pantalla de LDA con método de Fisher incorporada al software de NE PATAGONIA. Clasificación de distintos cafés. (a) café A, (b) café B, (c) café C. (xx) Mediciones de café agregadas y clasificadas correctamente

En la Figura 12 se muestra la 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 agregaron mediciones de café y se clasificaron correctamente con el algoritmo desarrollado.

En la Figura 13 se observan los resultados PCA del software de la NE PATAGONIA, con el cual se analizaron distintas muestras de jugos a través de la matriz de covarianza. Primero se entrena la NE con 3 grupos de jugos conocidos, luego se agregan al gráfico las mediciones desconocidas para saber a que grupo pertenecen. Observando el gráfico notamos que las mediciones se clasifican correctamente.

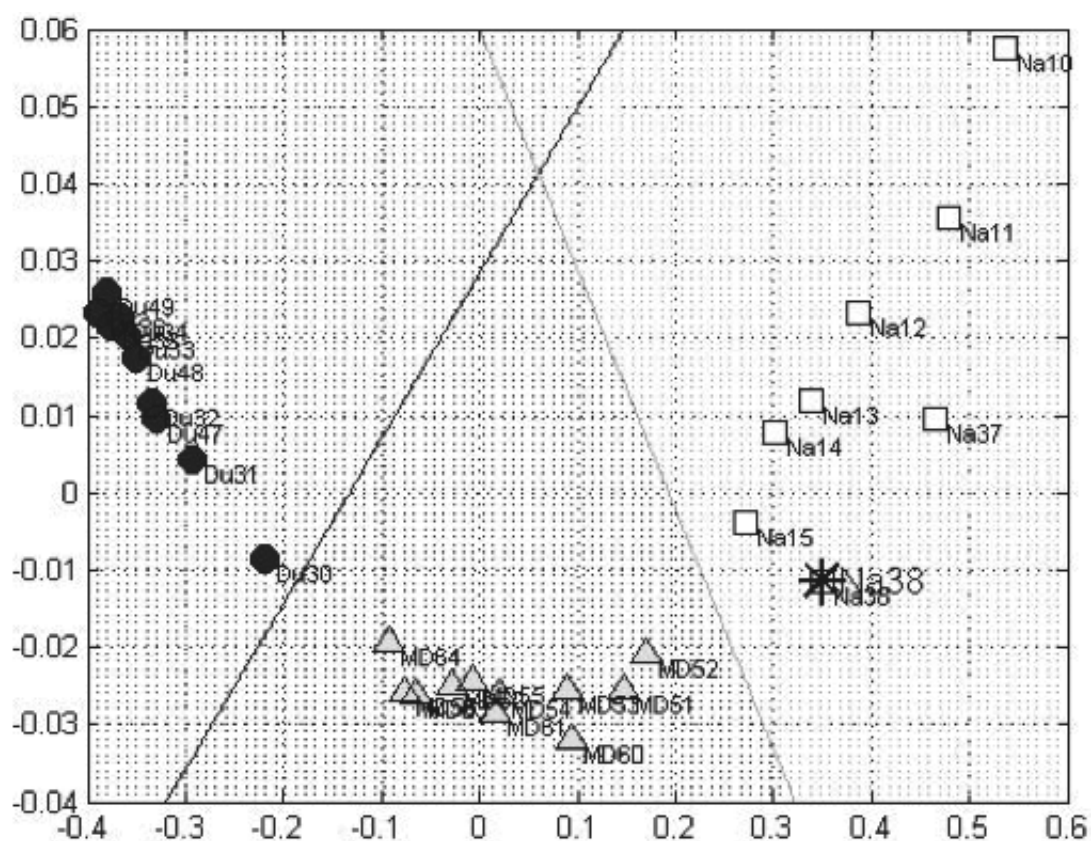


Fig. 13. Análisis PCA para distintas muestras de jugos. Mediante clasificador lineal se observan 3 grupos. (Na) jugo de naranja, (Md) jugo de mandarina, (Du) jugo de durazno. (Na38) Medición agregada y clasificada correctamente

Referencias

- CHEN, et al. (2006) Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 114 (1): 32-39.
- DEMUTH, H.; BEALE, M.; HAGAN, M. (2012) *Neural Network Toolbox User's Guide*. Cap.1.
- FALCITELLI, M.; BENASSI, A.; DI FRANCESCO, F.; DOMENIRI, C. (2002) Fluid dynamic simulation of a measurement chamber for electronic noses. *Sensors and Actuators B* 85, 166-174.
- GARDNER, J.W.; BARTLETT, P. A. (1993) Brief History of Electronic Noses. *Sensors and Actuators B*, 18, 211-220.
- LEZZI, A. M.; BERETTA, G. P.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; GALLI, G.; SBERVEGLIERI, G. (2001) Influence of gaseous species transport on the response of solid state gas sensors within enclosures. *Sensors and Actuators B* 78, 144-150.
- MATHWORKS INC., Matlab Versión: 7.8.0.347 (R2009a), <http://www.mathworks.com>
- PEARCE, T. C.; SCHIFFMAN, S. S.; NAGLE, H. T.; GARDNER, J. W. (2003) *Handbook of machine olfaction - Electronic nose technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 79-104.
- ROCK, F.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. (2008) Electronic Nose: Current Status and Future Trends. *Chem.Rev*, 108, 705-725.
- ROUSSEEUW, (1987) P.J. Silhouettes: a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis, *J. Comput. Appl. Math.* 20, 53-65.
- SCOTT, S. M.; JAMES, D.; ALI, Z. (2006) Data analysis for electronic nose systems. *Microchim. Acta* 2006, 156, 183.
- SOLIS, A.A.; SACRISTÁN, E. (2006) Designing the Measurement Cell of a swept-field differential aspiration condenser. *Rev. Mex. Fis.* 52 (4), 322-328, 2006
- VOROBIOFF, J.; RINALDI, C. (2011) 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.
- WEBB, A.R.; COPSEY, K.D. (2011) *Statistical Pattern Recognition*, 3ed, Wiley, 463-483.