



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL

**TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:
INGENIERO EN ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL**

TEMA: “DESARROLLO DE UN PROTOTIPO ELECTRÓNICO DE SENSADO QUÍMICO, PARA LA DETECCIÓN DE TRINITROTOLUENO (TNT) Y PÓLVORA BASE DOBLE EN UN AMBIENTE CONTROLADO”

AUTOR: CAPT. DE COM. LÓPEZ HERNÁNDEZ IVÁN PATRICIO

DIRECTORA: ING. ANA GUAMÁN PhD

SANGOLQUÍ

2016



DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA
CARRERA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“DESARROLLO DE PROTOTIPO ELECTRÓNICO DE SENSADO QUÍMICO, PARA LA DETECCIÓN DE TRINITROTOLUENO (TNT) Y PÓLVORA EN BASE DOBLE EN UN AMBIENTE CONTROLADO”***, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar al señor ***CAPT. DE COM. LÓPEZ HERNÁNDEZ IVÁN PATRICIO*** para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 24 de Agosto del 2016

ING. ANA GUAMÁN PhD

DIRECTORA



DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA
CARRERA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y
CONTROL

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **CAPT. DE COM. LÓPEZ HERNÁNDEZ IVÁN PATRICIO**, con cédula de identidad N° 1716201148, declaro que este trabajo de titulación **“DESARROLLO DE PROTOTIPO ELECTRÓNICO DE SENSADO QUÍMICO, PARA LA DETECCIÓN DE TRINITROTOLUENO (TNT) Y PÓLVORA EN BASE DOBLE EN UN AMBIENTE CONTROLADO”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 24 de Agosto del 2016

CAPT. DE COM. LÓPEZ HERNÁNDEZ IVÁN PATRICIO

C.C 1716201148



DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA
CARRERA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA, AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL

AUTORIZACIÓN

Yo, **CAPT. DE COM. LÓPEZ HERNÁNDEZ IVÁN PATRICIO**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“DESARROLLO DE PROTOTIPO ELECTRÓNICO DE SENSADO QUÍMICO, PARA LA DETECCIÓN DE TRINITROTOLUENO (TNT) Y PÓLVORA EN BASE DOBLE EN UN AMBIENTE CONTROLADO”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 24 de Agosto del 2016

CAPT. DE COM. LÓPEZ HERNÁNDEZ IVÁN PATRICIO

C.C 1716201148

DEDICATORIA

A nuestro creador, por darme la salud y fortaleza necesaria para sobreponerme a los problemas y retos que la vida me presenta día a día. Por regalarme la bendición más grande que es mi familia.

A mis padres por darme la vida, guiar mis pasos, reprenderme y enseñarme que las cosas se ganan con esfuerzo y dedicación, que sólo así se las disfruta con mayor satisfacción. El ejemplo de su trabajo abnegado y su ejemplo me han inspirado para ser la persona que ahora soy.

A mis amadas mujeres. Mi esposa por su amor, paciencia y apoyo incondicional, a mis dos princesas, por que supieron comprender la ausencia de su padre, que tuvo que sacrificar momentos de su infancia. Gracias por su comprensión y sus palabras de aliento, las amo mis amores.

AGRADECIMIENTO

Al Ejército por darme la oportunidad de ser mejor profesional, ahora con el objetivo de retribuir esa confianza en trabajo en post del engrandecimiento continuo de la institución.

A mis profesores de las Universidad de las Fuerzas Armadas "ESPE", que supieron compartir sus experiencias e impartir el conocimiento necesario para obtener ahora los frutos de esta carrera tan laboriosa.

A todas las personas que confiaron en mí, que me dieron un mensaje de aliento y apoyo emocional.

A mis amigos que estuvieron en los momentos difíciles y que siempre supieron dar su hombro para la consecución de los objetivos planteados, no solo en lo académico sino también en lo personal.

A la Ing. Anita Guamán y a su esposo, que más que tutores se convirtieron en amigos, que confiaron en mis capacidades y supieron explotar los conocimientos adquiridos durante esta carrera.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA

CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPITULO I.....	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Justificación E Importancia	3
1.3 Alcance Del Proyecto	4
1.4 Objetivos.....	6
1.4.1 General.....	6
1.4.2 Específicos.....	6
1.5 Descripción General Del Proyecto	6
1.6 Contenido De Capítulos.....	6
CAPITULO II	8
ESTADO DEL ARTE.....	8
2.1 Sistemas Olfativos	8
2.2 Funcionamiento del Sistema Olfativo	9

2.3	Narices Electrónicas	11
2.4	Aplicaciones de las Narices Electrónicas	13
2.5	Misión de las Fuerzas Armadas en Control de armas y explosivos	14
2.6	Explosivos 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) y Pólvora en Base Doble.....	16
	CAPITULO III.....	20
	DISEÑO DEL PROTOTIPO DE NARIZ ELECTRÓNICA.....	20
3.1	Esquema General de la nariz electrónica.....	20
3.2	Bloque de Sensado.....	21
3.2.1	Cámara de sensores.....	21
3.2.2	Matriz de sensores químicos.....	22
3.2.3	Prototipado de la matriz de sensores	26
3.3	Bloque Neumático	30
3.4	Bloque de Adquisición	36
3.4.1	Tarjeta de Adquisición.....	36
3.4.2	Computadora.....	39
3.5	Prototipo de Nariz electrónica	40
	CAPITULO IV.....	41
	PROCESADO DE SEÑAL OFF LINE	41
4.1	Preprocesado de la Señal	41
4.2	Análisis Multivariante	42
4.2.1	Análisis de Componentes principales.....	42
4.2.2	Análisis discriminante lineal (LDA).....	44
4.2.3	Análisis de componentes principales combinado con análisis discriminante lineal (PCDA).....	46
4.2.4	Clasificador K vecinos más cercanos (kNN k nearest neighbor).....	46
4.3	Validación Cruzada	47
4.4	Test de Permutación	49

CAPITULO V.....	51
PRUEBAS Y RESULTADOS.....	51
5.1 Primera Etapa: Detección de Dinitrotolueno, Etanol y Vinagre.....	51
5.1.1 Estimación de tiempos y ajuste de sensibilidad.....	51
5.1.2 Funcionalidad del prototipo.....	52
5.2 Segunda Etapa: Discriminación de TNT y Pólvora en Base Doble	54
5.2.1 Diseño Experimental	57
5.2.2 Resultados.....	59
CAPITULO VI.....	66
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
6.1 Conclusiones.....	66
6.2 Recomendaciones	67
BIBLIOGRAFÍA	67
ANEXOS	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características sistema olfativo humanos - canes	11
Tabla 2. Resumen de operaciones militares	15
Tabla 3. Propiedades físico- químicas de Pólvora en base doble.....	18
Tabla 5. Características de sensores utilizados en el prototipo.	23
Tabla 6. Características técnicas, de sensores utilizados en el prototipo	26
Tabla 7. Características de la bomba necesaria para el sistema neumático.....	34
Tabla 8. Componentes necesarios para Bloque Neumático	34
Tabla 9. Requerimientos en software y hardware	39
Tabla 10. Orden de Experimentos	59
Tabla 11. Matriz de confusión, sustancias de interés	64
Tabla 12. Matriz de Confusión, Sustancias explosivas vs no explosivas.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistema Olfativo Biológico versus Electrónico	4
Figura 2. Proceso de reconocimiento de olor	10
Figura 3 Comparación del sistema Biológico versus "e-nose"	13
Figura 4. Ejemplo de explosivo débil.....	16
Figura 5. Ejemplo de explosivo fuerte	16
Figura 6. Clasificación de los explosivos.....	17
Figura 7. Propiedades físicas del 2,4,6-Trinitrotolueno.	18
Figura 8. Diagrama de bloques del prototipo de Nariz Electrónica	21
Figura 9. Carcasa para cámara de sensores	22
Figura 10. Estructura del sensor de óxido metálico. Referencia:	25
Figura 11. Circuito de acondicionamiento de sensores MOX.....	26
Figura 12. Diagrama electrónico.	28
Figura 13. Diseño de PCB.	28
Figura 14. Vista de matriz de sensores en 3D	29
Figura 15. Matriz de sensores implementada en la nariz electrónica.....	29
Figura 16. Bloque de sensado acoplado y terminado	30
Figura 17. Diagrama neumático del prototipo de nariz electrónica.	31
Figura 18, Diagrama de Flujo, funcionamiento Bloque Neumático	32
Figura 19. Bomba GAST 12D de 12VDC y símbolo neumático	35
Figura 20. Electroválvula Clippard	36
Figura 21. Pines de conexión STM32F4 DISCOVERY.	37
Figura 22. Prototipo de nariz electrónica, para aplicaciones militares.....	40
Figura 23. Análisis de Componentes Principales (PCA).....	43
Figura 24. Datos iniciales	43

Figura 25. Datos con media extraída	44
Figura 26. Datos proyectados en el nuevo subespacio	44
Figura 27. Representación de LDA	46
Figura 28. Ejemplo aplicación algoritmo 3nn	47
Figura 29. Método de k-veces validación cruzada	48
Figura 30. Validación cruzada dejando uno fuera (LOOCV)	49
Figura 31. Validación cruzada leave one experiment out	49
Figura 32. Respuesta del sensor TGS-825 al Etanol 99%	51
Figura 33. Segunda prueba Etanol 99%	52
Figura 34. Experimento Dinitrotolueno	53
Figura 35. Pre procesamiento de los tres experimentos	53
Figura 36. Modelo PCA con 3 Componentes Principales	54
Figura 37. Substancias de interés	55
Figura 38. TNT y Pólvora en base doble sin solvente.....	55
Figura 39. Respuesta de Alcohol.....	56
Figura 40. Pruebas del TNT con acetona como solvente	56
Figura 41. Pruebas de Pólvora en base Doble con alcohol como solvente	57
Figura 42. Señal original vs suavizada	60
Figura 43. Eliminación de la línea base.....	60
Figura 44. Experimento TNT, señal concatenada	61
Figura 45. Matriz de datos de TNT concatenados.....	61
Figura 46. Matriz de datos para Generar modelos	62
Figura 47. Explicación varianza 71.88% con 5 Componentes Principales	62
Figura 48. Modelo de PCA.....	63
Figura 49. Modelo PCDA.....	63

Figura 50. Datos de Validación sobre Modelo LDA..... 64

RESUMEN

En vista que el Ecuador se encuentra indirectamente involucrado en el conflicto interno de Colombia, por compartir frontera en la que se encuentra la mayor presencia de los grupos irregulares armados de Colombia. Por esta razón las provincias de la frontera norte, como: Esmeraldas, Carchi y Sucumbíos, se han transformando en territorios que utilizan como: zonas de descanso, recuperación de heridos y de abastecimientos. En este contexto una de las actividades que mayor aumento evidenció, es el tráfico ilegal de sustancias estupefacientes, armas, municiones y explosivos. Las municiones junto con los explosivos son los materiales de mayor interés, ya que son utilizados para intensificar las acciones subversivas contra las instalaciones gubernamentales y la fuerza pública del hermano país. Las Fuerzas Armadas del Ecuador intensificó la búsqueda, captura y control del tráfico ilegal de armas, municiones y explosivos y con el fin de disminuir los índices de delincuencia e inseguridad que empezó a reinar en el territorio nacional. Para estas acciones las Fuerzas Armadas cuentan con personal y animales adiestrados para realizar este trabajo, con la limitante que no existe demasiado personal ni animales adiestrados para cubrir todo el territorio nacional. En el presente trabajo se desarrollo un prototipo electrónico para la detección de 2,4,6 Trinitrotolueno y pólvora en base doble, obteniendo como resultados un 70% de eficiencia en la detección del TNT y pólvora en base doble y un 86,67% de discriminación entre sustancias explosivas de las no explosivas

Palabras clave:

- **NARIZ ELECTRÓNICA**
- **2,4,6 TRINITROTOLUENO**
- **PÓLVORA EN BASE DOBLE**
- **LINEA BASE**
- **ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)**
- **ANÁLISIS DISCRIMINANTE LINEAL (LDA)**
- **PCDA**
- **CLASIFICADOR**

ABSTRACT

Nowadays, Ecuador is indirectly involved in the internal conflict at Colombia where the presence of irregular armed groups has been increased in the last decades. For this reason, the northern border provinces such as Esmeraldas, Carchi and Sucumbíos have been transformed into territories mainly used for resting, recovery of wounded individuals, and the provision of supplies. Under this context, one of the activities with an important rise is the illegal trafficking of narcotic substances, weapons, ammunition and explosives. The munitions and explosives are the materials of interest in this research since they are used for intensifying the subversive actions against government facilities and public force. In the last years, the Armed Forces of Ecuador have intensified actions of search, capture and control of the illegal traffic of weapons, ammunition and explosives in order to reduce crime rates and insecurity that reigned in the country. In order to perform these actions, the Armed Forces are staffed and trained animals to perform this work. However, neither personal nor animals are enough to cover the entire national territory. In this work, the design of an electronic prototype is shown for the detection of 2,4,6 trinitrotoluene and gunpowder in double base. The results show a 70% of classification rate of TNT and gunpowder in double base and an 86.67% of discrimination of explosive substances against non-explosive ones.

Keywords:

- **ELECTRONIC NOSE**
- **2,4,6 TRINITROTOLUENE**
- **DOUBLE BASE POWDER**
- **BASE LINE**
- **PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA)**
- **LINEAR DISCRIMINANT ANALYSIS (LDA)**
- **PCDA**
- **SORT**

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

En los últimos años, Ecuador ha experimentado un incremento en el clima de violencia e inseguridad, asociado entre otros factores al narcotráfico y contrabando de armas, municiones, explosivos y otros materiales. Es por esta razón que el gobierno ecuatoriano en el año 2013 promulgó el Plan Nacional de Seguridad Integral (Ministerio de Coordinación de Seguridad, 2013), en donde se estableció al ser humano como principal sujeto de protección. Este plan engloba la seguridad ciudadana y orden público; fomentando mecanismos para garantizar los derechos humanos, una vida libre de violencia y criminalidad, disminución de los niveles de inseguridad y delincuencia, la protección a las víctimas del delito, un ambiente de orden y paz social y el mejoramiento de la calidad de vida de todos los habitantes del Ecuador. (Ministerio de Coordinación de Seguridad, 2013)

Para garantizar la seguridad ciudadana el gobierno identificó varias de las llamadas nuevas amenazas o amenazas emergentes. Una de las amenazas que se requiere dar una atención especial son los delitos considerados como delincuencia organizada transnacional, principalmente a los delitos del narcotráfico y el contrabando de armas, municiones, explosivos y otros materiales peligrosos (Ministerio de Coordinación de Seguridad, 2013). Una de las medidas más importantes que el gobierno optó, fue entregar a las Fuerzas Armadas, la misión de realizar el control de armas y municiones en el Territorio Ecuatoriano (Secretaría General del Consejo General de Seguridad, 2013), en apoyo a la Policía Nacional. Esta misión está siendo realizada exclusivamente por personal capacitado y animales adiestrados (canes), los mismos que ayudan a la detección de explosivos en ciudades, poblados y lugares donde existe una amenaza potencial de bomba. El personal capacitado está encargado únicamente de desminado humanitario, y la detección de sustancias peligrosas o explosivas es realizada únicamente por los animales adiestrados (Policia Nacional del Ecuador, 2014).

Por otro lado, Ecuador es un país que cuenta con una posición privilegiada, geográficamente hablando, esto hace que sea un país de acopio y tránsito materiales peligrosos, ya que la proximidad del conflicto colombiano estimula la demanda de armas, explosivos, municiones y otros materiales relacionados. Constituyéndose de esta manera en un punto de paso y oferta de estos recursos bélicos que tienen diferentes procedencias (Ministerio de Coordinación de Seguridad, 2013).

Es conocido, que los perros tienen una alta sensibilidad y especificidad para el reconocimiento de olores característicos (Acero & Mauricio Merizalde, 2011). Los ca-

nes tienen un 100% de efectividad (Arturo Ortega, 2001) en el reconocimiento de sustancias de acuerdo a su grado de entrenamiento. A pesar de su alto nivel de efectividad, los costos de entrenamiento, son muy altos, en vista que se requiere material específico para su entrenamiento. Esto repercute directamente en que un animal es entrenado para una sustancia específica, lo cual limita la detección de elementos químicos a un sólo compuesto. Además, el trabajo para la detección de explosivos por parte de los animales adiestrados, es muy corto, ya que deben tener un lapso de trabajo de veinte y cinco minutos con período de quince minutos de descanso. Esto hace que el trabajo sea muy esporádico y lleve mucho tiempo en la detección de estos materiales peligrosos. Por lo que el tiempo de "vida útil" de dicho animal, sumado a la permanencia del personal que entrena estos animales (ya que un militar puede permanecer en una unidad hasta tres años) limitando los resultados de la unidad.

Una alternativa al uso de animales adiestrados para la detección de compuestos, es lo que se conoce como e-nose (narices electrónicas) (Krishna C. Persaud, 1991). Estos dispositivos electrónicos intentan emular el sistema olfativo mediante sensores químicos. El sistema olfativo biológico consiste en tener un conjunto de receptores olfativos (glándulas), en donde el olor es captado. Esta información pasa hacia el bulbo olfativo, el cual procesa la señal y es enviada al cerebro en donde se realiza el reconocimiento del elemento o sustancia. Haciendo un símil con las narices electrónica, los sensores son los elementos que se encargan de adquirir el olor (receptores olfativos) y transmitir esta señal a un bloque de pre procesado de las mismas (bulbo olfativo), para luego crear un modelo basado en reconocimiento de los patrones característicos de la o las sustancia(s) de interés. En realidad, el proceso que es realizado por el cerebro en este caso pasa a ser realizado por un ordenador o hardware embebido. Estos prototipos electrónicos tiene un gran campo de aplicación, entre ellos el alimenticio (Mannino, Sabati, & Marcazzan, 2006), el farmacéutico (S. Ampuero, 2003), en el campo de salud ocupacional (K. Brudzewski, 2011), seguridad y defensa (S. Ampuero, 2003). Estos prototipos han contribuido al desarrollo de aplicaciones que ayudan a la mejor convivencia y el bienestar de las personas.

Dentro de las Fuerzas Armadas, existen muy pocos equipos electrónicos utilizados para la detección de explosivos, que se los utiliza en contadas instituciones Gubernamentales a demás de eventos importantes, como fueron: la Visita del Papa Francisco el 7 de Julio del 2015, Visita Oficial del presidente Juan Manuel Santos el 21 de septiembre del 2015, Reunión de la CELAC el 20 de abril del 2016, entre otras, dichos equipos por su costo son escasos.

El Grupo de Reconocimientos Electrónico Conjunto (**GMREC**), tiene un espectrómetro de movilidad de iones, que está configurado para la detección de explosivos. Este equipo es utilizado exclusivamente para la seguridad presidencial por el GMREC,

sin embargo, las Fuerzas Armadas no pueden usarlo en otros ámbitos de acción, como el control de armas, explosivos y municiones en todo el territorio nacional.

El desarrollo de un prototipo propio de las Fuerzas Armadas, destinado a la detección de Trinitrotolueno (TNT) y de pólvora en base doble, de bajo coste y simple producción, permitirá abarcar otros campos y necesidades en el territorio nacional.

1.2 Justificación E Importancia

La principal razón para realizar el presente trabajo, es iniciar el desarrollo de aplicaciones militares en el campo de la seguridad y defensa con el fin de optimizar el trabajo de las Fuerzas Armadas en los campos que no han sido atendidos por falta de recursos y equipamiento, contribuyendo así al cambio de la Matriz productiva que el gobierno ha fomentado en los últimos años.

Esto ayuda a generar dispositivos electrónicos, capaces de detectar objetos que son tratados como de alta peligrosidad para la seguridad interna y externa del País, como es el contrabando de armas, explosivos y municiones, hacia países vecinos, particularmente hacia los Grupos irregulares armados de Colombia (GIAC) (Galindo, 2005), bandas delincuenciales al servicio del narcotráfico, bandas organizadas delictivas que operan en el Ecuador, en la frontera Norte, para delincuencia común del país vecino Perú y células activas de los grupos irregulares del mismo País.

El gobierno nacional, realizó cambios estructurales en las leyes de seguridad interna (Secretaría General del Consejo General de Seguridad, 2013), empoderando a las Fuerzas Armadas, a realizar operaciones de defensa interna en apoyo a la Policía Nacional, por tal razón las Fuerzas Armadas inició con las operaciones de control de explosivos, armas y municiones en todo el territorio Nacional.

El empleo de canes amaestrados y el constante entrenamiento del personal de Fuerzas Armadas, que cumple con las misiones de desminado humanitario, hace que los presupuestos para estos rubros sean demasiado altos. Además, los animales adiestrados en el Ecuador, son usados exclusivamente en actividades de detección de estupefacientes en la Policía Nacional y en Fuerzas Armadas en detección de bombas en general. El explosivo con mayor índice de contrabando desde el Ecuador hacia países vecinos, especialmente Colombia, es la pentolita (Ecuadorevivo, 2013), este alto explosivo tiene una composición del 50% de Trinitrotolueno (TNT) y 50% de pentrita, en proporción 50/50 (% en peso). Además, en el año 2013, en el Ecuador se confiscaron 19835 municiones (cartuchos de diversos calibres 5.56, 7.62 y hasta de 9 milímetros) y 38285 kilogramos de explosivos (Departamento de Control de Armas de las FFAA, 2015), por esta información la investigación se centra en la detección de trinitrotolueno (TNT) y pólvora en base doble, componentes que son principales en explosivos y municiones que son de mayor tráfico en el Ecuador.

Con la implementación de dispositivos electrónicos, denominados "Narices Electrónicas", capaces de detectar explosivos y municiones, a un costo relativamente bajo, su empleo, manipulación, mantenimiento y operación sea fácil. Garantizar el tiempo de trabajo permanente en relación a los animales adiestrados, utilizando equipos informáticos, electrónicos y sistemas de adquisición de datos que permitan un trabajo continuo de 5 horas con tiempos de descanso de 15 minutos, cumplir con estándares de seguridad internacionales y optimizar el tiempo en reconocimiento de sustancias, hace que incursionar en este campo de investigación sea favorable, para el cumplimiento del plan de seguridad integral nacional, además dar un paso fundamental para el desarrollo de tecnología propia y que cumpla los estándares internacionales de seguridad.

1.3 Alcance Del Proyecto

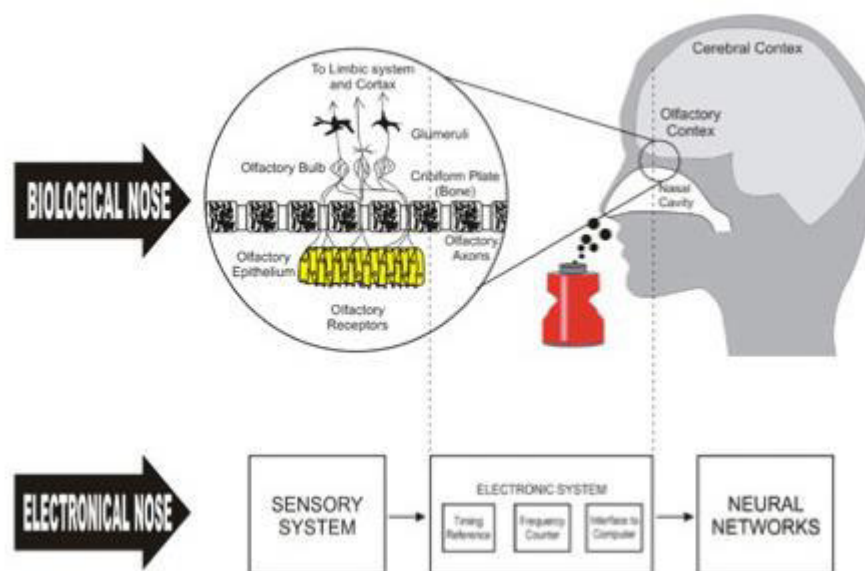


Figura 1. Sistema Olfativo Biológico versus Electrónico
Fuente: (Lucero, 2014)

El presente proyecto pretende desarrollar un prototipo, capaz de detectar diferentes niveles de concentraciones en fase gaseosa, de dos sustancias químicas que constituyen en los explosivos y municiones como lo son: Trinitrotolueno (TNT) en explosivos y pólvora de base doble, en municiones, en ambientes controlados; el proyecto se dividirá en varias etapas, las cuales se detallan a continuación:

- Identificación y dimensionamiento de los componentes electrónicos de la matriz de sensores químicos.
- Instrumentación: Acondicionamiento de los sensores químicos.
- Diseño y prototipado de la matriz de sensores químicos.

- Diseño de experimentos para la adquisición de datos.
- Procesado de señal y reconocimiento de patrones.
- Identificación del TNT y Pólvora en base doble.

En la primera parte del proyecto se realizará una identificación y dimensionamiento de los componentes electrónicos, a utilizarse en el desarrollo de esta investigación; para apoyar y documentar este proceso de identificación se realizarán los respectivos diagramas de conexiones, diagramas P&ID y diagramas de bloques del proceso a caracterizar.

En la segunda etapa, se realizará un acondicionamiento de la señal de los sensores químicos para obtener una base de datos de los diferentes compuestos y elementos que se desea caracterizar, para esto se obtendrá la "Huella química", de los elementos y sustancias que se manipularán en la investigación.

En la tercera etapa, se realizará el diseño e implementación de la matriz de sensores con sus respectivos circuitos de acondicionamiento, se verificará la respuesta de cada sensor a una determinada sustancia. Esta actividad es la más importante en el proyecto, en vista que la matriz de sensores es fundamental para la adquisición y toma de muestras del prototipo, esta será la que provea la información necesaria para la "Nariz Electrónica". Esta etapa es el más importante dentro del trabajo de investigación, ya que la calibración de los sensores químicos depende de factores como la humedad y temperatura ambiente, estas variables hacen que el rendimiento y sensibilidad del sensor se vea afectado directamente, por este motivo es de suma importancia realizar el acondicionamiento, calibración y análisis de los efectos de estas variables dentro del prototipo electrónico. Otro resultado de esta etapa, es determinar el método de muestreo que se va a implementar, ya que esté, será la base para determinar la "Huella química", de un determinado compuesto en las diferentes concentraciones manipuladas en la experimentación.

En el diseño de experimental tomará en cuenta: el tiempo del experimento, el tiempo de exposición de la sustancia a la matriz de sensores, concentración de las sustancias, hora del día y principalmente aleatorización del orden, esto es relevante para determinar que nuestro modelo de clasificador y de datos no tenga un "efecto de memoria".

Como última etapa se procederá al análisis de resultados obtenidos en el proceso de experimentación e implementación de prototipo para la posterior presentación en el ambiente controlado y con diferentes elementos en la gama de explosivos y pólvora, para su posterior presentación y retroalimentación del trabajo realizado.

1.4 Objetivos

1.4.1 General

Desarrollar un prototipo electrónico, para detectar el Trinitrotolueno (TNT) y pólvora base doble de uso militar, usando un arreglo de sensores químicos en un ambiente controlado.

1.4.2 Específicos

- Analizar los tipos de sensores químicos a utilizar, y disponibilidad en el mercado nacional y extranjero
- Determinar la disposición del arreglo de sensores químicos que permitan obtener los resultados esperados.
- Implementar un sistema de experimentación para optimizar el proceso de toma de muestras.
- Desarrollar algoritmos de procesamiento de datos, para sustancias de interés: Trinitrotolueno (TNT) y Pólvora base doble de uso militar.
- Generar un modelo de clasificación para discriminar el Trinitrotolueno (TNT) y Pólvora en base doble

1.5 Descripción General Del Proyecto

El proyecto consiste en desarrollar un prototipo electrónico basado en sensores químicos de óxido metálico, para el reconocimiento y clasificación de diferentes sustancias, entre ellas el Trinitrotolueno (TNT) y la pólvora en base doble, de uso militar.

1.6 Contenido De Capítulos

Capítulo II

En este capítulo, se desarrollará la investigación para determinar la sustentación teórica necesaria para el desarrollo del prototipo electrónico, además de la tendencia en el mundo en dicha tecnología, para obtener la factibilidad e impacto dentro de las Fuerzas Armadas.

Capítulo III

Aquí se explicará la mejor configuración de una matriz de sensores, la cual permita el mejor desempeño de cada sensor, además de los materiales que den mejores resultados al experimento que se planteará.

Capítulo IV

En este capítulo, se tratará del procesamiento de las señales OFF-LINE, esto quiere decir, que una vez se obtengan las señales de cada

experimento (una sustancia a la vez), se generará una base de datos de estos, para su posterior análisis, pre-procesamiento y generación de modelo de clasificador.

Capítulo V

Aquí se presentarán los resultados obtenidos del procesamiento de las señales y del modelo del clasificador, se sustentarán analíticamente estos resultados y de manera gráfica para su mejor comprensión.

Capítulo VI

Este es el último capítulo, pero el más importante, ya que se emitirán las conclusiones del trabajo de investigación y problemas encontrados en el mismo, para que sirva de retroalimentación para trabajos futuros e ir mejorando el prototipo electrónico, sus componentes, la toma de datos, la matriz de sensores y demás bloques de la nariz electrónica.

CAPITULO II

ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se realizará una breve comparación entre el sistema olfativo y sistemas electrónicos llamados narices electrónicas. Se abordarán las características principales, funciones y partes esenciales del sistema olfativo y narices electrónicas. Además, se detallarán en diferentes ámbitos., entre ellos la detección de explosivos

2.1 Sistemas Olfativos

El cuerpo humano está constituido de varios sistemas y aparatos, cada uno de ellos tiene una función específica para el desarrollo de la vida, entre ellos se pueden enumerar los siguientes: Sistema circulatorio, Sistema digestivo, Sistema excretor, Sistema Muscular, Sistema respiratorio y olfativo, entre otros.

El sistema olfativo es uno de los aparatos sensoriales del ser humano que tienen como funciones detectar y orientar una fuente de nutrientes o alimentos, crear una representación del olor usando información del medio ambiente, relacionar el olor con recuerdos, entre otros.

El sistema olfativo se puede clasificar en función de detección de diferentes olores, en los mamíferos se pueden encontrar tres tipos:

- Macrosmáticos. - animales que poseen el sentido del olfato muy desarrollado, como por ejemplo el perro, la comadreja, etc.
- Microsmáticos. - animales que tienen el sentido del olfato, escasamente desarrollado, donde se encuentra el hombre y muchos primates.
- Anosmáticos. - animales que tienen nulo el sentido del olfato, como por ejemplo los delfines y ballenas.

En el presente trabajo se estudiará los dos primeros grupos y el funcionamiento principal del sistema olfativo, que es reconocer olores a través de la percepción químico sensorial y convertir las señales químicas de un determinado olor a impulsos eléctricos enviados al cerebro para su reconocimiento. (Palacios, 2007)

Como se vio en la clasificación de los animales por el sistema olfativo, los perros están categorizados dentro de los animales macrosmáticos, con un excelente sentido del olfato, por esta razón el hombre aprovecha esta característica y la emplea empleando en diferentes campos de acción, como son: ayuda humanitaria, rescate, tratamientos médicos, apoyo a personas no videntes, detección de estupefacientes, detección de explosivos, entre otros.

Las decisiones que adopta el hombre respecto a un olor, las relaciona con colores, formas personas, objetos (Herbolario, 2016), en conclusión, el hombre orienta sus sentidos al Cómo es?, es decir direccionar los reflejos, sentido y órganos del cuerpo a una

forma específica, tal es el caso que cuando se percibe el olor de una manzana, inmediatamente nuestro cerebro construye la forma, el color y adopta su olor hacia dicho elemento.

El ser humano o mamíferos usa sus sentidos en la toma de decisiones, por esta razón el cerebro identifica un objeto en base de la forma y color, mediante el sentido de la visión y relaciona el olor a una imagen pre entrenada mediante el sistema olfativo. A pesar de que se suele decir que la visión es el sentido más importante, es con el olfato cuando se logra realizar asociaciones y una decisión final.

Como se vio en la clasificación de los animales por el sistema olfativo, los perros están categorizados dentro de los animales macrosmáticos, con un excelente sentido del olfato, por esta razón el hombre ha venido aprovechando esta característica y lo ha venido empleando en diferentes campos de acción, como son: ayuda humanitaria, rescate, tratamientos médicos, apoyo a personas no videntes, detección de estupefacientes, detección de explosivos, entre otros.

2.2 Funcionamiento del Sistema Olfativo

En la naturaleza existen varios estímulos olfativos que están en el ambiente y gracias al viento son llevadas o arrastradas hacia el sistema olfativo. El funcionamiento del sistema olfativo está constituido por un conjunto de acciones y órganos para detección, procesamiento y discriminación de la información de un determinado olor.

El sistema olfativo en el ser humano funciona en tres diferentes etapas:

(i) Absorción. - En esta etapa, ingresa el aire portador de las partículas de olor de una sustancia, esta mezcla de compuestos es llevada o arrastrada por los conductos o fosas nasales hacia los cornetes, los que se encuentran cubiertos por la membrana pituitaria, la que contiene proteínas especiales creadas para la fijación y concentración de las partículas olorosas. Además, contiene los cilios, que son las moléculas donde se inicia el proceso de transducción. (Palacios, 2007).

(ii) Reconocimiento de olor. - En esta etapa intervienen los receptores olfativos, que se encuentran en los cilios, estos elementos son los que recogen las sustancias químicas y transforman ese olor a señales eléctricas, aproximadamente a 90 mV (H. Troy Nagle & Ricardo Gutiérrez-Osuna, 1998). Las señales eléctricas luego se transmiten por las fibras nerviosas hacia el bulbo olfativo.

(iii) Toma de decisión: Aquí el órgano más importante es el cerebro, que recibe las señales desde el bulbo olfativo y por medio de recuerdos (entrenamiento previo), reconoce la sustancia a la que le pertenece dicho olor o si es una sustancia no conocida, se crea un nuevo recuerdo en su memoria y tiene esa información para futuras decisiones.

Este proceso se encuentra explicado gráficamente en la Figura 2. Un punto de estudio es el olor, ya que se desconocen las cualidades primarias del olfato tampoco existe un conjunto único de olores. Por estas razones se han realizado estudios con el objetivo de clasificar los olores. (Palacios, 2007)

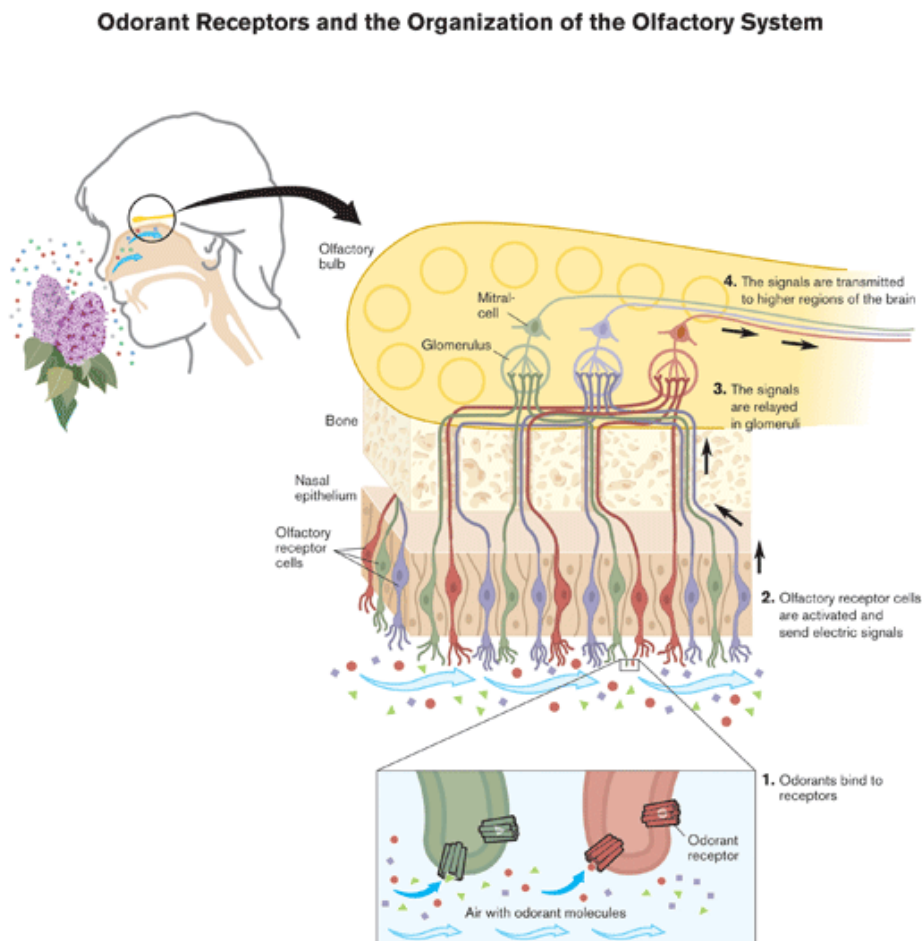


Figura 2. Proceso de reconocimiento de olor
Fuente: (H. Troy Nagle & Ricardo Gutiérrez-Osuna, 1998)

Sistema Olfativo de los canes vs el humano

En vista que el funcionamiento del sentido del olfato del hombre versus el can, es similar, las diferencias provienen de aspectos puntuales en cuanto a las características y sensibilidad, por tal razón se realizará una descripción del sentido del olfato de los canes y sus diferencias con el humano.

En la Tabla 1, se presentan un cuadro comparativo, donde se muestran las características más importantes del sistema olfativo del hombre y del can.

Tabla 1.**Características sistema olfativo humanos - canes**

CARACTERÍSTICAS	HOMBRE	CANES
Número de células olfativas	5 millones	300 millones
Área receptora	4 cm^2	200 cm^2
Área de en cornetes	4 cm^2	150 cm^2
Órgano específico	no	Vomeronasal
Área del cerebro destinada al reconocimiento de olores	70000 mm^2	500 mm^2
Número de partículas necesarias para detección de olor	7000 millones	9000
Capacidad de detectar estados de ánimo y enfermedades	no	si

Como se ve en la Tabla 1, la capacidad olfativa de los canes es muy superior a la de los humanos por estas diferencias el hombre ha visto la necesidad de utilizar a estos mamíferos en diferentes tareas en pos del beneficio de la sociedad. (Torrijos, 2016)

2.3 Narices Electrónicas

El concepto de nariz electrónica se remonta a la década de los 60, en donde la compañía Bacharach Inc., construyó un dispositivo conocido con el nombre de Sniffer, que constaba de un sensor de gas, por esta razón no se lo consideró como "nariz electrónica", este fue el primer dispositivo que utilizó sensores de gases. (Iveth Moreno, 2009)

En el año de 1982 Krishna Persaud y George Dodd, realizan la primera publicación relacionada con las narices electrónicas y sus estudios se basaron en entender los procesos de olfato biológico y emularlo con un conjunto de sensores semiconductores de óxido metálico (MOX).

Desde aquella época se vino acuñando el concepto de nariz electrónica, hasta que, en el año de 1999, se emite una de las primeras definiciones, "Instrumento que comprende una agrupación de sensores químicos con sensibilidades parcialmente solapadas junto a un sistema de reconocimiento de patrones, capaz de analizar y reconocer aromas simples o complejos". (W. Gardner, 1999/3)

Los prototipos de narices electrónicas buscan optimizar, recursos en cuanto a tiempo, dinero, miniaturización, alcance de lugares de difícil acceso, etcétera. En definitiva, el ser humano busca mejorar diferentes procesos que en la actualidad se ven mermados por diferentes aspectos en lo físico, en lo psicológico y hasta en lo cultural.

Las características más relevantes de una nariz electrónica, es que se las pueden utilizar por un indeterminado tiempo, sin necesidad de reemplazarlas, a todo el dispositivo o a un determinado elemento electrónico, no tiene un tiempo de vida útil determinado, con un buen mantenimiento previsorio. Requieren de un ordenador para el procesamiento de datos, es decir son autónomos en el procesado e interpretación de la información. Sus resultados son fijos y no se los puede manipular, a fin de evitar respuestas sesgadas o manipuladas, a lo que el operador requiera.

Una vez determinado el proceso y los órganos que intervienen en la olfacción, se implementaron diferentes configuraciones que permiten observar los pasos que siguen los olores antes de ser detectados, desde el proceso de aspiración, transporte, detección hasta el reconocimiento de una sustancia.

Esto se puede evidenciar cuando una fuente de olor externa, se acerca a la nariz del ser humano, está es respirada (absorber), para que las partículas de aire sean mezcladas con el moco de la cavidad nasal (adsorber) y transportadas a los cornetes, los cuales llevan la información al bulbo olfativo en donde esté se comunica con el cerebro y la información es procesada, hasta que el cerebro interprete dicha información y la transforme en un dato de reconocimiento de la fuente de olor.

Todo este procedimiento es emulado mediante elementos electrónicos que a medida que avanza la ciencia, estos van perfeccionándose y evolucionando en cuanto a sensibilidad, tamaño y forma, ayudando a que cada vez los prototipos de narices electrónicas sean más versátiles y tengan mayor especificidad.

En la Figura 3, se realiza un símil entre las partes y funciones del sistema olfativo biológico y su correspondencia con los elementos electrónicos que forman parte de una nariz electrónica.

Como se ve en la Figura 3, la fuente de olor debe ser externa y se sobre entiende que es el inicio del proceso y las partículas ingresan a los receptores, en el caso de la nariz electrónica, son representados por una matriz de sensores químicos, estas partículas llegan al bulbo olfatorio, donde se realiza la transducción, de olor a señal eléctrica, esto se compara con sistemas o embebidos que realizan esta acción, una vez que han pasado por el bulbo la información es transmitida al cerebro donde se comparan datos antes obtenidos y se determina qué tipo de sustancia es la que emite dicho olor, esto se puede comparar con un ordenador que realiza el reconocimiento de patrones, para luego llegar a determinar el tipo de sustancia.

Todo este proceso se lo realiza para la implementación y desarrollo de un prototipo de nariz electrónica, capaz de clasificar y determinar sustancias en el laboratorio.

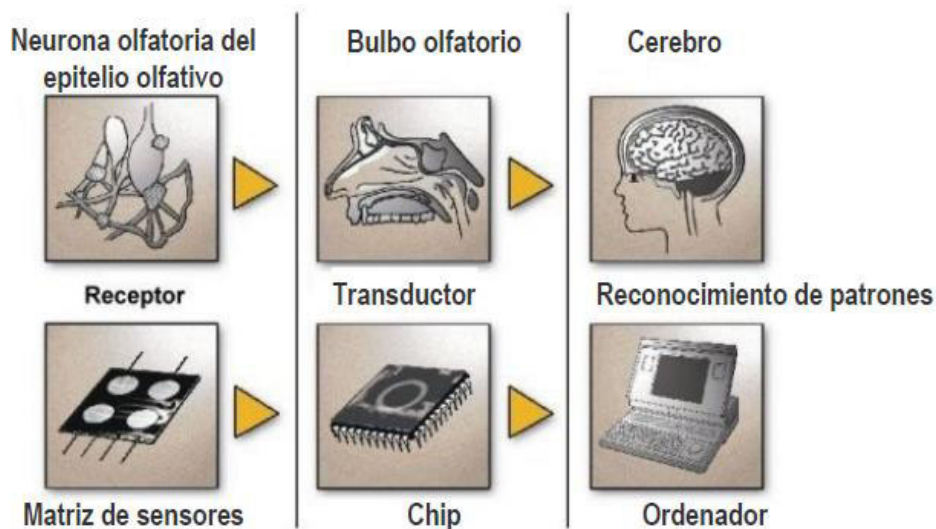


Figura 3 Comparación del sistema Biológico versus “e-nose”
Fuente: (ITEFI Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información
Leonardo Torres Quevedo, 2007)

2.4 Aplicaciones de las Narices Electrónicas

En la actualidad el desarrollo de la electrónica, la miniaturización y la globalización de la información, han afectado directamente al desarrollo de las Narices electrónicas, para aplicarlas en diferentes ámbitos de la sociedad, como son: en la Seguridad y defensa, en la industria Alimentaria, en la industria Farmacéutica, agroindustria y medio ambiente.

A continuación, se detalla una síntesis de varios trabajos de investigación, según el ámbito de aplicabilidad de los sistemas olfativos artificiales, conocidos como narices electrónicas.

Agroindustria.

- Predicción de la acidez, solubilidad del sólido y firmeza de la pera. (Zhang H., 2008).
- Detección de la adulteración del aceite de oliva con el aceite de avellana. (H., 2008)
- Clasificación de café mediante la fragancia.

Alimentaria

En esta industria, las narices electrónicas son usadas para reemplazar a paneles de expertos y hasta para reducir los análisis químicos de ciertos procesos, donde solo es necesario el análisis cualitativo. (Paul E. Keller, 1995)

- Evaluación de la producción de alimentos. (Food Engineering, 1994)

- Inspección de la calidad de los alimentos por olores, Control de procesos de cocción de alimentos. (Almeida, Nov. 1994)
- Inspección de los peces, Control del proceso de fermentación, comprobando la rancidez de la mayonesa, verificando si el zumo de naranja es natural, la vigilancia de alimentos y bebidas por olores. (J.W: Gardner, 1990)
- Clasificación de whisky, inspección de los envases de bebidas, comprobación de una envoltura de plástico para la contención de la cebolla, olor, sabor y control automatizado. (T. Moriizumi, 1992)

Medio Ambiente

En este campo, las narices electrónicas son utilizadas para monitorear los compuestos del medio ambiente y sus posibles contaminantes que produzcan afectaciones a la biodiversidad de un determinado sector.

- Nariz electrónica capaz de oler gases de un volcán. (Diaz, 2006)
- Monitorización de la calidad del agua potable. (Gardner J. W., 2000)

Seguridad

Este es el campo de interés, en vista que, el presente trabajo está desarrollado para generar un prototipo de nariz electrónica para aplicaciones militares, con los siguientes trabajos realizados en este ámbito, se realizará la sustentación teórica y conceptual para crear una base sólida para esta investigación. Se presentan los siguientes documentos:

- Matriz de sensores de oxido de metal para la detección de explosivos en niveles de concentración de sub-partes por millón con una nariz electrónica diferencial. (Brudsewski K., 2011)
- Inspección de contenedores, monitorización del aire en edificios de gobierno, del metro de Washington, descripción del aire ambiental en aviones comerciales; para detectar olores peligrosos o posibles amenazas de terroristas. (Electronic sensor technology, 2007)
- Análisis de los olores explosivos. (Staples, 2007)

Estos trabajos son la base fundamental para el desarrollo de esta investigación, los cuales aportan información valiosa para la implementación y desarrollo de una nariz electrónica, a partir de estos trabajos se pueden evidenciar los problemas que se han presentado en uno u otro trabajo y sirven para optimizar el desarrollo de la nariz electrónica para aplicaciones militares.

2.5 Misión de las Fuerzas Armadas en Control de armas y explosivos

La misión de las fuerzas armadas del Ecuador, en la constitución del Ecuador dice: "Las Fuerzas Armadas tienen como misión fundamental la defensa de la soberanía e

integridad territorial y, complementariamente, apoyar en la seguridad integral del Estado de conformidad con la ley." (Constitución de la República del Ecuador, 2016) en este contexto las Fuerzas Armadas del Ecuador, deben apoyar a la seguridad integral del estado, con esto se amplía el campo de acción de las Fuerzas armadas, por tal razón el gobierno nacional promulgó el reglamento a la ley sobre armas, municiones, explosivos y accesorios, en donde se emite las normativas legales y reglamentación para el uso, manipulación, comercialización e importación de armas, municiones y explosivos.

Para lo cual se crea el departamento de control de armas con la siguiente misión:

"Contribuir a la erradicación del tráfico ilícito de armas, municiones, explosivos, materiales y sustancias relacionadas, a través de la planificación, seguimiento y evaluación, a fin de coadyuvar a la seguridad ciudadana y al logro de una cultura de desarme". (Departamento de Control de Armas, 2016)

Con este reglamento se entrega la total competencia al departamento de control de armas del Comando conjunto como ente regulador sobre el tema de armas, municiones y explosivos en el Ecuador. Los resultados obtenidos a partir de la creación del departamento de armas del Comando Conjunto de las Fuerzas Armadas del Ecuador se pueden ver en la Tabla 2, en donde se resume los resultados de diferentes operaciones de control de armas.

Tabla 2.

Resumen de operaciones militares

AÑO	ACTIVIDAD	DECOMISO	
		MUNICIONES	EXPLOSIVOS Kg
2010	Operaciones militares de defensa interna en la frontera Norte, provincias esmeraldas, Carchi y Sucumbíos y control de armas a nivel nacional	28354	7490
2011	Operaciones militares de defensa interna en la frontera Norte, provincias esmeraldas, Carchi y Sucumbíos y control de armas a nivel nacional	399771	125669
2014	Operaciones militares de defensa interna en la frontera Norte, provincias esmeraldas, Carchi y Sucumbíos y control de armas a nivel nacional	323834	93026

Fuente: (Ministerio de Defensa Nacional del Ecuador, 2016)

Como muestra la Tabla 2, es evidente el crecimiento de los actos ilegales entre el año 2010 al 2011, por estos motivos las operaciones militares para defensa interna se intensificaron para disminuir este tipo de actos ilegales y los resultados lo demuestran en el año 2014 se minimizan estos datos.

Por lo tanto, el TNT al ser una sustancia que se encuentran en los explosivos incautados es muy importante concentrar los estudios del presente trabajo en este material, así mismo la pólvora en base doble ya que todas las municiones decomisadas son de uso militar y tienen este tipo de pólvora como propulsor.

2.6 Explosivos 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) y Pólvora en Base Doble

Un explosivo es una sustancia química que bajo la acción de un estímulo externo generan una gran cantidad de energía, gases, presión y temperaturas muy elevadas, en un tiempo muy corto. (Colorado, 2016)

Los explosivos se clasifican en diferentes tipos, débiles, fuertes y propulsores tal como se ve en la Figura 6. Los explosivos débiles son compuestos que deben encapsularse en un recipiente, el cual puede ser iniciado por una llama o descarga eléctrica, su explosión se da en milisegundos, la velocidad de descomposición se llama "velocidad de deflagración" (Rubén Rasines Ladero, 2010), un ejemplo de este tipo de explosivo se ve en la Figura 4.



Figura 4. Ejemplo de explosivo débil
Fuente: (Orica Limited, 2016)

En cambio los explosivos fuerte son aquellos compuestos que producen una explosión mayor y por lo tanto el daño que producen es catastrófico, su explosión se da por ondas de choque o calor, generalmente provocadas por explosivos débiles, la velocidad de la explosión se da en microsegundos y la velocidad de descomposición se denomina "velocidad de detonación" (Rubén Rasines Ladero, 2010).un ejemplo de esto es el Trinitrotolueno TNT, como se ve en la Figura 5.



Figura 5. Ejemplo de explosivo fuerte
Fuente: (Wikipedia, 2016)

Y los propulsores son compuestos que se los utiliza para dar la aceleración de los proyectiles, aquí se los puede clasificar en pólvora negra (mezcla de carbón, azufre y nitrato de potasio) y pólvora sin humo (homogéneas y compuestas)

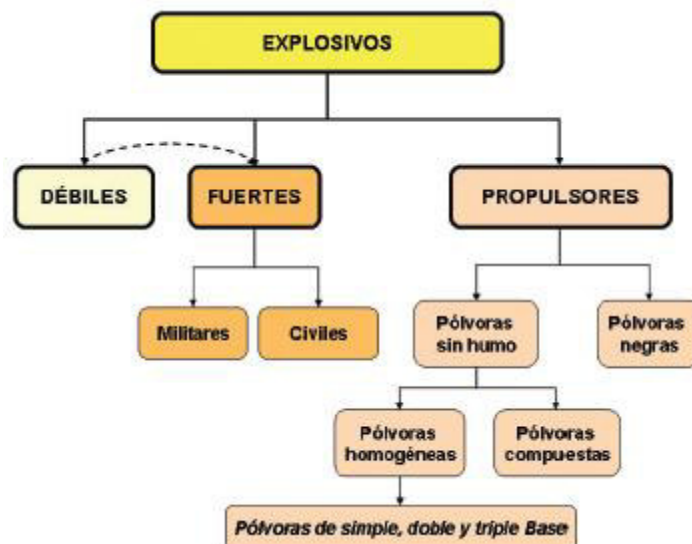


Figura 6. Clasificación de los explosivos.
Fuente (Rubén Rasines Ladero, 2010)

Según la clasificación de los explosivos de uso militar, el TNT es un explosivo que no se lo encuentra en la naturaleza, es de color amarillo y está compuesto por la mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995)

Property	Information	Reference
Molecular weight	227.13	Budavari et al. 1989
Color	Yellow	Budavari et al. 1989
Physical state	Monoclinic needles	Budavari et al. 1989
Melting point	80.1°C	Budavari et al. 1989
Boiling point	240°C (explodes)	HSDB 1990
Specific gravity	1.654	Budavari et al. 1989
Odor	Odorless	NIOSH 1990
Odor Threshold:		
Water	No data	
Air	No data	
Solubility:		
Water at 20°C	130 mg/L	HSDB 1990
Organic solvent(s)	Soluble in acetone and benzene; soluble in alcohol and ether	Budavari et al. 1989

Figura 7 se puede observar las características físicas del 2,4,6-TNT, que proveen información necesaria para la realización de este trabajo. Principalmente punto de ebullición, olor, umbral de olor, solubilidad y solventes orgánicos.

Property	Information	Reference
Molecular weight	227.13	Budavari et al. 1989
Color	Yellow	Budavari et al. 1989
Physical state	Monoclinic needles	Budavari et al. 1989
Melting point	80.1°C	Budavari et al. 1989
Boiling point	240°C (explodes)	HSDB 1990
Specific gravity	1.654	Budavari et al. 1989
Odor	Odorless	NIOSH 1990
Odor Threshold:		
Water	No data	
Air	No data	
Solubility:		
Water at 20°C	130 mg/L	HSDB 1990
Organic solvent(s)	Soluble in acetone and benzene; soluble in alcohol and ether	Budavari et al. 1989

Figura 7. Propiedades físicas del 2,4,6-Trinitrotolueno.
Fuente: (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995)

Por otro lado, la pólvora en base doble está catalogada como una sustancia explosiva, según la clasificación de la Figura 6, es un propulsor. La pólvora en base doble está compuesta por dos sustancias explosivas como son la nitrocelulosa y la otra puede ser nitroglicerina o nitrotolueno (Rubén Rasines Ladero, 2010).

La composición de la pólvora en base doble es de 37% de algodón de pólvora o nitrocelulosa, 58% de nitroglicerina y 5% de vaselina (Salazar, 2016), las características físicas químicas de la nitrocelulosa son las que se detallan en la

Tabla 3.

Propiedades físico - químicas de Pólvora en base doble

PROPIEDAD	RANGO/CARACTERÍSTICA
Color	Incoloro
Olor	A éter
Punto de inflamación	12.7 °C (55 °F)
Temperatura de auto ignición	170°C (338 °F)
Solventes	Acetona, Éter, Alcohol
Tenor de nitrógeno	10.8-12.2% aplicaciones Industriales. Mayor a (>) 12.5% uso militar

Fuente: (Rubén Rasines Ladero, 2010).

De las características físico químicas del TNT y de la pólvora en base doble, se verificaron los componentes de cada una de las sustancias, así como también el olor que producen y las sustancias que actúan como solventes para las sustancias de interés del presente trabajo.

CAPITULO III.

DISEÑO DEL PROTOTIPO DE NARIZ ELECTRÓNICA

En este capítulo se abordarán tópicos concernientes al desarrollo de hardware utilizado para la implementación del prototipo de nariz electrónica para la detección de trinitrotolueno (TNT) y pólvora en base doble.

El presente capítulo se dividirá en:

1. Esquema general de la nariz electrónica, donde se realizará un símil con los sistemas biológicos versus el sistema implementado en este trabajo.
2. Dimensionamiento del bloque de sensado, donde se desarrollará el diseño de la matriz de sensores químicos y su implementación en la PCB. Y el acople de la matriz de sensores con una carcasa para generar la cámara de sensores final.
3. Desarrollo del bloque Neumático, donde se explicará los cálculos necesarios para dimensionar los elementos del sistema neumático.
4. Implementación del bloque de adquisición de señales y procesado, donde se explicarán los componentes principales para la adquisición de datos, así como los métodos para el procesamiento de señales.
5. Prototipo final de la nariz electrónica, donde se mostrará la implementación del prototipo final de la nariz electrónica para aplicaciones militares.

3.1 Esquema General de la nariz electrónica

La nariz electrónica está constituida por tres bloques que son: (i) Bloque de sensado (ii) Bloque neumático y (iii) Bloque de adquisición, tal como se muestra en la Figura 8.

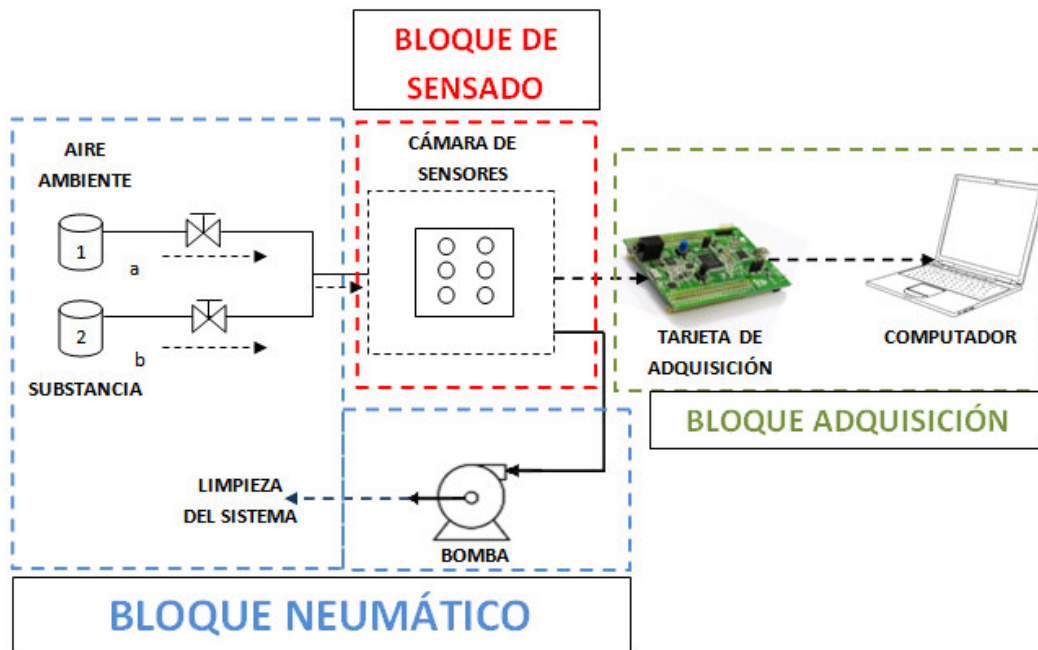


Figura 8. Diagrama de bloques del prototipo de Nariz Electrónica

a. Bloque de Sensado

Este bloque está constituido por dos componentes, (i) matriz de sensores y (ii) una carcasa. La matriz de sensores tiene la función de emular a los receptores olfativos como se muestra en la Figura 3. La matriz de sensores se instala dentro de una carcasa, la cual deberá ser construida con un material que no produzca reacciones químicas (conocido como material inerte).

b. Bloque Neumático

El bloque neumático representa la respiración biológica cuya función es permitir el arrastre de las partículas de olor de una determinada sustancia hacia los sensores que serán estimulados con la presencia de dichas partículas.

c. Bloque de Adquisición.

Este bloque está constituido por dos componentes (i) un ordenador y (ii) una tarjeta de adquisición. El ordenador realizará el pre procesamiento y la creación de un modelo de discriminación de sustancias explosivas en modo OFF LINE. Y la tarjeta de adquisición se encarga de recibir los datos de los sensores, controla el bloque neumático y se comunica con el ordenador.

3.2 Bloque de Sensado

3.2.1 Cámara de sensores

La cámara se realizó usando un material inerte, en este caso se seleccionó aluminio, ya que cuenta con las siguientes características: es completamente impermeable,

dúctil, excelente conductor de la electricidad, resistente a la corrosión, ligero, es un material inoloro, no desprende olor o sabor (Quiminet, 2000-2016), esto permite que el ambiente dentro de la cámara no sea contaminado con anticipación por el material de la carcasa

Las características físicas de la cámara se pueden observar en la Figura 9, La cámara tiene un orificio de entrada y salida para permitir el flujo de aire de forma constante por los sensores químicos. Las dimensiones de la cámara son de 10.5x13.5x7.5 cm, con un volumen de 1063.13 cm^3 Las dimensiones de la cámara se escogieron para garantizar el menor volumen muerto y con la idea principal de garantizar que todos los sensores químicos de la matriz reaccionen por igual a la sustancia de interés.

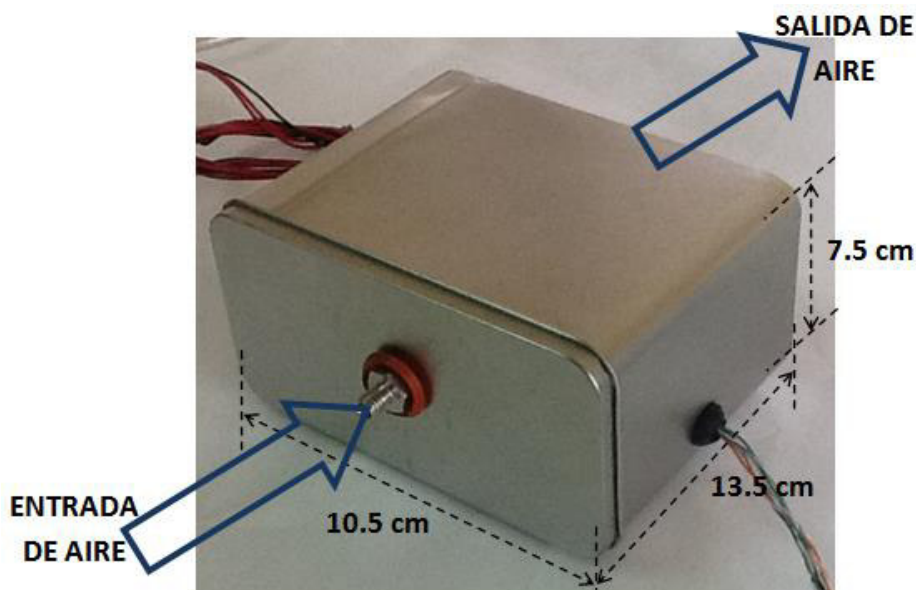


Figura 9. Carcasa para cámara de sensores

3.2.2 Matriz de sensores químicos

3.2.2.1 Dimensionamiento de sensores químicos

Para el diseño de la matriz de sensores, primero se realizó un análisis de la composición química de las sustancias que se desean discriminar.

El Trinitrotolueno (2,4,6-TNT) se produce por la combinación de tolueno con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995). En cambio, la pólvora en base doble está compuesta por dos sustancias explosivas como son la nitrocelulosa y la otra puede ser nitroglicerina o nitrotolueno (Rubén Rasines Ladero, 2010). En este contexto, la familia de sensores Fígaro TGS-8XXX, presenta características más idóneas para identificar las sustancias de interés. Estos sensores también han sido utilizados en otra investigación para la detección de explosivos como la realizada por Brudzewski (Brudzewski K., 2011)



En la Tabla 4, se describen las características principales de los sensores usados en este proyecto.


Además, se puede ver las aplicaciones que tiene cada sensor en diferentes campos como son: la industria, hogar o de oficina.



Este tipo de sensores son de un tamaño reducido y presentan un bajo consumo de energía, aunque tienen una mayor sensibilidad a ciertas sustancias no son sensores específicos. Todos los sensores requieren de un circuito de acondicionamiento y son de óxido metálico.

Tabla 4.

Características de sensores utilizados en el prototipo.

TIPO	CARACTERISITCAS	APLICACIONES	IMAGEN
TGS 822	<ul style="list-style-type: none"> • Alta sensibilidad a vapores de disolventes orgánicos tales como: el etanol • Alta estabilidad y fiabilidad durante un largo período. • Larga vida y bajo costo • Utiliza un circuito eléctrico simple. • Elemento de sensado dióxido de estaño (SnO₂) . • Baja conductividad en aire limpio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Detectores de alcohol en el aliento. • Detectores de fugas de gas / alarmas. • Los detectores de solventes para fábricas, lavanderías y semiconductores. 	
TGS 2610	<ul style="list-style-type: none"> • Alta sensibilidad a compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y gases olorosos. • Bajo consumo de energía. • Alta sensibilidad a gases contaminantes en el aire. • Larga vida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Filtros de aire. • Control de Ventilación. • Monitores de calidad de aire. • Monitores de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). • Monitores de olor. 	

Continua 

	<ul style="list-style-type: none"> • Utiliza el circuito eléctrico simple. • Tamaño pequeño. • Alta sensibilidad a bajas concentraciones de AMONIACO (H₂S). • Elemento de sensado dióxido de estaño (SnO₂) . 	<ul style="list-style-type: none"> • Detector de TOLUENO. 	
TGS 826	<ul style="list-style-type: none"> • Alta sensibilidad al Amoníaco. • Rápida respuesta a bajas concentraciones del Amoníaco. • Base cerámica resistente a los ambientes severos. • Utiliza el circuito eléctrico simple. 	<ul style="list-style-type: none"> • Detección de fugas de Amoníaco en refrigeradores. • Control de ventilación para las industrias agrícolas y avícolas. 	
TGS 825	<ul style="list-style-type: none"> • Alta sensibilidad de Sulfuro de Hidrógeno. • Buena repetitividad en las medidas. • Base cerámica resistente a los ambientes severos. • Utiliza el circuito eléctrico simple. • Elemento de sensado dióxido de estaño (SnO₂). • Baja conductividad en aire limpio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Detectores de Sulfuro de Hidrógeno/ Alarmas. 	

Fuente: (Figaro, 2016)

En general los sensores químicos están constituidos por tres partes físicas, como se ve en la Figura 10 que son el elemento sensor, la base del sensor y la tapa de sensor (Tashika, 2010-2016).

El elemento sensor contiene un material de detección y el "heater". El material de detección genera una reacción química en presencia de la concentración de un determinado gas. El material de detección es un semiconductor como puede ser el dióxido de estaño (SnO₂), óxido de tungsteno (WO₃), entre otros. Y el "heater" calienta el

elemento de detección, facilitando la reacción química que se produce con la presencia de los compuestos orgánicos volátiles (VOC).

Las otras partes físicas como la tapa del sensor, permite que las partículas de los gases a detectar sean canalizadas hacia el elemento sensor. Y la base del sensor es el cuerpo que sostiene a los elementos antes mencionados y permite la conexión con los pines de alimentación y sensado.

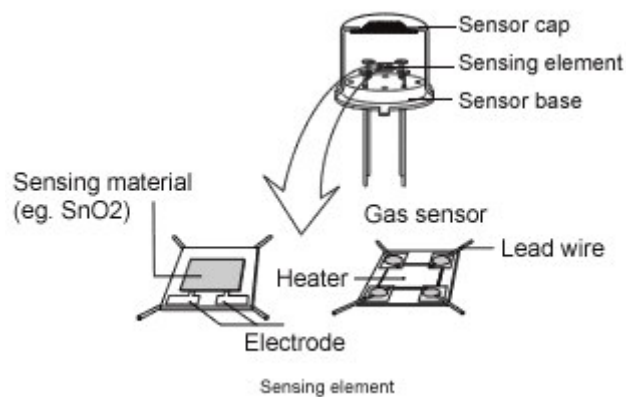


Figura 10. Estructura del sensor de óxido metálico. Referencia: Fuente: (Tashika, 2010-2016)

Estos sensores de óxido metálico, tienen las siguientes características:

- La conductividad del material semiconductor (elemento sensor) cambia en función de la concentración del gas en el aire.
- Al cambiar la conductividad hay un cambio de resistencia del sensor en función de la ecuación (1).

$$R_s = A[C] - \alpha \quad (1)$$

Donde R_s : es la resistencia eléctrica del sensor.

A : es una constante

$[C]$: la concentración de gas

α : pendiente de la curva de la resistencia del sensor obtenida del fabricante

Tomando en cuenta que el sensor cambia su resistencia cuando un gas está presente, es necesario realizar un circuito de acondicionamiento, tal como se observa en la Figura 11. Este circuito es un divisor de tensión, donde el voltaje de salida (V_{out}), varía en función de la caída de tensión que existe entre la resistencia del sensor (R_s) y la resistencia de carga (R_L). El V_{out} se calcula usando la ecuación (2). Al ajustar la resistencia de carga (R_L) la sensibilidad de cada sensor puede mejorarse en función de la sustancia de interés.

$$V_{out} = \frac{R_L * V_C}{R_S + R_L} \quad (2)$$

Donde R_S : Resistencia eléctrica del sensor.
 R_L : Resistencia de carga
 V_C : Voltaje de la fuente de alimentación del sensor
 V_{out} : Voltaje de salida del sensor según concentración de gas

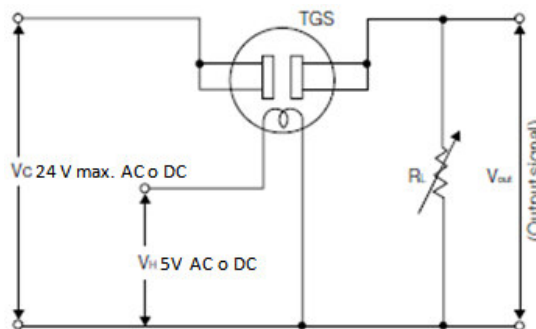


Figura 11. Circuito de acondicionamiento de sensores MOX
Fuente: (Figaro, 2016)

Las curvas de operación y calibración de cada sensor, utilizado en este trabajo se presentan en el Anexo 1.

3.2.3 Prototipado de la matriz de sensores

3.2.3.1 Diagrama electrónico

En la Tabla 5, se presentan los datos técnicos de cada uno de los sensores utilizados en la nariz electrónica, datos que son importantes para realizar el diseño de los circuitos de acondicionamiento de cada sensor, además permite determinar el número de fuentes de alimentación, elementos electrónicos y optimizar recursos electrónicos.

La matriz de sensores está configurada por un arreglo de 3x2, es decir, dos columnas de tres sensores. Esta configuración se la planteo para garantizar la diversidad y mejorar la especificidad de la matriz de sensores.

Tabla 5.

Características técnicas, de sensores utilizados en el prototipo

Ord.	Modelo	Voltaje de Heater	Voltaje de acondicionamiento	Resistencia de carga	Potencia de consumo

Continua

		V_H	V_C	R_L	P_x
1	TGS-825	5V \pm 0.2 V (AC/DC)	$\leq 24V(AC/DC)$	$R_L = 9.46 K\Omega$	$\leq 15mW$
2	TGS-822	5V \pm 0.2 V (AC/DC)	$\leq 24V(AC/DC)$	$R_L = 3.01 K\Omega$	$\leq 15mW$
3	TGS-826	5V \pm 0.2 V (AC/DC)	$\leq 24V(AC/DC)$	$R_L = 7.65 K\Omega$	$\leq 15mW$
4	TGS-822*	5V \pm 0.2 V (AC/DC)	$\leq 24V(AC/DC)$	$R_L = 10 K\Omega$	$\leq 15mW$
5	TGS-826	5V \pm 0.2 V (AC/DC)	$\leq 24V(AC/DC)$	$R_L = 7.99 K\Omega$	$\leq 15mW$
6	TGS-2610	5V \pm 0.2 V (DC)	5V \pm 0.2 V (DC)	$R_L = 6.76 K\Omega$	$\leq 15mW$

Fuente: (Figaro, 2016)

El voltaje de alimentación utilizado en el prototipo es de 5VDC, ya que es el voltaje del sensor TGS-2610. Como se mencionó anteriormente, el circuito de acondicionamiento requiere una resistencia de carga R_L , en la Tabla 5, se indican los valores de dichas resistencias, para mejorar su sensibilidad a las sustancias del presente trabajo a excepción del sensor TGS-822 de la posición 4, (ver la Figura 12), cuya resistencia tiene un valor constante, tal como indica el fabricante. Sin embargo, se usó otro sensor TGS-822 con una resistencia variable en la posición 2, para comprobar su sensibilidad a la exposición de las sustancias de interés.

El diseño de la placa de sensores, para la implementación de los sensores químicos, se lo realizó con la ayuda del software Proteus 8 Profesional, con el cual se desarrolló la simulación del circuito de acondicionamiento y verificar el funcionamiento del circuito evitando la existencia de corto circuitos en las pistas y conexiones. Se muestra en la Figura 12 la implementación del diagrama electrónico de la matriz de sensores, con los circuitos de acondicionamiento para cada sensor y a su vez se indica la distribución de los sensores en la placa PCB.

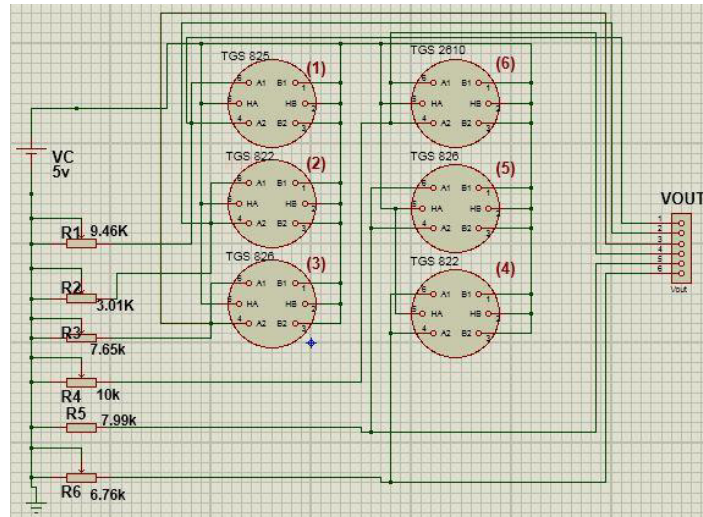


Figura 12. Diagrama electrónico.

3.2.3.2 Diseño del PCB

Una vez comprobados los circuitos de acondicionamiento para cada sensor, se realizó el diseño de la placa PCB, como se ve en la Figura 13. Esta placa PCB se la diseño con doble capa, en donde, la capa superior se encuentran todas las pistas de alimentación de la fuente y en la capa inferior toda la conexión de GND, para evitar corto circuitos en la manipulación de la placa. Además, las pistas tienen un ancho de 2,5 mm que permite disipar la potencia utilizada en los circuitos de acondicionamiento.

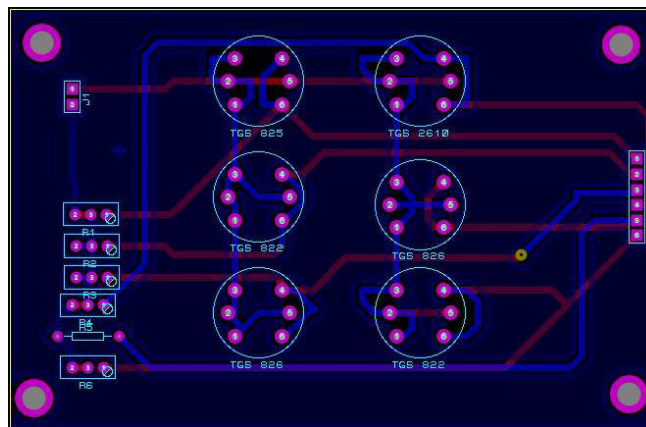


Figura 13. Diseño de PCB.

Gracias a la ayuda de software se puede generar una vista en tres dimensiones de la matriz de sensores tal como se ve en la Figura 14. Tomando en cuenta que el flujo de aire se encuentra situado a la mitad de la carcasa (ver Figura 9), la placa se instaló de tal manera que los orificios de ingreso y de absorción se encuentren en la misma posición para garantizar que el flujo de aire que arrastra la substancia pase por todos los sensores y sean activados al mismo tiempo.

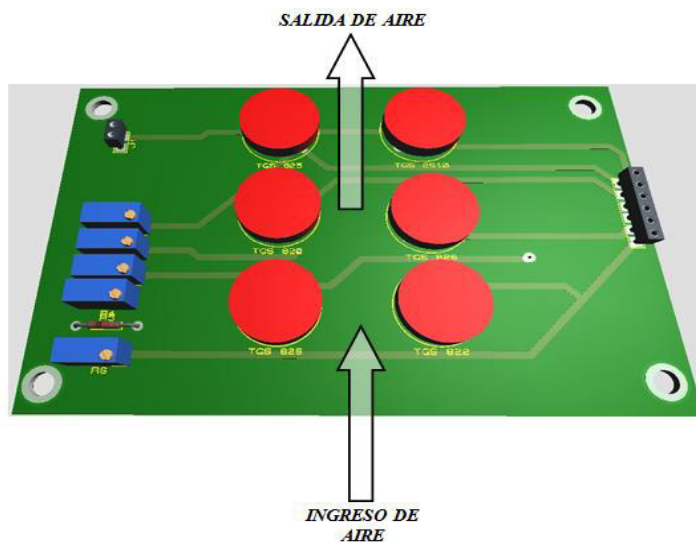


Figura 14. Vista de matriz de sensores en 3D

En la Figura 15, se muestra la placa PCB final y el arreglo de sensores ya instalados, junto con los demás componentes como borneras que facilitan la conexión del bus de datos. La placa PCB terminada está en condiciones de producción y su posterior instalación en la carcasa, para el inicio de pruebas de funcionamiento.

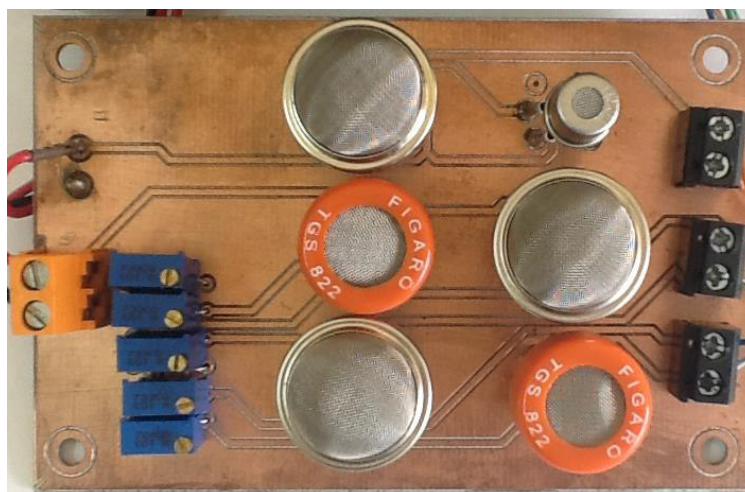


Figura 15. Matriz de sensores implementada en la nariz electrónica.

En la Figura 16, se muestra el bloque de sensado, instalado y terminado, con sus dos componentes acoplados, esto se encuentra listo para empezar a realizar las pruebas y comprobar el funcionamiento e interacción con los otros bloques del prototipo de nariz electrónica.



Figura 16. Bloque de sensado acoplado y terminado

3.3 Bloque Neumático

Este bloque tiene la función de emular al sistema respiratorio, ya que en el presente trabajo se requiere implementar un sistema automático de adsorción y limpieza del sistema. La parte neumática fue diseñada en base al volumen de la cámara de sensores para optimizar los componentes neumáticos necesarios.

El bloque neumático estará constituido por los siguientes componentes:

- Tubería de poliuretano de 1/8 de pulgada.
- 2 electro válvulas.
- 1 bomba de succión.
- 2 viales, el primero no contendrá ninguna sustancia y el segundo contendrá la sustancia de interés.

El bloque neumático debe realizar dos procesos consecutivos:

- Estado de limpieza, cuyo objetivo es mantener permanentemente el aire ambiente en las tuberías del prototipo, es decir que cuando las válvulas de los canales (a) y (b) (ver Figura 8), conmuten permitiendo el ingreso de aire que arrastra las partículas de las sustancias de interés, las tuberías quedarán "contaminadas de aire mezclado con sustancia y este estado garantizará la eliminación de este gas "contaminado".
- Estado de adsorción cuyo objetivo es activar la válvula del canal (b) (ver Figura 8), para permitir el paso del aire que arrastra las partículas de las sustancias de interés hacia la cámara de sensores.

En la Figura 17, se presenta el diagrama neumático implementado en el prototipo de nariz electrónica y demuestra el sistema simulado, además el funcionamiento de este sistema es el siguiente:

- El sistema inicia con el encendido de la bomba de succión y automáticamente empieza el estado de limpieza.
- En el estado de limpieza el cilindro de simple efecto se encuentra en el estado de limpieza y absorbe el aire ambiente del vial 1 a través del canal (a).
- Una vez que se concluye el tiempo de limpieza se activa el tiempo de absorción, activándose el canal (b) de la Figura 8. En este momento ingresan las partículas de la substancia de interés y se arrastra el olor del espacio de cabeza del vial 2 a través del canal (b) y llena el volumen de la cámara de sensores.
- Transcurrido el tiempo de exposición de la substancia de interés, se desactiva el estado de adsorción y se activa nuevamente el estado de limpieza, terminando así un ciclo de experimentación.

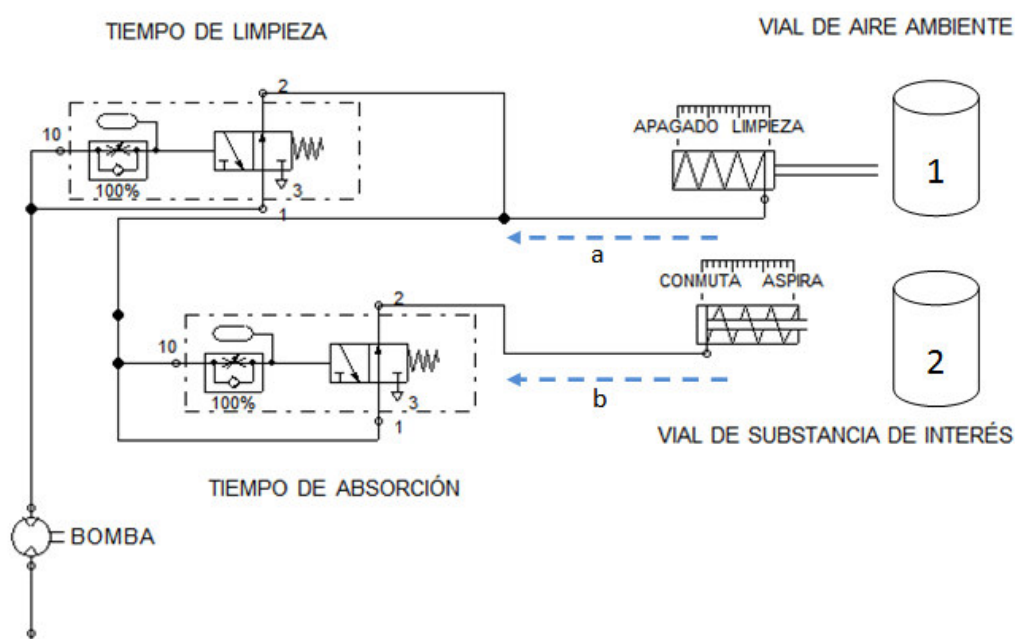


Figura 17. Diagrama neumático del prototipo de nariz electrónica.

El funcionamiento del bloque neumático obedece al siguiente diagrama de flujo como se ve en la Figura 18.

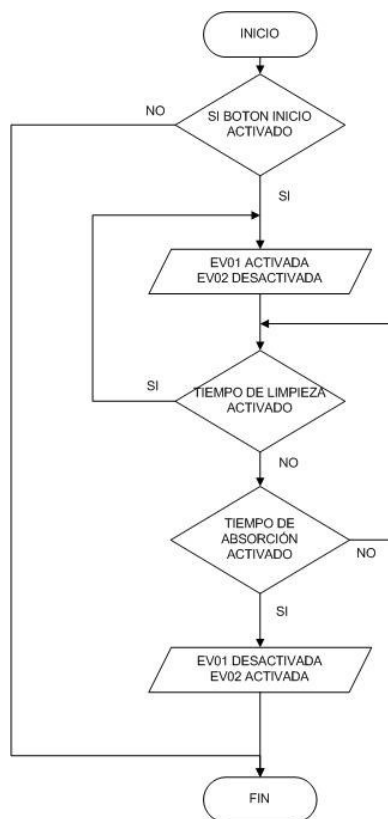


Figura 18. Diagrama de Flujo, funcionamiento Bloque Neumático

Un parámetro importante, es dimensionar el caudal de la bomba, para ello se debe determinar el volumen de la tubería, aplicando la siguiente ecuación (3) .

$$V_{tubería} = A * l \quad (3)$$

Donde A : Área de la sección transversal de la tubería a usar
 l : Longitud total de la tubería utilizada en el sistema

En el prototipo de nariz electrónica se encuentra implementado un sistema neumático con dos tuberías diferentes una de 1/8" y la otra de 3/8" pulgadas, esta última es el diámetro necesario para el acople al canal de entrada de la bomba de absorción, con estos datos procedemos a medir las distancias de cada tubería y el volumen de la tubería aplicando la ecuación (3), procedemos a calcular el volumen de la tubería.

Tubería de 1/8": $d_{1/8} = 111.5 \text{ cm}$, sección transversal es $S_{1/8} = 0.317 \text{ cm}$

$$A_{1/8} = \pi * r^2$$

$$V_{1/8} = \pi * r^2 * l$$

$$V_{1/8} = \pi * 0.16^2 * 111.5$$

$$V_{1/8} = \mathbf{8.96 \text{ cm}^3}$$

Tubería de 3/4": $d_{3/8} 24.5 \text{ cm}$, sección transversal es $S_{3/8} = 0.95 \text{ cm}$

$$A_{3/8} = \pi * r^2$$

$$V_{3/8} = \pi * r^2 * l$$

$$V_{3/8} = \pi * 0.475^2 * 24.5$$

$$V_{3/8} = \mathbf{17.36 \text{ cm}^3}$$

Por lo tanto, el volumen total de la tubería que se usa en el prototipo de nariz electrónica es de: 26.32 cm^3 , con la ecuación (4), calcularemos el volumen total que se requiere absorber para posteriormente dimensionar el caudal que debe tener la bomba del bloque neumático.

$$V_T = V_{\text{cámara}} + V_{\text{tubería}} \quad (4)$$

$$V_T = 1063.125 + 26.32$$

$$V_T = \mathbf{1089.45 \text{ cm}^3}$$

Con este dato, se puede calcular el caudal requerido que la bomba necesita absorber, este dato es una característica principal, para el desarrollo del bloque neumático del prototipo de nariz electrónica utilizando la ecuación (5).

$$Q = \frac{V_T}{t} \quad (5)$$

Donde: V: es el volumen
t: tiempo expresado en minutos

Aplicando la ecuación (5) a los datos obtenidos del diseño del bloque neumático y planteando la hipótesis que el sistema se llene al minuto de encendido el prototipo, obtenemos el siguiente resultado de caudal, para la bomba de absorción.

$$Q = \frac{1,089.445 \text{ litros}}{1 \text{ min}}$$

$$Q = 1,08 \frac{\text{litros}}{\text{min}}$$

Con estos cálculos realizados se determina las características de la bomba que se necesita para el bloque neumático, las mismas que se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6.

Características de la bomba necesaria para el sistema neumático

ORD.	CARACTERÍSTICA	VALORES
1	Voltaje de alimentación	5 a 12 VDC
2	Caudal (Q)	1.081 lpm
4	Volumen	1089.45 cm ³

Una vez determinadas las características técnicas de la bomba para la absorción de aire, se procede a dimensionar los componentes, necesarios para instalar el sistema neumático, por tal razón se basará en la Figura 8. Los componentes están detallados en la Tabla 7.

Tabla 7.

Componentes necesarios para Bloque Neumático

ORD.	COMPONENTE	CANT.	FUNCIÓN
1	Bombas de recirculación	2 unid.	Absorber las sustancias de interés y limpieza del sistema.
2	Electro válvulas	2 unid.	Dejar pasar el aire de limpieza del sistema o de arrastre de las partículas de las sustancias de interés.
3	Tubería de 1/8" in	1 mtr.	Cañería de sistema neumático

4	Cargador nuts y ferrulas de 1/8" in	2	Conectores para tubería y terminales para sistema neumático.
5	Válvula HOKE de aguja 1/8" in	1	Control mecánico de flujo de aire, para aplicaciones futuras.
6	Recipientes de vidrio con tapa	2	Para aire ambiente y sustancias de interés.

Por las necesidades determinadas para la instalación del bloque neumático del prototipo de nariz electrónica, los elementos seleccionados que cumplen con los parámetros calculados son los siguientes:

Bomba neumática de la marca GAST 12D (DC), de las siguientes características técnicas:

- Potencia: 1/125 hp (0.006KW)
- Flujo máximo: 4.3 lpm
- Presión máxima: 15 psi (1.0 bar)
- Aspiración Máxima 14.0 in Hg (528 mbar abs)
- Voltaje de alimentación 12VDC.



Figura 19. Bomba GAST 12D de 12VDC y símbolo neumático

Para realizar el control de los canales de absorción del bloque neumático del prototipo de nariz electrónica, se requieren dos electroválvulas, las mismas que cumplen con las siguientes características técnicas:

- Dos vías Normalmente cerradas (NC)
- Voltaje de alimentación 12VDC
- Flujo de escape 34 lpm (1.2 scfm)
- Caudal máximo 31.2 lpm (1.1 scfm)

- Potencia 1.3 Watts
- Tiempo de respuesta 8ms cuando es energizada; 10 ms des energizada
- Presión de trabajo de 0 a 110 psi (7.6 bar)

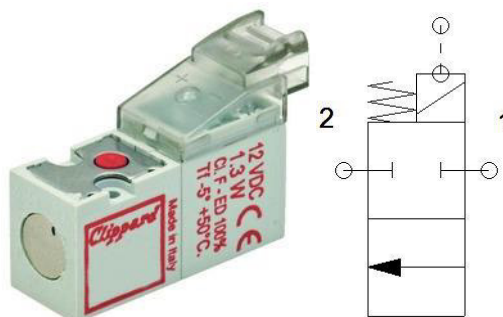


Figura 20. Electroválvula Clippard
Fuente: (Clippard, 2016)

El funcionamiento del bloque neumático obedece al siguiente diagrama de flujo como se ve en la Figura 18.

3.4 Bloque de Adquisición

3.4.1 Tarjeta de Adquisición

El dimensionamiento de la tarjeta de adquisición requiere cumplir con las siguientes especificaciones.

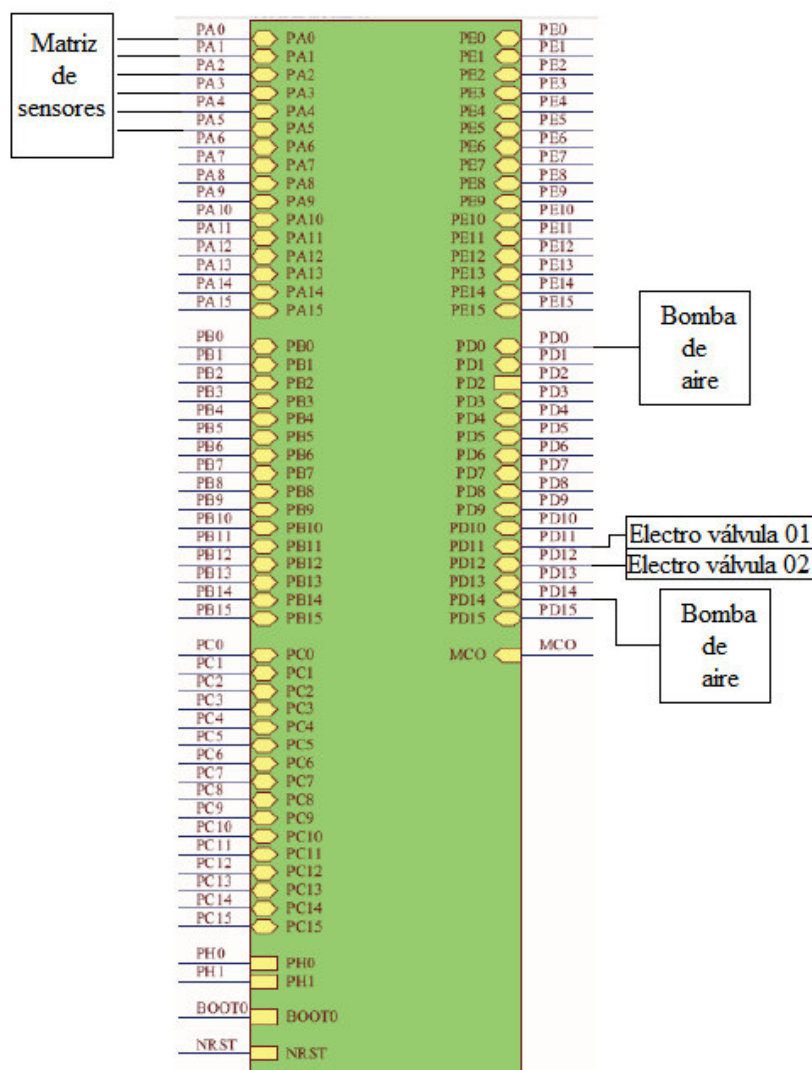
- Seis canales de I/O Analógicos, para la lectura de los seis sensores implementados en el arreglo de sensores químicos, mostrada en la Figura 15.
- Un convertor Análogo Digital, para convertir la señal de cada sensor en datos digitales para su procesamiento.
- Cuatro canales de I/O Digitales, para la activación y control del sistema neumático.
- Memoria SRAM de 256 KB o superior.
- Frecuencia de reloj para adquirir señales a una frecuencia de 1Hz o superior.
- Interfaz Comunicación, mediante puerto serial Matlab.

La tarjeta ST32F4 DISCOVERY, cumple con los requerimientos para este trabajo debido a que cuenta con las siguientes características técnicas:

- Un micro controlador de STM32F407VGT6 con 1MB de memoria flash,
- 192 MB de RAM. tiene 32 bits MCU con FPU tiene 210 DMIPS,
- Puede operar a una velocidad de 168 MHz Cortex-M4 con un ciclo y unidad de punto flotante, diseñada para la ejecución de algoritmos de control.
- Pine de I/O multiplexadas con muchos periféricos internos.
- Controlador de memoria estática de soporte Compact Flash, SRAM, PSRAM, NOR, y NAND.
- Interface paralela LCD.

- Voltaje de alimentación de la placa: a través del bus USB de una fuente externa de voltaje de 5VDC.
- Fuente de alimentación para aplicaciones externas: 3VDC y 5VDC.
- Sensor de movimiento, acelerómetro de 3 ejes con salida digital.
- Sensor de audio ST MEMS, micrófono digital omnidireccional.
- USB OTG con micro- AB conector.

En la Figura 21 se muestran las conexiones y los bloques utilizados en este trabajo con el micro controlador STM32F407VGT6 de la tarjeta de adquisición.



**Figura 21. Pines de conexión STM32F4 DISCOVERY.
Fuente: (STMicroElectronics, 2016)**

Esta tarjeta tiene una gran facilidad de comunicación, gracias a sus puertos USB, esto permite sincronizar los datos de adquisición y crear una base de

datos mediante el programa MatLab R2012b. Además, permite embeber el código de Simulink en la memoria flash lo cual puede ser usado para posteriores aplicaciones, es decir el procesamiento y toma de decisiones en "Tiempo real", automatizando el proceso y generando una solución más dinámica para las Fuerzas Armadas. Por estas razones se considera que esta tarjeta tiene las prestaciones suficientes para cubrir las necesidades actuales y futuras, para el desarrollo de la nariz electrónica para aplicaciones militares.

Para la instalación de la tarjeta de adquisición STM32F4 DISCOVERY, es necesario explicar las librerías, programación y pasos para embeber programas de simulink en la memoria de la tarjeta.

Los pasos necesarios para la configuración y comunicación con la tarjeta de adquisición son los siguientes:

1. Descargar e instalar el archivo STM32 ST-LINK Utility.exe (STMicroelectronics, 2016).
2. Descargar e instalar el archivo st-link_v2_usbdriver.exe. (STMicroelectronics, 2016).
3. Descargar la carpeta Waijung14_05a y copiarla en la siguiente dirección: DOCUMENTOS/MATLAB.
4. Abrir MatLab.
5. Cambiar el directorio de MatLab a la siguiente dirección: DOCUMENTOS/MATLAB/waijung14_05a.
6. Abrir y ejecutar el archivo: install_waijung.m
7. Cambiar el directorio de MatLab a: DOCUMENTOS/MATLAB
8. Copiar el ejemplo: Prueba1STM32.mdl en la carpeta DOCUMENTOS/MATLAB.
9. Abrir el entorno de Simulink
10. En las librerías buscar la carpeta waijung Blockset, en este paso hacer clic y esperar hasta que se generen los bloques de la librería.
11. Abrir y compilar el ejemplo: Prueba1STM32.ml, este ejemplo enciende 3 leds después de 1 segundo y con el pulsador azul encenderá el cuarto led.

Este procedimiento se lo realiza por una sola vez y con esto se procede a utilizar las librerías que permite la compilación de los archivos de simulink y trasladar a la memoria de la tarjeta de adquisición.

Para poder instalar una nueva librería que permite la comunicación y agregar otros bloques de configuración se siguen los siguientes pasos:

1. Descargar e instalar el archivo VCP_V1.3.1_Setup_x64.exe o VCP_V1.3.1_Setup.exe, según sea el sistema operativo.

2. Copiar el archivo: addons v2.5 Beyond Control 32 & 64 bits.rar", en la siguiente dirección: DOCUMENTOS/MATLAB/waijung14_05a.
3. Descomprimir el archivo: "addons v2.5 Beyond Control 32 & 64 Bits.rar", dar clic en la opción SI A TODO.
4. Añadir el PATH: DOCUMENTOS/MATLAB/waijung14_05a/Addons/UC3M
5. cerrar MatLab
6. Ejecutar MatLab.
7. Abrir Simulink, buscar en librerías la carpeta UC3 addons..... esperar que se genere la librería y se carguen los bloques.
8. Copiar los ejemplos: tx_stm_prueba.mdl y rx_stm_prueba.mdl EN LA CARPETA DOCUMENTOS/MATLAB.
9. Colocar el directorio de MatLab a la siguiente dirección: DOCUMENTOS/MATLAB.
10. Abrir y compilar el ejemplo: tx_stm_prueba., este ejemplo deberá recibir una onda sinusoidal.
11. Como último paso copiar el archivo "amg_cled.tlc" en la carpeta "waijung\src\blocks", para terminar la configuración y agregar los bloques necesarios para otras aplicaciones.

Una vez instaladas las librerías y generados los bloques necesarios para la comunicación y programación de la tarjeta STM32F4 DISCOVERY, se puede utilizar la misma para realizar los programas necesarios para la toma de datos del prototipo de nariz electrónica para aplicaciones militares.

La configuración de la tarjeta para la adquisición de datos de los experimentos se la realizó con una frecuencia de muestreo de 1 muestra/segundo (1 Hz), además se utilizó el conversor Análogo-Digital (ADC) y timers que permiten programar los tiempos de experimentación que en la siguiente sección se detallaran más detenidamente.

3.4.2 Computadora

Es necesario el uso de un computador con los requerimientos en cuanto software y hardware que se detallan en la siguiente Tabla 8.

Tabla 8.

Requerimientos en software y hardware

CARACTERÍSTICA	CONFIGURACIÓN	ELEMENTO
Procesador	Intel o AMD 2 GHz o superior	HARDWARE

Memoria RAM	2 GB o superior	HARDWARE
Tarjeta Gráfica	512 de memoria mínimo	HARDWARE
Espacio en Disco	10 GB para instalación de programas	SOFTWARE
MatLab R2012b	Licencia estudiantil o superior	SOFTWARE
STM32 ST-LINK Utility	Aplicación para tarjeta de adquisición	SOFTWARE

3.5 Prototipo de Nariz electrónica

En esta sección se mostrará el esquema de la nariz electrónica ya implementada con todos los componentes antes dimensionados, constituida en su totalidad en los bloques principales, y claramente definidos como son el bloque de sensado, bloque de adquisición y bloque neumático con cada uno de sus componentes y dimensiones reales.

En la Figura 22 se puede observar cada uno de los bloques de la nariz electrónica.

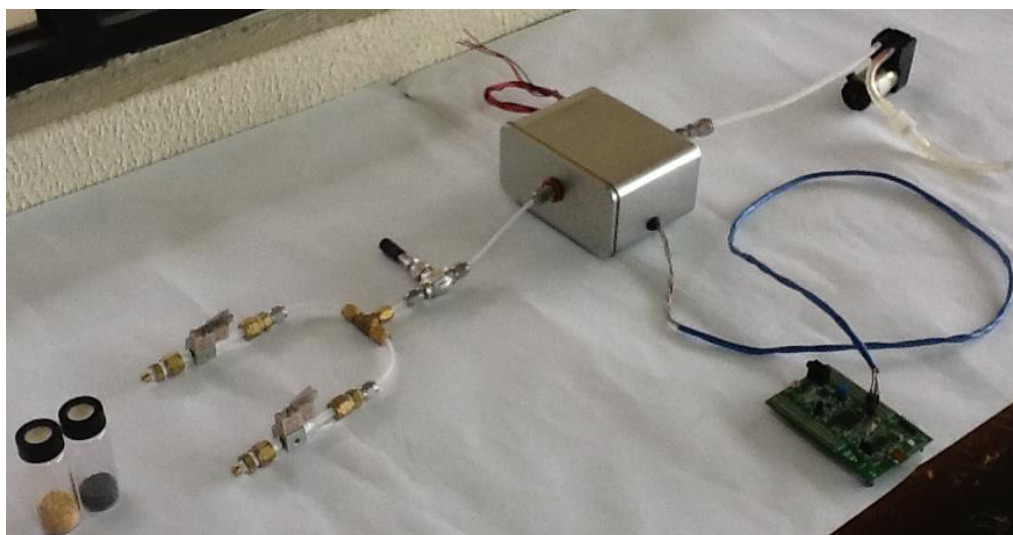


Figura 22. Prototipo de nariz electrónica, para aplicaciones militares

CAPITULO IV

PROCESADO DE SEÑAL OFF LINE

En el presente capítulo se detallará el procedimiento y la sustentación teórica para la implementación de los algoritmos de procesamiento digital de señales, y la obtención de modelos multivariantes para la discriminación de sustancias explosivas, cabe recalcar que este proceso se lo realizó de modo **OFF-LINE**.

4.1 Preprocesado de la Señal

El pre procesamiento de los datos se aplicó con el objetivo de obtener una señal con una mejor relación señal-ruido y eliminar posibles artefactos producidos durante la adquisición de la señal.

El procedimiento que se realizó en este trabajo es:

1. **Eliminar la Línea Base.** - La señal de la matriz de sensores presenta una línea de base, esto significa que cuando no existe presencia de una determinada sustancia, el sensor presenta una señal diferente de 0V. El comportamiento de esta línea de base del sensor es típicamente de orden 1, por ello se debe estimar una curva de orden uno para restar a la respuesta del sensor. Esto se lo realizó mediante una función creada para obtener el promedio de un determinado número de muestras iniciales, con estos nuevos puntos se realiza una interpolación de toda la señal para generar la línea base del sensor. Esta línea base se la resta de la señal de cada sensor, cabe recalcar que se debe estimar una línea base para cada sensor y para cada medición.
2. **Suavizado de la señal.** - Los sensores presentan un ruido de alta frecuencia que debe ser eliminado sin distorsionar la respuesta del sensor o sensores. En este trabajo se lo realizó mediante un filtro Savitzky-Golay (Gorry, 1990) de orden tres, para suavizar las señales obtenidas de los sensores.
3. **Alineamiento.** - Un problema típico en el análisis mediante matriz de sensores químicos son los desalineamientos que se producen por errores experimentales o factores externos no controlados. Este problema tiene mayores repercusiones en tanto en cuanto se requiere realizar análisis multivariantes de la matriz de sensores los mismos que deben ser resueltos. En este caso se utilizó como método el algoritmo icoshift (F. Savorani, icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra, 2010), que permite alinear un conjunto de señales usando una señal de referencia.
4. **Concatenamiento de la respuesta de sensores.** - Una vez implementados las acciones anteriores, es necesario concatenar (enlazar), los datos de cada sensor para tener una única matriz de tal manera que en las filas se encuentren las muestras y en las columnas la respuesta de cada uno de los sensores de la matriz.

4.2 Análisis Multivariante

4.2.1 Análisis de Componentes principales

El análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés), es una de las herramientas estadísticas más utilizada para la reducción de dimensionalidad de un conjunto de datos multivariante. Inicialmente fue desarrollado por K. Pearson (1901), por los ajustes ortogonales por mínimos cuadrados, posteriormente fueron estudiados por Hotelling (1933) (Peña, 2003)

El PCA realiza una transformación de las variables originales correladas (que miden la misma información) a un nuevo conjunto de variables icorreladas entre sí (que no tengan repetición o redundancia en la información) (Diazaraque, Universidad Carlos III de Madrid, 2014), a cambio de una pequeña pérdida de información (Gurrea, 2016). Es decir que el objetivo del análisis de componentes principales es: Dadas n observaciones de p variables, proyectar los datos a un subespacio con un número menor de variables, construida a partir de combinaciones lineales de las originales. En este nuevo sistema de coordenadas se pretende preservar la mayor cantidad de información relevante de los datos. Así los datos se proyectan sobre ejes nuevos, siendo el primer eje el de mayor varianza, conocido como componente principal. El cálculo matemático para realizar esta transformación está basado en el cálculo de valores propios y vectores propios (ver ecuación (6)),

$$X = \sum_{a=1}^M t_a p_a^T + E \quad (6)$$

Donde, X es la matriz original de datos (N muestras x M características), t representa los *scores* que son vectores resultantes de proyectar los datos en el nuevo subespacio (N muestras x P componentes principales), y p representa los *loadings* que son vectores resultantes de la combinación de las características originales proyectadas en este nuevo subespacio (P componentes principales x M características)

En la Figura 23, se muestra el gráfico característico del PCA, para un conjunto de datos. En este ejemplo sencillo es fácil notar que el primer componente principal está en la dirección de máxima varianza de los datos, y el segundo componente principal es ortogonal al PC1. De esta manera al representar los datos en este nuevo subespacio la varianza de los datos es paralelo al PC1.

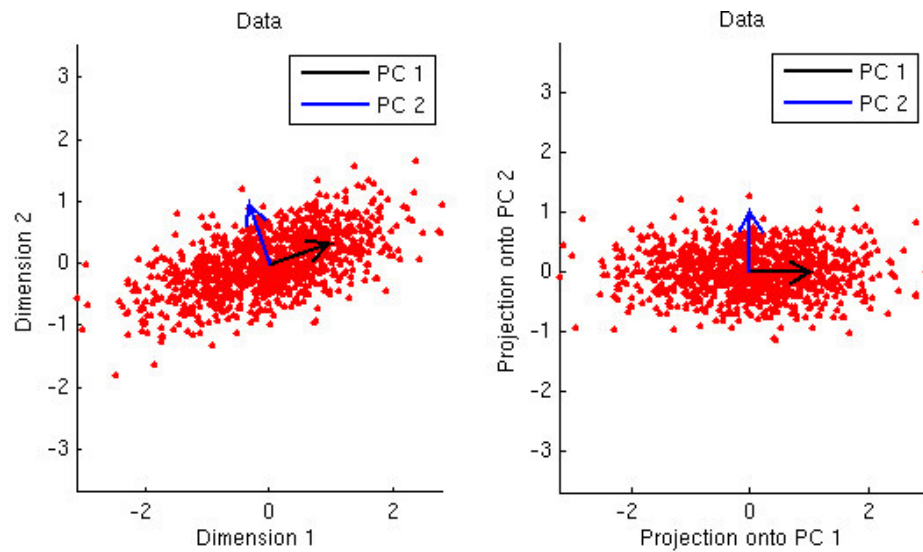


Figura 23. Análisis de Componentes Principales (PCA)

Fuente: (Kay, 2012)

Los pasos para realizar un PCA, de un determinado conjunto de datos, son los siguientes:

1. Calcular el valor medio (μ) del conjunto de datos.
2. Restar la media a cada valor de los datos.
3. Calcular la matriz de covarianza de los datos.
4. Calcular los eigvalores (valores propios) y eigvectores (vectores propios), de la matriz de covarianza.
5. Ordenar los eigvectores en orden descendente.
6. Descartar componentes de acuerdo a la varianza capturada u otros procesos de validación.

Para una mejor comprensión se presenta un ejemplo para el algoritmo de PCA, se tiene una matriz de datos 26x2 como se ve en la Figura 24

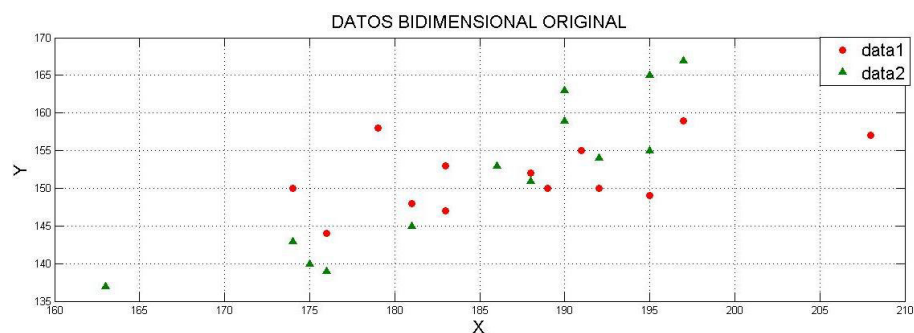


Figura 24. Datos iniciales

El siguiente paso es eliminar la media a cada uno de los datos de la matriz de datos y se obtiene la Figura 25. De tal forma que los datos quedan centrados.

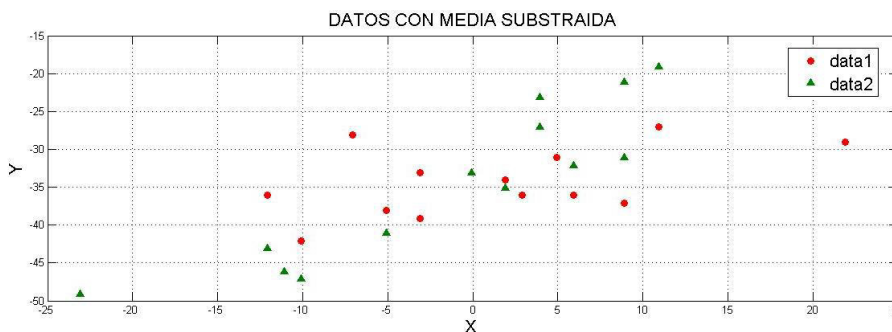


Figura 25. Datos con media extraída

El siguiente paso es rotar los ejes con la matriz ortogonal de covarianza y proyectar los datos en el nuevo plano con los componentes principales de mayor información, como se ve en la Figura 26.

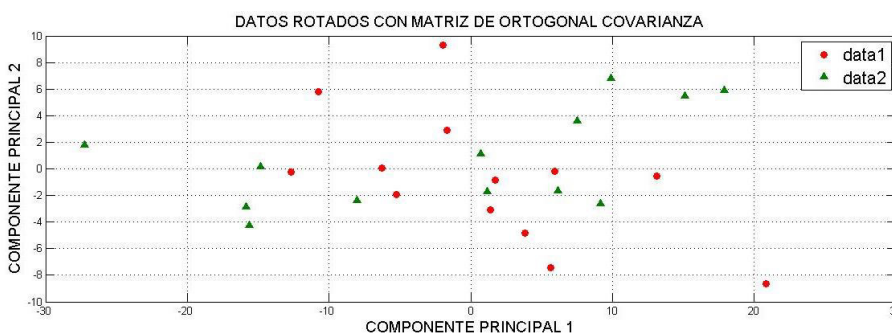


Figura 26. Datos proyectados en el nuevo subespacio

4.2.2 *Análisis discriminante lineal (LDA)*

El análisis discriminante lineal (LDA, por sus siglas en inglés), también conocido como análisis discriminante de Fisher (Izenman, 2008), tiene como objetivo garantizar la mayor separabilidad de las clases reduciendo la dimensión original de los datos a un espacio igual al número de clases menos uno. Es técnica se conoce como una técnica supervisada debido a que utiliza información de las clases para entrenar el modelo. (Diazaraque, Universidad Carlos III de Madrid, 2014). Por ello es importante evitar lo que se conoce como la maldición de la dimensionalidad que indica que para utilizar LDA se requiere tener un número de muestras mayor al número de características (Donoho, 2000).

El LDA está relacionado muy estrechamente con el PCA y el análisis factorial, ya que estos métodos buscan combinaciones lineales de variables que expliquen mejor los datos. Además, que el LDA intenta generar el modelo a partir de las diferencias de las clases del conjunto de datos. (Raskhi Seth, 2013)

Para calcular el LDA se debe estimar las matrices de dispersión entre clases y dentro de cada clase, para ello se considera las medias y matrices de covarianza de los datos. La función lineal que combina los datos y las clases se define a en la ecuación (9):

$$y = w^T x \quad (7)$$

Donde y representa la combinación lineal de la matriz X , esta función lineal se ajusta en función de optimizar la siguiente función objetivo, en la ecuación(10).

$$J(w) = \frac{w^T S_B w}{w^T S_W w} \quad (8)$$

Donde, S_B representa la matriz de dispersión entre clases y S_W es la matriz de dispersión dentro de cada clase, y se calculan en función de:

$$S_B = \sum_c (\mu_c - \bar{x})(\mu_c - \bar{x})^T$$

$$S_W = \sum_c \sum_{i \in c} (x_i - \mu_c)(x_i - \mu_c)^T$$

En la Figura 27 se presenta una representación de LDA. Donde se ve claramente cómo quedaría proyectados los datos en una única dimensión donde la separación se maximiza en función de la separación entre las clases.

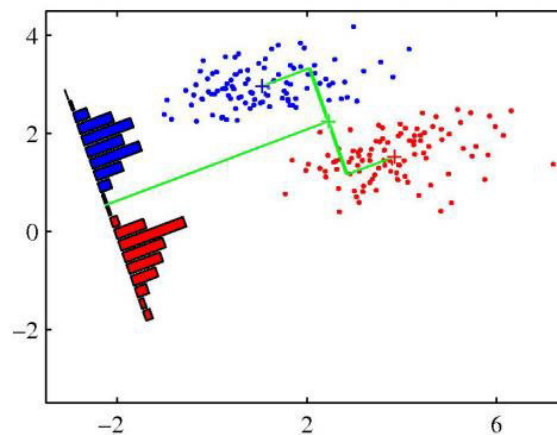


Figura 27. Representación de LDA

Fuente: (Bishop, 2006)

4.2.3 *Análisis de componentes principales combinado con análisis discriminante lineal (PCDA)*

La combinación de los algoritmos de PCA y LDA fue propuesto por primera vez por Lamers (R.J.A.N. Lamers, 2005), cuyo objetivo es combinar el poder de reducir la dimensionalidad del PCA y el poder de discriminación del LDA. El PCA crea un nuevo subespacio de menor dimensionalidad y el LDA maximiza la separación de clases, como resultado se crea un único modelo llamado PCDA (Principal Component Discriminant Analysis).

Para obtener el modelo PCDA es necesario seguir los siguientes pasos:

1. Estima el PCA tal como se explicó en el apartado 4.2.1
2. Luego se calcula la media de la matriz de scores del PCA.
3. Obtener el promedio de la media de los scores del PCA.
4. Se establece la función objetivo del LDA
5. Y se estima el nuevo subespacio en función de la Ecuación(X)
6. Se proyectan los Scores del PCA en este nuevo subespacio y se calcula los scores del LDA.

4.2.4 *Clasificador K vecinos más cercanos (kNN k nearest neighbor)*

El algoritmo del clasificador de los K vecinos más cercanos es un clasificador no lineal cuya asignación se basa en asignar la clase de un nuevo dato en función de la clase más cercana. Para ello se calcula la distancia euclídea o mahalanobis a todos los datos de entrenamiento y se seleccionan los k vecinos con menor distancia. La clase finalmente se asignará por voto mayoritario a la clase de los k vecinos.

La distancia calculada es normalmente la distancia Euclídea que obedece a la ecuación (9).

$$d(X_i, X_j)^2 = (X_{i1} - X_{j1})^2 + (X_{i2} - X_{j2})^2 \quad (9)$$

$$d(X_i, X_j) = \sqrt{(X_{i1} - X_{j1})^2 + (X_{i2} - X_{j2})^2}$$

Para poder entender con más claridad se muestra en la Figura 28 un ejemplo de clasificador 3-NN, donde se proyecta dan 24 datos de entrenamiento con clases ya determinadas (+,o) en un espacio bidimensional de características X_1 y X_2 . En el ejercicio se requiere determinar la clase de un nuevo dato con símbolo (•). En este ejemplo, se puede observar que con una k igual 3 las muestras con una distancia menor perteneces a una muestra de la clase “+” y dos muestras de la clase “o”. En vista que la clase mayoritaria es “o” entonces al nuevo dato se lo clasifica como la clase “o” (Abdelmalik Moujahid, 2008).

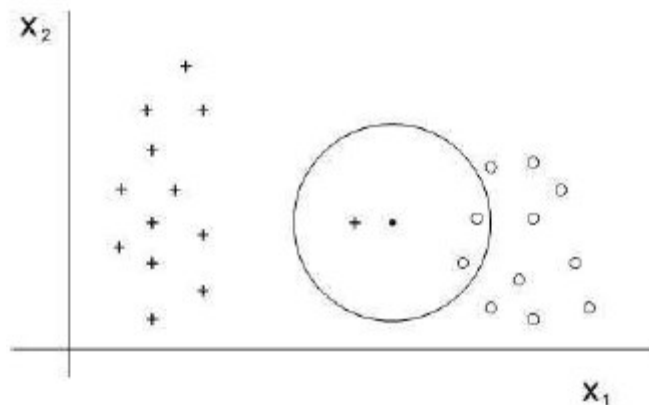


Figura 28. Ejemplo aplicación algoritmo 3nn
Fuente: (Abdelmalik Moujahid, 2008)

4.3 Validación Cruzada

Los métodos de validación cruzada son usados para la estimación de la precisión de clasificación de un conjunto de datos y evitar resultado sobre optimistas. Dentro de la metodología de validación existen (Joanneum, 2005-2006):

- Hold out: En este caso se separa un grupo de entrenamiento y un grupo de validación, usualmente se considera 70% para entrenamiento y 30% de validación. Este clasificador debe ser usado en casos que hay una gran cantidad de datos en el orden de miles de datos.
- K-fold cross validation: En este caso se recorre todo el grupo de datos donde se dividen en bloques de entrenamiento y validación. Por ejemplo, si se tiene un conjunto de muestras igual a 100 y se escoge un bloque (fold) igual a 5; entonces en cada iteración se separarán 5 datos para validación y los restantes son usados para

entrenamiento. En cada iteración secuencial los datos de validación serán diferentes y se repetirá el proceso K veces (Ver Figura 29). Al final se estima el error de clasificación promedio. (Payam Refaeilzadeh, 2008).

- Random cross validation: Este procedimiento es muy parecido al anterior con la diferencia que los datos de validación se escogen de forma aleatoria.
- Leave one out cross validation. En este procedimiento se deja una muestra fuera como validación y se construye el modelo con los datos restantes. Este proceso de validación sería una versión de k-fold cuando k es igual a uno (Ver Figura 30).

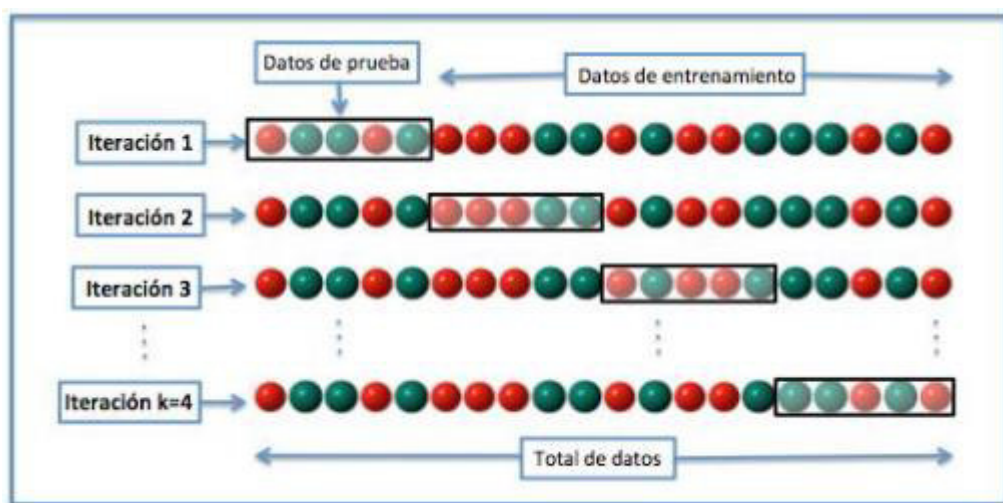


Figura 29. Método de k-veces validación cruzada

Fuente: (Joanneum, 2005-2006)

El error es el promedio de los errores cometidos en la clasificación de cada iteración y obedece se lo define de la siguiente manera:

Si $MSE_i = (y_i - y'_i)^2$ donde y'_i es la predicción del dato y_i , por lo tanto el error viene dado por la ecuación (10).

$$CV_{(n)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n MSE_i \quad (10)$$

En este método el error es muy bajo, lo contrario es el gasto computacional que se requiere para implementarlo, debido a que se necesita realizar tantas de iteraciones como N muestras se tenga y para cada una de estas realizar el análisis de los datos de entrenamiento y validación.

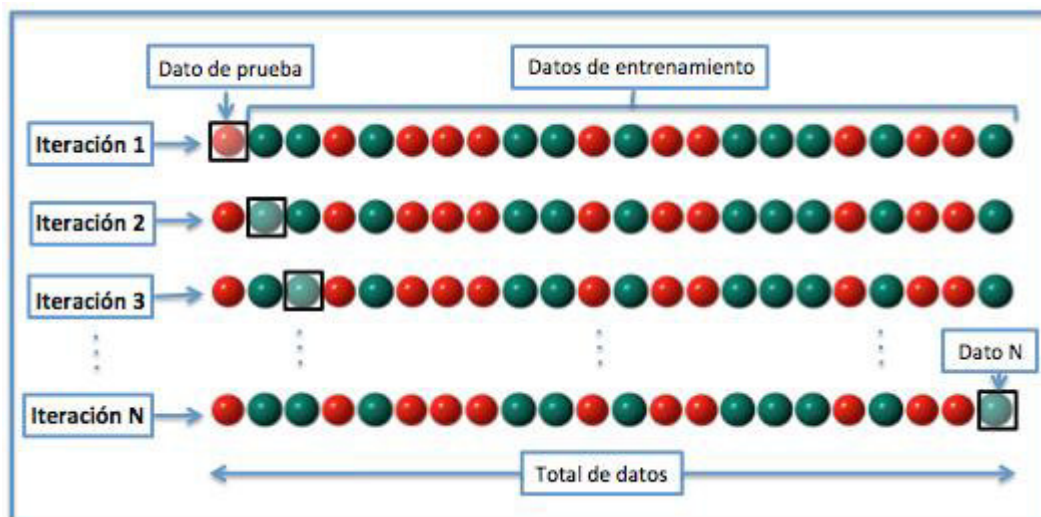


Figura 30. Validación cruzada dejando uno fuera (LOOCV)

Fuente: (Joanneum, 2005-2006)

En este trabajo se utilizó como método de validación cruzada una versión del leave one out, que se llamó *leave one experiment out*, tal como se puede observar en la Figura 31. La idea principal de este método es separar los datos de validación en cada iteración de tal manera que siempre exista un experimento de cada clase. De esta manera el modelo tendría una validación más robusta y menos optimista.

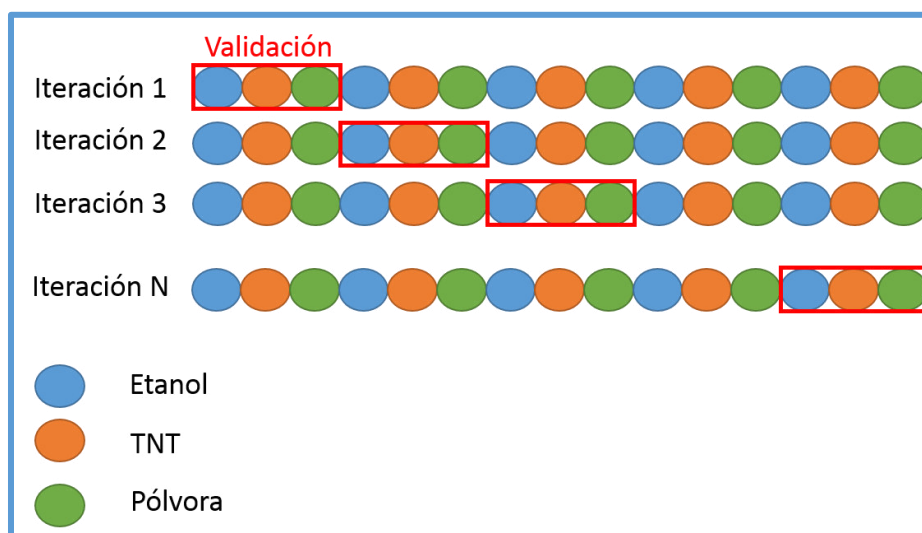


Figura 31. Validación cruzada leave one experiment out

4.4 Test de Permutación

El test de permutación es un método estadístico, usado ampliamente en la biología computacional, cuya utilidad es evaluar el rendimiento y propiedades de los clasificadores (Makus Ojala, 2010). La hipótesis nula es el resultado del clasificador obtenido al azar. Para ello se calcula el p-valor, que rechace la hipótesis (<0.05) y representa la

fracción del resultado de un clasificador con etiquetas aleatorias que es mejor al original.

El método de permutación asume que el conjunto de datos X y las etiquetas Y son independientes, es decir que $p(X, y) = p(X)p(y)$. Por lo tanto la distribución se estimará por la permutación del conjunto de etiquetas y se procederá al cálculo del p-valor (ecuación (11)).

$$p = \frac{|\{D' \in \hat{D}: e(f, D') \leq e(f, D)\}| + 1}{k + 1} \quad (11)$$

Donde, D' representa los nuevos datos con las etiquetas aleatorias y la función del error es representada por la ecuación (112).

$$e(f, D). \quad (12)$$

CAPITULO V.

PRUEBAS Y RESULTADOS

En este capítulo se explicará los experimentos que se realizó en este trabajo de investigación para demostrar la funcionalidad del prototipo, los mismos que se realizaron en dos etapas. La primera se realizó con tres sustancias que son: dinitrotolueno, vinagre y etanol para comprobar el funcionamiento, adquisición y calibración de sensores y la segunda etapa se usó las sustancias de interés como son: trinitrotolueno, la pólvora en base doble y alcohol para determinar el poder de discriminación de la nariz electrónica. De los dos experimentos se obtuvo una base de datos con la que se realizó el procesamiento, obtención de modelo y la discriminación entre sustancias como se detalló en el capítulo IV.

5.1 Primera Etapa: Detección de Dinitrotolueno, Etanol y Vinagre

En la primera etapa se estimó el tiempo de limpieza del prototipo, se ajustó la sensibilidad de los sensores y comprobó la funcionalidad del prototipo. En este experimento se usaron 4 sensores, los que se detallan a continuación: TGS-822, TGS-825, TGS826 y TGS-2610. Se decidió no considerar los sensores repetidos de TGS-822 y el TGS-826 en vista que en esta etapa se quería establecer procesos de configuración del prototipo, como se indicó en el capítulo II.

5.1.1 Estimación de tiempos y ajuste de sensibilidad

Se realiza la primera prueba con la sustancia del etanol al 99% con un tiempo de experimento de 25 minutos para verificar el funcionamiento de los sensores, estimar el tiempo de limpieza y calibrar la sensibilidad de la matriz. Lo que se puede ver en la Figura 32 (respuesta del sensor TGS-825), es que se requiere calibrar la sensibilidad del sensor y optimizar el tiempo de limpieza. En este experimento inicial en un tiempo 0 se puede observar que la respuesta del sensor está en un valor menor a 0.5 V, a medida que transcurre el tiempo se va ajustando el potenciómetro para cambiar la sensibilidad del sensor hasta que en el minuto 15 se consigue la máxima sensibilidad. A partir del minuto 15 se empieza analizar el tiempo de limpieza iniciando con 2 minutos y se observa que el tiempo no es suficiente para limpiar el sistema. Este mismo proceso se realiza para todos los sensores. Luego de varias repeticiones se establece un tiempo de limpieza final de 4 minutos.

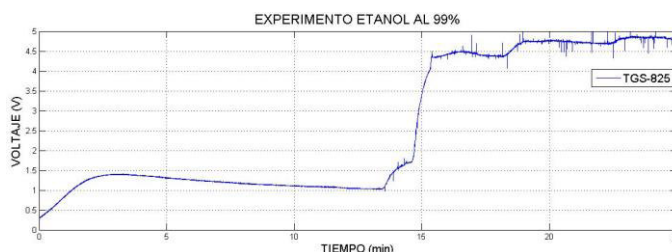


Figura 32. Respuesta del sensor TGS-825 al Etanol 99%

Una vez realizada la calibración de los sensores y optimizado el tiempo de limpieza del sistema se obtuvo como resultado la Figura 33, en la cual se ve la respuesta del mismo sensor y con la misma sustancia (Etanol 99%). Además, se puede ver cuán reproducible es el sensor en réplicas consecutivas. Se observa también que hay un efecto memoria por lo tanto se establece que el tiempo de limpieza debe ser mayor a los 4 minutos.

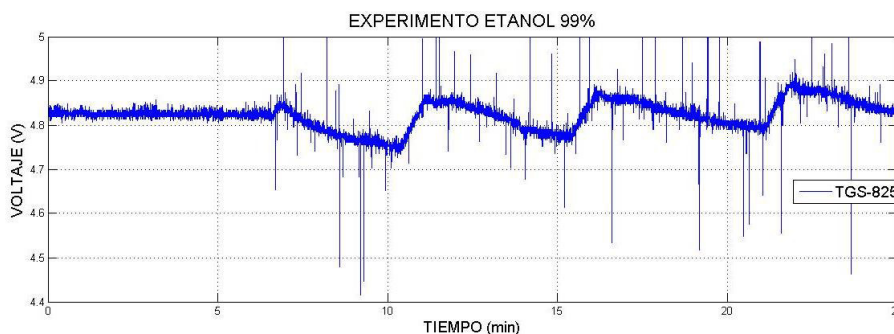


Figura 33. Segunda prueba Etanol 99%

5.1.2 Funcionalidad del prototipo

Para comprobar la funcionalidad del prototipo se propuso discriminar una sustancia explosiva como el dinitrotolueno que es el segundo producto de la nitración separada del tolueno (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2016) de dos sustancias no explosivas, como son el etanol y vinagre.

En esta etapa se realizaron cinco experimentos con cada sustancia. En cada experimento se utilizó la técnica de burbujeo para realizar un arrastre de las partículas de cada sustancia que se encontraban en estado líquido. Los volátiles de las sustancias se transportaron a la cámara de sensores para su adsorción. Posteriormente, se realizó el pre procesamiento de la señal y generación de modelos

El tiempo de cada experimento de 5 minutos con 30 segundos en total, distribuidos de la siguiente manera: 2 minutos de absorción, 5 segundos de exposición a las sustancias y 3 minutos con 25 segundos de limpieza del sistema.

En la Figura 34, se muestra la respuesta de los sensores en un experimento de Dinitrotolueno. Y se observa que el sensor TGS-825 tiene mayor sensibilidad al dinitrotolueno que los otros sensores. Se nota que el sensor TGS-822 presenta una reacción a la presencia del dinitrotolueno, sin embargo, que el sensor TGS-2610 prácticamente no muestra reacción. Además, se estima que el tiempo de limpieza es aproximadamente de 150 segundos para eliminar la muestra del sistema. Todas estas consideraciones son tomadas en cuenta para determinar el tiempo de limpieza para el experimento final con TNT y pólvora.

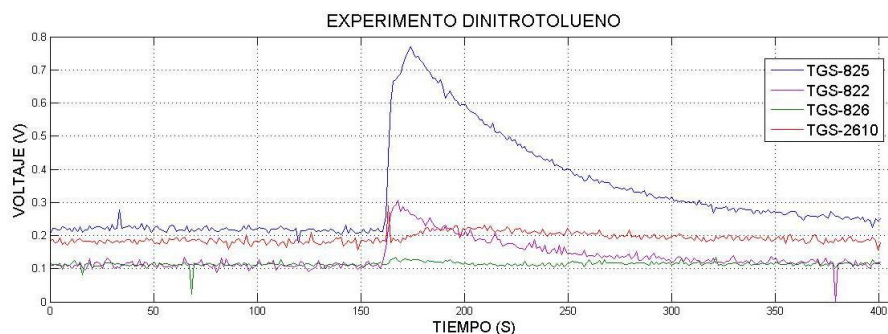


Figura 34. Experimento Dinitrotolueno

Con los datos se procede a realizar el pre procesamiento de las señales que consiste en eliminar la línea base, suavizar el ruido, concatenar respuesta de sensores y alinear los picos tal como se explicó en el CAPITULO IV. En la Figura 35, se observa las señales de tres experimentos con las sustancias de prueba de la primera etapa después de haber realizado el pre procesamiento de las señales. Donde se observa que el primer sensor (TGS-825) y el segundo sensor (TGS-822) presentan mayor respuesta y mayores diferencias entre las 3 clases. Se observa claramente que el primer sensor responde con mayor intensidad a la exposición del vinagre y pasa lo contrario con el dinitrotolueno, lo mismo sucede con el segundo sensor. Si se observa con detalle que la intensidad del último sensor (TGS-2610) es similar para etanol y vinagre, pero diferente para dinitrotolueno.

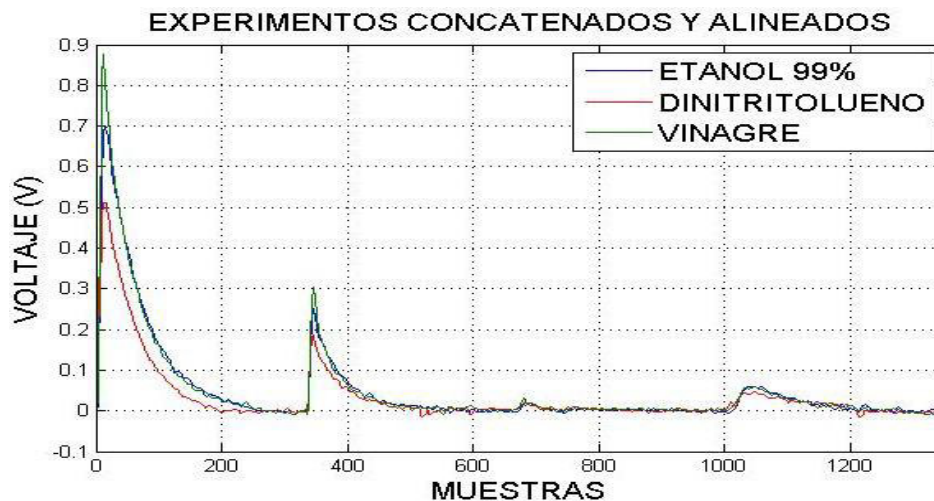


Figura 35. Pre procesamiento de los tres experimentos

Luego de haber realizado el pre procesamiento la señal se obtiene una matriz de 15 experimentos (5 experimentos por cada sustancia) x 1250 muestras. Estos datos son utilizados para aplicar el algoritmo PCA, con el objetivo de bajar la dimensionalidad y tener una primera aproximación para la separación de las muestras de cada sustancia, lo que se puede ver en la Figura 36,

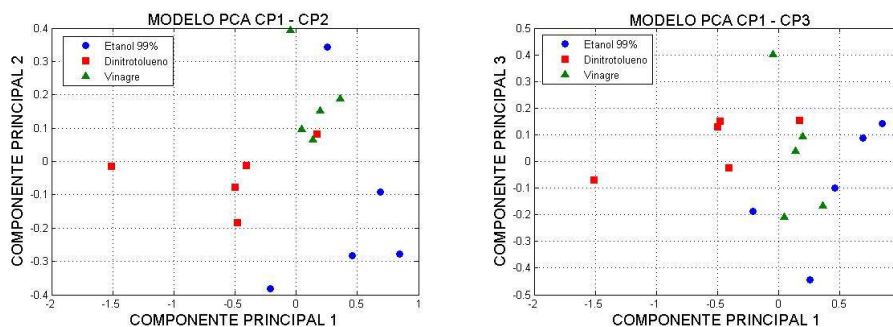


Figura 36. Modelo PCA con 3 Componentes Principales

Como se ve en la Figura 36, existe una agrupación de los datos aplicando el algoritmo del PCA. Se observa que el modelo es capaz de discriminar la sustancia explosiva de las no explosivas, esto se observa en la proyección del PC1 con el PC2. En cambio, en la proyección del PC1 y el PC2 se observa que se puede diferenciar visualmente el etanol del vinagre.

Luego de haber realizado esta primera etapa, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Es importante establecer el tiempo de limpieza del prototipo para cada experimento y este va a depender de las sustancias a analizar.
- La sensibilidad de los sensores se debe ajustar dependiendo de la sustancia a analizar para obtener resultados óptimos.
- Se determinó una metodología para pre procesar los datos de la nariz electrónica la misma que puede ser usada para cualquier experimento independiente de las sustancias a analizar.
- Se concluye que el prototipo de nariz electrónica está en condiciones óptimas para las pruebas con las sustancias explosivas.

5.2 Segunda Etapa: Discriminación de TNT y Pólvora en Base Doble

En esta etapa se va a realizar pruebas con las sustancias de interés, que son: el 2,4,6-Trinitrotolueno y pólvora en base doble. Las sustancias de interés se encuentran en estado sólido tal como se ve en la Figura 37, por ello es importante determinar un proceso para extraer los volátiles de los compuestos sólidos y poder realizar el análisis con la nariz electrónica.

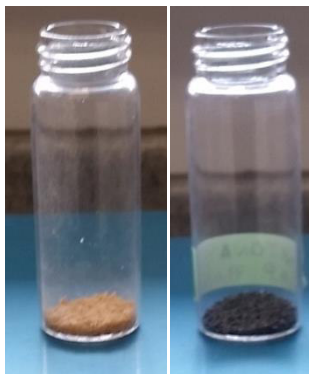


Figura 37. Substancias de interés

Para iniciar los experimentos se realizó una prueba para verificar el funcionamiento del prototipo con estas sustancias en estado sólido, sin embargo, los sensores no se activaron ante la presencia del TNT y la pólvora en su estado natural, como se puede ver en la Figura 38.

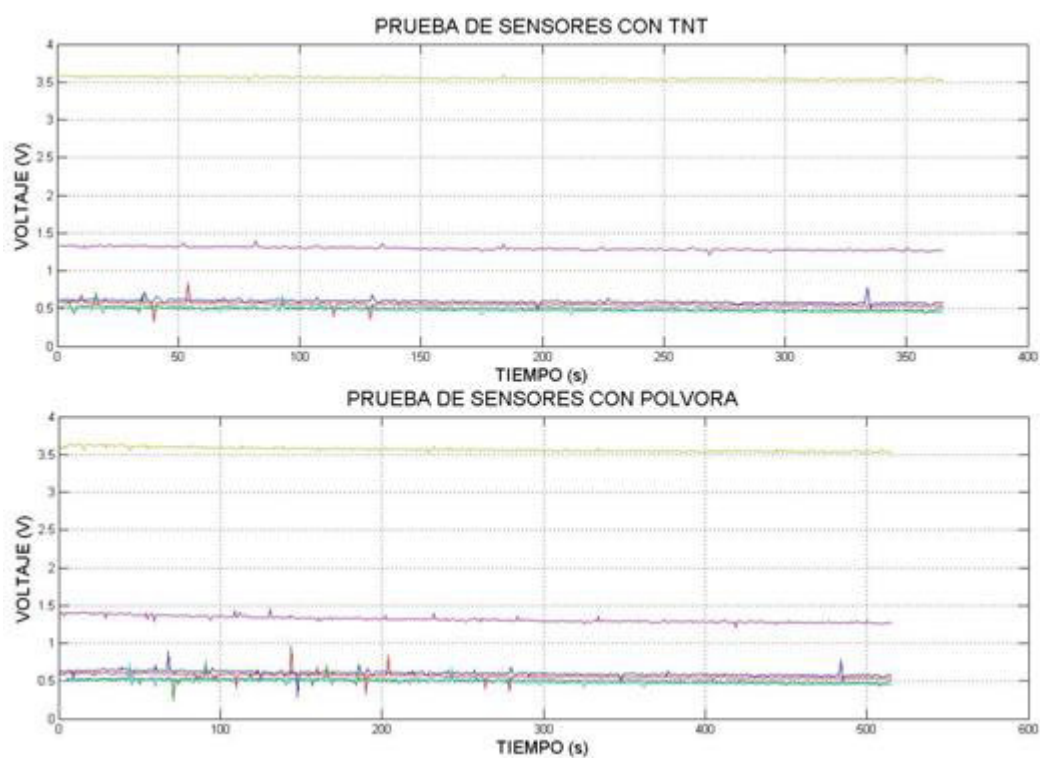


Figura 38. TNT y Pólvora en base doble sin solvente

Los mismos parámetros de configuración del prototipo se probaron con Alcohol, tal como se observa en la Figura 39 donde se puede ver la activación de los sensores. Por lo tanto, el prototipo es funcional para el alcohol pero no para el TNT y pólvora en base doble en su estado natural.

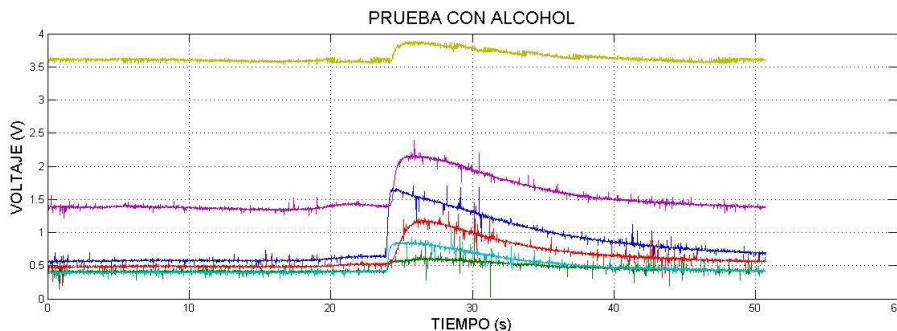


Figura 39. Respuesta de Alcohol

Para solucionar este inconveniente, se procede a realizar unas pruebas con dos solventes, ya que como se vio en el apartado 2.6 sobre las características químicas y físicas de estas dos sustancias, el TNT y pólvora en base doble son solubles con acetona y alcohol. Estas pruebas fueron realizadas de la siguiente manera: se disolvieron un gramo (1gr.) de TNT y Pólvora en base doble con un mililitro (1mm) de alcohol y la misma cantidad de sustancias por separado se disolvieron en un mililitro de acetona.

En la Figura 40, se puede ver la respuesta de la prueba realizada del TNT con los dos solventes, obteniendo la activación de sensores y los datos correspondientes.

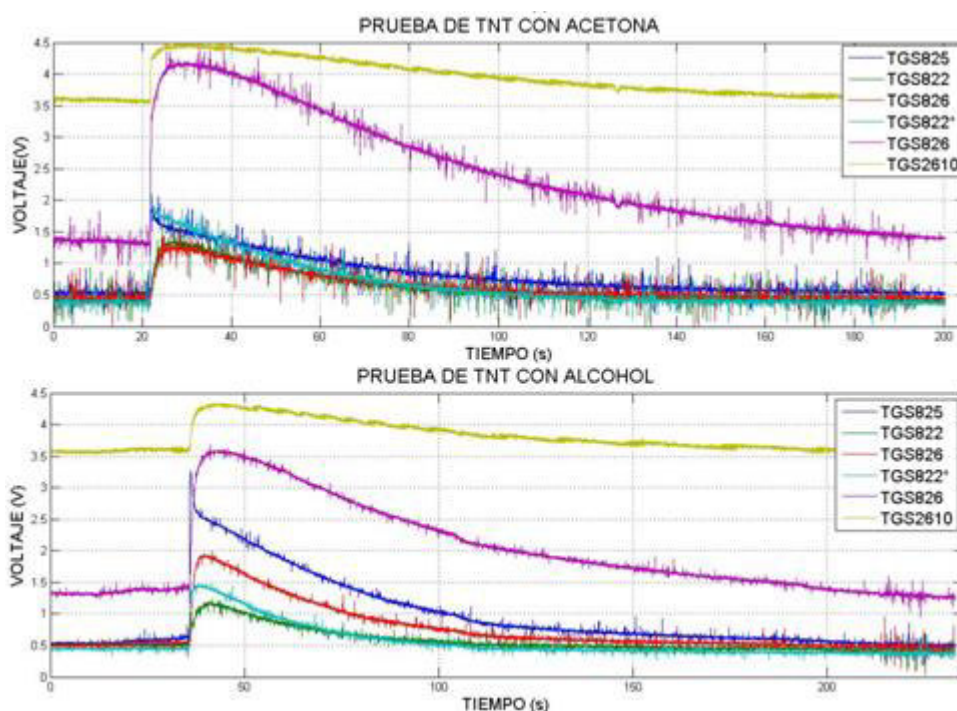


Figura 40. Pruebas del TNT con acetona como solvente

En la Figura 41, se puede ver las respuestas de las pruebas realizadas de la Pólvora en base Doble con los dos solventes, obteniendo las señales de los sensores y sus datos.

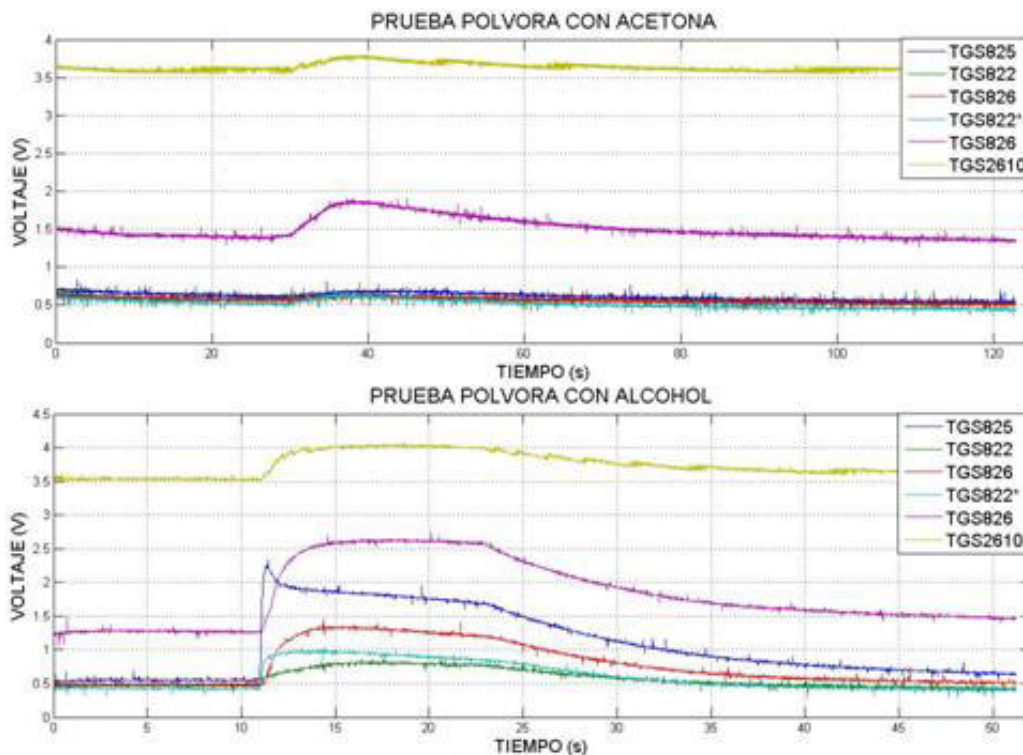


Figura 41. Pruebas de Pólvora en base Doble con alcohol como solvente

Analizando la Figura 40, la respuesta de los sensores en cuanto al voltaje de salida o picos de las señales es de 0.61 voltios en promedio, dependiendo del sensor. Por otro lado, el tiempo para que la señal de los sensores retorne a su línea base o estado inicial, cuando se utiliza la acetona es de 179 segundos, en comparación con el alcohol que su tiempo de limpieza es de 160 segundos.

Esta prueba es la que da mayor peso a la selección del solvente que se utilizará en los experimentos tomando en cuenta el tiempo de limpieza y la respuesta de los sensores. En vista que cada experimento será de tres exposiciones a las sustancias de interés, el tiempo de experimentación aumentaría en 51 segundos por cada experimento si se lo realizaría con acetona. Por lo tanto, se escoge el alcohol como solvente para la detección de TNT y pólvora en base doble.

5.2.1 *Diseño Experimental*

Para el diseño de los experimentos se tomaron en consideración lo siguiente:

1. Hora del día: en la misma franja horaria del día, desde las 07:00 hasta las 11:30 am.
2. Lugar de experimentación: En un laboratorio de dimensiones 4.20m x 2.4m.
3. Cantidad de sustancia constante: Un gramo (1 gr.) de sustancia en todos los experimentos y 1ml de alcohol
4. Tiempo de experimentación: treinta minutos (30 min.), con tres absorciones de cada sustancia.

5. Tiempo de limpieza del sistema: diez minutos por cada absorción de la sustancia de interés.
6. Orden Experimentación: Aleatoria (ver Tabla 9), para evitar el efecto memoria

La temperatura y humedad del ambiente no fueron tomadas en cuenta bajo la hipótesis de que la cámara de sensores y la matriz se encuentran aisladas y se mantiene las condiciones de temperatura y humedad constante. Sin embargo, en futuros experimentos es algo a tomar en cuenta.

El proceso de experimentación realizado se detalla a continuación:

- Se ejecuta el programa MatLab, y se abre el programa de lectura de sensores que permite obtener los datos de cada sensor en una misma variable, "sensores".
- Se enciende el sistema por un lapso de tiempo de 5 minutos, antes de iniciar el proceso de toma de datos.
- Se toma una muestra de 1 gramo (1 gr) de cada sustancia, (trinitrotolueno TNT y pólvora en base doble) y se coloca en distintos embaces.
- Se dopa las sustancias con 1 mililitro de alcohol (1 ml), para ayudar a arrastrar las partículas de olor de cada sustancia.
- Se coloca los embaces con la sustancia a ser reconocida en el canal (b) y el de aire ambiente en el canal (a), como se muestra en la Figura 8. Diagrama de bloques del prototipo de Nariz Electrónica
- El tiempo de duración de un experimento es de treinta minutos (30 min), distribuidos así: 10 minutos de limpieza del sistema y 1 segundo y medio (1,5 s) de exposición de la muestra, con tres repeticiones en cada experimento, para obtener datos que permitan obtener un modelo apropiado para la discriminación de las sustancias.
- Una vez terminado el tiempo de experimentación, se procede a grabar los datos dependiendo de cada sustancia, con el nombre de cada una, como corresponda.
- Este procedimiento se repite para cada sustancia, en este caso el Trinitrotolueno (TNT), la Pólvora en base doble y el alcohol.

Tabla 9.

Orden de Experimentos

A: ALCOHOL		AP: POLVORA +ALCOHOL		AT: TNT+ALCOHOL	
EXP.	EQUIVALENTE	ARCHIVO	EXP.	EQUIVALENTE	ARCHIVO
EXPERIMENTO 1			EXPERIMENTO 6		
2	AP	polvora1	3	AT	tnt6
3	AT	tnt1	1	A	alcol6
1	A	alcol1	2	AP	polvora6
EXPERIMENTO 2			EXPERIMENTO 7		
3	AT	tnt2	3	AT	tnt7
2	AP	polvora2	2	AP	polvora7
1	A	alcol2	1	A	alcol7
EXPERIMENTO 3			EXPERIMENTO 8		
2	AP	polvora3	2	AP	polvora8
1	A	alcol3	3	AT	tnt8
3	AT	tnt3	1	A	alcol8
EXPERIMENTO 4			EXPERIMENTO 9		
1	A	alcol4	2	AP	polvora9
3	AT	tnt4	1	A	alcol9
2	AP	polvora4	3	AT	tnt9
EXPERIMENTO 5			EXPERIMENTO 10		
3	AT	tnt5	1	A	alcol10
2	AP	polvora5	3	AT	tnt10
1	A	alcol5	2	AP	polvora10

5.2.2 Resultados

El suavizado de la señal se lo realizó aplicando algoritmos del filtro de tercer grado de Savitzky-Golay, el resultado de esto se lo puede ver en la Figura 42. Se observa que antes de aplicar el filtro se observa un ruido de alta frecuencia y artefactos producidos principalmente por la red eléctrica. Después de aplicar el filtro se observa una señal más suavizada y con picos menos pronunciados.

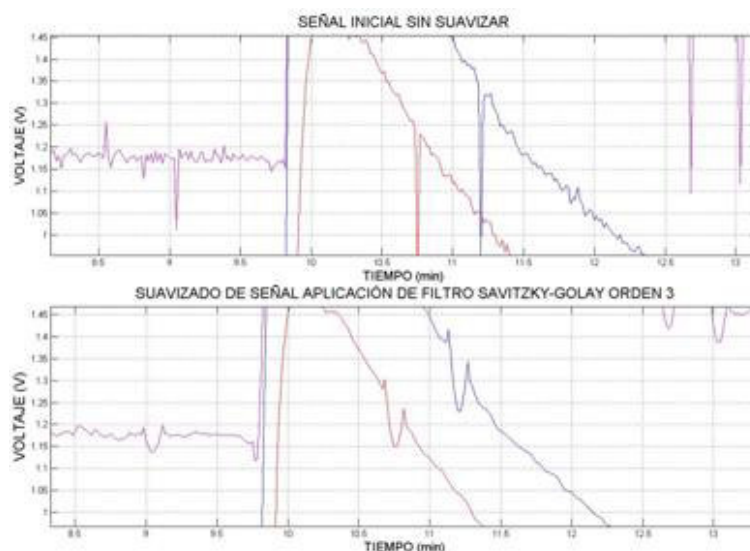


Figura 42. Señal original vs suavizada

El siguiente paso es la eliminación de la línea base, que no es más que interpolar los diez primeros puntos de cada señal, obtener su promedio y restar ese valor de las señales iniciales, con esto son ajustados a cero los niveles de voltaje de todas las señales como se ve en la Figura 43. Este ajuste sólo elimina la línea base y no se pierde información proporcionada por cada sensor en los experimentos realizado para cada substancia.

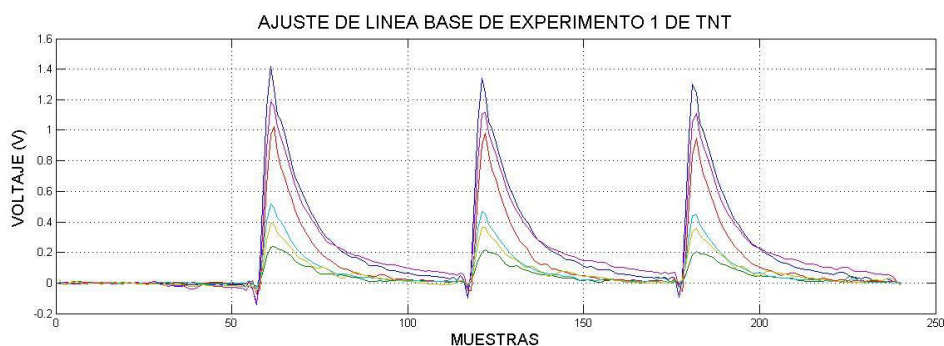


Figura 43. Eliminación de la línea base

Luego se realiza la concatenación de las señales de los sensores de cada experimento, lo que permite recopilar la información en un vector de 1440 características, para después generar una matriz de 30 muestras por 1440 características. Estos datos se usan para generar un modelo para obtener la discriminación de substancias. El resultado de este procedimiento se lo puede ver en la Figura 44.

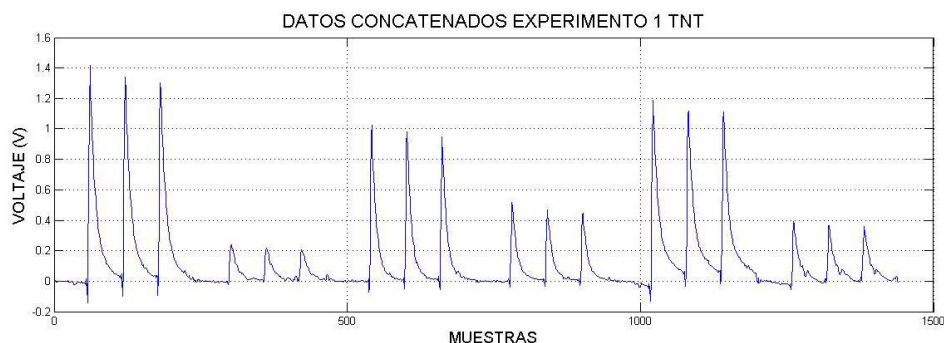


Figura 44. Experimento TNT, señal concatenada

Antes de agrupar cada experimento en una sola matriz final, debemos confirmar si las señales están alineadas, para esto verificamos los experimentos de cada sustancia como se muestra en la Figura 45.

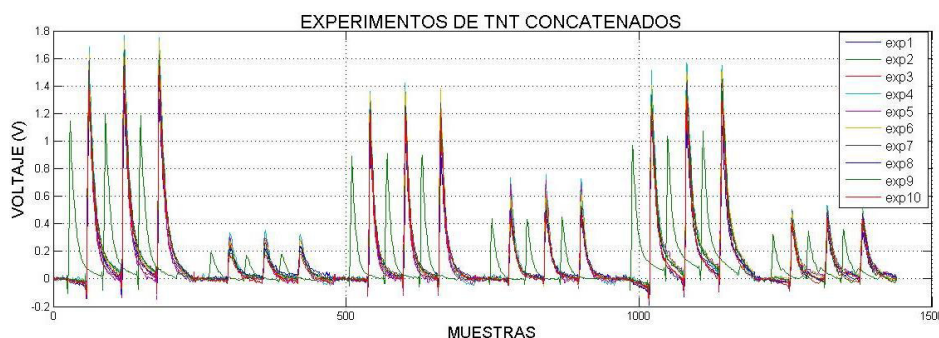


Figura 45. Matriz de datos de TNT concatenados

Como se ve en la Figura 45, las señales de los experimentos de la sustancia del 2,4,6 TNT, no están todas alineadas, esto es un problema ya que no se puede comparar información entre diferentes experimentos lo que puede generar problemas en el modelo de datos y discriminación de los mismos.

Para corregir este problema es necesario implementar una función capaz de alinear los picos de las señales de cada experimento a fin de obtener la misma información en cada sensor y en cada sustancia de interés.

Con la ayuda de la función *icoshift* (Savorani F., 2010), se puede obtener los datos alineados y listos para la creación del modelo final cuyo resultado final se puede ver en la Figura 46. A simple vista se puede observar que hay pequeñas diferencias en la respuesta de los sensores, y es por esta razón que es esencial el uso de modelos multi-variantes que permitan extraer la información más relevante para la discriminación.

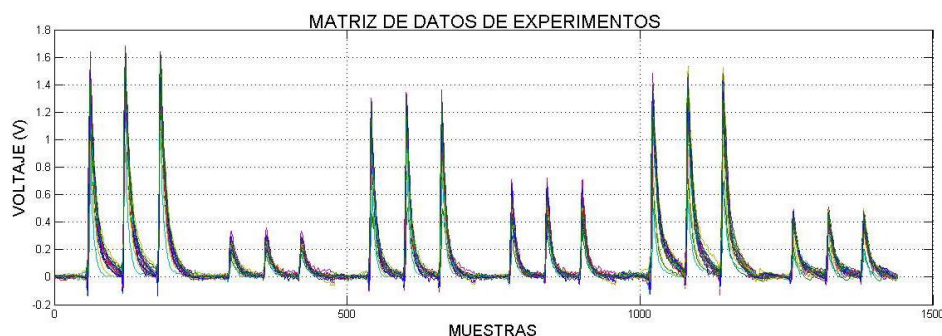


Figura 46. Matriz de datos para Generar modelos

Para iniciar el procesamiento de señales y obtener los modelos de datos, se procedió inicialmente a extraer un experimento de cada una de las sustancias de interés, para posteriormente utilizarlos como datos de validación y los datos restantes serán utilizados como matriz de entrenamiento, tal como se explicó en el capítulo IV a este proceso se le dio el nombre de *leave one experiment out*.

A la matriz de entrenamiento de 1440×27 , procedemos a autoescalarla, es decir, que la media=0 y desviación estándar=1. A esta matriz, se aplica el algoritmo del PCA. Logrando disminuir la dimensionalidad de la matriz de entrenamiento, para tener menos características que muestras.

Una vez aplicado el PCA, es necesario saber el número de componentes principales que contienen la mayor cantidad de información como se ve en la Figura 47, donde los 5 componentes principales contienen el 71.88% de la información de la varianza de los datos, por esta razón la nueva matriz de datos para el modelo del PCA es de orden de 27 muestras x 5 componentes principales.

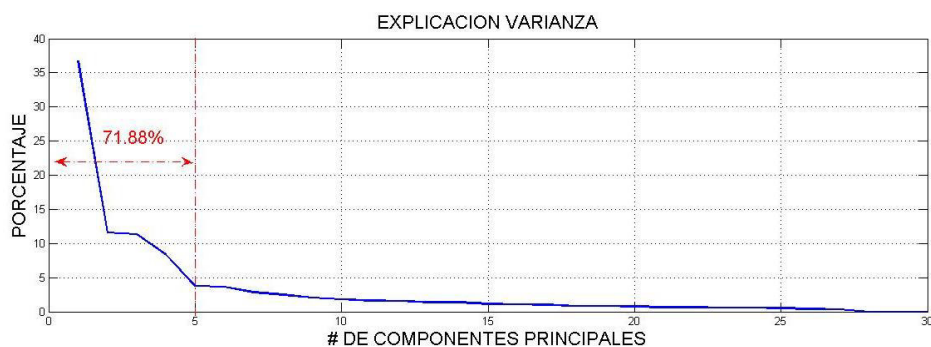


Figura 47. Explicación varianza 71.88% con 5 Componentes Principales

En la Figura 48, se puede ver el modelo generado de PCA, con el cuál visualmente no se logra obtener la separabilidad de los datos, ya que no existe una agrupación definida de los puntos. Es importante mencionar que el PCA es un algoritmo no supervisado y que la separación de los grupos es en relación a la varianza de los datos. Aparentemente, hay 3 datos del alcohol que podrían ser outliers sin embargo son muy pocas muestras para rechazarlos con test estadísticos.

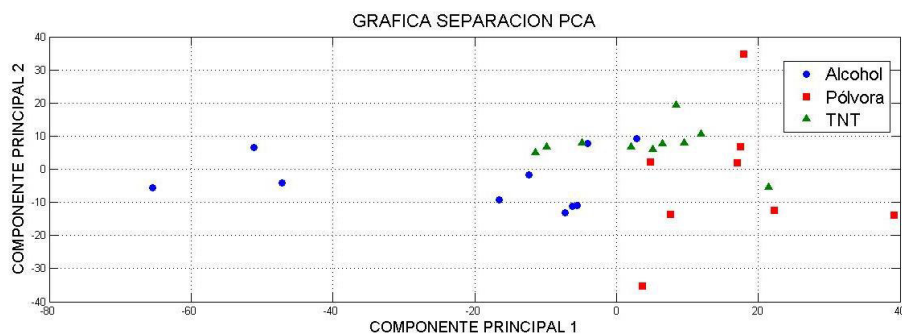


Figura 48. Modelo de PCA

Tomando en cuenta que no se consigue una separación deseada, es necesario la implementación del algoritmo de LDA para mejorar la agrupación y por lo tanto el modelo será capaz de discriminar una sustancia de la otra.

En la Figura 49, se puede ver el resultado de la implementación del algoritmo LDA, obteniendo el resultado deseado debido a que se pudo obtener regiones de puntos agrupados de cada sustancia. Se puede ver claramente que existen tres regiones y sobretodo que el alcohol queda separado del TNT y pólvora en base doble. Sin embargo, se observa que el modelo puede confundir la pólvora del TNT.

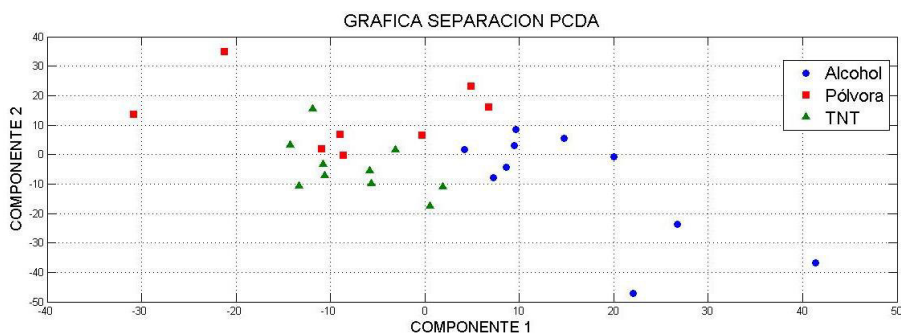


Figura 49. Modelo PCDA

Con este resultado se procede a proyectar los datos de validación de los experimentos extraídos, con esta acción se intenta garantizar que el modelo no es producto de coincidencias o de algún efecto "memoria" que puede ingresar como dato en el proceso de experimentación e incluso en el pre procesamiento de las señales.

Para realizar la implementación del clasificador 3nn, se procedió a utilizar la matriz de entrenamiento de 27x1440, siendo los 3 vectores extraídos datos de validación para el modelo, obteniendo como resultado la Figura 50, en donde se observa el nuevo modelo LDA de la matriz de entrenamiento junto con los datos de validación que sirven como muestras para clasificarlas.

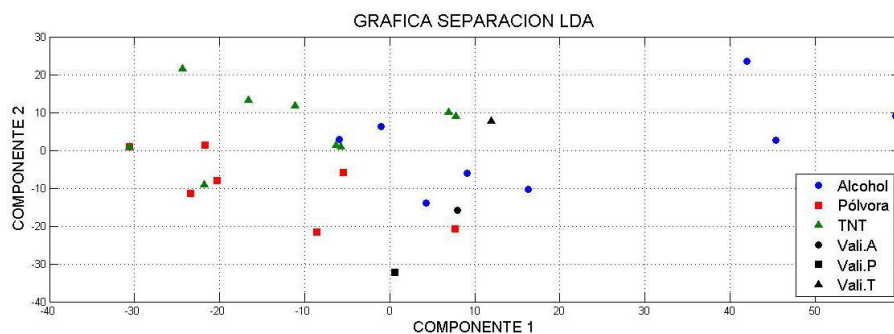


Figura 50. Datos de Validación sobre Modelo LDA

Como se puede ver los puntos negros son los datos a clasificar, en este prototipo se realizaron diez pruebas para el clasificador, se extrajeron en todas las pruebas 3 experimentos (uno por cada sustancia) y con la nueva matriz de datos se obtuvo el modelo PCDA. En cada iteración se proyectaron los datos que fueron dejados como validación y se usó el clasificador kNN. Del resultado de clasificación se generó una matriz de confusión para comprobar la tasa de éxito de clasificación que tiene el clasificador implementado 3nn. En la Tabla 10 se puede ver la matriz de confusión.

Tabla 10.

Matriz de confusión, sustancias de interés

MATRIZ DE CONFUSIÓN		ETIQUETAS PREDICHAS		
		ALCOHOL	POLVORA	TNT
ETIQUETAS REALES	ALCOHOL	7	1	2
	POLVORA	1	6	3
	TNT	0	2	8

Para el cálculo de la tasa del clasificador se debe sumar la diagonal de coincidencia entre sustancias, es decir, los valores que el algoritmo de clasificación corrector, omitiendo los que erraron en su discriminación, Por lo tanto, se calculará la tasa de clasificación de acuerdo a la ecuación (13):

$$\%C_R = \frac{\# \text{ aciertos}}{\# \text{ total de experimentos}} \times 100 \quad (13)$$

$$\%C_R = \frac{21}{30} \times 100$$

$$\%C_R = 70\%$$

De este resultado se puede decir que el porcentaje de clasificación del modelo PCDA con un clasificador 3nn para este trabajo es del 70%, es decir que 7 de cada diez clasificaciones son correctas.

, pero analizando con más detenimiento la siguiente

Tabla 11.

Matriz de Confusión, Substancias explosivas vs no explosivas

MATRIZ DE CONFUSIÓN		ETIQUETAS PREDICHAS	
		Substancias EXPLOSI- VAS	Substancias NO EXPLOSI- VAS
ETIQUETAS REALES	Substancias EXPLOSI- VAS	19	1
	Substancias NO EXPLO- SIVAS	3	7

Se aplica la ecuación (13), para el cálculo de la tasa de clasificación para la nueva matriz de confusión donde se agrupo en sustancias explosivas y no explosivas obteniendo el siguiente resultado:

$$\%C_R = \frac{26}{30} \times 100$$

$$\%C_R = 86.66\%$$

Con este resultado se puede concluir que la tasa de clasificación del prototipo de nariz electrónica es del 70% y en cuanto a sustancias explosivas es capaz de discriminarlas con un 86.66%, de las que no lo son.

Finalmente, se usó el test de permutación para medir la robustez del modelo, para ello se aleatorizó las clases de cada experimento y se repitió el mismo proceso descrito anteriormente (validación cruzada). Este proceso se repitió 100 veces y el resultado del test de permutación se obtuvo un p-valor de 0.01 por lo tanto se puede concluir que la clasificación no es un producto del azar, y por lo tanto los resultados son robustos.

CAPITULO VI.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

- Una vez implementados algoritmos de combinación del análisis de componentes principales y análisis lineal discriminante con un clasificador 3-NN. Se obtuvo un modelo de clasificación para la discriminación de TNT y pólvora en base doble. Con un 70% de discriminación sobre las sustancias de TNT y pólvora en base doble y un 86.66% sobre las sustancias explosivas de las no explosivas.
- Las pruebas realizadas con el Etanol al 99% de pureza, vinagre de consumo doméstico y el Dinitrotolueno, siendo sustancias en estado líquido, dieron información necesaria para la calibración de sensibilidad, posicionamiento de los sensores químicos.
- Las pruebas realizadas con las sustancias de interés TNT, Pólvora y alcohol, suministraron información necesaria, para la calibración del tiempo de limpieza del sistema, además de la necesidad del uso de una sustancia diluyente que permita el arrastre de las partículas de olor de las sustancias de interés.
- Se desarrolló un prototipo electrónico, para detectar el Trinitrotolueno (TNT) y pólvora en base doble, que está constituido por tres bloques principales como son: bloque neumático, bloque de adquisición y bloque de sentido.
- Al culminar la fase de experimentación del prototipo, se determinó que los sensores TGS-822 y TGS-2610 son más sensibles a las sustancias de interés y aportan mayor información al generar el modelo de datos final.
- Se determinó una configuración óptima para el arreglo de sensores químicos siendo una matriz de 3 x 2 sensores, la misma que garantiza tener una mayor especificidad al momento de la discriminación.
- En el proceso de toma de muestras de los experimentos, se determinó el procedimiento necesario para la absorción de compuestos volátiles de las sustancias de interés y se concluyó que, para las sustancias como el TNT y Pólvora en Base Doble, es necesario usar un solvente, que puede ser alcohol o acetona. Para promover la creación de compuestos orgánicos volátiles (VOC's).
- El pre - procesamiento de datos consistió en realizar diferentes algoritmos para: suavizar la señal, eliminar la línea base y alinear los picos de la señal. Como resultado de esta acción se obtuvo un conjunto de datos óptimos para obtener un modelo de clasificación de las sustancias de interés.

6.2 Recomendaciones

- Para iniciar con el proceso de entrenamiento del prototipo de nariz electrónica, es necesario realizar una prueba de activación de sensores, para calibrar su sensibilidad y calcular el tiempo de limpieza del sistema.
- Es necesario tomar en cuenta, para trabajos futuros la dirección del flujo de aire versus la posición de la matriz de sensores, en vista que el aire que transporta los VOC's, llena la cámara de sensores y toman contacto directo con los transductores para la toma de datos.
- El test de permutación confirmó los resultados obtenidos con la implementación del clasificador 3NN, que dio como resultado el p-valor=0.01. Por ello es importante introducir técnicas estadísticas para comprobar la robustez de los modelos y evitar resultados sobre optimistas.

BIBLIOGRAFÍA

FUENTES DE CONOCIMIENTO: LIBROS, REVISTAS, INTERNET, CATALOGOS, OTROS.

- Abdelmalik Moujahid, I. I. (2008). *Tema5: Clasificadores K-NN*. Departamento de ciencias de la computación e inteligencia artificial Universidad de País Vasco.
- Acero, P., & Mauricio Merizalde, V. A. (22 de Noviembre de 2011). Entrenamiento de perros para la detección de cáncer en humanos mediante el olfato.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1995). Toxicological profile for 2,4,6-TRINITROTOLUENE. *U.S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES*, 20-105.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (Febrero de 2016). *Dinitrotoluenes -ToxFAQs TM*. Obtenido de www.atsdr.cdc.gov/ToxFAQs
- Almeida, A. (Nov. 1994). Neural Network in oven prevents overcooking. *The institute*, 3.
- Arturo Ortega, S. M. (2001). Sensor and Actuators B: Chemical. *An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor*. Barcelona.
- Bieke Dejaegher, Y. V. (2011). Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation and analytical applications. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 18.
- Bishop, C. (2006). *Pattern Recognition and Machine Learning*. Springer- New York: Springer-Verlag New York.

- Brudzewski K., O. S. (2011). Metal oxide sensor arrays for detection of explosives at sub-parts-per million concentration levels by the differential electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 6.
- Clippard. (15 de Julio de 2016). Obtenido de Clippard.com: <http://www.clippard.com/part/E210C-2C012>
- Colorado, C. A. (23 de Agosto de 2016). CLASIFICACION Y CARACTERISTICAS DE LOS EXPLOSIVOS. *CLASIFICACION Y CARACTERISTICAS DE LOS EXPLOSIVOS*. Bogota, Bogota, Colombia: ESCUELA DE INGENIEROS MILITARES ESING. Obtenido de https://www.academia.edu/24261468/CLASIFICACION_Y_CARACTERISTICAS_DE_LOS_EXPLOSIVOS
- Constitución de la República del Ecuador. (23 de Agosto de 2016). www.seguridad.gob.ec. Obtenido de [www.seguridad.gob.ec: http://www.seguridad.gob.ec/content/uploads/downloads/2016/02/constitucion_21_de_diciembre_2015.pdf](http://www.seguridad.gob.ec/content/uploads/downloads/2016/02/constitucion_21_de_diciembre_2015.pdf)
- Departamento de Control de Armas. (23 de Agosto de 2016). *Departamento de Control de Armas*. Obtenido de <https://controlarmas.ccffaa.mil.ec/mision/>
- Departamento de Control de Armas de las FFAA. (2015). *Departamento de Control de Armas*. Obtenido de <http://controlarmas.ccffaa.mil.ec>
- Diaz, J. (2006). Vulcanología: invento de una nariz electrónica caáz de oler gases. San José, Costa Rica.
- Diazaraque, J. M. (08 de Abril de 2014). *Universidad Carlos III de Madrid*. Obtenido de UC3M: <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/AMult/tema3am.pdf>
- Diazaraque, J. M. (8 de Abril de 2014). *Universidad Carlos III de Madrid*. Obtenido de UC3M: <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/DM/tema1dm.pdf>
- Donoho, D. L. (Agosto de 2000). High-Dimensional Data Analysis: The Curses and Blessings of Dimensionality. *High-Dimensional Data Analysis: The Curses and Blessings of Dimensionality*. Stanford, Estados Unidos: Stanford University.
- Ecuadorenvivo. (Domingo de Agosto de 2013). *Ecuadorenvivo*. Obtenido de <http://www.ecuadorenvivo.com>
- Electronic sensor technology. (2007). Applications: Homeland Security. *Electronic sensor technology*.

- Erik Farina. (30 de Agosto de 2013). *PSICOLMASCOT*. Recuperado el 19 de Mayo de 2016, de Psicología para las mascotas: <http://psicolmascot.blogspot.com/2013/08/el-olfato-y-el-gusto-del-perro.html>
- Eykhoff, P. y. (1971). System identification-a survey. 62-123.
- F. Savorani, G. T. (2010). icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra. *ScienceDirect*, 190-202.
- F. Savorani, G. T. (2010). icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra. *ScienceDirect*, 190-202.
- Fernandez, I. R. (9 de Mayo de 2007). *Cenedet*. Obtenido de Cenedet: http://www.cenidet.edu.mx/subaca/web-elec/tesis_mc/195MC_rfh.pdf
- Figaro. (18 de Julio de 2016). *FIGARO USA, INC*. Obtenido de <http://www.figarosensor.com/products/sensor/target-gas/butane/>
- Food Engineering. (1994). "Going the nose one better". *Food Engineering*.
- Galindo, C. d. (Junio de 2005). Estudio estratégico del tráfico de armas en la Comunidad Andina de Naciones. *XXXII CURSO DE MAESTRIA EN SEGURIDAD Y DESARROLLO , CON MENCIÓN EN GESTIÓN PÚBLICA YGERENCIA EMPRESARIAL*. Quito, Pichincha, Ecuador: IAEN.
- Gardner J. W., W. H. (2000). An electronic nose system for monitoring the quality of portable water . *Sensors and Actuators B: Chemical* , Volume 69, 336-341.
- Gorry, P. a. (1990). General least-squares smoothing and differentiation by the convolution (Savitzky-Golay) method. *Analytical Chemistry*, 570-573.
- Gurrea, M. T. (01 de Agosto de 2016). *Universidad Oberta de Catalunya*. Obtenido de [www.uoc.edu: http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Componentes_principales.pdf](http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Componentes_principales.pdf)
- H. Troy Nagle & Ricardo Gutiérrez-Osuna, S. S. (1998). The How and Why of Electronic Noses. *IEEE SPECTRUM*, 1-10.
- H., M. -S. (2008). The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of adulteration of olive with hazelnut oil. *ScienceDirect. Food Chemistry*, Volume 110, 751-761.
- Harold, H. (1985). Analysis of a Complex of Statistical Variables into Principal Components. *Journal of Educational Psychology*, 417-441 & 498-520.
- Henri Knobloch, C. T. (2009). Sensors and Actuators B: Chemical. *Methodoloical variation in headspace analysis of liquid samples using*. Addlestone.

- Herbolario, E. (08 de Agosto de 2016). *El Herbolario*. Obtenido de <http://elherbolario.com/prevenir-y-curar/item/924-como-funciona-nuestro-olfato>
- http://www.salazarsa.com/NITROCELULOSA-manual_tecnico_de_aplicacion-parte1.pdf. (23 de Agosto de 2016). http://www.salazarsa.com/NITROCELULOSA-manual_tecnico_de_aplicacion-parte1.pdf. Obtenido de http://www.salazarsa.com/NITROCELULOSA-manual_tecnico_de_aplicacion-parte1.pdf
- Institute, Central Mechanical Engineering Research. (2007). ScienceDirect Review. *Sensors-An effective approach for the detection of explosives*. Durgapur.
- ITEFI Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información Leonardo Torres Quevedo. (2007). *ITEFI*. Obtenido de <http://www.itefi.csic.es/es/content/el-grupo-de-id-en-sensores-participa-en-la-exposicion-la-vid-el-vino-y-el-csic>
- Iveth Moreno, R. C. (2009). La nariz Electrónica: Estado del Arte. *Revista Iberoamericana de Autmática e Informática Industrial*, 76-91.
- Izenman, A. J. (2008). *Linear Discriminant Analysis*. New York: Springer Science+Business Media .
- J.W: Gardner, E. H. (1990). Application of artificial Neurak Networks to an Electronic Olfactory System. *Measurement Science and Technology*, vol 1.
- Joanneum, F. (18 de Agosto de 2005-2006). *Coss-Valitation Explained*. Obtenido de <https://genome.tugraz.at/proclassify/help/pages/XV.html>
- Jordi Fonollosa, L. F.-G. (2012). Sensors and ActuatorsB: Chemical. *Temperature optimization of metal oxide sensore using Mutual Information*.
- K. Brudzewski, S. O. (2011). Sensors and Actuators B: Chemical. *Metal oxide sensor arrays for detection of explosives at sub-parts permillon concentration levels by the differential electronic nose*. Polonia.
- Kay, K. (14 de Enero de 2012). *Random analyses in MATLAB*. Obtenido de Random analyses in MATLAB: <http://randomanalyses.blogspot.com/2012/01/principal-components-analysis.html>
- Krishna C. Persaud, H. C. (1991). Odour detection using sensor arrays.
- Leandro Kovalevski, P. M. (2012). Alternativas no paramétricas de clasificación multivariada. *Decimoséptimas Jornadas "Investigaciones en la Facultad" de ciencias económicas y estadística* (pág. 14). Rosario: Instituto de

investigaciones técnicas y aplicadas, escuela de estadística, facultad de ciencias económicas y estadística, Universidad Nacional de Rosario.

- Lucero, D. A. (18 de Julio de 2014). *Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV)*. Obtenido de <http://cimav.edu.mx/investigacion/ingenieria-y-quimica-de-materiales/area-de-polimeros-sensores/>
- M.P., M., M., M., O., B., & J., G. (2000). Aplicación de la nariz electrónica en el control de calidad de vinos.
- Makus Ojala, G. C. (2010). Permutation Tests for Studying Classifier Performance. *Journal of Machine Learning Research 11 (2010) 1833-1863*, 31.
- Mannino, S., Sabati, A., & Marcazzan, G. (2006). Electronic Nose and neuronal network use for the classification of honey. *Apidology 35 INRA/DIB-AGIB/EDP Sciences*, 35.
- Ministerio de Coordinación de Seguridad. (2013). plan Nacional de Seguridad Integral. Quito, Pichincha, Ecuador.
- Ministerio de Defensa Nacional del Ecuador. (23 de Agosto de 2016). *Ministerio de Defensa Nacional del Ecuador*. Obtenido de <http://www.defensa.gob.ec/ministerio-de-defensa-nacional-rinde-cuentas-de-su-gestion-2014/>
- Orica Limited. (24 de Agosto de 2016). *Orica España*. Obtenido de http://www.oricaminingsservices.com/es/es/product/products_and_services/initiating_systems/page_initiating_systems/dynadet-c2-250ms/922
- Palacios, V. (23 de Mayo de 2007). *Sensación y Percepción*. Obtenido de <http://sensacionypercepcion.blogspot.com/2007/05/olfato.html>
- Paul E. Keller, L. J. (1995). Electronic Noses and their applications. *Northcon/Technical Applications Conference (TAC'95)* (págs. 1-6). Portland: IEEE.
- Payam Refaeilzadeh, L. T. (6 de Noviembre de 2008). *k-fold Cross-Validation*. Obtenido de <http://web.archive.org/web/20120522202107/http://www.public.asu.edu/~ltan g9/papers/ency-cross-validation.pdf>:
<http://web.archive.org/web/20120522202107/http://www.public.asu.edu/~ltan g9/papers/ency-cross-validation.pdf>
- Pedro W. Araujo, R. G. (1996). Experimental design II. Optimization. *Experimental design II. Optimization*. Bristol, UK.

- Peña, D. (1 de Agosto de 2003). Análisis de datos multivariantes , 1 Ed. En D. Peña, *Análisis de datos multivariantes , 1 Ed* (págs. 133-170). Valencia: McGraw-Hill Interamericana de España. Obtenido de https://www.mhe.es/universidad/ciencias_matematicas/pena/home/CAPITULO.PDF
- Policia Nacional del Ecuador. (26 de septiembre de 2014). GIR especializa canes para detectar explosivos. Quito, Pichincha, Ecuador.
- Quiminet. (24 de Julio de 2000-2016). *Quiminet*. Obtenido de <http://www.quiminet.com/articulos/el-aluminio-un-metal-con-aplicaciones-singulares-13680.htm>
- R.J.A.N. Lamers, v. N. (2005). Identification of an urinary metabolite profile associated. *ScienceDirect*, 762-768.
- Raskhi Seth, S. S. (2013). Optimization of Image Compression Technique:. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 4.
- Rubén Rasines Ladero, M. L. (2010). Nitrocelulosa en explosivos: propiedades y caracterización química. *Biosensors2010 20TH Anniversary World congress on biosensors*, 265-270.
- S. Ampuero, J. B. (2003). *The electronic nose applied to dairy products: a review*. Berna.
- Salazar, C. A. (23 de Agosot de 2016). *Nitrocelulosa/Nitrocellulose*. Obtenido de <http://www.salazarsa.com/>
- Savorani F., T. G. (2010). icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra. *Elsevier: Journal of magnetic resonance*, 190-202.
- Savorani, F. (s.f.). icoshift. *Interval Corrlation Optimized Shifting*.
- Secretaría General del Consejo General de Seguridad. (2013). Ley de Seguridad Nacional No. 275. *Ley de Seguridad Nacional(275)*. Quito: Secretaría General del Consejo General de Seguridad.
- Seguridad, S. G. (2013). Ley de Seguridad Nacional No. 275. *Ley Nacional(275)*. Quito: Secretaría General del Consejo General de Seguridad.
- Staples. (2007). Analysis of Odors from Explosives using an Electronic NOse. *Electronic Sensor Technology*.
- STMicroelectronics. (20 de Julio de 2016). *STlife.augemented*. Obtenido de http://www.st.com/content/st_com/en/products/embedded-software/development-tool-software/stsw-link004.html

- STMicroElectronics. (14 de Julio de 2016). *STlife.augmented*. Obtenido de st.com: http://www.st.com/content/st_com/en/products/microcontrollers/stm32-32-bit-arm-cortex-mcus/stm32f4-series/stm32f407-417/stm32f407vg.html
- T. Moriizumi, T. N. (1992). Pattern Recognition in Electronic Noses by. *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose.*, 217-236.
- Tashika. (24 de Julio de 2010-2016). *Tashika Japan*. Obtenido de http://www.tashika.co.jp/products/environmental/gas_sensors/operating_principle.html
- Torrijos, I. (06 de Mayo de 2016). *Unidogs Spain S.L.* Obtenido de www.unidogs.es/el-olfato-de-los-perros
- V. Sberveglieri, E. N. (2016). Sweat for the discrimination of Human's Habit NWS Gas Sensors Technology. *Advances in Functional Materials (Conference 2015)* (págs. 603-607). Materials Today.
- W. Gardner, P. B. (1999/3). Electronic noses: Principles and applications. *Oxford University Press*.
- Wikipedia. (24 de Agosto de 2016). *Wikipedia Enciclopedia libre*. Obtenido de Trinitrotolueno: <https://es.wikipedia.org/wiki/Trinitrotolueno>
- Zhang H., W. J. (2008). Predictions of acidity, soluble solids and firmness of pear using electronic nose technique. *ScienceDirect, Journal of food Engineering.*, Volumen 86, 370-378.

ANEXOS