

Sistema de Olfato Electrónico de Bajo Costo para la Detección de Diferentes Compuestos Químicos Contaminantes

Cristhian Manuel Durán Acevedo

Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia, cmduran@unipamplona.edu.co

Oscar Eduardo Gualdron

Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia, oscar.gualdron@unipamplona.edu.co

Luis Daniel Rojas

Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia, ldred5@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se describe un sistema de olfato electrónico (B_NOSE) de bajo costo, desarrollado a través de una matriz de 16 sensores de gases de óxidos metálicos (TGS) y técnicas de procesamiento de señales como: PCA, MLP, y PNN, para la clasificación de diferentes compuestos químicos. Se utilizaron en total tres compuestos orgánicos volátiles (COV), de tipo hidrocarburos aromáticos (Benceno, Tolueno y Xileno) con el fin de comprobar la sensibilidad y selectividad del sistema a 500, 1000 y 1500 ppm (partes por millón). Se compararon los resultados con las diferentes técnicas de clasificación, obteniendo con la mayoría de las técnicas un 100% de acierto y determinando que un sistema de olfato electrónico es de gran utilidad para detectar e identificar un gran número de compuestos químicos contaminantes.

Palabras claves: Nariz Electrónica, Compuestos Químicos, Procesamiento, PCA, Sensores.

ABSTRACT

This paper describes an electronic nose system (B_NOSE) of low cost, developed through an array of 16 sensors of metal oxide gases (TGS) and signal processing techniques such as PCA, MLP and PNN for the classification of different chemicals compounds. We used a total of three volatile organic compounds (VOCs), of type aromatic hydrocarbons (benzene, toluene and xylene) in order to verify the sensitivity and selectivity of the system to 500, 1000 and 1500 ppm (parts per million). We compared the results with different classification techniques, obtaining a 100% success rate and determining that an electronic nose system is useful for detecting and identifying a large number of pollutants chemicals.

Keywords: Electronic Nose, Chemical Compounds, Processing, PCA, Sensors.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen diferentes compuestos químicos volátiles de los cuales hay algunos de ellos más contaminantes que otros, como es el caso de los hidrocarburos aromáticos, donde pueden influir enormemente en la salud humana. Estos compuestos son de alta peligrosidad debido al excesivo uso de emisiones provenientes de disolventes, y en otros casos pueden manifestarse en las combustiones de automóviles. Dentro de los compuestos hidrocarburos más contaminantes se pueden destacar el Benceno, Tolueno y el Xileno.

El *benceno* (benzol) es un compuesto de fórmula molecular “ C_6H_6 ”. Es uno de los principales hidrocarburos aromáticos, y un constituyente de las gasolinas ($\pm 2\%$ en volumen) aunque en pequeñas concentraciones. En la gran mayoría de los casos está presente en los sectores donde se fabrican y venden los siguientes productos: Tintas, disolventes, pinturas, detergentes, plásticos, caucho sintético, explosivos, pesticidas, perfumes y en fármacos. Se presenta como compuesto ó constituyente del petróleo y de la gasolina. Es por esta razón que este compuesto en grandes concentraciones implica un peligro importante para la salud de las personas. En el caso de la inhalación y a concentraciones muy altas (10000 – 20000 ppm) es posible que cause la muerte de la persona (EPA). El *Tolueno* de formula molecular ($C_6H_5CH_3$) es la materia prima esencial, en la cual se obtienen derivados del benceno, el fenol, el ácido benzoico y sacarina. Es un compuesto químico ó materia prima para la elaboración de poliuretano, medicamentos, colorantes, perfumes y detergentes. Aunque la Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha calificado al Tolueno como un compuesto que no causa el cáncer en la población, pero se pueden observar con el tiempo de exposición de forma crónica otro tipo de resultados graves cuando se producen exposiciones a concentraciones en un corto espacio y durante largos períodos de tiempo (Superiores a 100 ppm). Los síntomas más habituales son: Afectaciones del Sueño, dolor de cabeza y náuseas que son siempre reversibles una vez desaparece la exposición al contaminante. En ambientes donde existan altos niveles de benceno se pueden dañar los riñones, y en algunos casos, con la combinación de bebidas con alcohol, es posible que el hígado pueda ser afectado (World Health Organization). Mientras el *Xileno*, Xilol o dimetilbenceno, $C_6H_4(CH_3)_2$ es el que se obtiene a partir del Benceno. Al igual al Tolueno, la EPA ha descartado a estos compuestos como causantes de carcinogénesis en las personas, pero es un compuesto tóxico que en el momento de la inhalación (100-600 ppm) causa irritación en el tracto respiratorio y gastrointestinal con diferentes síntomas de náuseas, cefaleas, vómitos y otro tipo de efectos (Por ejemplo, cambios neurológicos). Es por esta razón que diferentes estudios han sido realizados por investigadores de diferentes áreas, para la detección de compuestos aromáticos a diferentes niveles de concentración, los cuales pueden acarrear problemas serios en la salud (Durán et al., 2008), (Zampolli et al., 2004), (Leonello et al., 2000).

En este trabajo se desarrolló un sistema de olfato electrónico compuesto de una matriz de 16 sensores de gases de óxidos metálicos para la clasificación de compuestos químicos, especialmente en la identificación de hidrocarburos aromáticos, los cuales pueden ser muy perjudiciales para la salud a diferentes concentraciones. La disponibilidad de este tipo de dispositivos es fundamental para el análisis de gases dentro y fuera de edificaciones ó sitios cerrados donde se presente acumulación de gases ó fugas de estos compuestos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

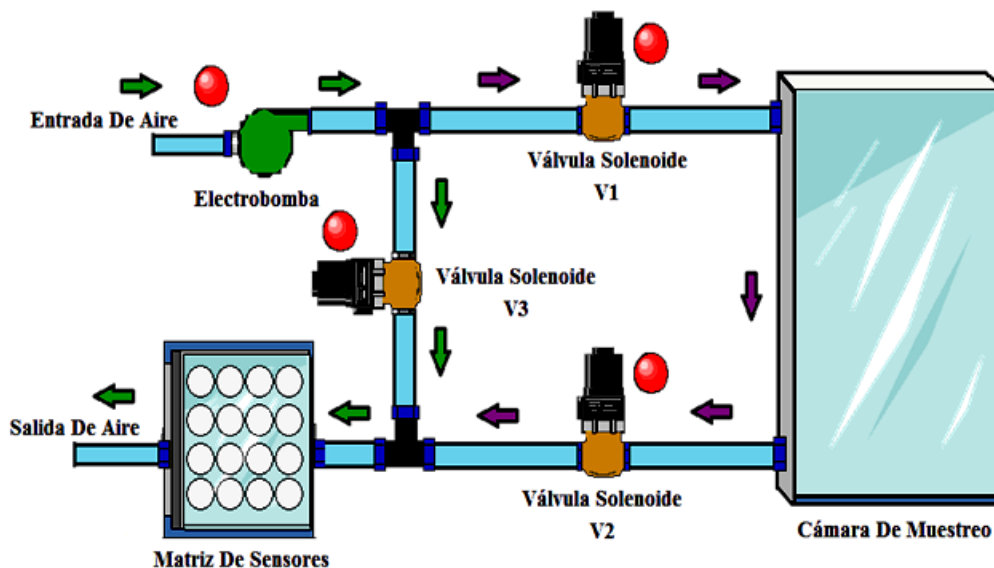


Figura 1: Diseño del equipo multisensor

El diseño y desarrollo del equipo lo componen tres etapas principales. El sistema se compone de una etapa de muestreo (Es decir, de espacio de cabeza estático) con flujo constante, una matriz de sensores químicos, y un sistema informático.

La figura 1 muestra el esquema general del equipo multisensor. En él se pueden distinguir los diferentes elementos que conforman el equipo.

El primer módulo lo compone un sistema de muestreo ó la cámara de concentración, el segundo una cámara de medida en cuyo interior se aloja la matriz de 16 sensores de gases y el tercer módulo el ordenador el cual cumple las funciones de adquisición y procesado de las señales eléctricas que provienen de la matriz de sensores. Este módulo está basado en la generación y control de un flujo de aire que dirige los volátiles desde la cámara de concentración a la cámara de medida, el cual está provista de 16 sensores de óxidos metálicos tipo TGS. En la figura se ilustra esta etapa a través del sentido de las flechas de color violeta.

2.1 SISTEMA DE MUESTREO

En la cámara de concentración la cubierta superior de acrílico fue equipada de un *septum*, para poder inyectar los compuestos químicos con una jeringa milimétrica. Las dimensiones de la cámara de concentración fueron de 12 cm largo x 12 cm ancho x 12cm alto, para un volumen total de 1728 cm³. Mientras las dimensiones de la cámara de medida fueron de 8.7cm largo x 8.7cm de ancho x 5.3cm de alto, para un volumen total de 401.157 cm³, la cual también fue desarrollada en acrílico transparente. Por tal motivo, el sistema de muestreo consta de una cámara de concentración y de medida, cuatro electroválvulas solenoides y una bomba de aire de 5 bares de presión.

El procedimiento de medida en el modulo consta de tres fases bien diferenciadas: La fase de concentración, la fase de medida y la fase de reposo. En todas las fases el flujo de aire que atraviesa la cámara de medida (donde están ubicados los sensores) permanece constante. Cuando el sistema se encuentra en la fase de concentración, la bomba toma el aire del exterior y las electroválvulas lo conducen a través de la cámara de medida. El flujo de aire abandona el sistema y es devuelto al exterior sin circular a través de la cámara de concentración, ya que las electroválvulas han cerrado dicho camino con la finalidad de que se acumulen volátiles en su interior, tal y como indican las flechas de color verde. Esta fase puede durar unos 15 a 30 minutos, tiempo suficiente para acumular una gran concentración de volátiles y así obtener una buena señal de los sensores. Durante la fase de medida, la bomba de aire arrastra los volátiles a través de un circuito cerrado desde la cámara de concentración a la de medida. Durante dicha etapa el aire del exterior circula a través de la cámara de muestreo y por la de medida, la cual contiene la matriz de sensores, terminando de esta manera el recorrido y los volátiles son expulsados hacia el exterior, tal y como se muestra mediante las flechas de color violeta. Para esta fase un tiempo total de 10 minutos es considerado adecuado, ya que este intervalo de tiempo permite que los sensores alcancen un valor estable. Cuando la medida ha finalizado, el sistema pasa a la fase de limpieza y reposo. En esta etapa se realiza la limpieza del circuito de medida y restablecer la respuesta de los sensores a su resistencia de reposo. Esta fase se realiza en un periodo de 15 a 20 minutos aproximadamente, dependiendo del volátil y del número de muestras a tomar. Las cámaras de concentración y de medida disponen cada una de ellas de una entrada y salida de aire, a través de las cuales circula un flujo de aire constante que en la fase de medida transporta los volátiles que provienen de la cámara de concentración. Para sellar herméticamente las cámara, se emplean 4 tornillos metálicos del tipo de atornillado de pala que ejercen una presión sobre la tapa y el cuerpo de la misma. Esta tapa descansa sobre una junta de cinta de goma que asegura el cierre hermético.

2.2 SENSORES DE GASES

Los 16 sensores de gases utilizados para el desarrollo del equipo fueron de tipo semiconductor de la casa Figaro Inc., concretamente de óxido de estaño. Este tipo de sensores son muy utilizados en los sistemas de olfato electrónico puesto que presentan una alta sensibilidad ante la presencia de diversos volátiles. Los sensores semiconductores basan su funcionamiento en la variación de la resistencia que presenta su capa activa ante diferentes compuestos volátiles. Por lo tanto, están catalogados como sensores resistivos.

La sensibilidad de estos sensores se suele definir por la relación entre incremento de concentración de un determinado gas y el incremento de resistencia que se produce. En determinados rangos de concentración, la

relación entre la resistencia del sensor y la concentración del gas desoxidado puede ser descrita mediante la ecuación experimental:

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

Donde:

Rs: resistencia eléctrica del sensor

A: constante característica de cada gas

[C]: concentración del gas

α : La cuesta de la curva de Rs

En la tabla 1 se describen cada uno de los sensores de gases utilizados en la cámara de medida.

Tabla 1: Sensores utilizados en el modulo

Sensor de gas FIGARO Serie-8	Aplicación	Tipo de Gas	cantidad	Número del sensor
TGS 826	Detección de olores	Amoníaco y aminas	2	S1, S4
TGS 831	Detección de gas halocarburos (gases refrigerantes)	R-22 ,Monoclorodifluorometano	2	S2,S15
TGS 821	Detección de gas combustible	Hidrógeno	2	S3, S12
TGS 842	Detección de gas combustible	Metano y gas natural	2	S5, S14
TGS 880	Control de cocción	humo de los alimentos (Alcohol, olor)	2	S6, S10
TGS 825	Detección de gas toxico	sulfuro de hidrógeno	1	S7
TGS 813	Detección de gas combustible	Hidrocarburos en general	1	S8
TGS 800	Control de calidad del aire	contaminantes del aire en general	1	S9
TGHS 822	Detección de vapores de disolventes	Alcohol y disolventes orgánicos	1	S11
TGS 832	Detección de gas halocarburos (gases refrigerantes)	R-134 1,1,1,2-Tetrafluoroethane	1	S13
TGS 830	Detección de gas halocarburos (gases refrigerantes)	R-22 ,Monoclorodifluorometano	1	S16

2.3 ADQUISICIÓN DE DATOS

Para adquirir y almacenar las señales de los sensores al ordenador se utilizó una tarjeta de alto rendimiento de la National Instruments, la DAQ NI USB-6210, el cual es un módulo multifunción de la Serie M optimizado para una precisión superior a velocidades de muestreo muy altas. Ofrece 16 entradas analógicas, una velocidad de

muestreo de un solo canal de 250 kMuestras/s, cuatro líneas de entrada digital, cuatro líneas de salida digital, cuatro rangos de entrada programable ($\pm 0.2V$ a $\pm 10V$) por canal, disparo digital y dos contadores/temporizadores. El software de adquisición y control (llamado B-NOSE), fue desarrollado en Matlab versión 7.5, el cual fue usado como interface de usuario gráfica, y con el objetivo principal de sincronizar la tarjeta DAQ con una placa de control de potencia, y con el fin de realizar las operaciones de adquisición y almacenamiento de datos garantizando los tiempos de concentración y limpieza.

2.4 PROCESAMIENTO DE DATOS

En la tabla 2 se describen los métodos usados para extraer los parámetros estáticos más relevantes del conjunto de datos. Estos parámetros fueron aplicados a valores de conductancia ($1/R_s$).

Tabla 2: Métodos de extracción de parámetros.

Parámetro	Expresión	Comentario
Máximo incremento de la conductancia	$G_{max} - G_{min}$	Minimización del efecto de la temperatura.
Incremento de conductancia	$G_f - G_i$	
Máximo incremento de la conductancia normalizada o máxima diferencia fraccional	$(G_{max} - G_{min}) / G_{max}$	
Incremento de conductancia normalizada o incremento de la diferencia fraccional	$(G_f - G_i) / G_f$	

En la tabla 3 se describen las diferentes técnicas utilizadas para el pre-procesado de datos, las cuales realizan tareas de normalización y auto-escalado. Estos métodos fueron aplicados una vez fueron obtenidos los parámetros estáticos. En este trabajo se definieron 3 tipos de normalizado que pueden ser utilizados por el usuario del software B-NOSE. A continuación se describe cada una de las técnicas.

Tabla 3: Métodos de pre-procesado de datos

Normalización	Descripción
Auto escalado (Autoscaling)	El objetivo de esta normalización es la de dar igualdad de escala a cada una de las variables o parámetros que describen cada medida. Este tipo de escalado es muy útil cuando los parámetros que describen cada experiencia son de naturaleza (y por tanto de unidades) diferentes. Incluso en el caso de que cada variable represente el mismo parámetro para un sensor hay que recordar que diferentes sensores trabajan en diferentes valores de resistencia, por lo que es conveniente que todos ellos trabajen dentro del mismo rango de valores.
Centrado (mean centring)	En esta normalización a cada una de las columnas (variables) se le resta su valor medio. Es decir, toda medida es descrita por variables de media nula.
Normalizado o Normalizado por matriz	Divide toda la matriz por el elemento máximo de la misma. En este caso solo un elemento valdrá la unidad.

A continuación se describen brevemente cada uno de los métodos utilizados para el procesado de datos, los cuales fueron aplicados a la matriz de datos para la clasificación de las medidas:

1. **PCA** (Principal Components Analysis)
2. **MLP** (Multilayer Perceptron)
3. **PNN** (Probabilistic Neural network)

La tabla 4 resume las principales características de los algoritmos aplicados.

Tabla 4: Principales características de los algoritmos aplicados al sistema

Técnica	Algoritmo	Aprendizaje	Paramétrica	Aplicación
PCA	Lineal	No supervisado	No	Clasificación
MLP	Neuronal	Supervisado	No	Clasificación Cuantificación
PNN	Neuronal	Supervisado	No	Clasificación

2.5 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Todas las muestras se realizaron con un volumen de 0.1 ml sobre un recipiente de plástico previamente esterilizado para garantizar que cada prueba se hiciera de forma igual y homogénea. La extracción de la muestra del recipiente contenedor se realizó mediante una jeringa etiquetada para cada compuesto (ver figura 5.2), la inyección del volátil se realizó de igual manera para cada elemento, teniendo cuidado en el manejo del émbolo ya que hubo compuestos con viscosidad mayor. En total se hicieron 45 medidas (15 de benceno, 15 de Tolueno y 15 de Xileno).



Figura 2: Vista de los frascos contenedores y de las jeringas utilizadas para las pruebas.

Para preparar las medidas de concentración se utilizó la definición de la ecuación de concentración, donde las partes por millón se expresa como mg de soluto sobre litros de solución, para llegar a estos datos se requirió del valor de la densidad. y si se requiere mayor exactitud se obtiene la pureza del compuesto.

$$ppm = \frac{mg \text{ de soluto}}{litros \text{ de solución}} \quad (2)$$

La tabla 5 describe los compuestos utilizados en ppm hallados para cada uno.

Tabla 5: Concentraciones de Benceno, Tolueno y Xileno

Compuesto	Densidad	ppm Aprox	ppm Real
Benceno	0.88g/ml	880000	871200
Tolueno	0.86g/ml	860000	851400
Xileno	0.87g/ml	870000	861300

3. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la clasificación, a partir de las medidas realizadas con los tres compuestos aromáticos.

3.1. RECONOCIMIENTO DE CONCENTRACIÓN DEL BENCENO A 500, 1000 Y 1500 PPM

3.1.1 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

Los resultados mediante el análisis PCA presentaron el grado de varianza alcanzado por cada muestra, acorde a los parámetros de pre-procesado tomados en las pruebas. En la figura 3 se muestra como las medidas presentaron una buena agrupación, pero una muestra de concentración de 1500 ppm de benceno posiblemente con baja dilución en el compuesto (Es decir, un *Outlier*) se alejó del grupo de concentración de 1500 ppm; sin embargo se pueden diferenciar los grupos de medida claramente.

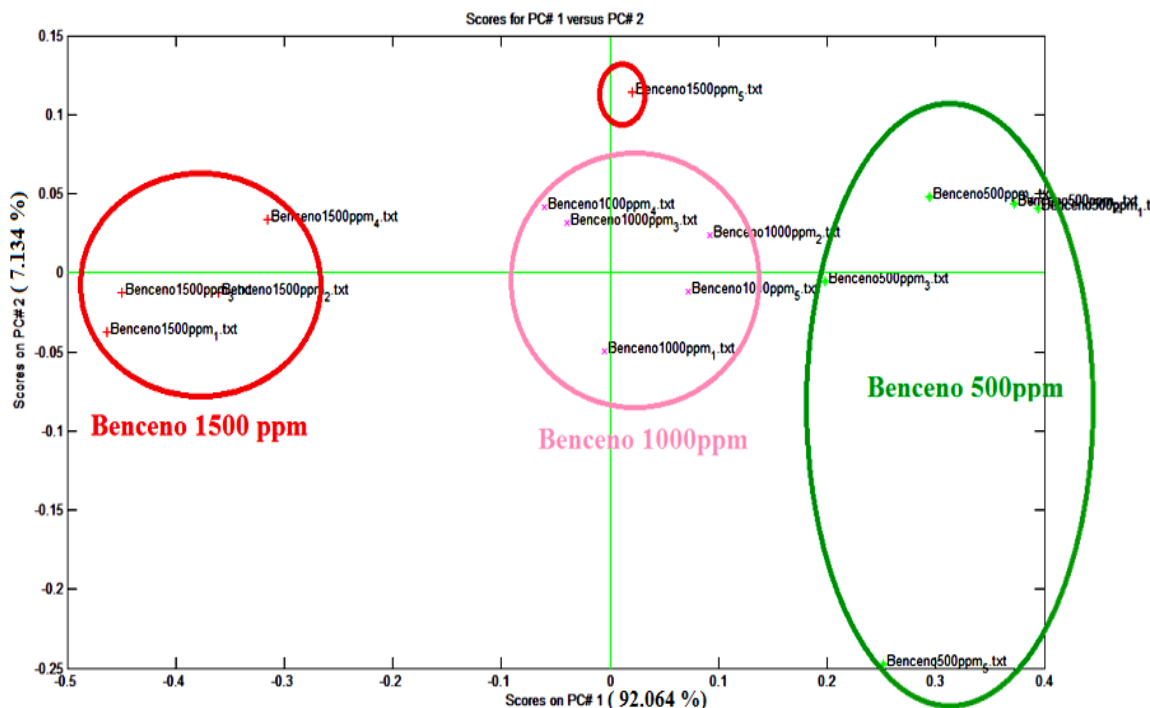


Figura 3: Resultado del análisis PCA con los grupos de medidas de Benceno a: 500 ppm, 1000 ppm y 1500 ppm.

3. 2. RECONOCIMIENTO DE CONCENTRACIÓN DEL TOLUENO A 500, 1000 Y 1500 PPM

3.2.1 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

El análisis mediante PCA dio un porcentaje de varianza elevado. En la figura 4 se puede observar cómo están distribuidas las muestras de tolueno en concentraciones de 500 ppm, 1000 ppm y 1500 ppm; se observa claramente que las muestras se pueden clasificar fácilmente ya que no existen medidas de diferentes cluster cercanos. Sin embargo se obtuvieron dos *Outlier* de tolueno con concentraciones de 1500 ppm con baja dilución, las cuales se acercan a las medidas con concentración de 500 ppm.

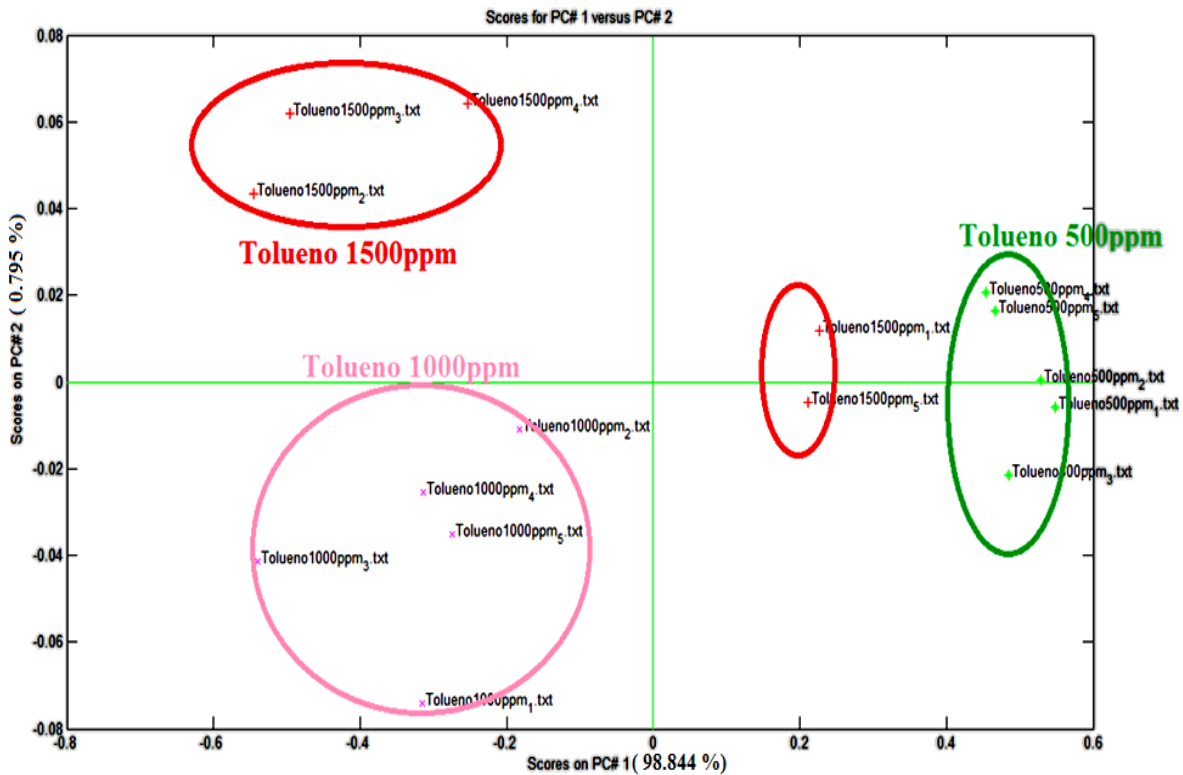


Figura 4: Gráfica PCA con las medidas de concentración de Tolueno a: 500 ppm, 1000 ppm y 1500 ppm.

3. 3. RECONOCIMIENTO DE CONCENTRACIÓN DEL XILENO A 500, 1000 Y 1500 PPM

3.3.1. ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

El análisis mediante PCA presentó un porcentaje de varianza mayor a los obtenidos en las demás pruebas de concentración. En la figura 5 se aprecia el gráfico PCA resultante donde dos de las medidas de 500 ppm de concentración de xileno tuvieron una mayor cercanía a las medidas de 1000 ppm, esto es una clara muestra que la alta viscosidad del xileno provocó diluciones con alta varianza y muestras con *Outlier*.

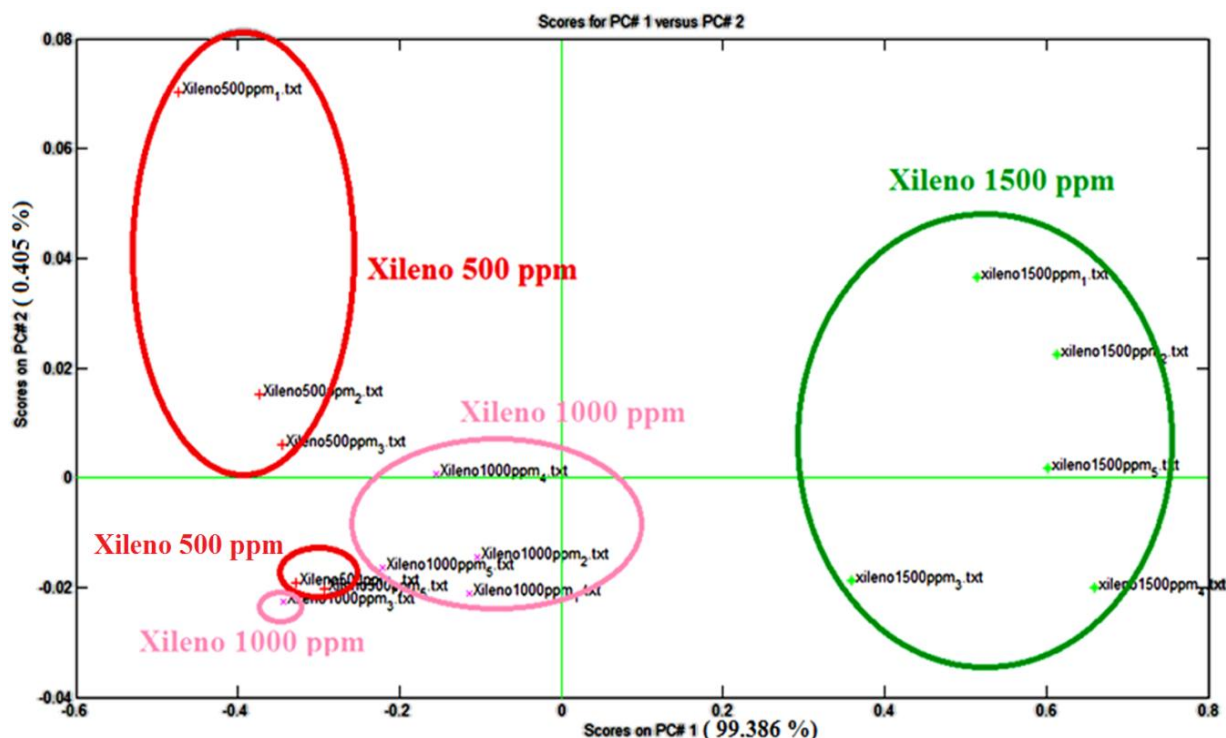


Figura 5: PCA de las medidas de Xileno a: 500 ppm, 1000 ppm y 1500 ppm.

3.4 ANÁLISIS MULTIVARIANTE

La siguiente tabla resume el análisis de clasificación realizado a las muestras con concentración de benceno, tolueno y xileno a 500, 1000 y 1500 ppm. Se puede observar que la red MLP obtuvo un 100 % de clasificación en todas las categorías.

Tabla 6: Clasificación de concentraciones de Benceno, Tolueno y Xileno

Clase	Parámetro	Normalizado	Algoritmo de clasificación	% de clasificación
Todas las clases	Gmax-Gmin 15 X 16	Auto	Red MLP	100%
			Red PNN	87%
Benceno	Gmax-Gmin 15 X 16	Auto	Red MLP	100%
			Red PNN	87%
Tolueno	Gmax-Gmin 15 X 16	Auto	Red MLP	100%
			Red PNN	93%
Xileno	Gmax-Gmin 15 X 16	Auto	Red MLP	100%
			Red PNN	83%

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha podido demostrar cómo un sistema multisensor basado en sensores de gases químicos es capaz de detectar y clasificar compuestos aromáticos contaminantes en sus diferentes concentraciones y en presencia de otros compuestos.

En forma general el sistema fue desarrollado con materiales de bajo costo, el cual puede ser útil para la realización de pruebas con otros compuestos químicos, realizando mediciones con diferentes mezclas y obteniendo porcentajes de clasificación importantes.

El tiempo de vida útil del equipo dependerá ampliamente del buen uso de los sensores de gases y el mantenimiento de cada uno de sus componentes. En este punto es importante aclarar que la excesiva concentración de compuestos químicos contaminantes que pase por cada uno de los sensores, puede ser perjudicial para el correcto funcionamiento del sistema.

Los sistemas de olfato electrónico aunque son una tecnología muy explorada en diferentes áreas, siguen siendo una tecnología cada vez más interesante y útil para ser aplicada en diferentes sectores de la ciencia.

REFERENCIAS

EPA (Environmental protection Agency, Ground water & Drinking water, <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/benzene.html>)

Air quality guidelines, World Health Organization. <http://www.who.int/>

Andrzej.S and Monika M (2004), "Recognition of benzene, toluene and xylene using TGS array integrated with linear and non-linear classifier", *Talanta*, Vol 64, No 3, 20 pp. 609-617.

Duran. C, X. Vilanova, J. Brezmes, E. Llobet, X. Correig (2008), "Thermal desorption pre-concentrator based system to assess carbon dioxide contamination by benzene", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol 131, No 1, pp. 85-92.

Zampolli. S, I. Elmi, F. Ahmed1, M. Passini, G.C. Cardinali, S. Nicoletti, L. Dori (2004), "An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications". *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol 101, pp. 39-46.

Leonello D, Sergio. N, Ivan. E, Anna. R, Laura. S, Elisabetta. P (2000), "A Gas Chromatographic-like System for the Separation and Monitoring of Benzene Toluene and Xylene Compounds at the ppb Level Using Solid State Metal Oxide Gas Sensors", Istituto di Scienze Chimiche "F. Bruner", University of Urbino, Italy.

Autorización y Renuncia

Los autores autorizan a LACCEI para publicar el escrito en las memorias de la conferencia. LACCEI o los editores no son responsables ni por el contenido ni por las implicaciones de lo que esta expresado en el escrito.