UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE SISTEMAS DE INSTRUMENTACIÓN Y RECONOCIMIENTO DE PATRONES PARA MICROSENSORES DE GASES EN APLICACIONES DE CALIDAD DEL AIRE

Patricia Arroyo Muñoz

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Automática

2017

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE SISTEMAS DE INSTRUMENTACIÓN Y RECONOCIMIENTO DE PATRONES PARA MICROSENSORES DE GASES EN APLICACIONES DE CALIDAD DEL AIRE

PATRICIA ARROYO MUÑOZ

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, y Automática

Conformidad los directores:

Fdo: Jesús Lozano Rogado **Fdo: José Ignacio Suárez Marcelo**

2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dar gracias especialmente a mis dos directores de tesis: Dr. Jesús Lozano Rogado y Dr. José Ignacio Suárez Marcelo. Por introducirme en este mundo, por su ayuda incondicional, toda la confianza depositada, y todo el tiempo dedicado.

También quiero agradecer a todos los que han pasado por el Laboratorio de Sensores y que, de alguna forma u otra, me han ayudado en el desarrollo de la investigación. Especial mención a Álvaro por su aportación con la clasificación “Fuzzy”.

No olvido dar las gracias a mis amigos que, aunque en su mayoría “exiliados”, siempre están presentes para proporcionar un escape. Individualmente, agradezco a Eva su desinteresada ayuda al realizar el diseño de la cubierta de la memoria.

Indudablemente, también agradezco a mi familia, mi madre y mis hermanos, por su constante y completo apoyo, y ayuda. Siempre.

Por último, especial gratitud a Enrique, por su gran comprensión, compañía y respaldo, responsables de que haya sido capaz de finalizar esta memoria de tesis.

La investigación en la cual se encuentra enmarcada esta memoria de tesis doctoral se ha podido financiar gracias al proyecto NAMIRIS (TEC2010-21357-C05) del Ministerio de Ciencia e Innovación, y al proyecto TEMIN-AIR (TEC2013-48147-C6) del Ministerio de Economía y Competitividad.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS ..... **VII**

ÍNDICE DE TABLAS ..... **XVII**

CAPÍTULO I **1**

1 Introducción. Antecedentes 3

2 Proyecto de Investigación. 4

3 Estado del arte. Tendencias actuales y futuras en la medición de contaminantes en aire 6

3.1. Sistemas de monitorización de contaminación atmosférica 7

3.2. Sensores 8

3.3. WSN 9

3.4. Procesamiento de datos 10

4 Planteamiento del problema 11

5 Objetivos y esquema de la memoria 13

6 Referencias 15

CAPÍTULO II **21**

1 Introducción 23

2 Contaminación en el aire. 23

2.1 Atmósfera Terrestre 24

2.1.1 Composición química de la Atmósfera 25

2.2 Contaminantes 26

2.2.1 Contaminantes Naturales 26

2.2.2 Contaminantes antropogénicos 27

2.2.3 Comportamiento en la atmósfera 29

2.3 Consecuencias 30

2.3.1 Consecuencias en estructuras 30

2.3.2 Consecuencias en la atmósfera 31

2.3.3 Enfermedades 33

2.3.4 Consecuencias a largo plazo 35

2.4 Normativas 37

2.4.1 Antecedentes Legales 37

2.4.2 Normativa Europea 38

2.4.3 Normativa Española 38

3 Técnicas Instrumentales de Medición de Calidad del Aire Tradicionales 40
3.1 Métodos de medición 40
3.1.1 Muestreo Pasivo 40
3.1.2 Muestreo Activo 43
3.1.3 Análisis o Monitorización Automática 46
3.1.4 Sensores Remotos 46
3.1.5 Muestreo con Bioindicadores 47
3.2 Análisis de las Muestras 48
3.2.1 Método Volumétrico 48
3.2.2 Método Colorimétrico 48
3.2.3 Método Potenciométrico 49
3.3 Cromatografía de Gases 50
4 Sensores de Gas 50
4.1 Directos 51
4.1.1 Sensor de polímeros resistivos 51
4.1.2 Sensor de capacitancia 51
4.1.3 Sensor amperométrico 52
4.1.4 Sensor óxido-metálico 52
4.1.5 Sensor transistor de efecto de campo basado en estructura MIS 53
4.1.6 Sensor de nanohilos 54
4.2 Complejos 55
4.2.1 Sensor de microbalanza de cuarzo 56
4.2.2 Sensor de onda acústica superficial (SAW) 57
4.2.3 Sensor óptico 58
5 Redes Inalámbricas de Sensores 59
5.1 Tipos de Redes de Sensores 60
5.2 Topologías 61
5.2.1 Redes en Estrella 62
5.2.2 Redes en Malla 62
5.2.3 Redes en Árbol 63
5.2.4 Redes Punto-a-Punto 64
5.3 Aplicaciones 64
5.4 Normas o Tecnologías de Comunicación 66
5.4.1 IEEE 802.15.4 67

5.4.2 ZigBee 67
5.4.3 Bluetooth 68
5.4.4 WirelessHART 68
5.4.5 ISA100.11 69
5.4.6 6LoW-PAN 69
5.4.7 RFID 69
5.4.8 Wi-fi 70
5.4.9 Ultra Wide Band 70
5.4.10 Z-Wave 70
5.4.11 INSTEON 71
5.4.12 Wavenis 71
5.4.13 ANT 71
5.4.14 EnOcean 72
5.5 "Sensor Cloud" 72
6 Sistema de procesado de datos y reconocimiento de patrones. 73
6.1 Clasificación de las técnicas de reconocimiento de patrones. 74
6.2 Etapas en el procesado de los datos. 74
6.3 Preprocesado de la señal. Extracción de características 75
6.3.1 Manipulación de la línea base 76
6.3.2 Algoritmos de compresión. 76
6.3.3 Normalización 77
6.3.4 Técnicas de corrección de la deriva. 78
6.4 Reducción de variables 80
6.4.1 Análisis de componentes principales (PCA): 80
6.4.2 Análisis Discriminante (DFA-LDA) 82
6.5 Predicción (clustering, regresión o clasificación) 83
6.5.1 Métodos de agrupamiento o clustering 83
6.5.2 Regresión 86
6.5.3 Clasificación 89
6.6 Toma de decisión. Validación. 101
Referencias 102
CAPÍTULO III 119
1 Introducción 121
2 Generación de Gases 122

2.1 Microextracción en Fase Sólida 122
2.2 Espacio de cabeza en viales 125
2.2.1 Fundamentos del espacio de cabeza estático 126
2.3 Generación de gas calibrado con tubos de permeación 128
2.3.1 Tubos de permeación 128
2.3.2 “GEN SYS” 129
2.3.3 Conmutador 132
2.4 Línea de Gases 134
2.4.1 Componentes utilizados 135
2.4.2 Esquema Neumático 138
2.4.3 Esquema eléctrico y electrónico 139
2.4.4 Diseño del programa de control 140
3 Sensores 142
3.1 Sensor Silsens MSGS 4000 Multisensor 142
3.2 SGX Sensortech 142
3.2.1 Sensores MICS-5521 y MICS-5135 143
3.2.2 Sensores MICS-4514 144
3.2.3 Sensores MICS-5524, MICS-5526 Y MICS-5914 146
3.3 Figaro 147
3.3.1 TGS2600 y TGS2620 148
3.3.2 TGS 8100 149
3.4 CCMOSS 150
4 Instrumentación 151
4.1 Red Inalámbrica de Sensores 151
4.1.1 Comunicación ZigBee 151
4.1.2 Módulos XBee 157
4.1.3 Versión 1 164
4.1.4 Versión 2 175
4.1.5 Versión 3 181
4.1.6 Versión 4 188
4.2 WiNOSE v3.0: Wireless Electronic Nose of Outdoors Applications 189
4.2.1 Software de adquisición 191
4.3 Módulo para dispositivos inteligentes a través de Bluetooth 192
4.3.1 Estructura del sistema 192

4.3.2 Protocolo de comunicación 194
4.4 Adquisición con Multímetro Digital 195
4.4.1 Software de adquisición en LabVIEW 196
5 Procesado de Datos 197
5.1 Pre-procesado de la señal. 198
5.1.1 Eliminación de ruido, separación, y extracción de característica 198
5.1.2 Corrección de deriva. 199
5.2 Reducción de variables 201
5.3 Predicción 202
5.3.1 Redes Neuronales Probabilísticas (PNN): 203
5.3.2 Perceptrón Multicapa 203
5.3.3 Clasificación Borrosa (Fuzzy) 204
5.4 Toma de decisión. Validación 205
5.5 Clasificación Remota 205
5.5.1 Metodología 205
5.5.2 Estructura 206
6 Referencias 208
CAPÍTULO IV 212
1 Introducción 214
2 Parámetros y protocolo de mediciones 214
2.1 Medidas con SPME 214
2.2 Medidas con espacio de cabeza en viales 215
2.3 Medidas con línea de gases 215
2.4 Medidas con tubos de permeación 216
2.4.1 Calibración de los tubos de permeación 217
2.5 Medidas con WiNOSE 218
2.6 Medidas con WSN 218
2.6.1 Versión 3 219
2.6.2 Versión 4 219
2.7 Medidas con módulo sensor Bluetooth 219
3 Evaluación de las técnicas de extracción de gases contaminantes 219
3.1 SPME 220
3.2 Espacio de cabeza en viales 221
3.3 Resumen de los resultados 223

4 Evaluación de los sensores 224
4.1 Microsens 224
4.2 SGX Sensortech 225
4.3 Figaro 227
4.4 ams AG (Cambridge) 228
4.5 Resumen de resultados obtenidos 230
5 Evaluación de técnicas de procesado de datos 230
5.1 Redes Probabilísticas 232
5.2 Redes con Retropropagación 233
5.3 Resumen de resultados obtenidos 236
6 Aplicaciones de los dispositivos diseñados 236
6.1 Discriminación de BTEX 236
6.1.1 WiNOSE 236
6.1.2 Red inalámbrica de sensores (v3) 247
6.2 Discriminación de contaminantes 249
6.2.1 Módulo sensor Bluetooth y generador de vapor 250
6.2.2 WiNOSE y generador de vapor 253
6.2.3 WiNOSE y espacio de cabeza estático en viales 261
6.3 Medidas con línea de gases 267
6.3.1 WSN v4 267
6.3.2 Módulo sensor Bluetooth 269
6.4 Resumen de resultados obtenidos 276
6.4.1 Discriminación de BTEX 276
6.4.2 Discriminación de contaminantes aéreos 277
6.4.3 Medidas con línea de gases 278
7 Caracterización de humedad 279
8 Referencias 281
CAPÍTULO V 283
1 Introducción 285
2 Conclusiones de la investigación 285
3 Trabajos Futuros 286
4 Contribuciones y publicaciones generadas 287
4.1 Artículos de revista 287
4.2 Contribuciones a congresos 287

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Gráfica de la estructura de la atmósfera según su temperatura y composición. .. 24
Figura 2. 2 - Tipos y elementos del depósito ácido. 32
Figura 2. 3 - Evolución de la función pulmonar (medida como el volumen espiratorio máximo en el primer segundo, VEF1) en población sana (línea continua); en población fumadora (línea de puntos) y en población expuesta a contaminación atmosférica (línea discontinua). 35
Figura 2. 4 - Mapa muestra la diferencia entre la temperatura global en 2015 comparada con el promedio de 1951 a 1980. 37
Figura 2. 5 – Muestrador pasivo personal de SKC, Inc. 41
Figura 2. 6 – Esquema de un tubo de difusión y su funcionamiento. 42
Figura 2. 7 – Esquema de funcionamiento de muestreo con bolsas. 44
Figura 2. 8 – Cartucho adsorbente de polímero Tenax utilizado en la detección de VOCs. 45
Figura 2. 9 – Esquema del funcionamiento de los “Denuders” 46
Figura 2. 10 – Celda para determinaciones potenciométricas 49
Figura 2. 11 - Estrutura resistiva de un polímero como sensor de gases. 51
Figura 2. 12 - Esquema del sensor de capacitancia de gas. 52
Figura 2. 13 - Estructura de un sensor resistivo de óxido metálico. 53
Figura 2. 14 - Estructura de sensores de gas de efecto campo: MISFET (izquierda) y MISCAP (derecha). Debajo se muestra el parámetro que se ve modificado, en cada caso, con la influencia del gas sobre el metal. 54
Figura 2. 15 – (a) Array de Sensores micro-mecanizadas montado en un encapsulado estándar TO8. (b) Imagen de microscopio óptico de las nanoestructuras cultivadas directamente sobre las plataformas micro-mecanizadas. (c) Vista esquemática de las capas que comprenden la membrana micro-mecanizada. 55
Figura 2. 16 - Diagrama esquemático y estructura de un sensor de microbalanza de cuarzo. .. 56
Figura 2. 17 - Oscilación de un Sensor de Microbalanza 56
Figura 2. 18 – Generación de una Onda Acústica Superficial mediante electrodos interdigitados (IDT) en la superficie de un material piezoeléctrico (SAW). 57
Figura 2. 19 – Propagación de una Onda Acústica Superficial. 58
Figura 2. 20 – Estructura del funcionamiento de un sensor de fibra óptica para gases. 59
Figura 2. 21 – Topología en forma de Estrella. Azul: nodo coordinador; Gris: nodo remoto. 62
Figura 2. 22 - Topología en forma de Malla. Azul: nodo coordinador; Gris: nodo remoto. 63
Figura 2. 23 - Topología en forma de Árbol. Azul: nodo coordinador; Gris: nodo remoto. 64

Figura 2. 24 – Red Punto a Punto. Rayado: nodo coordinador y remoto. 64
Figura 2.25. Diagrama de bloques de un sistema de reconocimiento de patrones. 75
Figura 2.26. Diagrama de componentes principales antes (izquierda) y después (derecha) de una corrección de deriva. [170] 78
Figura 2. 27 - Deriva aditiva y multiplicativa en la respuesta transitoria de un sensor [173]. (a) Deriva aditiva. (b) Deriva multiplicativa. (c) Secuencia con la deriva corregida. 79
Figura 2.28 - Los dos tipos de gráficas que se utilizan para representar los resultados obtenidos tras aplicar la técnica PCA: por un lado la representación de las dos primeras componentes principales para cada muestra, y por otro lado la representación del peso de cada sensor en las dos componentes principales. 82
Figura 2.29 - Resultado de realizar un análisis lineal discriminante para la discriminación de tres cafés comerciales [202]. 83
Figura 2.30. Dendograma: forma típica de representar los resultados de un análisis de clusters. Las muestras se van agrupando de mayor similitud (izquierda) a menor similitud (derecha). Se puede observar una correcta clasificación de las muestras en cinco clases. 85
Figura 2.31. Representación típica de los resultados dados por cualquier técnica de análisis multivariable (MLR, PCR, PLS) que buscan un análisis cuantitativo de las concentraciones de los componentes gaseosos de interés dentro de las muestras experimentadas. 88
Figura 2.32. Modelo de neurona o perceptrón con sus múltiples entradas X´s, pesadas por los factores W´s, y una única salida O_i. 91
Figura 2.33. Ejemplo de arquitectura de una red neuronal alimentada hacia delante. En ella, se pueden observar los tres tipos de capas de neuronas que pueden encontrarse. 92
Figura 2.34. Modelo de red Radial Basis con una neurona 94
Figura 2.35. Función de activación Radial Basis. 94
Figura 2.36. Arquitectura de las Redes Neuronales Probabilísticas 95
Figura 2.37. Relación entre el espacio n-dimensional de los patrones proporcionados por el array de sensores y el mapa de Kohonen. En este ejemplo se puede observar la existencia de dos clases, correspondiente a dos compuestos que se agrupan en el mapa de neuronas después del aprendizaje. 97
Figura 2. 38 – Arquitectura Fuzzy ARTMAP 98
Figura 2. 39 - Hiperplanos de separación en un espacio bidimensional de un conjunto de elementos separables en 2 clases: a) ejemplos de hiperplanos de separación posibles b)hiperplano de separación no óptimo c) hiperplano de separación óptimo. 100
Figura 3. 1 – Esquema con los componentes de los sistemas de medición de gases utilizados. 121

Figura 3. 2 - Esquema de un dispositivo comercial de SPME 122
Figura 3. 3 – Proceso de extracción y desorción en la técnica de SPME. 123
Figura 3. 4 - Montaje de los sensores en el horno de un cromatógrafo para la medida con SPME. 124
Figura 3.5. Sistema de extracción de espacio de cabeza con viales. 126
Figura 3. 6 – Ejemplo de equilibrio en espacio de cabeza estático en vial. 127
Figura 3. 7 – Funcionamiento del tubo de permeación. 128
Figura 3.8 – Estructura del tubo de permeación. 129
Figura 3.9 – Módulo OVG-4 de generación de vapores. 130
Figura 3. 10 – Esquema de funcionamiento del módulo OVG-4. Azul: Flujo de muestra; Verde: Flujo dividido; Rojo: Flujo de escape. 130
Figura 3. 11 – Módulo OHG-4 de generación de humedad y sus elementos principales. 131
Figura 3. 12 - Esquema de funcionamiento del módulo OHG-4. Azul: Flujo de aire; Flujo de escape por sobrepresión. 132
Figura 3. 13 – Diagrama de bloques del conmutador de gases diseñado. Azul: gas de referencia; Naranja: vapor generado; Violeta: señales de control; Verde: alimentación eléctrica. 133
Figura 3. 14 – Tarjeta de Adquisición de Datos USB-6009 de National Instruments 134
Figura 3. 15 – Dispositivo mezclador de hasta 4 gases en concentraciones programables. 134
Figura 3. 16 - MFC Brooks 5800-S 135
Figura 3. 17 – Electroválvula Joucomatic 136
Figura 3. 18 - PLC Unitronics V-350. Derecha: pantalla; izquierda: esquema de conexiones... 137
Figura 3. 19 – Izquierda: módulo de expansión de Unitronics IO-AI4-AO2; derecha: módulo de expansión de Unitronics EX-A2X. 138
Figura 3. 20 – Esquema neumático de la mezcladora de gases. 138
Figura 3. 21 - Cilindro de expansión de gases. 139
Figura 3. 22 – Pantalla de Inicio 141
Figura 3. 23 – Pantalla de gráfica del proceso. 141
Figura 3. 24 – Sensor MSGS 4000 ampliado. 142
Figura 3. 25 – Encapsulado de los sensores MiCS-5521 y MiCS-5135 144
Figura 3. 26 – Circuito de medición recomendado por el fabricante. 144
Figura 3. 27 – Encapsulado del sensor MiCS-4514 145
Figura 3. 28 – a) Circuito de alimentación del MiCS-4514 recomendado por el fabricante; b) Circuito de medida del MiCS-4514 recomendado por el fabricante. 145
Figura 3. 29 - a) Circuito de alimentación del MiCS-5524 y 5914 recomendado por el fabricante; b) Circuito de medida del MiCS-5524 y 5914 recomendado por el fabricante. 146

Figura 3. 30 - a) Circuito de alimentación del MiCS-5526 recomendado por el fabricante; b) Circuito de medida del MiCS-5526 recomendado por el fabricante. 146
Figura 3. 31 – Evolución de consumo y tamaño de los sensores desarrollados por Figaro Engineering [24]. 147
Figura 3. 32 – Encapsulado de los sensores de gas. Izquierda: TGS2600; Derecha: TGS2620. . 148
Figura 3. 33 – Esquema básico de medición de los sensores desarrollados por Figaro Engineering. 149
Figura 3. 34 – Encapsulado del sensor TGS8100 desarrollado por Figaro Engineering. 150
Figura 3. 35 – Encapsulado DFN de los sensores CS801 y CS803. 151
Figura 3. 36 – Topología de Estrella 155
Figura 3. 37 – Topología de malla. 155
Figura 3. 38 – Topología de Árbol ZigBee. 156
Figura 3. 39 – Tipos de antena posibles en los módulos XBee. 157
Figura 3. 40 – Módulo XBee PRO. 158
Figura 3. 41 - Asignación de Pines para Módulos XBee y XBee-PRO. 158
Figura 3. 42 – Captura del software XCTU para la configuración de dispositivos XBee. 160
Figura 3. 43 – Formato de la trama API. 162
Figura 3. 44 - Estructura de la trama para Cable Virtual. Ocupando Direccionamiento de 16 bit. 163
Figura 3. 45 – Cabecera de los datos RF: número de muestras y máscara del canal. 163
Figura 3. 46 – Estados I/O digitales y ADC. 163
Figura 3. 47 – Diagrama de funcionamiento del sistema de adquisición (versión 1). 165
Figura 3. 48 – Nodo Sensor diseñado en la versión 1 de la red inalámbrica de sensores de gases. 166
Figura 3. 49 – Sensor de temperatura LM35 de National Semiconductor. 166
Figura 3. 50 – Fotorresistencia NSL-19M51. 167
Figura 3. 51 – Sensor de humedad HIH - 4000. 167
Figura 3. 52 – Tarjeta de desarrollo USB de Maxstream. 168
Figura 3. 53 - Valores de la red ZigBee creada. 169
Figura 3. 54 – Pestaña de configuración en el panel frontal en LabVIEW. 173
Figura 3. 55 - Pestaña de máscaras y valores en el panel frontal en LabVIEW. 174
Figura 3. 56 – Pestaña de gráficas en el panel frontal del programa de adquisición. 174
Figura 3. 57 - Pestaña de tablas en el panel frontal del programa de adquisición desarrollado en LabVIEW. 175
Figura 3. 58 – Diagrama de bloques del funcionamiento de los nodos sensores. 176

Figura 3. 59 – Placa principal del nodo sensor de la versión 2 de la red inalámbrica de sensores desarrollada. 177
Figura 3. 60 – Asignación de pines del regulador FAN5331SX 178
Figura 3. 61 – Cargador MCP73113/4 de Microchip. 178
Figura 3. 62 – Batería de litio (izquierda) y de NiMH (derecha). 179
Figura 3. 63 - Tamaño del nodo sensor en la versión 1 (izquierda) y la versión 2 (derecha). 179
Figura 3. 64 – Pestaña de inserción de expresiones para adaptar las señales. 181
Figura 3. 65 – Diagrama de bloques del funcionamiento de la tercera red inalámbrica de sensores diseñada. 182
Figura 3. 66 – Esquema del diseño del nodo sensor diseñado en la versión 3 de la red inalámbrica de sensores. 183
Figura 3. 67 – Celda diseñada para cuatro sensores con encapsulado TO-5. 183
Figura 3. 68 – Nodo sensor de la red inalámbrica de sensores desarrollada. Versión 3. 184
Figura 3. 69 – Puerta de enlace ConnectPort X4. 184
Figura 3. 70 – Elementos de la puerta de enlace ConnectPort X4. 185
Figura 3. 71 – Diagrama de flujo descriptivo del programa de medición sin control de conmutación de entrada (desarrollado en Python). 186
Figura 3. 72 – Diagrama de flujo descriptivo del funcionamiento del programa de medición controlada en Python. 187
Figura 3. 73 – Captura de “Digi Device Cloud”. Pestaña de gestión de dispositivos donde los terminales conectados a la nube y sus características pueden ser consultados. 188
Figura 3. 74 – Nodo sensor diseñado para la versión 4 de la red inalámbrica de sensores de gases. 189
Figura 3. 75 – a) Diagrama de bloques de los componentes de la WiNOSE; b) Fotografía de la WiNOSE v3.0 utilizada. 190
Figura 3. 76 – Elementos de la pantalla principal de la WiNOSE 3.0. 191
Figura 3. 77 – Pantalla de configuración 191
Figura 3. 79 – Programa desarrollado en Testpoint para la adquisición con WiNOSE. 192
Figura 3. 78 – Diagrama de bloques del módulo diseñado para conexión con teléfonos móviles por Bluetooth. 193
Figura 3. 79 – Módulo para medición de gases con comunicación Bluetooth. 194
Figura 3.80 - Multímetro digital Keithley 2700. 195
Figura 3.81. Tarjeta multiplexora Keithley 7702 196
Figura 3. 82 – Panel frontal del programa de control diseñado. 197

Figura 3. 83 – Menú principal del programa de pre-procesamiento y procesamiento de datos diseñado en Matlab. 198
Figura 3. 84 – Panel de filtro y división de señales procedentes de los distintos dispositivos utilizados. 199
Figura 3. 85 – Ejemplo de corrección de deriva de datos pertenecientes a datos de Etilbenceno. Los puntos azules y línea de tendencia roja se corresponden a los datos originales; los puntos verdes pertenecen a los mismos tras realizar la primera corrección de deriva programada. 200
Figura 3. 86 – Ventana de unificación de datos de distintos compuestos en un único archivo. 201
Figura 3. 87 – Ventana para la realización del Análisis de Componentes Principales (PCA) y su representación gráfica en 2D o 3D. 202
Figura 3. 88 – Panel del programa para la realización de la clasificación de los datos utilizando redes neuronales artificiales. 203
Figura 3. 89 – Metodología de desarrollo de la estructura. 206
Figura 3. 90 – Plataforma orientada a servicios para la detección de contaminantes. 207
Figura 3. 91 – Captura de pantalla de la aplicación web diseñada. 208
Figura 4. 1 – Programa de cálculo de concentración en función de los parámetros del generador de vapor 216
Figura 4. 2 – Índices de permeación obtenidos de los tubos fabricados. 218
Figura 4. 3 – Diagrama polar de las respuestas del sensor Microsens a los distintos compuestos utilizando la técnica de extracción SPME. 220
Figura 4. 4 – Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con la técnica de extracción SPME. 221
Figura 4. 5 - Diagrama polar de las respuestas del sensor Microsens a los distintos compuestos utilizando la técnica de extracción de espacio de cabeza en viales. 222
Figura 4. 6 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con la técnica de extracción espacio de cabeza en viales. 223
Figura 4. 7 – Diagrama polar de las respuestas del sensor Microsens MSGS 4000. 224
Figura 4. 8 – Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores Microsens MSGS 4000. 225
Figura 4. 9 - Diagrama polar de las respuestas de los sensores MiCS 5524 , MiCS 5526, y MiCS 5914. 226
Figura 4. 10 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores MiCS. 226
Figura 4. 11 – Diagrama polar de las respuestas de los sensores Figaro. 227

Figura 4. 12 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores Figaro..... 228
Figura 4. 13 - Diagrama polar de las respuestas de los sensores CCMOS de Cambridge. 229
Figura 4. 14 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores CCMOS de Cambridge. 229
Figura 4. 15 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas para la evaluación de técnicas de procesamiento. 231
Figura 4. 16 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas para la evaluación de técnicas de procesamiento. 231
Figura 4. 17 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (sin PCA). 232
Figura 4. 18 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 2 componentes). 233
Figura 4. 19 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 3 componentes). 233
Figura 4. 20 – Curva para la optimización del número de neuronas en la capa oculta 234
Figura 4. 21 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes con retropropagación (sin PCA). 234
Figura 4. 22 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 2 componentes). 235
Figura 4. 23 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 3 componentes). 236
Figura 4. 24 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Benceno. 237
Figura 4. 25 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Tolueno. 238
Figura 4. 26 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Etilbenceno. 238
Figura 4. 27 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Xileno. 239
Figura 4. 28 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 10% de concentración 242
Figura 4. 29 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 5% de concentración. 242

Figura 4. 30 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 2,5% de concentración 243
Figura 4. 31 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 1% de concentración 243
Figura 4. 32 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 0,5% de concentración 244
Figura 4. 33 - Análisis de componentes principales de las medidas de BTEX realizadas con WiNOSE. 246
Figura 4. 34 – Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de BTEX realizadas con WiNOSE..... 247
Figura 4. 35 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3. Nodo 1. 248
Figura 4. 36 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3. Nodo 2. 249
Figura 4. 37 – Esquema del sistema utilizado para las mediciones de contaminantes con el módulo sensor Bluetooth. 250
Figura 4. 38 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de contaminantes realizadas con el módulo sensor Bluetooth. 251
Figura 4. 39 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de contaminantes realizadas con el módulo sensor Bluetooth. Primera corrección. 252
Figura 4. 40 – Matriz de confusión de las medidas de contaminantes realizadas con el módulo sensor Bluetooth. Primera corrección. 252
Figura 4. 41 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (con humedad). 253
Figura 4. 42 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (con humedad). 254
Figura 4. 43 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (con humedad). 255
Figura 4. 44 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones (3 componentes) a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (al 60% de humedad). 255
Figura 4. 45 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (60% HR). Datos corregidos. 256
Figura 4. 46 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (con 60% de humedad relativa). Datos corregidos. 257

Figura 4. 47 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (sin humedad). 258
Figura 4. 48 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (sin humedad). 258
Figura 4. 49 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (0% de humedad). 259
Figura 4. 50 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones (3 componentes) a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (al 0% de humedad). 260
Figura 4. 51 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (0% HR). Datos corregidos. 260
Figura 4. 52 - Matriz de confusión de la validación (PCA con 3 componentes principales) para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (sin humedad). 261
Figura 4. 53 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores Microsens. 262
Figura 4. 54 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores Microsens. 263
Figura 4. 55 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores Microsens. Datos corregidos. 264
Figura 4. 56 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores Microsens. Datos corregidos. 264
Figura 4. 57 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech. 265
Figura 4. 58 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech. 266
Figura 4. 59 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech. Datos corregidos. 266
Figura 4. 60 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech. Datos corregidos. 267
Figura 4. 61 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4. 268
Figura 4. 62 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4. Datos corregidos. 269
Figura 4. 63 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas con la línea de gases de concentraciones de CO. 270

Figura 4. 64 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas con la línea de gases de concentraciones de Benceno. 271
Figura 4. 65 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas con la línea de gases de concentraciones de NO_2. 272
Figura 4. 66 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 20 ml de concentración. 273
Figura 4. 67 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 15 ml de concentración. 274
Figura 4. 68 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 10 ml de concentración. 274
Figura 4. 69 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 5ml de concentración. 275
Figura 4. 70 – Respuesta del sensor 1 (MiCS 4514, RED) frente a la humedad relativa. 279
Figura 4. 71 - Respuesta del sensor 2 (MiCS 4514, OX) frente a la humedad relativa. 280
Figura 4. 72 - Respuesta del sensor 3 (MiCS 5914) frente a la humedad relativa. 280
Figura 4. 73 - Respuesta del sensor 4 (MiCS 5526) frente a la humedad relativa. 281

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 - Compuestos gaseosos presentes en la atmósfera 25
Tabla 2.2 - Contaminantes derivados de la naturaleza y su origen. 27
Tabla 2.3 - Contaminantes derivados de la acción antropogénica y su origen. 28
Tabla 2.4 - Directrices de la Organización Mundial de la Salud sobre el nivel máximo de contaminantes atmosféricos tolerables. 34
Tabla 2. 5 – Tipos de equipo para Muestreo Pasivo. 41
Tabla 2. 6 - Métodos de colección para el muestreo activo. 43
Tabla 2. 7 - Listado de los algoritmos de preprocesamiento aplicados sobre las resistencias (R) o conductancias (G) de los sensores. Los subíndices V y N corresponden a los valores de resistencia o conductancia cuando los sensores están expuestos al aroma o al gas 76
Tabla 2. 8 – Principales procesos de compensación utilizados sobre los datos de entrada a las diferentes técnicas de reconocimiento de patrones. 77
Tabla 3. 1 – Disposición de pines del MFC 135
Tabla 3. 2 – Sensores de tipo MOS comercializados por Figaro Engineering Inc. 148
Tabla 3. 3 – Modelos de sensores CCMOS comercializados por ams. 150
Tabla 3. 4 - Asignación de Pines para Módulos XBee y XBee-PRO 159
Tabla 3. 5 – Configuración del dispositivo terminal. Comando “ATA1” 170
Tabla 3. 6 – Configuración del coordinador. Comando “ATA2” 170
Tabla 3. 7 – Consumo del módulo en función del modo de bajo consumo programado y la alimentación 172
Tabla 3. 8 - Características de la batería de litio utilizada en la versión 2 y la de NiMH utilizada en la versión 1. 179
Tabla 3. 9 – Especificaciones de los comandos AT utilizados en la configuración del PWM. 180
Tabla 3. 10 – Trama enviada desde el módulo sensor y descripción de cada campo de datos. 194
Tabla 4. 1 – Recomendaciones de temperatura y acondicionamiento para recubrimientos de fibras SPME. 215
Tabla 4. 2 – Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con la técnica de extracción SPME. 221
Tabla 4. 3 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con la técnica de extracción de espacio de cabeza en viales. 223

Tabla 4. 4 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores Microsens MSGS 4000. 225
Tabla 4. 5 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores MiCS. 227
Tabla 4. 6 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores Figaro. 228
Tabla 4. 7 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores CCMOS de Cambridge. 230
Tabla 4. 8 – Comparativa entre los sensores evaluados en esta sección. 230
Tabla 4. 9 - Comparativa entre las técnicas de clasificación evaluados en esta sección. 236
Tabla 4. 10 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Benceno. PNN. 239
Tabla 4. 11 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Tolueno. PNN. 240
Tabla 4. 12 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Etilbenceno. PNN. 240
Tabla 4. 13 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Xileno. PNN. 240
Tabla 4. 14 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de benceno. MLP. 241
Tabla 4. 15 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de tolueno. MLP. 241
Tabla 4. 16 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de etilbenceno. MLP. 241
Tabla 4. 17 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de xileno. MLP. 241
Tabla 4. 18 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 10% de concentración 244
Tabla 4. 19 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 5% de concentración 245
Tabla 4. 20 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 2,5% de concentración 245
Tabla 4. 21 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 1% de concentración 245

Tabla 4. 22 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 0,5% de concentración 245
Tabla 4. 23 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones de BTEX realizadas con WiNOSE. 246
Tabla 4. 24 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones a BTEX realizadas con WiNOSE (3 componentes principales). 247
Tabla 4. 25 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3 (previo PCA con 3 componentes principales). Nodo 1. 248
Tabla 4. 26 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3 (previo PCA con 3 componentes principales). Nodo 2. 249
Tabla 4. 27 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4. 268
Tabla 4. 28 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4. Datos corregidos. 269
Tabla 4. 29 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones con la línea de gases de concentraciones de CO. 270
Tabla 4. 30 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones con la línea de gases de concentraciones de Benceno. 271
Tabla 4. 31 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones con la línea de gases de concentraciones de NO_2 272
Tabla 4. 32 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 20 ml de concentración. 273
Tabla 4. 33 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 15 ml de concentración. 275
Tabla 4. 34 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 10 ml de concentración. 275
Tabla 4. 35 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 5ml de concentración. 276
Tabla 4. 36 – Resultados en las pruebas de diferenciación de concentraciones de BTEX. 276
Tabla 4. 37 - Resultados en las pruebas de discriminación de compuestos BTEX. 277
Tabla 4. 38 - Resultados en las pruebas de discriminación de contaminantes en el aire. 277
Tabla 4. 39 - Resultados en las pruebas de diferenciación de concentraciones con línea de gases. 278
Tabla 4. 40 - Resultados en las pruebas de discriminación de compuestos generados con la línea de gases. 279

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1 Introducción. Antecedentes

La existencia de habitantes en la tierra es dependiente del aire, el cual permite la respiración de organismos vivos. En concreto, la atmósfera constituye el principal mecanismo de defensa de todas las formas de vida. Es por ello que la alteración de la composición de la misma por causas antropogénicas o naturales modifica por lo tanto la calidad del aire (con sus repercusiones sobre los ecosistemas y la salud humana), y puede causar cambios en el clima por su influencia en el balance radiativo terrestre.

A lo largo de la historia siempre se ha consolidado que existe un impacto directo de la contaminación atmosférica sobre la salud. Uno de los primeros casos de ello es la atribución de la muerte de una momia china (The Beauty of Loulan) en el año 1800 a.C. a una enfermedad respiratoria debida a las emisiones de polvo mineral y de combustión de madera. En el año 500 a.C., Lao Tze consideró que existía relación directa entre la actividad humana y la calidad del aire, y fue en el siglo II d.C. cuando se regularon, con leyes romanas en York (Inglaterra), algunas fuentes de contaminación.

Alrededor de 1180 Maimónides (Rabi Mose Ben MAIMON, médico, filósofo y científico sefardí cordobés, 1135-1204) escribía: "Comparar aire de ciudades con el de los desiertos y las tierras áridas, es parecido a comparar las aguas que son sucias y turbias con las que son limpias y puras. En la ciudad, a causa de la altura de sus edificios, la estrechez de sus calles y de todo lo que se vierte desde sus habitantes y sus líquidos [...] el aire se torna estancado, espeso, brumoso y nebuloso… Si el aire se altera alguna vez, incluso ligeramente, el estado del Espíritu Psíquico se alterará perceptiblemente. Por lo tanto, usted encontrará a muchos hombres en los que se notarán defectos en las acciones de la psique con el deterioro del aire. A saber, que desarrollan torpeza de comprensión, faltos de inteligencia y defectos de memoria...". [1]

Las altas tasas de emisiones de contaminantes al medio ambiente se han relacionado con el progreso industrial y urbano a lo largo de la historia. Como ejemplo de las secuelas nocivas de estas emisiones se pueden destacar los grandes impactos provocados por la lluvia ácida en grandes bosques de Europa del norte y central, o la conocida "Gran Niebla" de Londres en diciembre de 1952 consecuencia del crecimiento incontrolado de la quema de combustibles fósiles en la industria y en los transportes. Este último suceso registró como fruto la posibilidad de 12.000 muertes [2], y, por tanto, supuso un hito en la legislación de calidad del aire. El "British Clean Air Act" (Ley británica para el aire limpio) fue proclamado en 1956 y desde entonces se han originado gran diversidad de estudios científicos sobre la calidad del aire, y ha estallado el desarrollo de tecnologías que permitan la reducción de emisiones atmosféricas en núcleos industriales y residenciales.

A raíz de la legislación de 1956, han surgido más directivas, declaraciones y protocolos: el Acuerdo de Estocolmo de 1972, para combatir acidificación (CLRTAP), el Protocolo de Montreal (1987/90), con el fin de establecer un control sobre la capa de ozono. Otros tres acuerdos surgiendo con el fin de controlar el cambio climático: la Declaración de Río (1992), la Cumbre de Kioto (1997) y la Cumbre de Río (2002). Para llevar a cabo todos estos acuerdos internacionales en la Unión Europea, se desarrolla y aplica una legislación ambiental que regula los niveles de emisión de contaminantes en el aire ambiente. El efecto de todos estos

protocolos, directivas y acuerdos se traduce en una gran mejoría en la calidad del aire desde los años setenta.

Por tanto, la preocupación mundial sobre la calidad de aire se refleja en el desarrollo e implementación de políticas cada vez más estrictas. Hay algunas normas y guías actuales que se utilizan comúnmente para la evaluación de la calidad del aire (OSHA, NIOSH, EPA, ASHRAE o de la OMS). La OMS edita la Guía de Calidad del Aire para Europa, que es la principal guía para los miembros de la UE, aunque algunos países (como Alemania) tienen sus propias normas de calidad del aire incluso más estrictas.

Con respecto a los inicios en la medición y control de contaminantes en el aire, se sitúan en el año 1961. Fue entonces cuando el Reino Unido estableció la primera red coordinada nacional de monitorización de contaminación en el aire, llamada la "National Survey" [3]. Esta red se encargaba de monitorizar humo negro y SO_2 en, aproximadamente, 1200 puntos de Reino Unido. Más adelante, en 1987, se creó una red automática urbana de monitorización que, fusionándose con la monitorización de zonas rurales por separado, formó la actual Red Urbana y Rural Automática (AURN). Ésta tiene como misión la medición de los niveles de NO_x, SO_2, ozono, CO, y material particulado (PM_{10} y $PM_{2,5}$).

Actualmente se pueden encontrar en el mercado una gran cantidad de sensores comerciales, pero a menudo dispositivos de bajo coste muestran una clara falta de sensibilidad y de selectividad y los que presentan un alto rendimiento son voluminosos y/o muy costosos. Los principales fabricantes de sistemas de calidad de aire en el mercado proporcionan unidades o módulos separados e independientes para los distintos contaminantes. El precio de todo el sistema dependerá de la cantidad y la tecnología de los sensores que intervienen. En este escenario, micro y nanosistemas son los mejores candidatos para adaptarse a las necesidades de detección, tales como la respuesta rápida, adecuada sensibilidad y selectividad y bajo costo.

2 Proyecto de Investigación

Esta tesis doctoral tiene como objetivo la investigación, diseño y desarrollo de sistemas sensoriales avanzados para el análisis de la calidad de aire. Este tema se encuentra enmarcado dentro de dos proyectos nacionales de investigación: el proyecto NAMIRIS, con título *"Sistema modular basado en micro y nanotecnologías avanzadas para aplicaciones de seguridad y calidad ambiental"* (TEC2010-21357-C05 and TEC2013-48147-C6) del Ministerio de Ciencia e Innovación, y el proyecto TEMIN-AIR, titulado "*Innovación tecnológica en micro y nanosensores para monitorización de la calidad del aire y control Medioambiental*", del Ministerio de Economía y Competitividad (TEC2013-48147-C6).

Con respecto a NAMIRIS, se trató de un proyecto de 3 años (2008-2011) de duración en el que participaron el Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa (CEIT), el Instituto de Microelectrónica de Barcelona del CNM-CSIC, el Instituto de Física Aplicada del CSIC, la Universidad de Barcelona, y la Universidad de Extremadura. Su objetivo principal consistía en desarrollar innovaciones en las tecnologías de detección y control de gas, aplicando las ventajas que suponen las micro y nanotecnologías cuando se trata de mejorar las prestaciones en cuanto a sensibilidad, selectividad y estabilidad de los dispositivos actualmente existentes.

El propósito consistía en el desarrollo de diferentes módulos sensores que fueran integrados en una plataforma común que incluyera la electrónica de acondicionamiento de señal, análisis de datos y control de calidad del aire. En concreto, la Universidad de Extremadura trabajó en el subproyecto titulado "Desarrollo de sistemas de instrumentación y reconocimiento de patrones para microsensores en aplicaciones de seguridad y calidad de aire (INPATSENS)". Éste está ligado básicamente a la tecnología de instrumentación, el reconocimiento de patrones y el control inteligente, en concreto se plantean objetivos generales tales como:

- Desarrollo, diseño y construcción de sistemas de medida y control de los sensores.
- Configuración y selección del sistema de instrumentación electrónica.
- Desarrollo de programas de control para realizar medidas de forma automática.
- Investigación de nuevas técnicas de análisis multivariante para aplicar a las respuestas de los sensores.
- Desarrollo de un sistema de procesamiento de datos optimizado para los sensores del sistema.
- Desarrollo de un prototipo que integre los sensores desarrollados en el proyecto y que cumpla las especificaciones.
- Desarrollo de un sistema de instrumentación y procesamiento de datos integrado en el prototipo de laboratorio.

Por otro lado el proyecto TEMIN - AIR tiene una duración de tres años (2014-2017). Los grupos investigadores participantes en él son : la Universidad de Barcelona, el Instituto de Microelectrónica de Barcelona del Centro Nacional de Microelectrónica (IMB-CNM), el Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información (ITEFI), la Universidad Politécnica de Cataluña, El Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa, y la Universidad de Extremadura. Este proyecto tiene como objetivo investigar en una nueva generación de micro y nanosensores de gas que utilicen las ventajas de las principales tecnologías facilitadoras esenciales (KETS): micro y nanoelectrónica, nanotecnología, materiales avanzados y fotónica, para superar las prestaciones de los dispositivos actuales. Para ello el proyecto incide en las diferentes etapas de fabricación de los sensores y de la constitución de la red de sensores: síntesis y nanoestructuración del material, fabricación de substratos habilitadores, integración de materiales y substratos, test de los dispositivos, desarrollo de una electrónica de control y tratamiento de datos y, finalmente, integración en una red de sensores.

Este trabajo se basa en que las acciones que se están llevando a cabo a nivel de la Unión Europea para combatir el cambio climático se enfocan a entender las causas que lo generan y los efectos que producen con el objeto de poder introducir medidas correctoras que minimicen o reduzcan sus efectos. Para ello, según el IPPCC (Grupo Expertos del Cambio Climático), una de las mejores herramientas son los modelos que predicen la evolución climática. Éstos se forman a partir de datos suministrados por redes de sensores. La hipótesis es que para poder mejorar estos modelos se requiere disponer de redes de sensores de gas de prestaciones mejoradas, lo que se puede conseguir mediante dispositivos más sensibles y/o mediante un número mayor de sensores. Por tanto, el desarrollo de sensores de gas miniaturizados y de bajo coste supone un avance en esta dirección y está en consonancia con la tendencia de la tecnología micro y nano electrónica y con las necesidades de los retos afrontados.

Dentro del mismo Reto del Programa Estatal de Investigación, Técnica y de Innovación se aborda también el problema de la identificación de las fuentes contaminantes debidas al uso de las fuentes de energía. Al igual que en el caso del cambio climático, las redes de sensores de gas también deben ser una ayuda para las políticas de reducción de la contaminación atmosférica, al permitir, mediante la monitorización de las concentraciones de distintos gases, la mejora de la eficiencia en la generación de energía.

A continuación se detallan los objetivos concretos del subproyecto elaborado por la Universidad de Extremadura:

- Caracterización superficial y óptica de los materiales y sensores mediante equipos e infraestructuras de microscopía electrónica y de barrido.
- Desarrollo de un sistema de generación de gases e instrumentación para la medida de sensores impedimétricos y un sistema de medida en baja frecuencia para sensores de ondas acústicas superficiales
- Realización de medidas con los sistemas diseñados para la detección de los gases objetivo en diferentes concentraciones y con distintas condiciones ambientales
- Caracterización de la respuesta de los sensores, definición de modelos para la simulación de sensores y realización de sistemas de compensación de deriva
- Implementación de técnicas basadas en inteligencia artificial para el procesado de los datos de los sensores con objeto de optimizar la detección de los compuestos y contaminantes
- Realización de redes inalámbrica de sensores (basado en motas y en nodos sensores para dispositivos inteligentes) para la realización de medidas de campo
- Programación de aplicaciones en dispositivos portátiles para la realización de medidas y la supervisión y el control de las redes y sistemas de detección

3 Estado del arte. Tendencias actuales y futuras en la medición de contaminantes en el aire

La degradación del medioambiente es uno de los mayores problemas actuales de la humanidad. La contaminación del aire es una importante faceta de este problema, especialmente en núcleos urbanos. Por esta razón, muchas organizaciones y países alrededor del mundo han establecido sistemas de monitorización que proporcionan los datos necesarios para mantener o mejorar la calidad del aire.

Estos sistemas de medida utilizados para tareas de monitorización deben de tener un tiempo de respuesta corto que permita obtener una medida en tiempo real, y un sistema de automatización que les permita operar automáticamente por largos periodos de tiempo. Además está creciendo el interés en dispositivos portátiles debido al alto coste de transporte e instalación de los dispositivos estacionarios [4].

Durante muchos años, la cromatografía de gases ha sido utilizada con fines de separación, identificación y cuantificación de analitos presentes en muestras ambientales analizadas [5] [6]. En concreto, con el uso de ordenadores portátiles y la miniaturización de los tanques de gases portadores, los cromatógrafos móviles de gas integrados con detectores adecuados han

ganado gran popularidad como equipamiento básico en laboratorios tanto civiles como militares [7] - [9]. Éstos han sido utilizados en la monitorización y detección de componentes orgánicos volátiles [10], agentes químicos de guerra [11] o metano y monóxido de carbono [12] en la atmósfera. Además, existen estudios que describen diversas soluciones de diseño en cromatografía de gases [13] entre las que caben destacar sistemas cromatógrafos miniaturizados cuyas ventajas se resumen en el uso de un pequeño volumen de muestra y una muy baja demanda de energía [14]. Gracias a la aplicación de sistemas microelectromecánicos se han llegado a conseguir dispositivos con un área de apenas 12 centímetros cuadrados [15]-[23].

Por otro lado, cabe destacar que en los últimos años ha surgido un nuevo enfoque para evaluar el estado del medioambiente mediante organismos vivos. Se trata de la biomonitorización o monitorización biológica [24], donde un organismo considerado un biomonitor acumula uno o varios contaminantes en sus tejidos, por lo que actúan como un concentrador de analitos que tras haber sido acumulados pueden ser analizados para determinar los contaminantes presentes. Otra aplicación consiste en la observación de la respuesta del organismo ante la presencia de contaminantes: puede implicar cambios inducidos en el comportamiento, las características morfológicas e histológicas o cambios en la estructura de la comunidad de especies. Los organismos utilizados con este propósito son extensos: musgos y líquenes [25] - [27], corteza de árboles [28], agujas de pino , [29] hierba hemiepífita [30] o cuerpos marinos [31] [32] son algunos ejemplos utilizado en estudios recientes.

Con respecto al sistema de extracción de la muestra, se debe conseguir una extracción que contenga todos los compuestos volátiles. Existen varios métodos se han desarrollado para conseguir este objetivo, como pueden ser espacio de cabeza estático [33] y dinámico [34], microextracción en fase sólida [35], o la generación de gases a través de tubos de permeación [36].

Aunque los sistemas de medición detallados anteriormente son actualmente importantes en aplicaciones de calidad del aire, este trabajo está centrado en el desarrollo de dispositivos inalámbricos y con sensores de bajo consumo. Por ello, a continuación se especifica el estado del arte de los actuales sistemas de monitorización, los sensores, las redes inalámbricas, y las técnicas de procesamiento de datos utilizadas para la medición de contaminación atmosférica en este ámbito.

3.1. Sistemas de monitorización de contaminación atmosférica

Se ha distinguido entre dispositivos personales de medición, dispositivos portátiles de monitorización, y dispositivos de bajo coste, móviles o no, puestos en marcha en un entorno real.

En primer lugar, con respecto a dispositivos de medida de la exposición personal, habitualmente han sido utilizados filtros de muestreo pasivo, contadores de partículas y tubos de difusión. Estos métodos pueden proporcionar resultados sencillos, precisos y completos. Sin embargo, debido a que cada filtro o tubo adsorbente típicamente muestrea por duraciones de un día o más, a menudo se pierde información importante de serie temporal cuando se usan estos métodos. Las técnicas de muestreo relativamente recientes permiten una medición

personal de los contaminantes con una resolución temporal, como pueden ser el ejemplo de un monitores portátiles de CO, CO_2 y O_2 [37]; de CO, NO_2 y NOx [38]; de O_3 y NOx [39] - [41]; o de benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno a niveles de ppb [42]. Estos modelos y la mayoría de los monitores personales de exposición en tiempo real son actualmente demasiado caros para ser verdaderamente omnipresentes.

Por otro lado también existen analizadores portátiles para la detección e identificación de componentes o grupos de componentes específicos presentes en el aire, ya sea en espacios cerrados o abiertos [43] [44]. Existen numerosos estudios que describen la construcción y el principio de funcionamiento de distintos dispositivos analíticos portátiles como pueden ser: un espectrómetro de masa portátil para la determinación de benceno, tolueno y xileno en el aire [45], sensores de gas fotométricos portátiles para la detección de tolueno y formaldehído en interior [46] [47], un dispositivo portátil con el uso de sensores de vidrio poroso para la detección de formaldehídos en interior [48], un espectrómetro de movilidad de iones con ionización de ^{63}Ni para la determinación de agentes químicos de guerra [49], instrumentos basados en sensores ópticos [50] - [53], dispositivos portátiles basados en la colorimetría para el análisis de los componentes BTEX [54], o espectómetros portátiles de rayos X para la caracterización de materia particulada (PM) [55].

Por último, también se han desarrollado y puesto en marcha sistemas de monitorización de la calidad del aire de bajo coste, ya que están aumentando en popularidad [56]. Entre algunos de los últimos dispositivos más destacados, desarrollados y utilizados con este fin, se encuentra el sistema *MAQUMON* [57], un nodo habilitado con Bluetooth que transmite los datos de forma transparente a un PDA. Otro ejemplo es *OpenSense*, un sistema de calidad del aire móvil competitivo y de bajo costo. Sin embargo, como se señala en [58], tales sistemas tienen la limitación inherente de ser limitados por la limitada duración de las mediciones y el alto esfuerzo requerido en el análisis de datos. Por otro lado, *USense* [59] ha creado un sistema de calidad del aire construido sobre un hardware comercialmente disponible. También existe un sistema basado se basa en la conectividad GPRS [60], que aunque se trata de un sistema en tiempo real, se centra sólo en la detección de monóxido de carbono y tiene un alto costo. Por último, también se han estudiado el desarrollo de estaciones permanentemente estacionadas de calidad del aire frecuentemente utilizados para proporcionar una lectura de contaminación de alto nivel para los habitantes urbanos [61]. La desventaja de estos sistemas es que no son densos en sus despliegues, y generalmente miden la calidad del aire en un bajo número de puntos alrededor de una ciudad.

En resumen, los trabajos actualmente existentes han conseguido monitorizar los contaminantes comúnmente encontrados de una forma competitiva con respecto a los sistemas de gama alta [58]. Sin embargo, existe una alta fragmentación, es decir, los estudios están polarizados en el estudio de diferentes aspectos del sistema de monitoreo de la contaminación, y carecen de un diseño de sistema holístico.

3.2. Sensores

Los sensores de gas miden la concentración de las especies gaseosas analizando las reacciones entre el material de detección y los gases objetivos, presentando así, los resultados como pulsos o señales eléctricos [62]. Hasta la fecha, cinco principales tipos de sensores de gas son

los más utilizados en dispositivos de bajo coste [63] [64]: sensores electroquímicos, sensores catalíticos, sensores de estado sólido (semiconductores), sensores de radiación infrarroja no dispersiva, y detectores de foto-ionización. Entre ellos, destacan los sensores electroquímicos [39] [65], y de estado sólido [66].

Los sensores de gas de estado sólido, o semiconductores, han sido optimizados durante más de treinta años [67], dándoles una alta sensibilidad para la detección de ciertos gases, un tiempo de respuesta rápido, un tamaño reducido, y un bajo coste en comparación con otros tipos de sensores. De esta forma se han alcanzado sensores de bajo consumo atractivos debido a su facilidad de integración en sistemas electrónicos [68] [69]. Su principio de funcionamiento de se basa en cambios en las propiedades eléctricas de los materiales finos fabricados con un material semiconductor [70]. Estos sensores emplean comúnmente semiconductores de tipo n cuya conductividad es muy sensible a su capa de "agotamiento superficial", que típicamente está nanoestructurada para mejorar la sensibilidad (por ejemplo, [71]). La sensibilidad de estas películas es proporcional al número de sitios tensioactivos disponibles para el adsorción del gas diana ya su relación superficie-volumen, por lo que los esfuerzos, hasta ahora, se han centrado en el dopaje y la nano-estructuración [72] [73]. Además, se han propuesto sensores que se basan en cambios ópticos de películas finas metálicas [74], pero principalmente para detectar moléculas de hidrógeno. Otro ejemplo son los sensores de sulfuro de hidrógeno, comercialmente disponibles, que pueden medir de forma fiable concentraciones de lugar de trabajo muy bajas con una alta resolución.

Por último, resulta interesante destacar que se están realizando importantes avances en el uso del grafeno para la detección de componentes orgánicos volátiles [75].

3.3. Redes Inalámbricas de Sensores (WSN)

Los datos adquiridos por las estaciones con instrumentos tradicionales de medición pueden utilizarse para construir mapas y modelos de contaminación que proporcionen información de situación ambiental y predicción autorizada. Sin embargo, las limitaciones en la resolución espacio-temporal y la calidad de los servicios son frecuentes en estos sistemas [76]. Estas limitaciones resultan en problemas de los sistemas convencionales de monitoreo de la contaminación del aire, tales como la no escalabilidad del sistema, disponibilidad limitada de datos sobre la exposición personal y advertencias fuera de los hechos sobre la exposición aguda. Es por ello que las redes de sensores inalámbricas (WSN) [77] han sido el foco de muchos investigadores durante la última década debido a los avances de la baja potencia y hardware de bajo costo (es decir, sistemas micro-electro mecánicos (MEMS). Una red de sensores inalámbricos se compone de dispositivos de forma inalámbrica interconectados que pueden interactuar entre sí y con su entorno, rodeado por el control y la detección de parámetros físicos [78]. Existen numerosos trabajos relacionados, entre los que se encuentran el diseño e implementación de un sistema de monitorización de la contaminación del aire basado en una red de geo-sensores [79], una red móvil para monitorizar contaminantes y analizar sus efectos en el ambiente [80],o un sistema inteligente de monitorización de la contaminación a través de vehículos [81].

De acuerdo con algunos autores [82] [83], las investigaciones existentes se pueden clasificar en tres categorías en dependencia de los sensores utilizados [84]: redes de sensores estáticos

(SSN) [85] [86], donde los nodos sensores normalmente se localizan en la calle (postes de semáforo, o lugares cuidadosamente seleccionados); redes de sensores comunitarias (CSN) [41] [87], en las que los nodos sensores son llevados por las comunidades públicas, generalmente por personas que están interesadas en la calidad del aire; y las redes de sensores en vehículo (VSN) [88] [89], en las cuales los nodos son acoplados, como su nombre indica, en vehículos motorizados (transporte público o vehículos especiales).

Por último, destacar que, aunque las WSN en sistemas de medición de contaminantes atmosféricos o calidad del aire, se caracterizan por el bajo consumo de energía, complejidad, y coste, presentan un limitado tiempo de vida. Por ello, todas las actuales y futuras investigaciones están enfocadas en la proposición de distintas técnicas con el fin de maximizar el tiempo de vida útil. Entre ellas se encuentran el enrutamiento y difusión de protocolos de datos, las arquitecturas de sistemas escalonados, protocolos MAC de bajo consumo energético, estrategias "duty-cycle" y la colocación redundante de nodos para garantizar la cobertura. Hasta ahora, estas técnicas tan sólo consiguen optimizar y adaptar el consumo de energía para maximizar la vida útil del nodo sensor. Por otro lado, la investigación en aplicación de técnicas de aprovechamiento de energías renovables u otras fuentes de energía (calor corporal, movimiento) para abordar el problema también se está llevando a cabo y podría ser un importante avance para conseguir el funcionamiento continuo de estos dispositivos en el tiempo.

3.4. Procesamiento de datos

Una vez que los datos de la matriz de sensores son recogidos, se requiere un procesamiento de las señales para el posterior análisis y clasificación de datos. Éste se trata de uno de los módulos más importantes en una nariz electrónica. Esta rutina es importante que sea dividida en tres etapas diferenciadas: preprocesado de la señal, extracción de características y reducción de la dimensionalidad, clasificación y toma de decisión [90].

En la etapa de preprocesado, el objetivo es seleccionar un número de parámetros que sean significativos de la respuesta del array a lo largo de tres pasos generales [91]: manipulación de la línea base, compresión y normalización. Para la reducción de dimensionalidad de los datos, entre los métodos más extendidos se encuentran el análisis de componentes principales (PCA), el análisis discriminante lineal (LDA), el análisis discriminante funcional (FDA) o los mínimos cuadrados parciales (PLS). La etapa siguiente es la clasificación de un vector desconocido en una de las clases aprendidas previamente. Los clasificadores más utilizados son los basados en redes neuronales artificiales (ANN) basados en el perceptrón multicapa, clasificadores con función radial basis (RBFs), clasificadores basados en la regla de los K vecinos más cercanos (kNN) y clasificadores cuadráticos. Mediante la validación se puede realizar una evaluación del rendimiento del sistema con el objeto de cambiar el modelo o ajustar los diferentes parámetros para alcanzar un rendimiento óptimo. La validación se suele hacer mediante una de estas tres técnicas: a) holdout (dividir en datos de entrenamiento y validación), b) K-fold cross-validation (se hacen K particiones de forma que cada medida se utiliza eventualmente para entrenamiento y validación) y bootstrap (múltiples particiones test-entrenamiento muestreando con reemplazamiento).

4 Planteamiento del problema

La polución ambiental es un problema de primer orden tanto en los países desarrollados como en los países emergentes y en vías de desarrollo. Se calcula que la exposición continuada a ambientes altamente contaminados causa unos 2,5 millones de muertes prematuras anualmente en todo el mundo, 370.000 de las cuales se producen en Europa. Tres cuartas partes de la población europea viven en áreas urbanas, en las que se lleva a cabo una intensa actividad económica e industrial que causa una importante parte de la contaminación ambiental del planeta. Dicha contaminación tiene efectos perniciosos en la salud de los seres vivos y recientemente la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha anunciado que ha clasificado la contaminación del aire como carcinógeno para los humanos [92]. Los datos publicados por dicha agencia indican que sólo en 2010, 223.000 muertes por cáncer de pulmón en todo el mundo se debieron a esta causa.

La preocupación sobre este asunto es creciente a nivel mundial, y está llevando a los gobiernos de todo el mundo a establecer normativas de calidad ambiental para revertir esta tendencia y reducir la contaminación que tienden a ser cada vez más exigentes.

En concreto, en España se comunica anualmente información sobre la calidad del aire, y en concreto, sobre la evaluación de los siguientes contaminantes: dióxido de azufre (SO_2), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxidos de nitrógeno (NOx), partículas (PM10 y PM2,5), plomo (Pb), benceno (C_6H_6), monóxido de carbono (CO), ozono (O_3), arsénico (As), cadmio (Cd), níquel (Ni) y benzo(a)pireno (B(a)P). Además, se realizaron mediciones indicativas de las concentraciones de otros hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) distintos al B(a)P y de mercurio en aire ambiente, así como mediciones de los depósitos totales de arsénico, cadmio, mercurio, níquel, benzo(a)pireno y los demás hidrocarburos aromáticos policíclicos. Esta comunicación es realizada con el fin de dar una visión global en cumplimiento de las directivas vigentes:

- Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
- Directiva 2004/107/CE (4ª Directiva Hija), relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.
- Directiva (UE) 2015/1480 por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

Aunque el progreso, gracias a las normas impuestas, es positivo y cada vez se obtienen niveles inferiores de contaminantes en el aire, aún existen niveles de contaminación preocupantes para la salud humana y el medio ambiente; un elevado número de ciudadanos españoles vive en aglomeraciones urbanas donde todavía se superan los valores límite obligados por la normativa europea o recomendados por la organización mundial de la salud. Por ejemplo, según el informe de evaluación de la calidad del aire en España de 2014 [93], existen superaciones de los valores objetivos establecidos por la normativa de dióxido de nitrógeno, material particulado (PM10), níquel y, sobre todo, existe un nivel muy elevado de ozono

troposférico debido a la alta insolación y a los altos niveles de sus precursores (NOx y compuesto orgánicos volátiles).

Como consecuencia de todo lo expuesto anteriormente, existe la obligación de monitorizar de manera constante la calidad del aire y se requiere el despliegue de redes de sensores distribuidas. En este contexto, la detección y el control de los contaminantes que originan los problemas ambientales, llevada a cabo de un modo fiable, compacto y de bajo costo es aún una meta por conseguir. Hoy en día, como se ha expuesto anteriormente, en el mercado existen un gran número de sensores y sistemas de detección que se están empleando para la monitorización medioambiental, pero que no cumplen todos los requerimientos de sensibilidad, estabilidad y selectividad, por lo que el desarrollo de sensores sigue siendo un campo de investigación muy activo. Por otra parte, existe un gran interés en conocer los efectos sobre la salud de la contaminación ambiental, en particular sobre ciertas enfermedades con gran prevalencia, tales como el asma o ciertos tipos de alergias. El estudio sobre grupos de personas concretos (niños, ancianos, mujeres embarazadas) es muy difícil de llevar a cabo si no se cuenta con dispositivos portátiles, de bajo costo y con niveles de detección bajos, que permitan medir los contaminantes de interés con precisión y transmitir de forma fiable, segura y sencilla, los datos obtenidos. Esto a su vez serviría como base científica para la elaboración de una nueva normativa ambiental. Además, aunque ya están empezando a surgir los primeros dispotivos con estas características, la detección de contaminación con sensores comerciales de gas se centra generalmente en la identificación de un solo contaminante en la atmósfera [68] [94]. La presencia de diferentes gases interferentes en la atmósfera hace que estas detecciones sean difíciles y vulnerables a errores.

El desarrollo de innovaciones en las tecnologías de detección y control de gas en diversos campos relacionados con la vigilancia ambiental, aplicando las ventajas que suponen las microtecnologías y nanotecnologías permitirá mejorar las prestaciones en cuanto a sensibilidad, selectividad y estabilidad de los dispositivos actualmente existentes, así como a la reducción de su tamaño, y por tanto su consumo de energía y coste. De esta forma, el estudio de distintos sistemas a medida para diferentes aplicaciones de calidad ambiental supondría un impacto en la mejora de la salud pública y la calidad de vida de los ciudadanos. Por otro lado, el propósito de un enfoque modular, deriva en el desarrollo de diferentes dispositivos sensores para los contaminantes objetivos, que tendrían la capacidad de trabajar juntos en una plataforma compartida con capacidades comunes, tales como la electrónica de acondicionamiento de la señal y el procesamiento de datos. Además la mejora de los dispositivos existentes puede ser complementada con mejoras en los sistemas de instrumentación y procesamiento de la señal. Ejemplo de éste podría ser de dispositivos inteligentes y el uso de técnicas avanzadas de inteligencia artificial.

La incorporación como elemento base de los llamados dispositivos inteligentes (tabletas y teléfonos) y la aplicación de la revolucionaria tecnología actual de “Internet de las cosas” haría posible que los propios usuarios de la red sean nodos activos una red monitorización. Esto se traduciría en la posibilidad de la medición de calidad del aire en cualquier punto del mundo de forma instantánea permitiendo la recopilación de suficiente información para actuar de forma consecuente en cada lugar y momento.

En resumen, queda latente la necesidad de mejora en el ámbito de monitorización y detección de contaminantes, y por tanto, la inevitable actuación en el estudio, desarrollo y mejora de instrumentación y procesado de datos para conseguir tal fin.

5 Objetivos y esquema de la memoria

El objetivo principal de este proyecto de tesis es desarrollar nuevos enfoques en las tecnologías de detección de gases en aplicaciones de calidad del aire, incluyendo la mejora de las características de los actuales dispositivos de detección, se diseñará un sistema automatizado de medición e instrumentación y se desarrollarán plataformas portátiles inalámbricas para los sensores desarrollados para su acceso desde dispositivos inteligentes. Además, se desarrollarán diferentes módulos que permitan la utilización de distintos tipos de sensores integrándolos en una plataforma común que incluirá la electrónica de acondicionamiento de señal, análisis de datos y control de calidad del aire. Para conseguir este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos parciales

- Desarrollo, diseño y construcción de sistemas de medida y caracterización de distintos sensores de gas existentes en el mercado.
- Desarrollo de programas de control para realizar medidas de forma automática.
- Desarrollo, diseño y construcción de una plataforma portátil inalámbrica de bajo consumo para la medición con sensores.
- Desarrollo de sistemas de procesamiento de datos optimizado para los sensores de los dispositivos diseñados.
- Realización de medidas con distintos sistemas de extracción de gases, sensores de calidad de aire, instrumentación y procesamiento de datos para su posterior evaluación y concluir con los sistemas óptimos de medición de contaminantes en el aire.

Este trabajo ha sido dividido en cinco capítulos que irán describiendo detalladamente cada uno de los pasos realizados en la realización de la tesis doctoral.

En primer lugar se ha realizado un capítulo de introducción en el que se han descrito los antecedentes y el estado actual correspondientes a la medición de contaminantes en el aire para, a continuación, plantear el problema y los objetivos perseguidos en esta investigación.

En el segundo capítulo se revisa el marco teórico de todos las cuestiones que intervendrán en el desarrollo de la tesis, es decir: se trata el problema causado por la contaminación en la vida de nuestro planeta, los distintos sistemas de medidas existentes para la medición de contaminantes, la base de las redes inalámbrica de sensores, los distintos tipos de sensores de gases y calidad de aire existentes en la actualidad y las distintas técnicas de análisis de contaminación.

A continuación, en tercer lugar, se describen los diferentes dispositivos diseñados y utilizados para la detección de distintos gases a lo largo de este trabajo así como los elementos utilizados en cada uno de ellos. Además se muestran las técnicas de procesado de datos y

reconocimiento de patrones y los distintos sistemas para la generación y extracción de gases desarrollados en cada una de las aplicaciones que han sido probadas.

Establecido un equipo y una metodología general de operación, en el cuarto capítulo se presentan las diferentes experiencias realizadas con los sistemas diseñados.

Finalmente, esta memoria concluye con el capítulo cinco donde se recogen las conclusiones más relevantes de esta investigación.

6 Referencias

[1] A. Requena Rodríguez, Tríadas. Nuevas Lecturas en Ciencia y Tecnología, Netbiblo, 2008.

[2] M. L. Bell, D. L. Davis y T. Fletcher, «A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution,» *Environmental Health Perspectives,* vol. 112, nº 1, pp. 6-8, 2004.

[3] W. S. Laboratory, National Survey of Air Pollution, 1961-71: General Introduction, United Kingdom - a Summary, South East Region (Excluding London) and Greater London Area (Volume 1), Stationery Office Books, 1972.

[4] W. Wardencki, R. J. Katulski, J. Stefánski y J. Namieśnik, «The State of the Art in the Field of Non-Stationary Instruments for the Determination and Monitoring of Atmospheric Pollutants,» *Critical Reviews in Analytical Chemistry,* vol. 38, nº 4, pp. 259-268, 2008.

[5] S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanale, G. Cardinali y M. Severi, «Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 141, nº 1, pp. 322-328, 2009.

[6] F. Peng, P. Xie, Y. Shi, J. Wang, W. Liu y H. Li, «Photoionization Detector for Portable Rapid GC,» *Chromatographia,* vol. 65, nº 5, pp. 331-336, 2007.

[7] J. A. Contreras, J. A. Murray, S. E. Tolley, J. L. Oliphant, H. D. Tolley, S. A. Lammert, E. D. Lee, D. W. Later y M. L. Lee, «Hand-portable gas chromatograph-toroidal ion trap mass spectrometer (GC-TMS) for detection of hazardous compounds,» *Journal of the American Society for Mass Spectrometry,* vol. 19, nº 10, pp. 1425-1434, 2008.

[8] H. Sekiguchi, K. Matsushita, S. Yamashiro, Y. Sano, Y. Seto, T. Okuda y A. Sato, «On-site determination of nerve and mustard gases using a field-portable gas chromatograph-mass spectrometer,» *Forensic Toxicology,* vol. 24, nº 1, pp. 17-22, 2006.

[9] A. L. Makas y M. L. Troshkov, «Field gas chromatography–mass spectrometry for fast analysis,» *Journal of Chromatography B,* vol. 800, nº 1-2, pp. 55-61, 2004.

[10] Y.-Y. Zhou, J.-F. Yu, Z.-G. Yan, C.-Y. Zhang, Y.-B. Xie, L.-Q. Ma, Q.-B. Gu y L. Fa-Sheng, «Application of portable gas chromatography-photo ionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in soils,» *Environmental Monitoring and Assessment,* vol. 185, nº 4, pp. 3037-3048, 2013.

[11] P. A. Smith, D. Koch, G. L. Hook y R. P. Erickson, «Detection of gas-phase chemical warfare agents using field-portable gas chromatography–mass spectrometry systems: instrument and sampling strategy considerations,» *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* vol. 23, nº 4, pp. 296-306, 2004.

[12] J. Dziuban, J. Mróz, M. Szczygielska, M. Małachowski, A. Górecka-Drzazga, R. Walczak, W. Buła, D. Zalewski, Ł. Nieradko, J. Łysko, J. Koszur y P. Kowalski, «Portable gas chromatograph with integrated components,» *Sensors and Actuators A: Physical,* vol. 115,

nº 2-3, pp. 318-330, 2004.

[13] J. D. Fair, W. F. Bailey , R. A. Felty, A. E. Gifford, B. Shultes y L. H. Volles, «Method for rapid on-site identification of VOCs,» *Journal of Environmental Sciences,* vol. 21, nº 7, pp. 1005-1008, 2009.

[14] S.-I. Ohira y K. Toda, «Micro gas analyzers for environmental and medical applications,» *Analytica Chimica Acta,* vol. 619, nº 2, pp. 143-156, 2008.

[15] S. Narayanan, B. Alfeeli y M. Agah, «A micro gas chromatography chip with an embedded non-cascaded thermal conductivity detector,» *Procedia Engineering,* vol. 5, pp. 29-32, 2010.

[16] A. Radadia, A. Salehi-Khojin, R. Masel y M. Shannon, «The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analyzers,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 150, nº 1, pp. 456-464, 2010.

[17] D. Cruz, J. Chang, S. Showalter, F. Gelbard, R. Manginell y M. Blain, «Microfabricated thermal conductivity detector for the micro-ChemLab™,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 121, nº 2, pp. 414-422, 2007.

[18] C.-Y. Lee, C.-C. Liu, S.-C. Chen, C.-M. Chiang, Y.-H. Su y W.-C. Kuo, «High-performance MEMS-based gas chromatography column with integrated micro heater,» *Microsystem Technologies,* vol. 17, nº 4, pp. 523-531, 2011.

[19] J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst y J. Müller, «Mass spectra measured by a fully integrated MEMS mass spectrometer,» *International Journal of Mass Spectrometry,* vol. 264, nº 1, pp. 53-60, 2007.

[20] S. E. Lewis, J. R. DeBoer, J. L. Gole y P. J. Hesketh, «Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 110, nº 1, pp. 54-65, 2005.

[21] A. Fonverne, C. Demesmay, F. Ricoul, E. Rouvière, J. Dijon y F. Vilnet, «New carbon nanotubes growth process in a closed microfabricated channel for liquid chromatography application,» *Sensors and Actuators A: Physical,* vol. 167, nº 2, pp. 517-523, 2011.

[22] B. Dziurdzia, Z. Magonski y S. Nowak, «A ceramic mini system for the detection of hydrocarbon radicals,» *Measurement Science and Technology,* vol. 19, nº 5, 2008.

[23] M. Stadermann, A. D. McBrady, B. Dick, V. R. Reid, A. Noy, R. E. Synovec y O. Bakajin, «Ultrafast Gas Chromatography on Single-Wall Carbon Nanotube Stationary Phases in Microfabricated Channels,» *Analytical Chemistry,* vol. 78, nº 16, pp. 5639-5644, 2006.

[24] L. Li, B. Zheng y L. Liu, «Biomonitoring and bioindicators used for river ecosystems: definitions, approaches and trends.,» *Procedia Environmental Sciences,* vol. 2, pp. 1510-1524, 2010.

[25] Q. Wu, X. Wang y Q. Zhou, «Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application,» *Environment International,* vol. 66, pp. 28-37, 2014.

[26] H. Harmens, L. Foan, V. Simon y G. Mills, «Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review,» *Environmental Pollution,* vol. 173, pp. 245-254, 2013.

[27] S. Augusto, C. Máguas y C. Branquinho, «Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses – A review,» *Environmental Pollution,* vol. 180, pp. 330-338, 2013.

[28] F. Guéguen, P. Stille y M. Millet, «Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence,» *Chemosphere,* vol. 85, nº 2, pp. 195-202, 2011.

[29] E. Lehndorff y L. Schwark, «Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using

pine needles as a passive sampler—Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH),» *Atmospheric Environment,* vol. 38, nº 23, pp. 3793-3808, 2004.

[30] P. H. M. de Paula, V. L. Mateus, D. R. Araripe, C. B. Duyck, T. D. Saint'Pierre y A. Gioda, «Biomonitoring of metals for air pollution assessment using a hemiepiphyte herb (Struthanthus flexicaulis),» *Chemosphere,* vol. 138, pp. 429-437, 2015.

[31] J. Oaten, M. Hudson, A. Jensen y I. Williams, «Effects of organism preparation in metallothionein and metal analysis in marine invertebrates for biomonitoring marine pollution,» *Science of the Total Environment,* Vols. %1 de %2518-519, pp. 238-247, 2015.

[32] L. K. Pandey y E. A. Bergey, «Exploring the status of motility, lipid bodies, deformities and size reduction in periphytic diatom community from chronically metal (Cu, Zn) polluted waterbodies as a biomonitoring tool,» *Science of The Total Environment,* vol. 550, pp. 372-381, 2016.

[33] D. Li, T. Lei, S. Zhang, X. Shao y C. Xie, «A novel headspace integrated E-nose and its application in discrimination of Chinese medical herbs,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 221, pp. 556 - 563, 2015.

[34] W. Muenchmeyer, A. Walte y G. Matz, «Improving electronic noses using a trap and thermal desorption unit,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 69, nº 3, pp. 379 - 383, 2000.

[35] N. Barié, M. Bücking y M. Rapp, «A novel electronic nose based on miniaturized SAW sensor arrays coupled with SPME enhanced headspace-analysis and its use for rapid determination of volatile organic compounds in food quality monitoring,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 114, nº 1, pp. 482 - 488, 2006.

[36] M. Santonico , G. Pennazza, R. Capuano, C. Falconi, T. Vink, H. H. Knobel, M. P. Van der Schee, P. J. Sterk, P. Montuschi y A. D'Amico, «Electronic noses calibration procedure in the context of a multicentre medical study,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 173, pp. 555 - 561, 2012.

[37] L. V. Shum, P. Rajalakshmi, A. Afonja, G. McPhillips, R. Binions, L. Cheng y S. Hailes, «On the Development of a Sensor Module for Real-Time Pollution Monitoring,» de *International Conference on Information Science and Applications (ICISA)*, Jeju Island, South Korea , 2011.

[38] S. De Vito, M. Piga, L. Martinotto y G. Di Francia, «CO, NO2 and NOx urban pollution monitoring with on-field calibrated electronic nose by automatic bayesian regularization,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 143, nº 1, p. 182–191, 2009.

[39] M. I. Mead, O. A. Popoola, G. B. Stewart y R. L. Jones, «The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks,» *Atmospheric Environment,* vol. 70, p. 186–203, 2013.

[40] D. Williams, J. Salmond, Y. Yung, J. Akaji, B. Wright, G. Henshaw, B. Wells, J. Wagner y G. Laing, «Development of low-cost ozone and nitrogen dioxide measurement instruments suitable for use in an air quality monitoring network,» de *8th IEEE Conference on Sensors*, Christchurch, New Zealand, 2009.

[41] D. Hasenfratz, O. Saukh, S. Sturzenegger y L. Thiele, «Participatory air pollution monitoring using smartphones,» de *Proc. 1st Int'l Workshop on Mobile Sensing: From Smartphones and Wearables to Big Data*, 2012.

[42] F. Tsow, E. Forzani, A. Rai, R. Wang, R. Tsui, S. Mastroianni, C. Knobbe, A. J. Gandolfi y N. J. Tao, «A Wearable and Wireless Sensor System for Real-Time Monitoring of Toxic Environmental Volatile Organic Compounds,» *IEEE Sensors Journal,* vol. 9, nº 12, pp. 1734-1740, 2009.

[43] L. F. Capitán-Vallvey y A. J. Palma, «Recent developments in handheld and portable

optosensing—A review,» *Analytica Chimica Acta,* vol. 696, nº 1-2, pp. 27-46, 2011.

[44] G. Huang, L. Gao, J. Duncan, J. D. Harper, N. L. Sanders, Z. Ouyang y R. Cooks, «Direct detection of benzene, toluene, and ethylbenzene at trace levels in ambient air by atmospheric pressure chemical ionization using a handheld mass spectrometer,» *Journal of the American Society for Mass Spectrometry,* vol. 21, nº 1, pp. 132-135, 2010.

[45] M. Yang, T.-Y. Kim, H.-C. Hwang, S.-K. Yi y D.-H. Kim, «Development of a palm portable mass spectrometer,» *Journal of the American Society for Mass Spectrometry,* vol. 19, nº 10, pp. 1442-1448, 2008.

[46] K. Kawamura, M. Vestergaard, M. Ishiyama, N. Nagatani, T. Hashiba y E. Tamiya, «Development of a novel hand-held toluene gas sensor: Possible use in the prevention and control of sick building syndrome,» *Measurement,* vol. 39, nº 6, pp. 490-496, 2006.

[47] K. Kawamura, K. Kerman, M. Fujihara, N. Nagatani, T. Hashiba y E. Tamiya, «Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 105, nº 2, pp. 495-501, 2008.

[48] Y. Y. Maruo y J. Nakamura, «Portable formaldehyde monitoring device using porous glass sensor and its applications in indoor air quality studies,» *Analytica Chimica Acta,* vol. 702, nº 2, pp. 247-253, 2011.

[49] S. Yamaguchi, R. Asada, S. Kishi, R. Sekioka, N. Kitagawa, K. Tokita, S. Yamamoto y Y. Seto, «Detection performance of a portable ion mobility spectrometer with 63Ni radioactive ionization for chemical warfare agents,» *Forensic Toxicology,* vol. 28, nº 2, pp. 84-95, 2010.

[50] X. Yang, Z. Tanaka, R. Newhouse, Q. Xu, B. Chen, S. Chen, J. Z. Zhang y C. Gu, «Portable fiber sensors based on surface-enhanced Raman scattering,» *Review of Scientific Instruments,* vol. 81, nº 12, 2010.

[51] K. M. Cantrell y J. D. Ingle Jr., «The SLIM Spectrometer,» *Analytical Chemistry,* vol. 75, nº 1, pp. 27-35, 2002.

[52] S. Weagant y V. Karanassios, «Helium–hydrogen microplasma device (MPD) on postage-stamp-size plastic–quartz chips,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* vol. 395, nº 3, pp. 577-589, 2009.

[53] I. Vargas-Sansalvador, A. Martínez-Olmos, A. Palma, M. Fernández-Ramos y L. Capitán-Vallvey, «Compact optical instrument for simultaneous determination of oxygen and carbon dioxide,» *Microchimica Acta,* vol. 172, nº 3-4, pp. 455-464, 2011.

[54] A. Allouch, S. Le Calvé y C. A. Serra, «Portable, miniature, fast and high sensitive real-time analyzers: BTEX detection,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 182, pp. 446-452, 2013.

[55] K. Ashley, «Field-portable methods for monitoring occupational exposures to metals,» *Journal of Chemical Health and Safety,* vol. 17, nº 3, pp. 22-28, 2010.

[56] P. Kumar, L. Morawska, C. Martani, G. Biskos, M. Neophytou, S. Di Sabatino, M. Bell, L. Norford y R. Britter, «The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities,» *Environment International,* vol. 75, pp. 199-205, 2015.

[57] P. Völgyesi, A. Nádas, X. Koutsoukos y Á. Lédeczi, «Air Quality Monitoring with SensorMap,» *IPSN '08 Proceedings of the 7th international conference on Information processing in sensor networks,* pp. 529-530, 2008.

[58] W. Jiao, G. S. Hagler, R. W. Williams, R. N. Sharpe, L. Weinstock y J. Rice, «Field Assessment of the Village Green Project: An Autonomous Community Air Quality Monitoring System,» *Environmental Science and Tecnology,* vol. 49, nº 10, pp. 6085-6092, 2015.

[59] S. Brienza, A. Galli, G. Anastasi y P. Bruschi, «A cooperative sensing system for air quality

monitoring in urban areas,» de *International Conference on Smart Computing Workshops (SMARTCOMP Workshops)*, Hong Kong, China, 2014.

[60] L. Jen-Hao, C. Yu-Fan, L. Tzu-Shiang, L. Da-Wei, W. Tzai-Hung, S. Chih-Hong, J. Jehn-Yih y J. Joe-Air, «Developed urban air quality monitoring system based on wireless sensor networks,» de *Fifth International Conference on Sensing Technology (ICST)*, Palmerston North, New Zealand, 2011.

[61] E. G. Snyder, T. H. Watkins, P. A. Solomon, E. D. Thoma, R. W. Williams, G. S. Hagler, D. Shelow, D. A. Hindin, V. J. Kilaru y P. W. Preuss, «The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring,» *Environmental Science and Technology,* vol. 47, nº 20, pp. 11369-11377, 2013.

[62] Y. Xiang, R. Piedrahita, R. P. Dick, M. Hannigan, Q. Lv y L. Shang, «A Hybrid Sensor System for Indoor Air Quality Monitoring,» de *IEEE International Conference on Distributed Computing in Sensor Systems (DCOSS)* , Cambridge, MA, USA, 2013.

[63] J. Chou, Hazardous Gas Monitors. A Practical Guide to Selection, Operation and Applications., New York, USA: McGraw-Hill and SciTech Publishing, 1999.

[64] P. Kumar, A. N. Skouloudis, M. Bell, M. Viana, M. C. Carotta, G. Biskos y L. Morawska, «Real-time sensors for indoor air monitoring and challenges ahead in deploying them to urban buildings,» *Science of the Total Environment,* pp. 150-159, 2016.

[65] J. Gebicki, «Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds,» *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* vol. 77, pp. 1-13, 2016.

[66] S. Zampolli, I. Elmi, F. Ahmed, M. Passini, G. C. Cardinali, S. Nicoletti y L. Dori, «An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 101, nº 1-2, pp. 39-46, 2004.

[67] J. Watson, «The tin oxide gas sensor and its applications,» *Sensors and Actuators,* vol. 5, nº 1, pp. 29-42, 1984.

[68] M. Kamionka, P. Breuil y C. Pijolat, «Atmospheric pollution measurement with a multi-materials sensing device,» *Materials Science and Engineering: C,* vol. 26, nº 2-3, pp. 290-296, 2006.

[69] Z. Al Barakeh, P. Breuil, N. Redon, C. Pijolat, N. Locoge y J.-P. Viricelle, «Development of a normalized multi-sensors system for low cost on-line atmospheric pollution detection,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 241, pp. 1235 - 1243, 2017.

[70] G. W. Ho, «Gas Sensor with Nanostructured Oxide Semiconductor Materials,» *Science of Advanced Materials,* vol. 3, nº 2, pp. 150-168, 2011.

[71] N. A. Isaac, M. Valenti, A. Schmidt-Ott y G. Biskos, «Characterization of Tungsten Oxide Thin Films Produced by Spark Ablation for NO2 Gas Sensing,» *Applied Materials and Interfaces,* vol. 8, nº 6, pp. 3933-3939, 2016.

[72] J. Gaury, E. M. Kelder, E. Bychkov y G. Biskos, «Characterization of Nb-doped WO3 thin films produced by Electrostatic Spray Deposition,» *Thin Solid Films,* vol. 534, pp. 32-39, 2013.

[73] J. Gaury, U. Lafont, E. Bychkov, A. Schmidt-Ott y G. Biskos, «Connectivity enhancement of highly porous WO3 nanostructured thin films by in situ growth of K0.33 WO3 nanowires,» *CrystEngComm,* vol. 16, pp. 1228-1231, 2014.

[74] N. A. Isaac, P. Ngene, R. J. Westerwaal, J. Gaury, B. Dam, A. Schmidt-Ott y G. Biskos, «Optical hydrogen sensing with nanoparticulate Pd–Au films produced by spark ablation,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 221, nº 31, pp. 290-296, 2015.

[75] K. M. Tripathi, T. Kim, D. Losic y T. T. Tung, «Recent advances in engineered graphene and

composites for detection of volatile organic compounds (VOCs) and non-invasive diseases diagnosis,» *Carbon,* vol. 110, pp. 97-129, 2016.

[76] J. Ikram, A. Tahir, H. Kazmi, Z. Khan, R. Javed y U. Masood, «Implementing low cost air quality monitoring solution for urban areas.,» *Environmental Systems Research,* vol. 1, pp. 10-15, 2012.

[77] J. Yick, B. Mukherjee y D. Ghosal, «Wireless sensor network survey,» *Computer Networks,* vol. 52, pp. 2292-2330, 2008.

[78] P. Baronti, P. Pillai, V. W. Chook, S. Chessa, A. Gotta y Y. F. Hu, «Wireless sensor networks: a survey on the state of the art and the 802.15.4 and ZigBee standards,» *Computer Communications,* vol. 30, nº 7, pp. 1655-1695, 2007.

[79] Y. Jung, Y. Lee, D. Lee, K. Ryu y S. Nittel, «Air pollution monitoring system based on geosensor network,» de *IEEE International Geoscience & Remote Sensing Symposium*, Boston, Massachusetts, U.S.A., 2008.

[80] Y. Ma, M. Richards, M. Ghanem, Y. Guo y J. Hassard, «Air Pollution Monitoring and Mining Based on Sensor Grid in London,» *Sensors Journal: Special Issue on Urban Environmental Monitoring,* vol. 8, pp. 3601-3623, 2008.

[81] M. S. Jamil, M. A. Jamil, A. Mazhar, A. Ikram, A. Ahmed y U. Munawar, «Smart Environment Monitoring System by employing Wireless Sensor Networks on Vehicles For Pollution Free Smart Cities,» *Procedia Engineering,* vol. 107, pp. 408-484, 2015.

[82] W. Y. Yi, K. M. Lo, T. Mak, K. S. Leung, Y. Leung y M. L. Meng, «A Survey of Wireless Sensor Network Based Air Pollution Monitoring Systems,» *Sensors,* vol. 15, nº 12, pp. 31392-31427, 2015.

[83] S.-C. Hu, Y.-C. Wang, C.-Y. Huang y Y.-C. Tseng, «A vehicular wireless sensor network for CO2 monitoring,» *IEEE Sensors,* pp. 1498-1501, 2009.

[84] D. Hasenfratz, Enabling Large-Scale Urban Air Quality Monitoring with Mobile Sensor Nodes, Zürich, ETH-Zürich: Ph.D. Thesis, 2015.

[85] A. Kadri, E. Yaacoub, M. Mushtaha y A. Abu-Davya, «Wireless sensor network for real-time air pollution monitoring,» de *1st International Conference on Communications, Signal Processing, and their Applications (ICCSPA)*, Sharjah, United Arab Emirates, 2013.

[86] V. Jelicic, M. Magno, D. Brunelli, G. Paci y L. Benini, «Context-Adaptive Multimodal Wireless Sensor Network for Energy-Efficient Gas Monitoring,» *IEEE Sensors Journal,* vol. 13, nº 1, pp. 328-338, 2013.

[87] D. Méndez, A. J. Pérez, M. A. Labrador y J. J. Marrón , «A participatory sensing system for air pollution monitoring and control,» de *IEEE International Conference on Pervasive Computing and Communications Workshops (PERCOM Workshops)*, Seattle, WA, USA , 2011.

[88] G. Lo Re, D. Peri y S. D. Vassallo, «Urban Air Quality Monitoring Using Vehicular Sensor Networks,» de *Advances onto the Internet of Things*, Springer International Publishing, 2014, pp. 311-323.

[89] A. R. Al-Ali, I. Zualkernan y F. Aloul, «A Mobile GPRS-Sensors Array for Air Pollution Monitoring,» *IEEE Sensors Journal ,* vol. 10, nº 10, pp. 1666-1671, 2010.

[90] S. Marco y A. Gutiérrez-Gálvez, «Signal and Data Processing for Machine Olfaction and Chemical Sensing: A Review,» *IEEE Sensors Journal,* vol. 12, nº 11, pp. 3189 - 3214, 2012.

[91] R. Gutiérrez - Osuna, «Pattern Analysis for Machine Olfaction: A Review,» *IEEE Sensors Journal,* vol. 2, nº 3, pp. 189 - 202, 2002.

[92] D. Loomis, Y. Grosse, B. Lauby-Secretan, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, R. Baan, H. Mattock y K. Straif, «The carcinogenicity of outdoor air pollution,» *The Lancet Oncology,* vol. 14, nº 13, pp. 1262-1263, 2013.

[93] Área de Calidad del Aire. Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial., «Evaluación de la Calidad del Aire en España,» Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014.

[94] S. De Vito, E. Massera, G. Burrasca, A. Di Girolamo, M. Miglietta, G. Di Francia y D. Della Sala, «TinyNose: Developing a wireless e-Nose platform for distributed air quality monitoring applications,» *IEEE Sensors,* pp. 701-704, 2008.

[95] S. Choi, N. Kim, H. Cha y R. Ha, «Micro Sensor Node for Air Pollutant Monitoring: Hardware and Software Issues,» *Sensors,* vol. 9, nº 10, pp. 7970-7987, 2009.

[96] D. Wobschall, «A Wireless Gas Monitor with IEEE 1451 Protocol,» de *SAS 2006 – IEEE Sensors Applications Symposium*, Houston, Texas, USA, 2006.

[97] Y. W. Kim, J. H. Cho y G. J. Jeon, «An Intelligent Wireless Electronic Nose Node for Monitoring Gas Mixtures Using Neuro-Fuzzy Networks Implemented on a Microcontroller,» de *CIMSA 2007, IEEE International Conference on Computational Intelligence for Measurement Systems and Applications*, Ostuni, Italy, 2007.

[98] R. Charles, Y. Krupin, J. Holstead, A. Trcka, L. Pan y S. X. Yang, «Development of a New Electronic Nose for Odour Measurement Utilizing Wireless Sensor Networks,» *Proceedings of the IEEE International Conference on Networking, Sensing and Control. London, UK.,* pp. 455 - 459, 2007.

CAPÍTULO 2:
FUNDAMENTO TEÓRICO

1 Introducción

En este capítulo se trata de ofrecer un enfoque general de las bases teóricas sobre las que se fundamenta el desarrollo de esta tesis.

En primer lugar, se detallan los fundamentos teóricos sobre la contaminación atmosférica: formación y causa, contaminantes, consecuencias, y normativas existentes.

Las técnicas de instrumentación para la medición y análisis de contaminantes aéreos que se han utilizado hasta ahora, se exponen en el desarrollo del siguiente apartado.

A continuación, se detalla brevemente el funcionamiento de cada uno de los principales sensores de gas existentes, tanto los de funcionamiento directo como los complejos o indirectos.

En el apartado quinto, se exponen las redes inalámbricas de sensores, puntualizando en los tipos existentes, topologías más importantes, sus aplicaciones más inmediatas, y las normas o tecnologías más utilizadas. Además se incluye un sub-apartado referente al "SensorCloud", consistente en la incorporación de nubes de datos en el funcionamiento de las redes de sensores inalámbricas.

Por último, se describe la función de los sistemas de procesado de datos y reconocimiento de patrones, así como sus etapas y las técnicas más importantes utilizadas en cada una de ellas.

2 Contaminación en el aire.

La contaminación de aire es definida según la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (EPA) [1] como "la presencia en el aire de contaminantes o sustancias contaminantes que interfieren con la salud humana o el bienestar, o produce algún otro efecto perjudicial medioambiental". Son denominados contaminantes a las sustancias que al ser emitidas a la atmósfera causan el desequilibrio del ambiente.

En la actualidad se plantea el problema de la contaminación de un modo mucho más agudo que en épocas pasadas debido a que sus consecuencias se han hecho latentes a nivel mundial antes de lo que era esperado.

La contaminación en el aire puede ser causada por causas naturales, como las erupciones volcánicas, los incendios forestales no provocados o la actividad de algunos seres vivos. Sin embargo, la mayoría actual de la contaminación producida es debida a la actividad del ser humano en el planeta, como pueden ser la combustión de materia fósil o los procesos industriales.

Para poder entender la importancia que tiene el control de la contaminación, se va a introducir en este capítulo el papel de la atmósfera en la presencia de contaminantes, los principales tipos y fuentes de éstos, las graves consecuencias que ocasiona su presencia sobre la vida en la tierra, y las normativas existentes que regulan su emisión.

2.1 Atmósfera Terrestre

La atmósfera terrestre es definida como la "capa gaseosa que rodea la Tierra" [2]. De esta forma, se llama aire a la mezcla de los gases que conforman la atmósfera.

Su función básica es la perseverancia de la vida en la Tierra, ya que se encarga de absorber la mayor parte de la radiación solar ultravioleta en la capa de ozono, y protege al planeta de los posibles impactos de meteoritos.

Existe una variación de la temperatura y de la densidad de las sustancias que componen la atmósfera dependiente de la altitud. La relación entre temperatura y altitud no es lineal, sino que depende de la capa atmosférica que se considere (Figura 2.1).

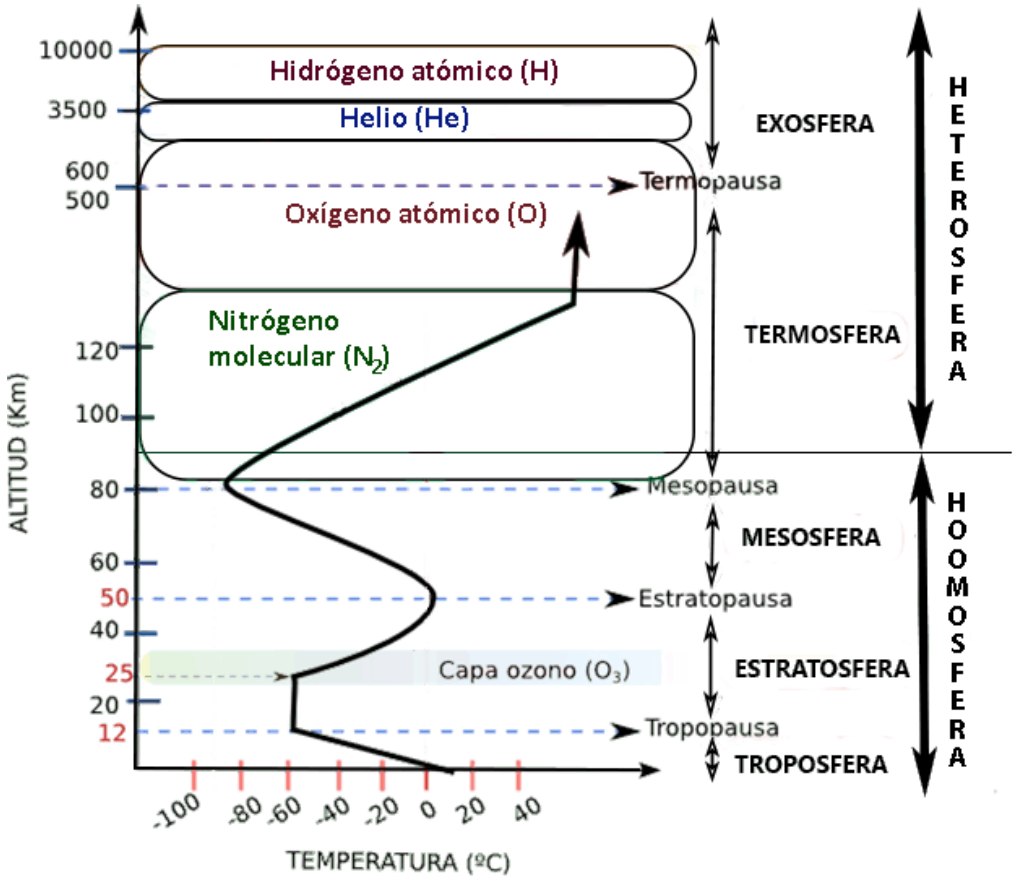

Figura 2. 1 – Gráfica de la estructura de la atmósfera según su temperatura y composición.

Las capas existentes en la atmósfera son:

- Troposfera: es la zona más baja de la atmósfera y se extiende desde la superficie hasta una altura de 10 km (dependiendo de la latitud). La temperatura es inversamente proporcional a la latitud lo cual, sumado al contacto con la superficie terrestre, da como resultado la existencia de movimientos convectivos de masas de aire horizontales y verticales.
- Estratosfera: se extiende hasta los 50 km y la temperatura aumenta con la altitud. Esto se traduce en el impedimento del ascenso de masas frías y más densas por encima de las calientes. Como consecuencia, en esta capa tan sólo existen movimientos horizontales de masas de aire.

    - Ozonosfera: situada a 20 km de altitud, se trata de la zona en la que el ozono es generado en un alto nivel. Esto es debido a la interacción del oxígeno y la luz ultravioleta emitida por el Sol.
- Mesosfera: alcanza una altura de hasta 90 km y, al igual que en la troposfera, la temperatura desciende con la altitud.
- Termosfera o Ionosfera: se puede extender hasta una altura de 600 km y tiene un gradiente positivo de temperatura alcanzando hasta 2000 ºC. La denominación Ionosfera es debida a la destacable presencia de iones. Además, en dependencia de las distintas densidades electrónicas y altitud, esta capa se subdivide en:
    - Capa D
    - Capa E
    - Capa F

  Los iones predominantes son moléculas poliatómicas (NO_3, H_3O) en la zona inferior, cationes metálicos monovalentes (Mg, Fe, Si, Ca) e iones monoatómicos (Oxígeno, Nitrógeno) y diatómicos positivos (O_2, N_2, NO) en la zona intermedia, e iones livianos (Helio, Hidrógeno) en la zona más externa, también denominada magnetosfera.
- Exosfera: se trata de la capa más externa y es esencialmente isotérmica. Su límite con el espacio llega, en promedio, a los 10000 km.

Además, existe otra clasificación de las capas de la atmósfera a grandes rasgos: homosfera y heterosfera. Debido a que la densidad y la presión atmosférica disminuyen de forma exponencial con la altitud, el 99% de la masa total de la atmósfera se encuentra por debajo de los primeros 30 km. Como consecuencia, la composición química en la región situada por debajo de los 90 km es prácticamente la misma (homosfera), mientras que por encima se favorecen los procesos de disociación y por lo tanto se producen cambios importantes en la composición química (heterosfera).

2.1.1 Composición química de la Atmósfera

Tan sólo se va a considerar la homosfera debido a que es donde incide en mayor medida el impacto del hombre. En esta parte de la atmósfera, los gases que están presentes en mayor proporción son el nitrógeno (78%), oxígeno (21%) y argón (0,9%). El 0,1% restante está representado por gran variedad de compuestos gaseosos (Tabla 2.1) [3].

Tabla 2.1 - Compuestos gaseosos presentes en la atmósfera

Compuesto	*Concentración promedio (ppm)*
CO_2	335
Ne	18
He	5,2
CH_4	1,7
Kr	1,1
H_2	0,5
N_2O	0,3
CO	0,12
Xe	0,09
O_3	0,03

Además de los compuestos mostrados en la Tabla 2.1, pueden existir otros debido a la actividad del hombre. Aunque en una atmósfera limpia, no deberían estar presentes, existen en algunas zonas concentraciones de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles, etc. Además de compuestos gaseosos, también existen partículas sólidas y líquidas en suspensión de orígenes diversos como erupciones volcánicas, erosión del suelo o incendios forestales, aunque se estima que un 20% de las partículas en suspensión, son de origen antropogénico. Estas partículas sólidas y líquidas, en la mayor parte de los casos, afectan a los procesos fisicoquímicos producidos en la atmósfera. Las lluvias ácidas o los cambios de climas son consecuencias directas de ello.

2.2 Contaminantes

Se considera contaminante a cualquier componente presente en la atmósfera en cualquier estado que, en consecuencia de la concentración en la que se encuentre, cause efectos nocivos en el entorno (seres vivos o materiales).

Aunque la mayor parte de desequilibrio químico atmosférico es causado por la actuación directa del hombre, también existen contaminantes cuya fuente viene derivada de procesos naturales.

2.2.1 Contaminantes Naturales

La vegetación emite a la atmósfera sustancias orgánicas como pueden ser hidrocarburos saturados lineales de cadena corta (parafinas), hidrocarburos cíclicos (terpenos), bromuro (CH_3Br) e ioduro de metilo (CH_3I).

Por otro lado, la fermentación anaeróbica, que se lleva a cabo en superficies húmedas con baja concentración de oxígeno (pantanos, fangales, arrozales, etc.), genera metano (CH_4), monóxido de nitrógeno (NO), sulfuro de hidrógeno (SH_2), y sulfuro de carbono (S_2C). Este tipo de contaminación también puede ser producido en lagos o ríos con alta concentración de nitratos.

El océano es otra fuente de emisión de gases a la atmósfera. Entre ellos se pueden destacar el monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), cloruro de metilo (CH_3Cl), óxido de nitrógeno (N_2O), sulfuro de carbonilo (SCO) o sulfuro de carbono (S_2C).

Asimismo, las descargas eléctricas producidas en las tormentas se generan altas temperaturas que facilitan la combinación de nitrógeno y oxígeno. De esta forma, se genera gran cantidad de monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2).

Otra gran fuente natural de contaminantes son las erupciones volcánicas. En concreto los compuestos expulsados a la atmósfera son dióxido de azufre (SO_2), sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, ácido clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF). Además, también se emiten partículas principalmente de origen inorgánico.

Los procesos biológicos que tienen lugar en el suelo producen emisiones de NO, amoníaco (NH_3) y N_2O. En concreto el N_2O ve incrementada su emisión hacia la atmósfera debido a la utilización masiva de fertilizantes y abonos por parte del hombre.

Con respecto a las partículas en suspensión o material particulado (PM) son contaminantes que engloban varias sustancias, ya sean sólidas o líquidas. En concreto las PM_{10} (partículas gruesas de diámetro ≤ 10 μm) son emitidas por procesos mecánicos o de evaporación: minerales locales o transportados, partículas biológicas de restos vegetales y aerosoles marinos.

Finalmente, en el caso de los incendios forestales, se generan gran cantidad de contaminantes. Aunque, en el caso de los incendios naturales, se trata de una contaminación que la naturaleza puede asumir completamente. Sin embargo, los incendios provocados por el ser humano, sí que suponen una gran fuente de contaminantes. En concreto, se emiten a la atmósfera gases como CO_2, CO, NO, NO_2, SCO y CH_3Cl, y por otro lado, también se generan cenizas y partículas en suspensión.

En la Tabla 2.2 se listan los principales contaminantes de origen natural así como la principal fuente de emisión de cada uno de ellos [3].

Tabla 2.2 - Contaminantes derivados de la naturaleza y su origen.

Contaminante	***Origen***
CO	Océanos, incendios forestales
CO_2	Deforestaciones, respiración de las plantas.
CH_4	Fermentación intestinal. Océanos, zonas húmedas.
NO y NO_2	Incendios forestales, procesos anaeróbicos en el suelo, descargas eléctricas.
N_2O	Desnitrificación, océanos.
NH_3	Procesos areóbicos en el suelo.
SO_2	Erupciones volcánicas.
SH_2	Zonas húmedas, erupciones volcánicas.
S_2C	Zonas húmedas, océanos.
SCO	Erupciones volcánicos, océanos.
HCl y HF	Erupciones volcánicas.
CH_3Cl	Océanos, incendios forestales.
CH_3Be y CH_3I	Emisiones biogénicas.
Parafinas	Emisiones biogénicas.
Terpenos	Vegetación.
PM_{10}	Incendios Forestales y emisiones volcánicas.

2.2.2 Contaminantes antropogénicos

Este tipo de contaminación suele estar localizada, en su mayor parte, en los centros urbanos. Aun así, puede afectar a zonas alejadas del foco emisor.

En la Tabla 2.3 se enumeran todos los contaminantes principales debidos a la acción del hombre y sus orígenes.

Tabla 2.3 - Contaminantes derivados de la acción antropogénica y su origen.

Contaminante	***Origen***
CO	Combustión de hidrocarburos y biomasa.
CO_2	Combustión de hidrocarburos.
CH_4	Emisiones de residuos.
NO_x	Procesos de combustión.
NH_3	Procesos areóbicos en el suelo.
SO_2	Combustión de hidrocarburos.
SH_2	Refinerías e industria papelera.
Compuestos clorofluorocarbonados (CFC)	Aerosoles
HCl	Combustión de Carbón y Plásticos.
CH_3Cl	Combustión de Plásticos.
CH_3Br	Procesos de Fumigación.
Alquenos	Emisiones de vehículos
Mercaptanos o Tioles	Refinerías e industria papelera.
PM_{10}	Emisiones vehículos, industria.
$PM_{2,5}$	Diésel

La combustión de hidrocarburos genera CO_2 y H_2O; sin embargo, cuando ésta es ineficiente, se generan alto contenido de CO y compuestos orgánicos (hexano, etileno, benceno, tolueno,…). Además, debido a la concentración de azufre que contienen los combustibles fósiles, también se emite a la atmósfera SO_2.

Por otro lado, en los procesos que se llevan a cabo a altas temperaturas, como erupciones volcánicas, descargas eléctricas en una tormenta o el funcionamiento de vehículos motorizados, existen emisiones de óxidos de nitrógeno (NO y NO_2).

Asimismo, debido a las actividades industriales también se generan contaminantes. Entre ellos se encuentran en cloruro de metilo (CH_3Cl), el tricloroetano ($C_2H_3Cl_3$) o el tricloroetileno (C_2HCl_3), utilizados como disolventes habitualmente.

Con respecto a los conocidos clorofluorcarbonos (CFC), se tratan de unos compuestos utilizados en numerosas aplicaciones por el ser humano: extintores, sistemas de refrigeración, o sprays. Estos compuestos con emitidos en grandes cantidades a la atmósfera y, en concreto, ascienden hasta la estratosfera donde reaccionan con el ozono estratosférico.

Por otro lado, el ozono troposférico se localiza en las capas más bajas de la atmósfera y se considera un contaminante secundario, ya que no se emite directamente a la atmósfera, sino que se forma a partir de ciertos precursores (compuestos orgánicos volátiles no metálicos, COVNM), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx), y en menor medida, metano (CH_4)) que tienen su origen en los procesos de combustión (tráfico e industria). Por acción de la luz solar, estas sustancias químicas reaccionan y provocan la formación de ozono. Como la luz solar es uno de los principales factores que influyen en estas reacciones, es en primavera y verano cuando se alcanzan las máximas concentraciones.

Como ya se ha citado, entre los agentes contaminantes que dan lugar a la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera, se encuentran los óxidos de nitrógeno, que siguen el mecanismo de reacción que se describe a continuación:

$$NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)\ NO_2(g) + luz \rightarrow NO(g) + O(g)\ O(g) + O_2(g) \rightarrow O_3(g)$$

El resto de contaminantes precursores siguen procesos similares para la formación del ozono.

Aunque las PM_{10} son principalmente de origen natural, también existe un aporte antropogénico debido a partículas derivadas de procesos industriales, tráfico (asfalto erosionado y restos de neumáticos), o labores y quemas agrícolas. Por el contrario, el principal origen de las $PM_{2,5}$ es antropogénico, especialmente por las emisiones de los vehículos diesel, estando fundamentalmente formadas por partículas secundarias: nitratos y sulfatos (originados por oxidación de NOx y SOx), aerosoles orgánicos secundarios, como el peroxiacetil nitrato (PAN) y los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA).

Por último, otros contaminantes emitidos por focos antropogénicos son metales. Estos provienen de la industria metalúrgica en general y los más abundantes son el plomo, cadmio, zinc y el vanadio.

2.2.3 Comportamiento en la atmósfera

La mayoría de los contaminantes emitidos se acumulan en la troposfera. Una vez allí, debido a los movimientos convectivos de las masas, se mezclan y reaccionan con otros compuestos presentes. Posteriormente sedimentan separándose de la reacción y, finalmente, se depositan sobre los océanos y el suelo. Este retorno a la superficie terrestre puede ocurrir por depósito húmedo (a través de lluvia, nieve o niebla) o por depósito seco (por acción de la gravedad). Un contaminante puede sufrir una reacción química que lo transforme en sólido, como el SO_2 producido por combustiones. Además puede fijarse en la superficie de partículas de aerosoles existentes en el medio atmosférico (adsorción).

Se denomina capa de mezcla a la baja troposfera, entre los 50 m y 5 km por encima del suelo. Esto es debido a que en esta zona, los contaminantes se desplazan verticalmente y horizontalmente, debido a las turbulencias propias de esta región, dando lugar a una distribución homogénea.

Durante la permanencia del contaminante en el aire, es posible que se transforme químicamente dando lugar a uno nuevo (contaminante secundario) con propiedades químicas y físicas, generalmente, distintas. Estas transformaciones químicas pueden ser heterogéneas (distintos estados) u homogéneas (iguales estados) [4].

Por otro lado, aunque existe una barrera química y una barrera térmica que lo dificulta, algunos contaminantes gaseosos o partículas pequeñas de tamaño inferior a 1μm, emitidos por el hombre y con estabilidad química, consiguen ascender hasta la estratosfera destruyendo el O_3 que allí se genera. La barrera química existente en la troposfera está compuesta por radicales OH que provocan la degradación de contaminantes. Con respecto a la barrera térmica, es debida a que la variación de temperatura en la troposfera y en la estratosfera es distinta. De esta forma, en el límite entre ambas capas, se crea una zona que dificulta la ascensión de los contaminantes.

Por último, cabe destacar la diferencia entre la emisión y la inmisión de un contaminante. La emisión se refiere a la cantidad de sustancia contaminante que vierte a la atmósfera una determinada fuente. Suele expresarse en unidad de masa por unidad de tiempo (kg/h, tm/año). Por otro lado, La inmisión hace mención a la concentración en la atmósfera de ese contaminante, es decir, es la cantidad de contaminante que se respira o se mide y suele expresarse en unidad de masa por unidad de volumen (µg/m3). Es el comportamiento de la atmósfera, con sus fenómenos de transporte y difusión, y con las reacciones químicas que en ella tienen lugar, el que determina los niveles de inmisión existentes para unas emisiones determinadas.

2.3 Consecuencias

Los efectos nocivos de los contaminantes del aire en los seres humanos han sido la principal razón de los esfuerzos para comprender y controlar sus fuentes. Durante las últimas dos décadas, la investigación sobre el depósito ácido en los ecosistemas a base de agua y las emisiones de gases de efecto invernadero en el clima ha ayudado a volver a hacer hincapié en la importancia de los contaminantes del aire en otros receptores tales como los ecosistemas.

2.3.1 Consecuencias en estructuras

Aunque los daños más divulgados sean los producidos al medio ambiente y a la salud, los químicos contenidos en la contaminación del aire también es causa del deterioro de edificaciones, monumentos, estatuas al aire libre, así como a muchas otras estructuras.

2.3.1.1 Metales

Los principales efectos de los contaminantes del aire en los metales son la alteración de sus propiedades eléctricas, y la corrosión de su superficie. Existen dos tipos de metales: ferrosos y no ferrosos. Los primeros, contienen hierro y puede incluir acero. Los metales no ferrosos, en cambio, no contienen hierro, como pueden ser el zinc, aluminio, cobre, o plata. La humedad, la temperatura y el tipo de contaminante son los factores responsables de la velocidad de corrosión de los metales [5]. El papel de la humedad en la corrosión de metales y otras superficies es doble: actúa como disolvente de las contenciones y como medio para la electrólisis en los metales. Además, la presencia de iones de sulfato y cloruro acelera la corrosión de los metales.

Varios estudios se han llevado a cabo en las zonas urbanas para estudiar el efecto que tiene exposición a la contaminación del aire en el metal. En Tulsa, Oklahoma, discos de hierro forjado fueron expuestos en varios lugares [6] usando el cambio de peso para medir la corrosión. Los resultados indicaron altos índices de corrosión cerca de sectores industriales que contienen una refinería de petróleo e instalaciones de fabricación de ácido sulfúrico y fertilizantes. Por otro lado, Upham [7] llevó a cabo una investigación de la corrosión de metales en Chicago y se concluyó que la corrosión es mayor en lugares del centro que en las zonas suburbanas. Además también se ha demostrado que los metales no ferrosos también están sujetos a la corrosión, pero en menor grado que los metales ferrosos.

2.3.1.2 Piedra

La principal preocupación en lo que respecta a la contaminación del aire es la suciedad y el deterioro de la piedra caliza, que es ampliamente utilizado como material de construcción y

para estatuas de mármol. Muchos edificios en ciudades antiguas han estado expuestos a SO_2 y CO_2 durante décadas. Este SO_2 junto con la humedad reaccionan con la piedra caliza ($CaCO_3$) para formar sulfato de calcio ($CaSO_4$) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Estos dos sulfatos, que son bastante solubles en agua, provocan la degradación de bloques. Además, los sulfatos de calcio pueden penetrar en los poros de la piedra caliza, recristalizarse y expandirse, causando como consecuencia un mayor deterioro de la piedra [8]. Por otro lado, el CO_2 en presencia de humedad forma ácido carbónico. Este ácido convierte la caliza en bicarbonato, también soluble en agua, pudiendo ser diluido por la lluvia. Esta es la causa principal del deterioro de las estatuas de mármol [9].

2.3.2 Consecuencias en la atmósfera

La presencia de compuestos contaminantes en el aire atmosférico, desemboca en la reacción con los componentes allí presente alterando el funcionamiento normal del sistema. Como resultado de ello, se provocan fenómenos no naturales como el smog, o niebla contaminante, y el depósito ácido.

2.3.2.1 Smog

La palabra smog, proviene del inglés “smoke” (humo) y “fog” (niebla) y se trata de una mezcla química de humo y niebla, que es extremadamente desagradable y nociva para la salud. Es un tipo de polución atmosférica con concentraciones de óxido de sulfuro y de nitrógeno, hidrocarburos y millones de partículas de plomo, manganeso, cobre, níquel, cinc y carbón.

Existen dos tipos de smog: el sulfuroso y el fotoquímico. El primero es el resultado de la descomposición en la atmósfera de los gases de azufre en presencia de niebla.

En cambio, el smog fotoquímico, se origina al interaccionar la luz solar con los óxidos de nitrógeno, apareciendo generalmente durante las grandes olas de calor del verano.

Cuando estos gases, que proceden en su mayoría de la combustión de la gasolina en los vehículos, quedan libres en la atmósfera, se combinan con los rastros de hidrocarburos atmosféricos, transformándose por acción de los rayos ultravioleta en una mezcla muy tóxica de poderosos oxidantes. También pueden provenir de explosiones nucleares provocadas con fines bélicos o de accidentes en el manejo de materiales radioactivos.

El smog, además de reducir la visibilidad y dañar las plantas, los gases y partículas que lo componen provocan alteraciones en la salud humana como pueden ser la irritación de las vías respiratorias (nariz, tráquea y pulmones), anemia (a causa de la alta concentración de monóxido de carbono (CO), que bloquea el intercambio de oxígeno en los pulmones y en la sangre), Irritación de los ojos y la piel, y enfermedades (gripe, tuberculosis) por la alta concentración de agentes patógenos en el aire.

2.3.2.2 Depósito Ácido

La lluvia ácida es sólo un componente del depósito ácido, una descripción más adecuada de este fenómeno. Así, el depósito ácido es la combinación del depósito húmedo y el depósito seca, siendo la primera la que se conoce comúnmente como lluvia ácida.

A una temperatura de 20 ° C, el agua de lluvia natural tiene un pH de 5,6. Este valor puede ser modificado por la presencia de SO_2, NOx, H_2SO_4, o HNO_3. Estos ácidos se disocian y liberan

iones de hidrógeno acidificando las gotas de lluvia. Por otro lado, los compuestos básicos también influyen en el pH: iones de calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), y amonio (NH_4^+) ayudan a neutralizar la gota de lluvia. En conclusión, el pH general de la lluvia es una combinación de los efectos del ácido carbónico, sulfúrico y nítrico, y de los neutralizadores.

Los principales elementos del depósito ácido se muestran en la figura 2.2 [10]. El depósito seco se produce cuando el SO_2, NO_2 y HNO_3 entran en contacto y se adhieren a la superficie de la vegetación, el suelo, el océano y otros materiales. Si las superficies están húmedas o líquidas, estos gases se diluyen formando ácidos idénticos a los que se forman en la lluvia ácida. Otra forma de incorporación de ácido sulfúrico en las gotas de lluvia es durante la formación de nubes, ya que partículas finas o gotas de ácido pueden actuar como núcleos en los que el agua se condensa. Además, a medida que la gota de agua cae por debajo de la nube, gases ácidos y partículas de aerosol adicionales se pueden incorporar en ella.

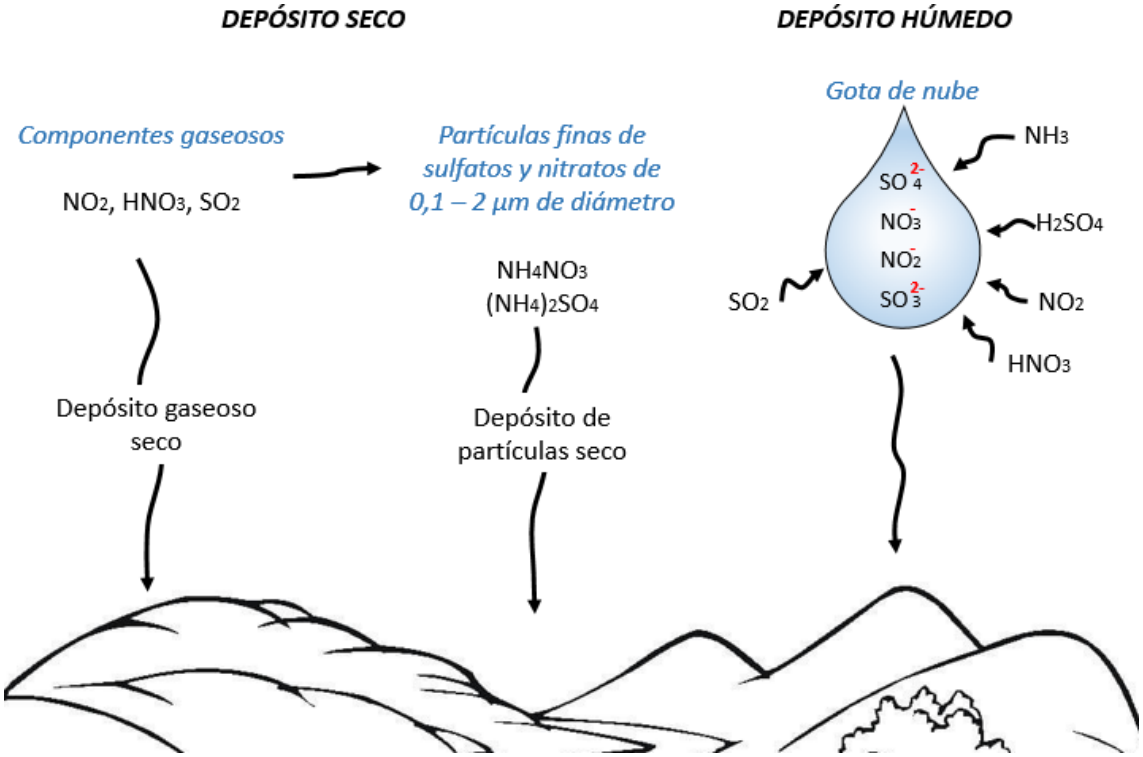

Figura 2. 2 - Tipos y elementos del depósito ácido.

Existen varias consecuencias del depósito ácido sobre tierra, vegetación y medios acuosos. El efecto más conocido es la acidificación de los sistemas acuáticos de agua dulce. La capacidad de los suelos para tolerar el depósito ácido es muy dependiente de la alcalinidad del suelo. En las cuencas hidrográficas con suelos delgados con poca capacidad de neutralización, los lagos y arroyos son susceptibles a bajo pH y niveles elevados de aluminio. Esta es muy tóxica para algunos seres vivos acuáticos [11].

Otro efecto en el ecosistema, es la reducción del crecimiento de árboles en los bosques. Debido al depósito de ácidos en el suelo, el proceso de lixiviación elimina los nutrientes necesarios. Por lo tanto, la continua pérdida de una parte de los minerales del suelo puede causar una reducción en las tasas futuras de crecimiento de los árboles o un cambio en los tipos de árboles que puedan sobrevivir en un lugar determinado [12] [13].

2.3.3 Enfermedades

En la actualidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estima la contaminación atmosférica es la responsable de alrededor de dos millones de defunciones prematuras cada año. Además, el mayor número de estas consecuencias suceden en los países en desarrollo.

Los contaminantes cuyos efectos sobre la salud son más preocupantes en los países más desarrollados son las partículas en suspensión, el ozono y el dióxido de nitrógeno. Con respecto a los niveles de SO_2 y de CO, se han visto reducidos debido a las mejoras en los procesos de combustión en industrias, calefacción y automóviles [14].

En los últimos años ha existido una gran evolución en la investigación de las consecuencias sobre la salud derivadas de la contaminación atmosférica. Como resultado de ello, han proliferado los trabajos, estudios y proyectos científicos en todo el mundo sobre ello.

En Europa, el proyecto APHEA (Contaminación del Aire y Salud: Enfoque Europeo) [15] y en Estados Unidos el estudio NMMAPS (Estudio Nacional de Comorbilidad, Mortalidad y Contaminación del Aire) [16] [17] se encuentran entre los estudios que han aportado más al conocimiento sobre el impacto de la contaminación en la salud. En España, el proyecto EMECAM - EMECAS ha estudiado la relación a corto plazo de la contaminación atmosférica en la población de 16 ciudades españolas [18].

Estos estudios dan como resultado, en relación a las partículas, que un incremento diario de 10 µg/m3 en los niveles de PM10 supone un aumento en el número de defunciones diarias de alrededor del 0,6%. Con respecto a los ingresos hospitalarios derivados por causas respiratorias en personas mayores de 65 años, como resultado del mismo incremento anterior de PM10, se obtiene un aumento entre el 1 y el 1,5 % [19] . Además, dadas las mismas condiciones, en España se ha obtenido un aumento del 1,5 % en el número de ingresos por causas cardiacas [20].

Por otro lado, los proyectos APHEA y NMMAPS han encontrado una asociación entre el incremento del ozono troposférico y el riesgo de defunción, sobre todo por causas respiratorias y cardiovasculares [21] [22].

Como consecuencia del conocimiento de los efectos de la contaminación sobre la salud, la OMS ha situado el control de la contaminación atmosférica como una de sus líneas de actuación en la salud pública. De este modo, ha redactado directrices referentes a la calidad del aire y el nivel máximo de contaminantes aconsejado, las cuales se muestras en la Tabla 2.4 [23].

Tabla 2.4 - Directrices de la Organización Mundial de la Salud sobre el nivel máximo de contaminantes atmosféricos tolerables.

Contaminante	*Promedio de tiempo*	*Directrices sobre la calidad del aire*
$PM_{2.5}$	1 año	10 mg/m^3
	24 horas	25 mg/m^3
PM_{10}	1 año	20 mg/m^3
	24 horas	50 mg/m^3
	8 horas (diario)	100 mg/m^3
O_3	1 año	40 mg/m^3
NO_2	1 hora	200 mg/m^3
	24 horas	20 mg/m^3
SO_2	10 minutos	500 mg/m^3

2.3.3.1 Enfermedades derivadas de la exposición a partículas

Las consecuencias más directas debidas a la exposición a partículas están asociadas a los problemas respiratorios, como la inflamación pulmonar, pero además pueden interferir aumentando el riesgo de infecciones.

Como ejemplo, un estudio muestra el efecto que tiene sobre la capacidad pulmonar la exposición crónica al tabaco o a la contaminación atmosférica [24]. Una función pulmonar deficiente (medida, por ejemplo como disminución del volumen espiratorio forzado en un segundo) se relaciona con inflamación sistémica y con enfermedades crónicas inflamatorias. Por lo tanto, la función pulmonar puede ser utilizada como un marcador de esperanza de vida. En la figura 2.3, en la que se representa la función pulmonar de las distintas poblaciones frente a la edad, se pueden observar estos resultados.

Además de la relación entre la contaminación atmosférica por partículas y los problemas respiratorios, también existen estudios que establecen una relación con problemas en el sistema cardiovascular. Una de las principales hipótesis es que las partículas activan algunos mediadores que provocan un aumento de la coagulabilidad sanguínea [25]. Además, también se ha encontrado una asociación de la exposición a partículas con la hipertensión arterial [26].

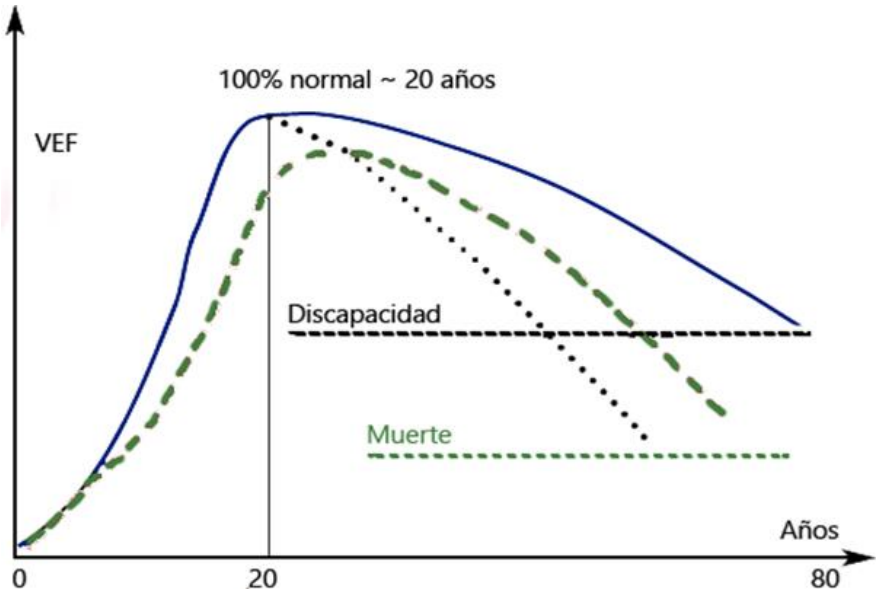

Figura 2. 3 - Evolución de la función pulmonar (medida como el volumen espiratorio máximo en el primer segundo, VEF1) en población sana (línea continua); en población fumadora (línea de puntos) y en población expuesta a contaminación atmosférica (línea discontinua).

2.3.3.2 Enfermedades derivadas de la exposición a gases

El gas dañino más conocido es el monóxido de carbono (CO), a parte de su popular toxicidad sobre el sistema cardiovascular, puede producir disnea (dificultad de respiración) e hipoxia (falta de oxigenación en la sangre) al provocar la formación de carboxihemoglobina [27].

Asimismo, el dióxido de nitrógeno (NO_2) puede producir un incremento del riesgo de infección pulmonar debido la respuesta inflamatoria de este contaminante [28].

Por último, en relación al ozono troposférico, los resultados de algunos estudios sugieren que, además de su capacidad oxidante para causar inflamación pulmonar [29], la exposición al ozono puede incrementar el trabajo del miocardio y alterar el intercambio de gases en los pulmones hasta un grado que podría ser clínicamente importante en personas con daño cardiovascular preexistente [30].

2.3.4 Consecuencias a largo plazo

Además de las consecuencias directas que produce la contaminación atmosférica en el aire, también se han observado consecuencias que se están obteniendo a largo plazo sobre nuestro planeta. Entre las más destacadas se encuentran el agujero creado en la capa de ozono a causa, principalmente, a los compuestos clorofluorocarbonados (CFC), y el alarmante calentamiento global terrestre.

2.3.4.1 Capa de Ozono

Como se ha explicado anteriormente, el ozono es generado en la estratosfera, concretamente a partir de la foto-disociación del oxígeno molecular:

$$O_2 + luz \rightarrow O + O$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 + calor$$

Por otro lado, el ozono puede combinarse con el oxígeno atómico o foto-disociarse:

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 + \text{calor}$$

$$O_3 + \text{luz} \rightarrow O_2 + O$$

Debido a que los procesos de disociación de ozono son más lentos que los de formación, se produce una acumulación. Sin embargo, en la estratosfera existen otros compuestos químicos de origen natural y de origen antropogénico que intervienen en procesos químicos que dan lugar a la desaparición del ozono:

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$$

$$XO + O \rightarrow X + O_2$$

Donde X, el catalizador de la reacción, puede representar al hidrógeno, bromo o cloro atómico, al radical OH, al NO o al CO.

A mediados de los años 1980 se empezó a acumular pruebas de que a finales del invierno se había formado un "agujero" en la capa de ozono del Polo sur, donde el ozono se había reducido aproximadamente un 50 %. El descubrimiento del "agujero de ozono" antártico fue dado a conocer por los científicos Joe Farman, Brian G. Gardiner y Jon Shanklin, del British Antarctic Survey, a través de un artículo en Nature en mayo de 1985 [31].

2.3.4.2 Cambio climático global

El calentamiento en la escala mundial que se está produciendo como consecuencia del aumento de dióxido de carbono (CO_2) y otros gases de efecto invernadero (los que absorben y vuelven a emitir partes de la radiación infrarroja de la Tierra). En consecuencia, las lecturas del termómetro de todo el mundo han aumentado de manera constante desde el inicio de la revolución industrial. En concreto, la mayor parte del calentamiento se ha producido en los últimos 35 años, habiéndose registrado 15 de los 16 años más calientes a partir del año 2001.

De acuerdo con un análisis de la temperatura en curso llevada a cabo por científicos del Instituto Goddard de Estudios Espaciales (GISS), la temperatura media global en la Tierra (la cual representa un promedio sobre toda la superficie de la tierra) ha aumentado aproximadamente 0,8 °C desde 1880. Esta temperatura depende principalmente de la cantidad de energía que el planeta recibe del Sol y lo que se irradia de nuevo en el espacio (cantidades que cambian muy poco). La cantidad de energía irradiada por la Tierra depende en gran medida de la composición química de la atmósfera, sobre todo la cantidad de gases de efecto invernadero que atrapan el calor.

Un dato demostrativo de esta consecuencia, es que el 2015 ha sido el año más caluroso jamás registrado en la Tierra. El 20 de enero de 2016, los científicos de la NASA y la Administración Oceánica y Atmosférica Nacional (NOAA) publicó sus análisis de las temperaturas superficiales durante el año pasado [32]. Las temperaturas medias mundiales desde enero a diciembre el año 2015 fueron 0,87 ºC por encima de la norma (que se define como un período 1951-1980 base) y más de un grado centígrado más altas que en 1880, cuando comenzó el constante mantenimiento de registros.

En la figura 2.4 se muestra un mapa de las anomalías de la temperatura global en 2015. No muestra las temperaturas absolutas, sino que muestra cuánto se han calentado o enfriado el planeta en comparación con el período base de 1951-1980 [33].

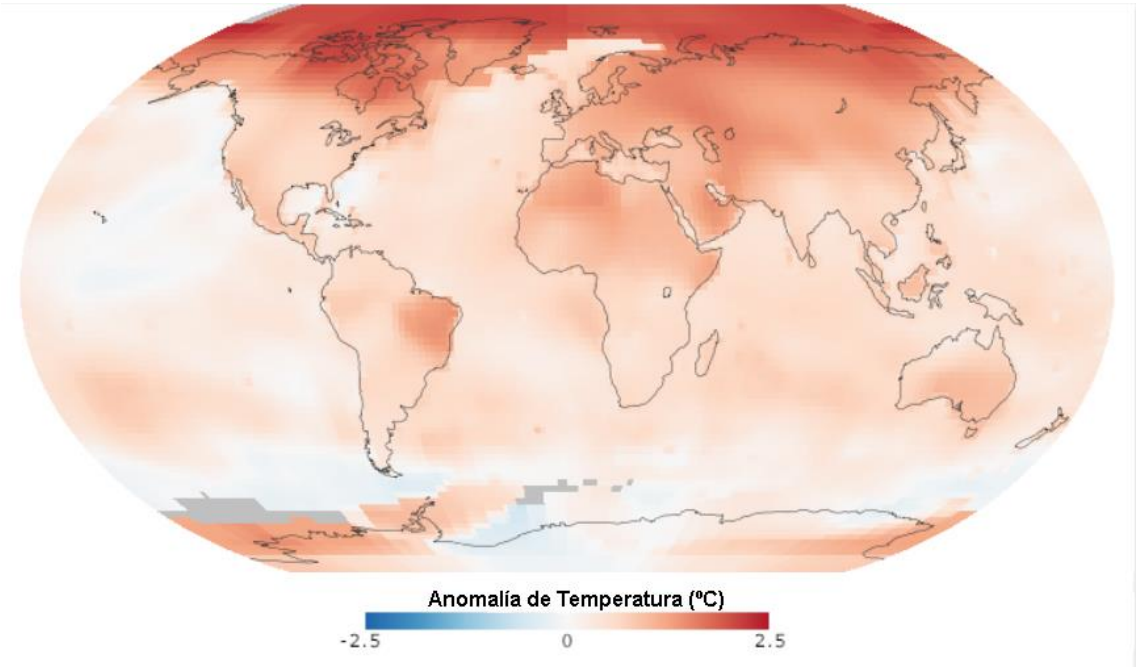

Figura 2. 4 - Mapa muestra la diferencia entre la temperatura global en 2015 comparada con el promedio de 1951 a 1980.

2.4 Normativas

Las graves consecuencias expuestas anteriormente, han obligado a diseñar y aplicar políticas para hacer frente a ello. Para ello, la Unión Europea ha fijado límites para determinados contaminantes dispersados en la atmósfera. De esta forma, la cantidad de contaminantes que se emiten al aire que respiramos se ha reducido mucho desde la década de 1970, cuando se introdujeron las primeras políticas y medidas relacionadas con la calidad del aire.

2.4.1 Antecedentes Legales

La actual normativa relativa a la calidad de aire tiene su origen en la Directiva 96/62/CE (27 de septiembre de 1996) del Consejo sobre evaluación y gestión de la calidad del Aire Ambiente (Directiva Marco). Esta norma se encargó de fijar unos criterios, objetivos y técnicas generales. Posteriormente, se desarrollaron una serie de normas, conocidas como Directivas Hijas, con el fin de centrarse en diferentes grupos de contaminantes:

• 1ª Directiva Hija: La Directiva 1999/30/CE del Consejo (22 de abril de 1999), encargada de definir los valores límites de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, partículas y plomo en el aire.

• 2ª Directiva Hija: La Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (16 de noviembre de 2000), que limitaba los valores en el aire de benceno y monóxido de carbono.

• 3ª Directiva Hija: La Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (12 de febrero de 2002), centrada en el ozono troposférico.

2.4.2 Normativa Europea

La normativa europea sobre calidad del aire actualmente en vigor viene representada por las siguientes normas [34]:

• Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

Esta Directiva sustituye a la Directiva Marco e introduce regulaciones para nuevos contaminantes, como las partículas de tamaño inferior a 2,5 µm, así como nuevos requisitos en cuanto a la evaluación y los objetivos de calidad del aire, teniendo en cuenta las normas, directrices y los programas correspondientes a la Organización Mundial de la Salud.

En España ha sido transpuesta mediante el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, correspondiente a la mejora de la calidad del aire.

• Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (o 4ª Directiva Hija), de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en el aire ambiente.

Se trata de la única norma derivada de la Directiva Marco original que sigue actualmente en vigor. Podrá consolidarse con la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008, una vez se haya adquirido experiencia suficiente en cuanto a su aplicación.

Esta Directiva establece valores objetivo (los cuales deben ser alcanzados al menos en un período temporal) para el arsénico, el cadmio, el níquel y el benzo(a)pireno, en representación de los PAHs (se exceptúa el mercurio).

• Directiva 2015/1480/CE, de la Comisión, de 28 de agosto de 2015 por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

• Con fecha de 12 diciembre de 2011 se aprobó la Decisión 2011/850/UE, la cual establece que los Estados miembros deben intercambiarse recíprocamente información sobre el sistema de evaluación de calidad de aire que debe aplicarse en el siguiente año civil respecto a cada contaminante en zonas y aglomeraciones.

Desde el 1 de enero de 2014 esta Decisión es aplicada y, por lo tanto, desde entonces son abolidas la Decisión 97/101/CE sobre intercambio de información, la Decisión 2004/224/CE de 20 de febrero de 2004 de planes o programas y la Decisión 2004/461/CE de 29 de abril de 2004, relativa al cuestionario sobre la evaluación de la calidad del aire ambiente.

2.4.3 Normativa Española

La legislación española sobre calidad del aire actualmente en vigor viene representada por las siguientes normas [35]:

• Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. Esta Ley fue principalmente creada con el fin de optimizar la calidad del aire en España actualizando la base legal para los desarrollos relacionados con ello. En ella se habilita al gobierno a definir y establecer los objetivos de calidad del aire y los requisitos mínimos de los sistemas de evaluación de la calidad del aire.

• Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Esta norma transpone al ordenamiento jurídico español el contenido de la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008 y la Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre de 2004.

Se aprueba con el objetivo de evitar, prevenir y reducir las consecuencias perjudiciales sobre la salud y el medio ambiente que producen las sustancias mencionadas en las directivas correspondientes.

El Real Decreto 678/2014 lo modifica declarando que, debido a la inexistencia de un método de referencia automático y continuo para la medición de sulfuro de carbono, no resulta procedente exigir el cumplimiento de su límite de concentración media en una duración inferior a veinticuatro horas. Igualmente, se modifican los objetivos referente al cloro molecular, cloruro de hidrógeno, compuestos de flúor, fluoruro de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono.

3 Técnicas Instrumentales de Medición de Calidad del Aire Tradicionales

La monitorización de la atmósfera es extremadamente importante, y la necesidad de control de los contaminantes en la atmósfera en la década de los 50, derivó en el desarrollo de los distintos tipos de metodologías para la monitorización y el análisis de la calidad del aire.

En los últimos años se han implementado técnicas de instrumentación que hacen uso de métodos fotométricos y quimiluminescentes, espectometría de masa, cromatografía, absorción atómica, infrarroja y ultravioleta, activación de neutrones no destructiva, rayos X, espectroscopia, electrodos selectivos y fluorescencia.

La monitorización atmosférica engloba tanto la toma de muestra como el análisis de la misma [36]. Por ello, se exponen en primer lugar las metodologías de toma de muestras y, en segundo lugar, los diferentes métodos de análisis existentes.

3.1 Métodos de medición

Entre los métodos de medición más utilizados que existen actualmente se encuentran los muestradores pasivos, los muestreadores activos, los analizadores automáticos, los sensores remotos, y los bioindicadores. A continuación se describe cada uno de ellos.

3.1.1 Muestreo Pasivo

La tecnología de muestreo pasivo se ha desarrollado activamente desde su primera pubicación en 1973 [37]. Actualmente es muy utilizada para el muestreo de contaminantes en diferentes entornos (aire, agua y tierra). Su potencial radica en su baja tecnología y rentabilidad frente al

muestreo activo, manteniendo la habilidad de producir resultados precisos [38] [39]. Sin embargo, esta técnica también cuenta con algunos inconvenientes como son su necesidad de calibración de los muestreadores para analitos individuales, su sensibilidad a las condiciones del entorno (temperatura, humedad, velocidad del aire) y su baja velocidad de muestreo que requiere altos tiempos de mediciones en entornos de baja concentración de contaminantes, aunque permitirá determinar con mayor facilidad las concentraciones medias ponderadas en el tiempo de los analitos.

Para recoger los analitos de una muestra de aire, los muestreadores, generalmente con forma de tubo o disco, recogen un contaminante específico a través de su adsorción y absorción en un sustrato químico seleccionado. Una vez finalizado el período de muestreo, la desorción del contaminante en la muestra es realizada para ser posteriormente analizada cuantitativamente.

Entre los dispositivos más usados que se encuentran disponibles en el mercado se cuenta principalmente con:

- Muestreadores pasivos personales con forma de distintivo.
- Tubos de Difusión: absorbentes o adsorbentes.
    - Tubos de “Palmes”.
    - Burbujeadores pasivos.
- Depósitos de polvo, colectores de polvo sedimentable.
- Otros: Papeles indicadores, tiras de hule, vela de peróxido de plomo, etcétera.

Tabla 2. 5 – Tipos de equipo para Muestreo Pasivo.

DISPOSITIVO PASIVO	*CONTAMINANTE*
Distintivo Pasivo	VOCs, NO_2, NO, CO, O_3, y SO_2.
Tubos de difusión	VOCs, NH_3, HNO_3, Cl_2
Tubos de “Palmes”	NO_2, SO_2
Burbujeadores Pasivos.	Formaldehídos.
Depósitos de Polvo.	Polvos sedimentables.
Papeles Indicadores	Br, HCN, HF, SO_2
Tiras de Hule	O_3
Vela de Peróxido de Plomo	SO_2

3.1.1.1 Muestreadores pasivos personales con forma de distintivo.

En los muestreadores pasivos con forma de distintivo, la barrera de desorción permite el muestreado por difusión molecular. El adsorbente y el absorbente utilizado se corresponderá con el compuesto que mejor recoja el contaminante objetivo.

En la Figura 2. 5 se muestra un ejemplo de este tipo de muestreador con pantalla contra el viento de SKC [40].

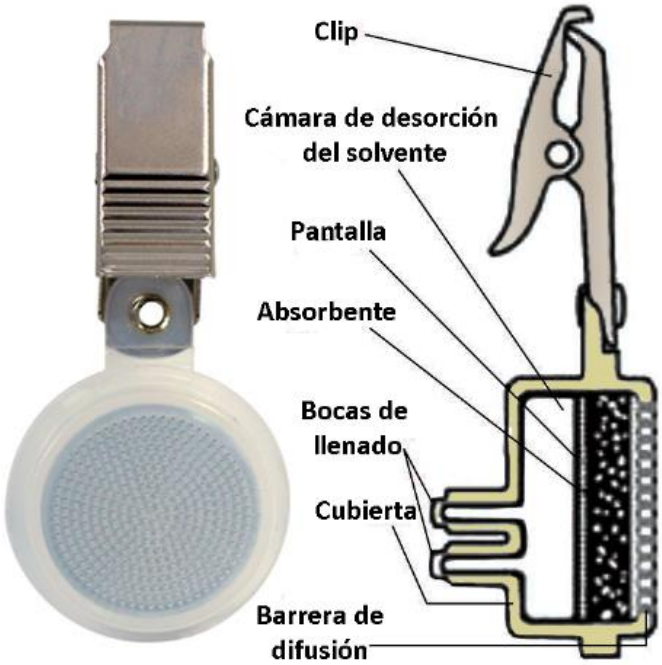

Figura 2. 5 – Muestrador pasivo personal de SKC, Inc.

En general los muestreadores pasivos con forma de distintivo tienen una tasa de muestreo alta, pero un límite de detección inferior que el de los tubos de difusión.

3.1.1.2 Tubos de Difusión: adsorbentes o absorbentes.

Los tubos de difusión se tratan de materiales adsorbentes o absorbentes (dependiente del contaminante objetivo) contenidos en tubos con una apertura en uno de sus extremos. Entre estos tubos se encuentran los tubos de "Palmes", y los burbujeadores pasivos.

Los tubos de Palmes, llamados así por uno de sus inventores, poseen en el extremo cerrado del tubo una malla metálica que contiene el absorbente respectivo al contaminante a medir. Son utilizados para muestrear principalmente NO_2 y SO_2 [41], y tienen un período de exposición más alto que el de los muestreadores distintivos. Estos tubos se encargan de colectar las moléculas del gas contaminante objetivo por difusión molecular a lo largo del tubo inerte hacia el medio absorbente (Figura 2. 6).

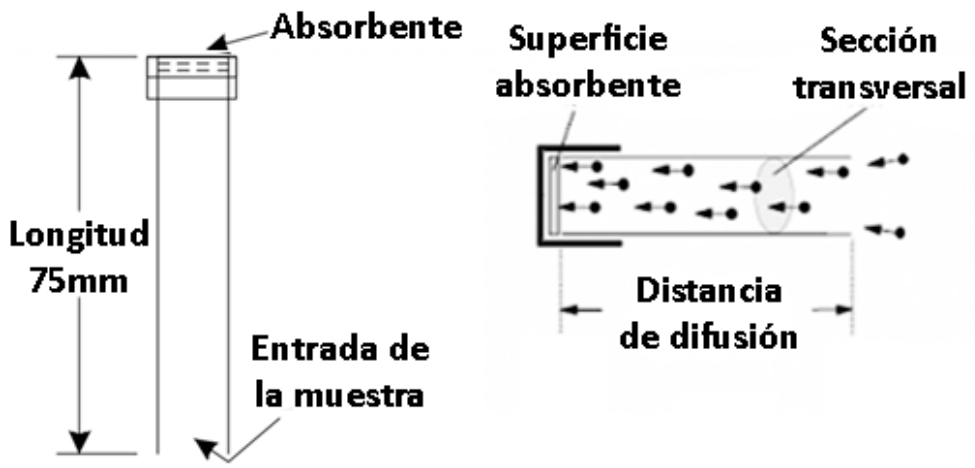

Figura 2. 6 – Esquema de un tubo de difusión y su funcionamiento.

Por otro lado, los burbujeadores pasivos, consisten de un tubo especial largo con una garganta perforada y una tapa para retener un disco de difusión Knudsen, que es el que controla la transferencia de gases dentro del medio acuoso sin que ésta sea afectada por el viento.

3.1.1.3 Otros.

Hay diversos métodos especiales que no pueden clasificarse en ninguna categoría y que han resultado muy útiles en la determinación de la presencia de algunos contaminantes, entre los que tenemos papeles indicadores, tiras de hule, velas de peróxido de plomo, etc.

Los papeles indicadores son del tipo del de tornasol y del indicador del pH [42]. Consisten en un trozo de material absorbente cuya superficie está impregnada con un reactivo seco y suelen ir acompañados de una tabla de colores para comparar el cambio después de exponerlo a la muestra.

Las tiras de hule como su nombre lo indica son tiras delgadas de hule que se cuelgan para determinar el ozono por medio del resquebrajamiento que se produce en las mismas en presencia de este contaminante [43].

La vela de peróxido de plomo es un método antiguo que consiste en un cilindro recubierto con una capa seca de suspensión de peróxido de plomo que absorbe el anhídrido sulfuroso por largos períodos de tiempo [44]. Sin embargo, se debe enfatizar que estos métodos sólo sirven como indicadores de contaminación.

Los métodos modernos de muestreadores pasivos que incluyen a los de forma de distintivo y los tubos de difusión, se distinguen de los otros métodos como el de la antigua vela de peróxido de plomo, en que estos métodos modernos, sí cuentan con un patrón de difusión, a diferencia de los otros que no cuentan con éste. Lo cual permite obtener las concentraciones aceptables que se requieren para que los resultados obtenidos por medio de diferentes equipos sean comparables [45].

3.1.2 Muestreo Activo

Los muestreadores activos hacen uso de energía eléctrica para su funcionamiento, ya que hacen uso de un sistema de bombeo de aire controlado que traspasa un sistema de colección físico o químico.

El sistema más utilizado en la actualidad dentro de esta metodología para la medición de contaminantes gaseosos, es el burbujeador acidimétrico para medir SO_2, ya que los demás sistemas son utilizados para la medición de partículas y se aleja de los objetivos de esta tesis. Cabe destacar que existen otras técnicas como el método Saltzman para NO_2 [46] y el método NBKI (Solución amortiguadora neutra de yoduro de potasio) para O_3 [47].

Un equipo de muestreo activo deberá estar constituido generalmente por:

- Línea de muestreo, constituida por:
    - Entrada, mangueras y tuberías.
    - Sistemas de medición de flujo y de volumen.
    - Bomba.
- Sistema de colección de la muestra y separación de contaminantes, compuesto por:
    - Instrumentos de colección.
    - Medio de colección.

Con respecto a los instrumentos de colección, son los diferentes recipientes que contendrán la muestra. En la Tabla 2. 6 se muestran los métodos de colección de contaminantes gaseosos más utilizados [36].

Tabla 2. 6 - Métodos de colección para el muestreo activo.

Método de colección	***Contaminante gaseoso***
Bolsas de plástico y depósitos de vidrio o de metal.	N_2, O_2, CO, CO_2, VOCs.
Frascos para absorción en fase líquida de gases.	SO_2, NOX.
Instrumentos de adsorción, para colectar gases orgánicos y algunos inorgánicos	NO_2, PAN (Nitrato de peroxiacilo).
"Denuders" para la separación por difusión de gases y partículas.	HNO_3, SO_2, NH_3
Filtros impregnados químicamente.	SO_2, O_3

Aunque los muestreadores activos son más caros y complejos que los muestreadores pasivos, son relativamente fáciles de operar, confiables y han proporcionado la base de datos de mediciones en la mayor parte del mundo a lo largo de más de quince años. La continuidad de esta base de datos es muy importante para poder deducir tendencias a largo plazo.

3.1.2.1 Bolsas de plástico y depósitos de vidrio o de metal

Una muestra de aire se introduce en las bolsas de plástico y depósitos de vidrio o de metal a través del bombeo. En la Figura 2. 7 se muestran un esquema con todos los elementos utilizados en la toma de muestra con bolsas de plástico.

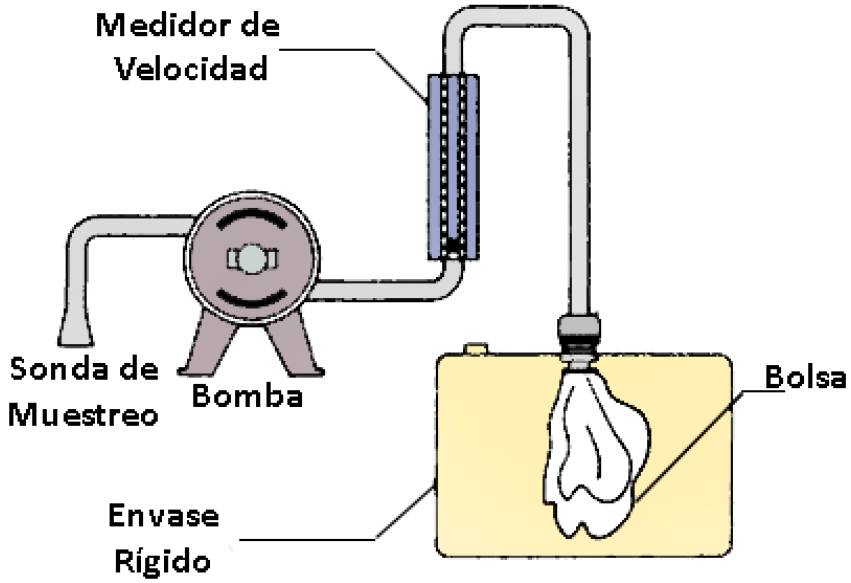

Figura 2. 7 – Esquema de funcionamiento de muestreo con bolsas.

Aunque son muy útiles para la colección de muestras de gases estables, como se indica en la Tabla 2. 6, no se recomiendan para gases reactivos como O_3, NO_X y SO_2. Para estos casos, es preferible capturar y estabilizar las muestras haciendo uso de alguna técnica química de absorción previa a su análisis.

Además, para el muestreo de hidrocarburos, halocarburos y VOCs, se hace uso de los "canisters" de acero inoxidable. Para ello se les aplica un pulimiento en su interior de manera que se reducen los bordes o imperfecciones de la superficie de metal expuesta a la adsorción de los gases [48] .

3.1.2.2 Frascos para absorción en fase líquida de gases

Los frascos o botellas contienen en su interior los medios de colección para la absorción en fase líquida de gases, que debe ser estable, no volátil, no corrosiva, no viscosa y no espumosa. Habitualmente las fases líquidas utilizadas son agua, etanol, ácido clorhídrico diluido, e hidróxido de sodio diluido. Además, es necesario añadir un reactivo ya que habitualmente se utilizan técnicas colorimétricas o fotométricas.

Las botellas pueden ser de dos clases [36]:

- De choque o golpe: se tratan de botellas que contienen un fino tubo de vidrio con un fino orificio en el extremo a 5 mm del fondo. La muestra de aire se introduce por el fino tubo en la botella con el líquido absorbente. Debido a la aceleración que sufre la muestra de aire al pasar por el orificio, colisiona con el fondo dispersándose y mezclándose con el solvente.

- Burbujeador de gases de vidrio poroso: en ellos, la corriente de gases rompe en finas burbujas que traspasan lentamente el solvente. De esta forma se aumenta considerablemente la superficie de contacto consiguiendo, como consecuencia, un mayor nivel de absorción del compuesto.

3.1.2.3 Instrumentos de adsorción

Se tratan de recipientes de vidrio en los que la adsorción del gas objetivo se lleva a cabo discontinuamente en un material adsorvente. Este material suele ser silicagel, carbón activado, polímeros, o vidrio o plata revestido.

En la Figura 2. 8 se muestra un ejemplo de cartucho adsorbente del polímero Tenax [49], utilizado para la detección de componentes orgánicos volátiles. En este cartucho ha sido anteriormente absorbido un reactivo, de forma que al hacer circular por él una muestra de aire, el interior del tubo adquirirá un tono de color que indica la concentración del contaminante objetivo en dicha muestra.

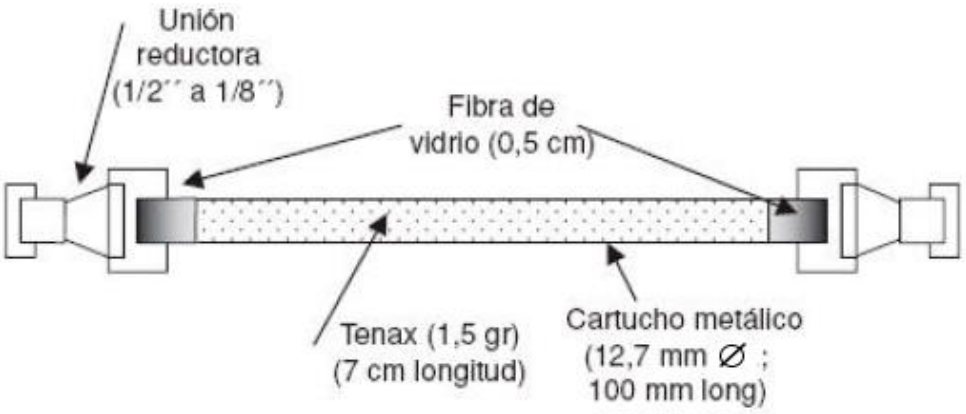

Figura 2. 8 – Cartucho adsorbente de polímero Tenax utilizado en la detección de VOCs.

3.1.2.4 "Denuders"

Los "Denuders" son utilizados para la separación de gases y partículas. Consisten también en tubos que, en este caso, tienen las paredes interiores revestidas con un absorbente que se encarga de atrapar el contaminante objetivo. La muestra de aire, por lo tanto, se conduce por el tubo en condiciones de flujo laminar para que se produzca la difusión hacia las paredes, donde se encuentra el absorbente de gas objetivo [50]. Por otro lado, las partículas continúan circulando por el tubo hasta ser atrapadas por un filtro de salida (Figura 2. 9).

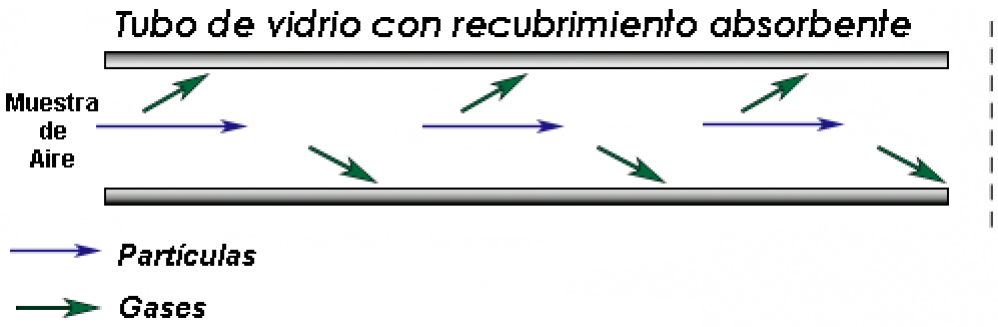

Figura 2. 9 – Esquema del funcionamiento de los "Denuders"

3.1.2.5 Filtros impregnados químicamente

Estos filtros impregnados absorben o reaccionan químicamente con los contaminantes cuando la muestra de aire contaminado (previamente filtrado de partículas) cruza por ellos [36]. Su preparación se realiza introduciendo los filtros en una solución química, adecuada al contaminante objetivo, para posteriormente dejarlo secar antes de su utilización.

Finalmente, se realizará el análisis del producto de la reacción para determinar la concentración del contaminante en la muestra de aire.

3.1.3 Análisis o Monitorización Automática

Debido a la necesidad de aplicaciones de detección de contaminantes con una rápida respuesta, surgen los analizadores automáticos. En estos sistemas, la muestra de aire se conduce hasta una cámara de reacción donde, haciendo uso de métodos optoelectrónicos, se obtiene una señal eléctrica proporcional a la concentración del contaminante objetivo.

Pese a que este sistema presenta un mayor coste y complejidad que los muestreadores, la mayoría de éstos han sido ya sustituidos y, además, se cuenta con monitores automáticos continuos aprobados y validados para la mayoría de los principales contaminantes urbanos. Esto es debido a que se tratan de sistemas que ofrecen mayor calidad, cantidad y confiabilidad de los datos [51].

3.1.4 Sensores Remotos

En las monitorizaciones tradicionales, las medidas se realizan en el punto de colección de la muestra. En consecuencia, debido a la gran variabilidad de concentraciones de contaminantes, es necesario crear una red con varias estaciones de muestreo para cubrir el área de estudio. Otra solución alternativa a este problema podría ser el uso de dispositivos de tele-monitorización.

El principio de la técnica de tele-monitorización está basado en: la obtención de información remotamente sobre elementos en la atmósfera (polvo, aerosoles, químicos), la traducción de esta información a otra señal, y la interpretación de los datos medidos [52].

Las técnicas de detección remotas pueden ser divididas en pasivas y activas. Las primeras de ellas hacen uso de fuentes naturales de radiación como señal registrada por el detector. En el caso contrario, las técnicas de detección remotas activas incorporan un dispositivo que genera un haz de radiación. Esta señal enviada puede ser parcialmente absorbida, reflejada o

dispersada por los elementos en la atmósfera. Finalmente, la señal de retorno es detectada e interpretada [53].

Estos controles remotos se han llevado a cabo a través de instrumentos situados en satélites o aviones, y haciendo uso de métodos que conllevan correlaciones espectométricas, reflejo de la luz en aerosoles, absorción infrarroja y la aplicación de técnicas astronómicas [54].

Los sensores remotos, con técnicas tanto activas como pasivas, instalados como parte del equipamiento de un satélite, se utilizan en términos de monitorización de calidad global, de los estados y de los procesos en el aire atmosférico. Así, existen varios satélites meteorológicos y ambientales, distribuidos en la órbita de la Tierra, que permiten la adquisición de información en tiempo real acerca de: la temperatura y la humedad del aire atmosférico, fluctuaciones y capas de aerosoles y polvo, la concentración de los contaminantes del aire atmosférico, y la física y propiedades ópticas de las nubes. Las características de los equipos de cada tipo de equipo satélite meteorológico y ambiental se describen en detalle en la literatura [55].

3.1.5 Muestreo con Bioindicadores

La monitorización biológica es “el uso sistemático de organismos o de sus reacciones para determinar el estado o los cambios del entorno” [56]. Un organismo considerado un bioindicador puede acumular uno o varios contaminantes en sus tejidos para así, actuar como un concentrador o muestreador de analitos que después podrán ser analizados en el laboratorio para determinar los contaminantes. Otro enfoque consiste en la observación de respuestas del organismo a la presencia de contaminantes en el medio ambiente. La respuesta puede implicar cambios inducidos en el comportamiento, las características morfológicas e histológicas, o cambios en la comunidad de la estructura de la especie.

Los organismos utilizados como bioindicadores tienen que estar caracterizados por [57] [58]:

- Tener un modo de vida asentada para ser representativos de un ecosistema o región determinada y deberían caracterizarse por la amplia presencia geográfica.
- Tener tolerancia hacia los contaminantes para evitar situaciones en las que incluso una pequeña dosis pudiera causar la muerte del bioindicador.
- Facilidad de traslado a una localización diferente o al laboratorio.
- Estabilidad en la población del organismo para la repetición de los muestreos, los cuales son requeridos para el seguimiento de las tendencias en el tiempo.
- Existencia de una correlación entre los niveles de contaminantes en los tejidos del organismo y la concentración de contaminantes en el aire.

En aplicaciones de monitorización de aire, los organismo utilizados habitualmente como bioindicadores han sido musgos, para metales pesados, compuestos de nitrógeno, y compuestos orgánicos persistentes (COPs) [59]; líquenes, para COPs, SO2, y NOX [60] [61]; y, por último, hojas o espinas de árboles y cortezas de árbol, para la detección de contaminantes armosféricos presentes en fase vapor [62] [63].

La mayor desventaja del uso de la monitorización biológica es la existencia de demasiadas variables cuyos efectos son muy difíciles de determinar, como pueden ser los efectos de los factores bióticos de estrés (calor, sequías, etc.) o la adaptación a ambientes contaminados.

Debido a estos problemas, resulta aún muy difícil el desarrollo de procedimientos de control de calidad del aire para el uso de bioindicadores en localidades diferentes.

3.2 Análisis de las Muestras

Tras haber recogido las muestras haciendo uso de algunas de las técnicas descritas anteriormente, se procede a realizar el análisis de las mismas. Existen varias técnicas de análisis que serán utilizadas en función del método de muestreo utilizado, el contaminante que se desea analizar, y los objetivos que se hayan especificado.

Entre las diferentes técnicas de análisis químico para la detección de contaminantes y sus concentraciones en determinadas muestras destacan el método volumétrico, el método colorimétrico, el método potenciométrico y la espectofotometría.

3.2.1 Método Volumétrico

El análisis volumétrico consiste en la realización de mediciones de volumen para realizar el cálculo de la cantidad del contaminante en la solución [64]. Estos métodos cuantifican muestras en solución mediante la valoración de las mismas por medio de técnicas como la titulación.

3.2.1.1 Titulación y Valoración

La titulación se trata de una técnica volumétrica en la cual se determina el volumen necesario de solución (solución patrón) que reacciona con una masa o volumen determinado de una muestra. La adición de solución patrón se continúa hasta alcanzar el punto llamado punto final, es decir, en el momento en que el número de equivalentes de una sustancia es igual al número equivalentes de la otra.

3.2.2 Método Colorimétrico

Estos métodos (colorimétricos) basan la determinación de la concentración de una solución en la medida de la intensidad de la luz que se transmite a través de ella, comparándola con una curva patrón de las intensidades de luz de igual longitud de onda que se transmiten a través de una serie de soluciones de concentraciones conocidas.

A través de la comparación de la intensidad de la luz que atraviesa una solución con una curva patrón de una solución de concentración conocida, y una intensidad de luz con la misma longitud de onda, se consigue determinar la concentración de dicha solución. Distintos tipos de colorímetros pueden encontrarse, entre los que destacan los que utilizan técnicas visuales simples, como son los instrumentos para medir la reflectancia, que es una medida de la habilidad para reflejar la energía radiante, y el espectrofotómetro, que es un instrumento colorimétrico, cuyo principio de medición es la espectrofotometría. Este último es el más utilizado debido a su precisión y flexibilidad [36].

3.2.2.1 Espectrofotometría

La espectrofotometría está basada en principios colorimétricos, y consiste en una medición de la cantidad de energía radiante que es absorbida por las moléculas a longitudes de onda específicas. Debido a que cada compuesto posee un patrón distinto de absorción, se puede obtener un espectro de identificación. Este espectro de identificación se trata de una gráfica de la absorción y la longitud de onda que es presentada en márgenes que comprenden

longitudes de onda desde la ultravioleta a la infrarroja. Como consecuencia, si un instrumento es ajustado en una longitud de onda específica entre los límites entre los cuales un compuesto absorbe energía con más intensidad y los demás compuesto no, se podría filtrar esa longitud de onda y medir la energía absorbida por el compuesto en cuestión. Entre los espectrofotómetros más destacados se encuentran el de infrarrojo no disperso y el de espectro ultravioleta [65].

Este método de análisis es comúnmente utilizado para la medición de concentración de dióxido de azufre [66] [67].

3.2.3 Método Potenciométrico

En este método de análisis se realiza la medición de una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos en condiciones de intensidad de corriente nula. De esta forma se consigue, a partir de esta diferencia de potencial, determinar la concentración de los analitos.

Las técnicas potenciométricas se han utilizado, desde el comienzo del siglo XX, para la detección de los puntos finales en los métodos volumétricos de análisis [68]. Recientemente, en los métodos utilizados, las concentraciones de los iones se obtienen, de forma directa, del potencial de un electrodo de membrana selectiva de iones.

El equipo requerido para los métodos potenciométricos se constituye de dos electrodos, indicador y de referencia, sumergidos en la disolución y conectados a un voltímetro (Figura 2. 10). El electrodo indicador es escogido para que su potencial responda a la actividad del analito objetivo en disolución. Por otro lado, el de referencia posee un potencial que permanece invariable en determinadas condiciones.

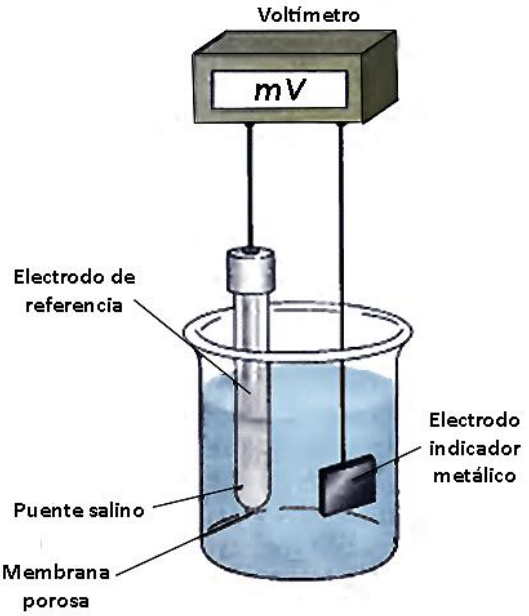

Figura 2. 10 – Celda para determinaciones potenciométricas

Es importante destacar que el electrodo indicador debe interaccionar con el analito de interés, de manera que su potencial refleje la actividad de esa especie en disolución y no la de otras especies que se encuentren en la misma muestra, que pueden representar interferencias.

3.3 Cromatografía de Gases

El principio básico inherente en todas las técnicas cromatográficas, es la separación de los compuestos entre una fase estacionaria y una fase dinámica, de tal manera que las moléculas son clasificadas basándose en su diferente interacción con la fase estacionaria.

La fase estacionaria puede ser la pared de un capilar relleno de sílice o un material de empaquetamiento con gran área superficial. La fase dinámica que arrastra el compuesto, puede ser tanto un portador inerte (helio o nitrógeno) como un líquido. En el primer caso la técnica se llama cromatografía de gases y en el segundo caso se denomina cromatografía de líquidos. La elección del método y de la fase estacionaria depende de la resolución requerida en la separación, así como de los tipos de moléculas involucradas [69].

Por lo tanto, centrándonos en los cromatógrafos de gases, están constituidos por una columna con control de temperatura, un sistema que permite introducir, de manera precisa, un gas inerte en dicha columna, un sistema de inyección de la muestra a la entrada de la columna, y un detector a la salida que determina la masa. Como se ha descrito anteriormente, las columnas de separación contienen absorbentes líquidos no volátiles soportados en sustratos sólidos (como puede ser algún polímero, óxido de aluminio o silicagel). Allí, las moléculas de la muestra se desplazan por las columnas a una velocidad proporcional a su volatilidad y a su afinidad por el absorbente, y se descomponen por medio de procesos de absorción y desorción. Con respecto al detector de salida, es posible elegir distintos de ellos para sensibilidades específicas de determinados compuestos, entre los que destacan, entre otros, el detector de ionización de flama, el de captura de electrones y el de fotoionización. Además, también es posible situar al final de la columna de separación un espectrofotómetro de masa, facilitando de este modo la identificación de componentes de muestras de aire desconocidas. El método de análisis llamado GC/MS, es actualmente el método más eficiente de análisis de calidad de aire para medir compuestos orgánicos.

El cromatógrafo de gases es uno de los instrumentos de aplicaciones más diversas en el análisis de contaminantes atmosféricos, ya que puede separar mezclas complejas que comprenden gran variedad de compuestos en columnas diferentes y además puede estandarizar con exactitud un gas de calibración. Existen cromatógrafos adaptados para determinar en forma continua varios contaminantes al mismo tiempo. Y son aparatos sencillos de operar, resistentes y relativamente baratos [70].

4 Sensores de Gas

Los sensores de gas son dispositivos que sufren un cambio (físico o químico) cuando se encuentran en presencia de un gas. Además, la interacción de las moléculas del gas con el material sensor debe de ser reversible y con una respuesta repetible [71].

Los sensores se pueden clasificar en dos grupos: directo o simples, e indirectos o complejos. Además, dentro de cada grupo se pueden subdividir entre los sensores con interacción química con las moléculas o con interacción física [72].

4.1 Directos

Se consideran sensores directos o simples de gases a aquellos en los que la interacción afecta directamente a una característica de medida eléctrica como pueden ser la capacitancia, tensión, corriente o resistencia.

Entre los sensores más importantes directos podemos encontrar los sensores de polímeros resistivos, los sensores de capacitancia, los sensores amperométricos, los sensores de óxido-metálico, los sensores transistores de efecto de campo basado en estructura MOS, y los sensores de nanohilos.

4.1.1 Sensor de polímeros resistivos

El fundamento de un sensor de polímeros se basa en la capacidad del polímero de interaccionar con las moléculas de las especies químicas que se le presentan cambiando su conductividad. El mecanismo por el cual existe una respuesta intrínseca de los polímeros conductores es desconocido, pero se han sugerido varias teorías al respecto [73] [74].

Los sensores de polímeros resistivos responden a una amplia gama de vapores orgánicos y funcionan a temperaturas ambiente con sensibilidades de 0.1- 100 ppm. Los principales inconvenientes son el efecto de la humedad y la deriva del sensor debido a la oxidación de los polímeros en el tiempo.

La estructura básica de estos sensores consiste en dos electrodos separados 10 o 20 μm entre los cuales se inserta el polímero preparado mediante una oxidación química [75] o electroquímica [76] del apropiado monómero (Figura 2. 11).

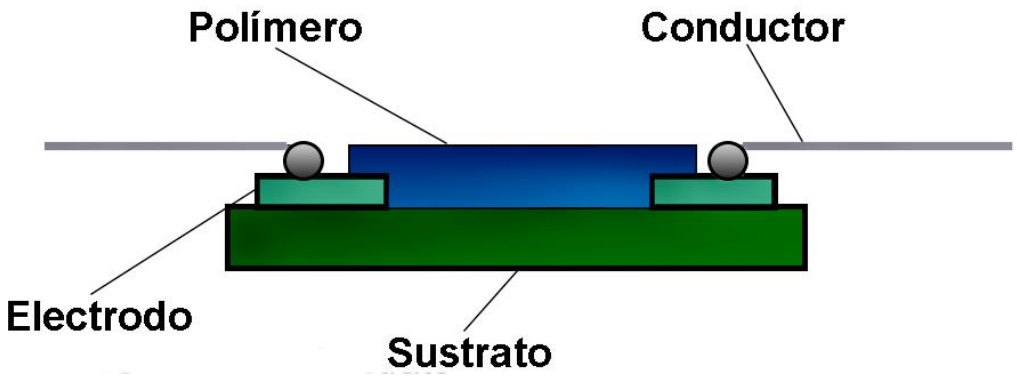

Figura 2. 11 - Estrutura resistiva de un polímero como sensor de gases.

4.1.2 Sensor de capacitancia

Los sensores de gases de capacitancia basan su funcionamiento en el cambio en la constante dieléctrica (ε) del polímero químicamente sensible cuando un analito se adsorbe sobre él. Los cambios de capacitancia detectados se producen como consecuencia de: cambios en la constante dieléctrica de la fase gaseosa, cambios en la constante dieléctrica del polímero que actúa como recubrimiento sensible así como del espesor efectivo de la capa de polímero. Cuando el recubrimiento es de tipo fino, la constante dieléctrica total depende de la relación entre las constantes dieléctricas del analito y del polímero. Una vez que el analito se adsorbe sobre el polímero el cambio en la constante dieléctrica provoca un incremento en la

capacitancia del detector [77]. En la Figura 2. 12 se muestra un diagrama esquemático con los componentes de un sensor de gas de capacitancia.

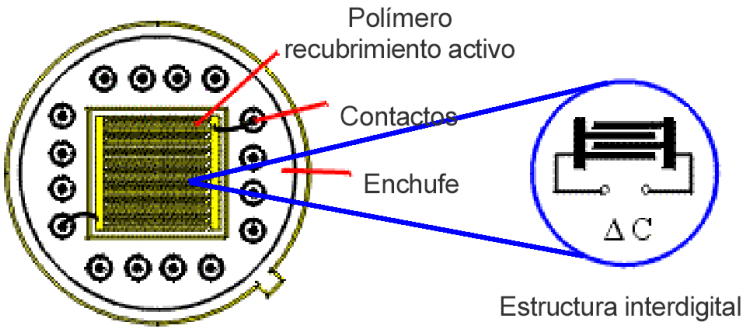

Figura 2. 12 - Esquema del sensor de capacitancia de gas.

4.1.3 Sensor amperométrico

El fundamento se basa en la oxidación o reducción electroquímica del gas en la superficie de un electrodo principal. En función de la concentración del analito en una celda electroquímica, existe una corriente a través del electrodo. Este electrodo es por lo general de oro o de platino con un revestimiento poroso en el lado de la detección, permitiendo que el gas se difunda a través de la superficie del electrodo, que actúa como un catalizador para reacciones redox electroquímicas [69]. Estos dispositivos poseen unos límites de detección del orden de 0,1 ppm y tiempos de respuesta de 10 s.

Las ventajas que presentan esta clase de sensores son su robustez, fiabilidad y largo de periodo de vida, además de su bajo consumo debido a que operan a temperatura ambiente. Por otro lado, sus principales desventajas son la limitación de gases a los que reaccionan y su grandes dimensiones, aunque existen algunos estudios en los que se ha conseguido minimizar el tamaño [78]

4.1.4 Sensor óxido-metálico

Consisten en un sustrato cerámico cubierto de una película del óxido semiconductor. Este óxido metálico puede ser de tipo n (óxido de zinc, óxido de estaño, dióxido de titanio u óxido de hierro) respondiendo a compuestos oxidantes, o de tipo p (óxido de níquel u óxido de cobalto) respondiendo, en este caso, a gases reductores. También se ha hecho uso de otros óxidos, como es el caso del óxido del wolframio y perovskitas. La temperatura de funcionamiento utilizada para este tipo de sensores está entre 200ºC y 650ºC [79] [80], minimizando así la influencia no deseada del vapor de agua.

Para conseguir sensores con diferente selectividad hacia distintos compuestos químicos, la película de óxido metálico se dopa con metales nobles catalíticos como el platino o el paladio. Otra técnica para conseguir el mismo fin, consiste en modificar el tamaño de grano del semiconductor policristalino.

Como se aprecia en la Figura 2. 13, la estructura del sensor consiste en un sustrato de alúmina, que contiene una resistencia de calefacción, sobre el que se deposita el material sensible.

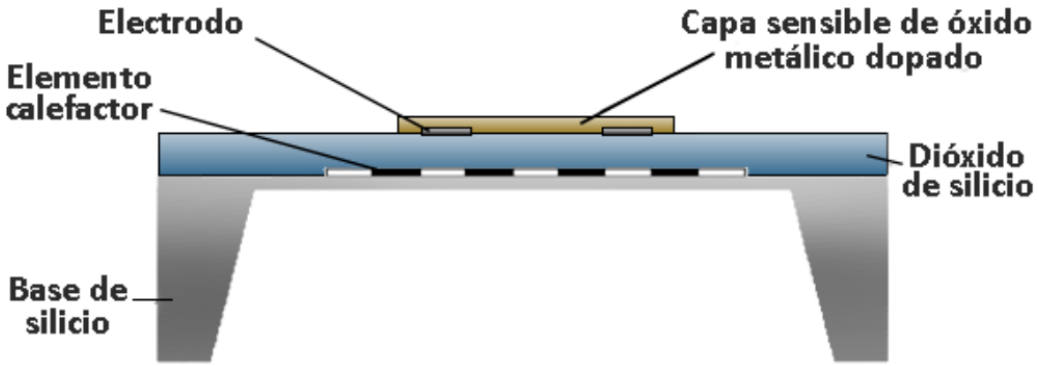

Figura 2. 13 - Estructura de un sensor resistivo de óxido metálico.

4.1.5 Sensor transistor de efecto de campo basado en estructura MIS

El Transistor de efecto campo (FET), fundamentalmente, se trata de un dispositivo semiconductor que actúa como un amplificador, con la misma función que un transistor, aunque con diferente construcción. Una estructura de efecto campo es una estructura semiconductora que está aislada de un metal, donde el metal actúa como puerta para las moléculas de la especie gaseosa siendo, de esta forma, la capa o medio conductor. Esta capa conductora puede además permitirse tener una conductividad pequeña y, sin embargo, actuar bien como material "puerta". Esto permite que el rango de materiales utilizables con este fin sea bastante amplio.

Los sensores de efecto campo pueden adoptar dos clases de configuración: el transistor de efecto campo con estructura MIS (MISFET), y el condensador MIS (MISCAP). Ambas configuraciones funcionan bajo los mismos principios aunque se diferencian en el método de medida. Las estructuras básicas de ambas configuraciones se muestran en la Figura 2. 14. Las propiedades eléctricas del semiconductor están controladas por el potencial eléctrico en la superficie, al determinar la concentración de portadores y el ancho de la zona de vaciamiento. El potencial en la superficie del semiconductor está determinado por la tensión externa aplicada y por la diferencia entre las funciones de trabajo del metal de la puerta y del semiconductor (ϕ_{ms}).

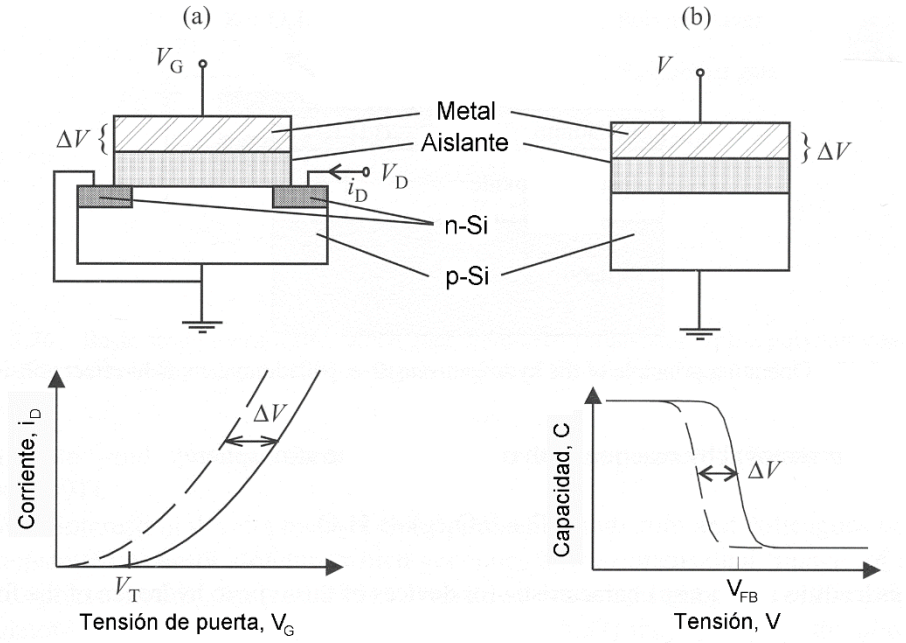

Figura 2. 14 - Estructura de sensores de gas de efecto campo: MISFET (izquierda) y MISCAP (derecha). Debajo se muestra el parámetro que se ve modificado, en cada caso, con la influencia del gas sobre el metal.

En el MISFET, la corriente que circula por el semiconductor entre drenador y fuente está controlada por el potencial superficial a través de variaciones de V_T, mientras que en el MISCAP es la capacidad del dispositivo la que está controlada por el potencial en la superficie a través de variaciones de V_{FB} (ver Figura 2. 14). Así, cualquier gas que modifique el potencial en la superficie modificando la función de trabajo del metal de la puerta [81], puede ser detectado por estos dispositivos. En general, el límite de detección para este tipo de dispositivos se encuentra en torno a una parte por millón, presentando unos tiempos de respuesta del orden de decenas de segundos.

Los metales más utilizados como puerta de estos dispositivos son el paladio, el platino o el iridio.

4.1.6 Sensor de nanohilos

En los últimos años, ha habido un enorme interés en la investigación y desarrollo de nanoestructuras semiconductoras debido a su aplicación potencial en dispositivos electrónicos, así como en el campo del sensor. Se espera que los sensores químicos a base de nanoestructuras de semiconductores consigan un mejor rendimiento que los basados en película delgada debido a la alta relación superficie-volumen y a su mayor estabilidad y sensibilidad. Además, su uso consigue mejorar la sensibilidad y selectividad, y reduce los tiempos de respuesta y recuperación [82] [83]. Así óxidos semiconductores tales como ZnO, $Ge0_2$, In_20_3, $Sn0_2$, y Ga_20_3, se han sintetizado en nanoestructuras para su uso como sensores de gas [84] - [86]. En concreto, el dióxido de estaño (SnO_2) es uno de los semiconductores más significativos de tipo conductivo para la medición de CO y O_2.

En los sensores de gas basados en nanocables de tipo químico-resistivos, estos nanocables se encargan de puentear los electrodos positivos y negativos para permitir que la corriente

eléctrica fluya y, por lo tanto, conseguir un seguimiento de los cambios de resistencia proporcional a la adsorción de analitos gaseosos en su superficie (típicamente óxidos metálicos, aunque otros materiales, tales como nanotubos de silicio o de carbono, también se utilizan con el mismo principio) [87].

El dióxido de estaño es el material de detección de gas que se ha estudiado con más amplitud. La característica más sobresaliente con respecto a otros semiconductores empleados como sensores consiste en su alta sensibilidad a bajas temperaturas y su bajo coste. Las nanoestructuras SnO_2 se pueden sintetizar por varios métodos, como la separación láser, la deposición química de vapor, la electro-deposición, la evaporación térmica y la oxidación rápida [88] [89]. Sin embargo, el mecanismo exacto para el crecimiento de los nanocables de óxido de metal está todavía en un gran debate en la literatura. La incertidumbre principal reside en discernir la función del catalizador de metal durante el crecimiento. Se presentarán los siguientes cuatro teorías distintas sobre el crecimiento de nanocables de óxido de metal: de Vapor-Líquido-Sólido (VLS), Vapor-Sólido-Sólido (VSS), VLS auto-catalítica y de Vapor-Sólido (VS) [90] - [92].

Por último, cabe destacar que las tecnologías de ensamblaje de nanocables son generalmente: la transferencia de nanocables pre-producción, y el crecimiento directo de nanocables en el dispositivo.

En la Figura 2. 15 [87] se muestra un ejemplo de un array de sensores de nanohilos montado en un encapsulado de tipo TO8 y un esquema de la estructura que poseen este tipo de sensores.

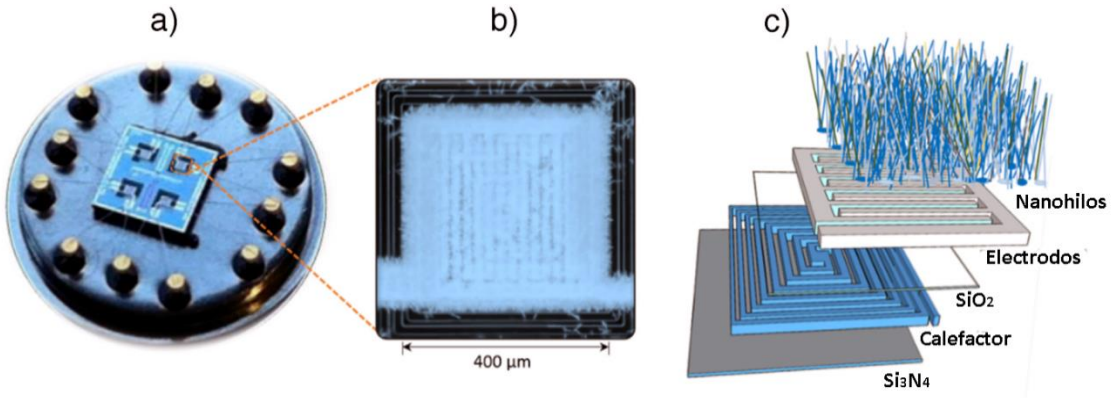

Figura 2. 15 – (a) Array de Sensores micro-mecanizadas montado en un encapsulado estándar TO8. (b) Imagen de microscopio óptico de las nanoestructuras cultivadas directamente sobre las plataformas micro-mecanizadas. (c) Vista esquemática de las capas que comprenden la membrana micro-mecanizada.

4.2 Complejos

Con respecto a los sensores complejos o indirectos, se tratan de aquellos que necesitan un transductor para convertir la magnitud medida (cambio de forma, de frecuencia, de iluminancia, de temperatura o de masa) a una señal eléctrica.

Entre los sensores complejos utilizados en aplicaciones de medición de gases, destacan los sensores de microbalanza de cuarzo, los de onda acústica superficial, y los sensores ópticos.

4.2.1 Sensor de microbalanza de cuarzo

Los sensores de tipo BAW ("Bulk Acoustic Wave") o QMB ("Quartz Microbalance") constan de una lámina de cuarzo con dos electrodos de oro sobre las caras opuestas entre los cuales, se aplica una tensión adecuada que provoca la oscilación del dispositivo a su frecuencia de resonancia. Esta frecuencia depende del material piezoeléctrico y de su grosor. Si al dispositivo se le añade algún polímero capaz de adsorber moléculas, cambia la frecuencia de resonancia en proporción a la cantidad de masa, de forma que midiendo el cambio en la frecuencia de oscilación se puede determinar la cantidad de masa [93]. Estos mecanismos han sido usados como sensores de gases recubriendo el cristal con un material selectivo hacia la especie gaseosa de interés. La sensibilidad de este tipo de sensores está relacionada con la frecuencia de oscilación del cuarzo (habitualmente entre 10-30MHz).

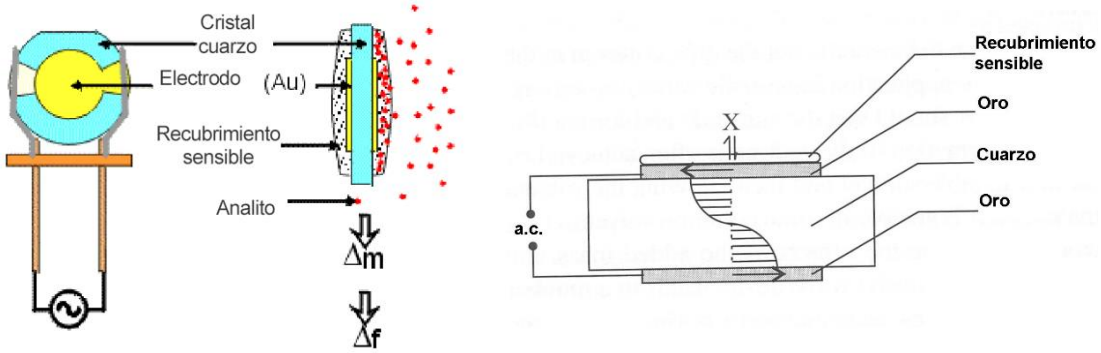

Figura 2. 16 - Diagrama esquemático y estructura de un sensor de microbalanza de cuarzo.

Los electrodos de oro unidos al cuarzo ejercen una corriente alterna que obliga al cristal a oscilar con una frecuencia fundamental. A medida que los electrodos se conectan a uno y otro lado del cristal, la onda producida se desplaza a través de la mayor parte del material, como se ilustra en la Figura 2. 17.

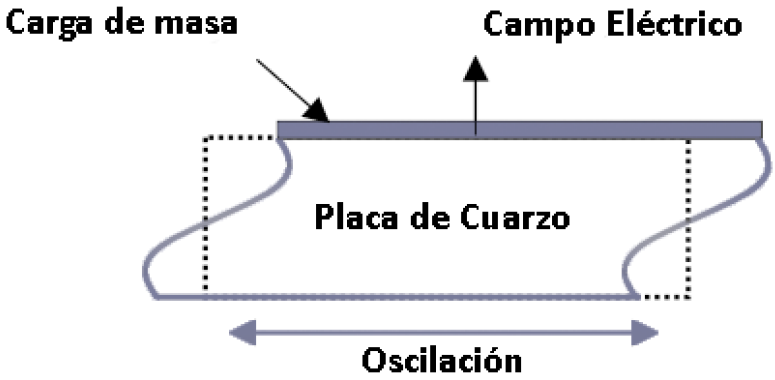

Figura 2. 17 - Oscilación de un Sensor de Microbalanza

Para transformar un cristal de cuarzo en un sensor químico es necesario recubrirlo con una capa de una materia capaz de capturar moléculas volátiles del ambiente, de forma que el material define las propiedades del sensor. De entre todos los materiales sensibles en los sensores QCM se prefieren los recubrimientos constituidos por porfirinas [94].

4.2.2 Sensor de onda acústica superficial (SAW)

Un sensor SAW (*Surface Acoustic Waves*) está configurado por un material piezoeléctrico cobre el que se colocan unos electrodos denominados ITD (*Intedigital Transducers*). Al aplicarse una tensión alterna en los electrodos, se genera una deformación en el material piezoeléctrico generándose ondas acústicas que se transmiten por el material. La longitud de onda de la onda acústica superficial es dos veces la periodicidad de la estructura de electrodos (la distancia entre los centros de dos electrodos vecinos), y la velocidad de la onda depende del material de la placa y de la orientación con respecto a los ejes del cristal (Figura 2. 18). Los dispositivos SAW generalmente funcionan entre 30 y 500 MHz, aunque se han fabricado dispositivos SAW de hasta 1GHz [95].

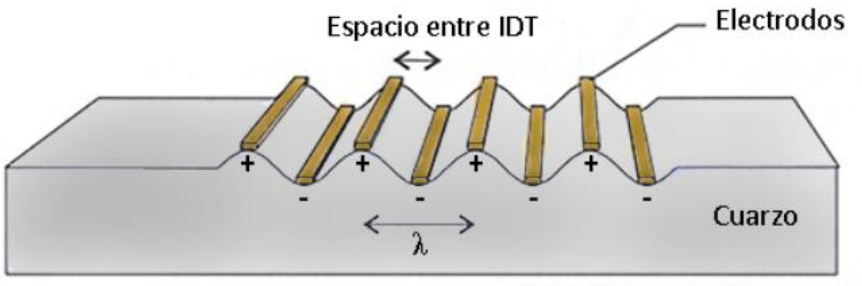

Figura 2. 18 – Generación de una Onda Acústica Superficial mediante electrodos interdigitados (IDT) en la superficie de un material piezoeléctrico (SAW).

Existen dos formas de funcionamiento de estos dispositivos: por línea de retardo y resonador. En los sensores de línea de retardo la onda se propaga desde el IDT, a lo largo del cristal, hasta que llega a un oscilador de recepción. La zona en la que viaja la onda se conoce como la línea de retardo y es aquí donde la interacción con la muestra se lleva a cabo; la línea de retardo puede tener una capa semi-selectiva. El cambio en la frecuencia de la onda se puede relacionar con la masa añadida de la capa selectiva, produciendo que las propiedades mecánicas del revestimiento no se vean afectadas por la interacción con la muestra de ensayo. En los sensores de resonador, la onda es reflejada por las crestas en el sustrato de regreso a la IDT para la detección. En este sistema el IDT se puede revestir para la selectividad [96]. En la Figura 2. 19 se muestra la evolución de una onda acústica superficial en un sustrato de línea de retardo [97].

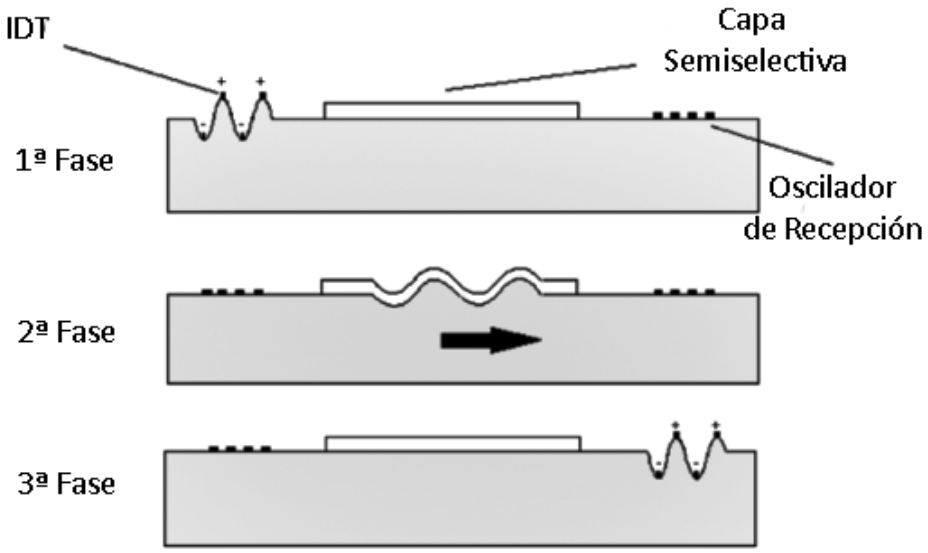

Figura 2. 19 – Propagación de una Onda Acústica Superficial.

4.2.3 Sensor óptico

El uso de sensores ópticos para aplicaciones de detección de químicos es amplio en muchas áreas [98] [99] [100] [101]. Su mayor ventaja radica en que las "especies" utilizadas para la detección (fotones) son de distinta naturaleza que las que son detectadas (moléculas o átomos de gas), por lo que no se afectaran mutuamente: los fotones no tienen masa residual ni carga. Además, la característica huella digital que muestran la mayoría de los gases en sus espectros de absorción, facilitan la detección de compuestos gaseosos utilizando este tipo de sensores.

Existen varios mecanismos de detección usados en los sensores ópticos: absorción, reflexión, fluorescencia, índice de refracción y colorimetría. El más popular es la fluorescencia, aunque existen algunos trabajos sobre medidas realizadas utilizando las técnicas de absorción y la colorimetría [102] [103].

Las técnicas de fluorescencia generalmente utilizan fibra óptica, concretamente, la mayoría de las aplicaciones los usan para propagar la luz hacia una capa de material sensible. Ésta consiste en un polímero con la capacidad de adsorber en su superficie el gas que le rodea parcialmente. Además, este polímero está impregnado de un tinte fluorescente cuyo espectro depende de la disolución local de las moléculas del tinte, de forma que la adsorción de gases provoca una variación de la emisión fluorescente [104] [105] que podrá ser medida a la salida de la fibra óptica (Figura 2. 20).

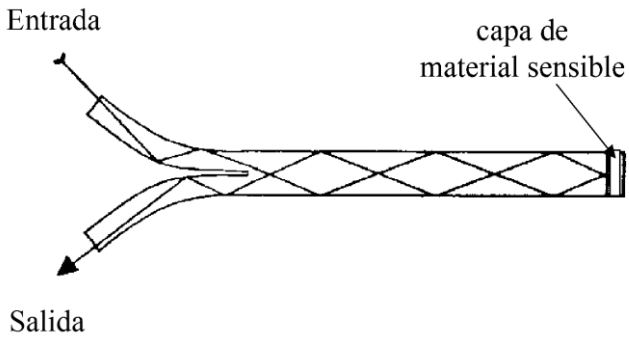

Figura 2. 20 – Estructura del funcionamiento de un sensor de fibra óptica para gases.

Actualmente, la sensibilidad de estos sensores no es muy alta (del orden de varios miles de ppm), y existe poca información sobre la reproducibilidad, estabilidad y periodo de vida de estos dispositivos. Como potenciales ventajas de estos sensores destacan el pequeño tamaño, la posibilidad de realizar medidas remotas a gran distancia y la inmunidad que éstas presentan frente a posibles interferencias eléctricas.

Un camino alternativo para el uso de los sensores de fibra óptica consiste en medir cambios de espesor de la película de polímero debido a la adsorción del gas, mediante la medida de diferencias en longitudes de caminos ópticos [106].

5 Redes Inalámbricas de Sensores

Las redes inalámbricas de sensores [107] (WSNs, Wireless sensor networks) han ganado atención mundial en los últimos años, particularmente con la multiplicación en la tecnología de Sistemas Micro-Electro-Mecánicos (MEMS) que ha facilitado el desarrollo de sensores inteligentes. Estos sensores son pequeños, con recursos de procesamiento y computación limitados, y económicos en comparación con los sensores tradicionales. Estos nodos sensores pueden percibir, medir, y recoger información del entorno y, basado en algunos procesos de decisión local, pueden transmitir los datos al usuario.

Los nodos inteligentes son dispositivos de bajo consumo equipados con uno o más sensores, un procesador, memoria, una fuente de alimentación, una radio, y un actuador. Una variedad de sensores mecánicos, térmicos, biológicos, químicos, ópticos y magnéticos pueden estar conectados al nodo sensor para medir las propiedades de entorno. Debido a que los nodos sensores tienen memoria limitada y normalmente son desarrollados para colocarlos en localizaciones de difícil acceso, se implementa una radio para establecer una comunicación inalámbrica y transferir los datos a una estación base. La batería es la principal fuente de alimentación en los nodos sensores, aunque pueden ser añadidas fuentes de alimentación secundarias que permitan mayor autonomía. Además, dependiendo de la aplicación y del tipo de sensores usados, pueden incorporarse actuadores.

WSN son útiles para muchas aplicaciones como el seguimiento y vigilancia de objetivos militares [108], para la asistencia en la detección e identificación de intrusiones; socorro en desastres naturales, en el estudio del ambiente para la detección de posibles desastres antes de que sucedan [109]; el monitoreo de salud en biomedicina [110] - [112], donde los implantes

quirúrgicos de sensores pueden ayudar a monitorear la salud del paciente; o exploración de ambientes peligrosos [113], donde, por ejemplo, la colocación "ad hoc" de sensores sísmicos a lo largo del área volcánico pueden detectar el desarrollo de terremotos y erupciones.

A diferencia de las redes tradicionales, las WSNs tienen limitaciones de diseño y recursos. Las limitaciones de recursos incluyen cantidad de energía limitada, corto alcance en la comunicación, bajos anchos de bandas, y limitación de almacenamiento y procesado en cada nodo. Las limitaciones de diseño son dependientes de la aplicación y están basadas en el entorno de monitorización. Éste juega un papel clave en la determinación del tamaño de la red, el esquema de situación, y la topología de la red. Por ejemplo, en entornos interiores son requeridos un menor número de nodos que en entornos externos, o la situación "ad hoc" es preferida cuando el lugar es inaccesible por humanos o cuando la red está compuesta por cientos de miles de nodos. Los obstáculos en el entorno, además, pueden limitar la comunicación entre nodos lo cual, a su vez, afecta a la conectividad de la red.

5.1 Tipos de Redes de Sensores

Las WSN actuales son distribuidas por tierra, bajo tierra y bajo el agua. Dependiendo del medio, una red de sensores se enfrenta a diferentes desafíos y limitaciones. Hay cinco tipos de WSN: WSN terrestres, WSN subterráneas, WSN subacuáticas, WSN multimedia y WSN móviles.

Las WSN terrestres [114] consisten normalmente en una cantidad de entre cientos a miles de nodos sensores inalámbricos de bajo coste desplegados en un área determinada, bien de forma ad hoc o de manera premeditada. En un despliegue ad hoc, los nodos sensores se pueden soltar desde un avión y ubicarlos de forma aleatoria en la zona objetivo. En un despliegue premeditado hay modelos de disposición en cuadrícula, disposición óptima [115], y disposición 3-d [116]. Los nodos sensores terrestres tienen que tener la capacidad de enviar a la estación base los datos de manera efectiva. Además es importante tener una fuente de energía suficientemente autónoma, por lo que a menudo son equipados con células solares ya que la tensión suministrada por una batería es limitada. Por otro lado, la energía se puede conservar mediante técnicas de optimización de enrutamiento [117], uso de un rango de transmisión corto, eliminación de datos redundantes, y utilización de ciclos de trabajo donde el consumo sea mínimo.

Las WSN subterráneas [118] [119] consisten en una cantidad de nodos sensores enterrados bajo tierra y utilizados para monitorizar las condiciones del subsuelo. Es necesaria la colocación de nodos superficiales que permitan la transmisión de información a la estación base. Debido a la necesidad de la existencia de un equipo adecuado para asegurar una comunicación fiable a través del sustrato, rocas, agua, y otros contenidos minerales, la manutención de una WSN subterránea resulta más costosa. Por otro lado, al igual que en las WSN terrestres, los nodos sensores subterráneos vienen equipados con una batería de energía limitada y una vez desplegados los nodos bajo tierra, recargarlas o reemplazarlas resulta una tarea difícil. Por lo tanto, es aún de más importancia que en el caso anterior establecer como un objetivo clave la optimización de la energía para incrementar la esperanza de vida de la red, algo que se puede lograr implementando un protocolo de comunicación eficiente.

Las WSN subacuáticas [120] [121] consisten en nodos sensores y vehículos distribuidos bajo el agua. Estos vehículos subacuáticos autónomos son utilizados para la exploración o la

recopilación de datos de los nodos sensores. Comparado con el denso despliegue de los nodos sensores en una WSN terrestre, un escaso despliegue de nodos sensores tiene lugar bajo el agua. Las comunicaciones inalámbricas bajo el agua se establecen a través de la transmisión de ondas acústicas, por lo que el limitado ancho de banda, el enorme retraso en la propagación y el problema de debilidad de onda suponen desafíos para la comunicación acústica subacuática. Además, los nodos sensores subacuáticos deben ser capaces de auto-configurarse y adaptarse al duro ambiente oceánico.

Las WSN multimedia [122] [123] se propusieron para habilitar la monitorización y el rastreo de eventos en las formas multimedia tales como video, audio e imagen. Consisten en un número de nodos sensores de bajo coste, equipados con cámaras y micrófonos, que se interconectan unos con otros sobre una conexión inalámbrica para recuperar, procesar, correlacionar y comprimir datos. Los nodos sensores multimedia se despliegan de forma premeditada en el medio ambiente para garantizar cobertura. El contenido multimedia como una transmisión de video requiere de un alto ancho de banda para que se pueda enviar el contenido. De esta forma, una alta tasa de datos lleva a una gran consunción de energía. Además es importante alcanzar un cierto nivel de la calidad del servicio (QoS) para poder distribuir el contenido fiablemente. Para ello, la interacción multinivel entre las capas puede mejorar el procesamiento y el reparto de procesos.

Por último, las aplicaciones de las WSN móviles son aplicadas usualmente en la monitorización del entorno, rastreo de objetivos, búsqueda y rescate, y monitorización a tiempo real de materiales peligrosos, pero no se limitan solamente a ello. Para una monitorización ambiental en zonas catastróficas, el despliegue manual podría no ser posible. Con nodos sensores móviles se pueden mover a zonas de eventos tras el despliegue para conseguir la cobertura requerida. En vigilancia militar y rastreo, los nodos sensores móviles pueden colaborar y tomar decisiones basadas en el objetivo. Los nodos sensores móviles pueden alcanzar un alto grado de cobertura y conectividad comparable a la de los nodos sensores estáticos. Además, en el caso de presencia de obstáculos en el campo, este tipo de nodos pueden moverse de forma adecuada a regiones obstruidas para incrementar la exposición del objetivo.

5.2 Topologías

La topología de red o forma lógica de red se define como la disposición física o la cadena de comunicación que los nodos que conforman una red usan para comunicarse. La configuración en la que se encuentren conectados los nodos es la única propiedad que determina la topología, aunque otros parámetros de la red pueden verse alterados debido a la misma. Algunos de estos parámetros pueden ser la distancia entre los nodos, las interconexiones físicas, las tasas de transmisión, o los tipos de señales.

A continuación se describen las topologías más destacadas en las redes de sensores inalámbricos [124].

5.2.1 Redes en Estrella

Las redes en estrella se corresponden con una topología de red compuesta por varios nodos y un único coordinador, o nodo principal, cuya misión es recolectar la información procedente

de los sensores. Los nodos remotos tan sólo tienen posibilidad de enviar o recibir información del nodo principal. Por tanto, se corresponde con una red de un único salto [125].

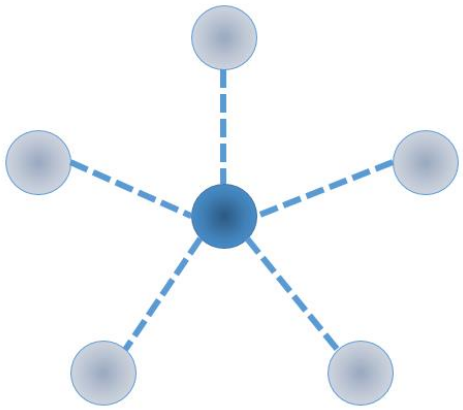

Figura 2. 21 – Topología en forma de Estrella. Azul: nodo coordinador; Gris: nodo remoto.

En función de que la densidad de sensores sea elevada o no, la topología en estrella podrá ser sostenible o no, ya que el número de nodos que puede soportar la red está limitado por el ancho de banda del enlace físico disponible y el volumen de información a gestionar.

La principal ventaja de este tipo de topologías es la simplicidad de los nodos remotos y del software de control y gestión de las comunicaciones. Además, al permitir únicamente las comunicaciones entre el nodo remoto y el coordinador, los sensores pueden encontrarse en un modo de bajo consumo hasta que sean reclamados por su estación base. Esto permite ahorrar en consumo, aspecto muy importante para las redes de sensores inalámbricas. Con respecto a las desventajas que presenta esta arquitectura, la mayor es la difícil escalabilidad de la red debido al número limitado de nodos remotos que se pueden conectar al nodo principal, así como el hecho de que todos ellos deban estar en el rango de cobertura de la estación base. La segunda gran desventaja que posee esta arquitectura se trata de la falta de robustez debido a la dependencia total del nodo principal: si éste falla, la red deja de funcionar.

5.2.2 Redes en Malla

Una red de malla consiste en una arquitectura de red en la que se permite que cualquier nodo que pertenezca a ésta pueda comunicarse con otro que esté a su alcance. Es decir, no existe ningún tipo de restricción en el establecimiento de las comunicaciones al igual que con el envío y recepción de información. Por tanto, en este tipo de topologías se permiten comunicaciones multisalto con las que cualquier nodo puede alcanzar al nodo coordinador aunque no se encuentre en su radio de cobertura [126].

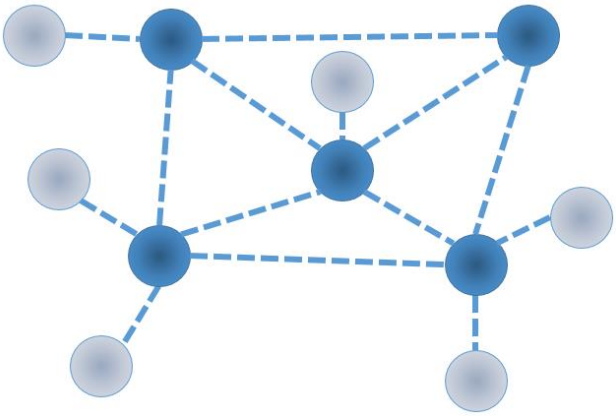

Figura 2. 22 - Topología en forma de Malla. Azul: nodo coordinador; Gris: nodo remoto.

La gran ventaja de esta topología es la redundancia que se puede conseguir así como la escalabilidad de la arquitectura debido a que si un nodo intermedio falla, la red podrá seguir funcionando mientras que todos nodos restantes tengan a su alcance a más nodos. Asimismo, el rango de la red se ve aumentado con creces como consecuencia de que ya no sólo se limita al rango alcanzable por dos nodos únicamente, sino que ahora se puede extender tanto como el administrador lo desee.

La desventaja de las redes en malla radica en que el incremento del número de saltos provoca un aumento del tiempo de entrega de la información a enviar, pudiéndose convertir en un problema si se deben cumplir restricciones temporales muy estrictas. En segundo lugar, se comprueba experimentalmente que el consumo de potencia de los nodos remotos aumenta en estas situaciones.

5.2.3 Redes en Árbol

Se corresponde con una arquitectura que mezcla las dos topologías mencionadas en los epígrafes anteriores. En esta situación se disponen de varios coordinadores que pueden comunicarse entre ellos y, a cada uno de ellos, se conectan nodos remotos siguiendo una configuración en estrella. En consecuencia, los nodos remotos sólo podrán interactuar con su nodo principal y, éste se encargará de controlar y gestionar la red para poder determinar aquellas estaciones bases que le pueden permitir alcanzar un determinado destino [127].

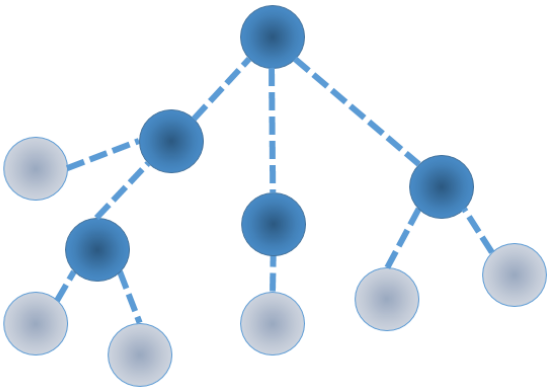

Figura 2. 23 - Topología en forma de Árbol. Azul: nodo coordinador; Gris: nodo remoto.

Se corresponde con un escenario más general, en el que al aumentar el número de coordinadores las probabilidades de que un conjunto de nodos de la red se queden aislados del resto es más baja que en el caso anterior para una densidad de nodos dada. Esta extensión genérica presenta una gran escalabilidad puesto que la introducción de diversos nodos principales permite dividir en sectores la red pudiendo dar servicio a muchos más nodos. Sin embargo como consecuencia, se complican los protocolos utilizados para recolectar la información procedente de los nodos.

5.2.4 Redes Punto-a-Punto

Esta topología consiste en un enlace inalámbrico de largo alcance y alta capacidad entre dos nodos sensores. Las redes punto a punto conmutadas son el modelo básico de las redes convencionales y, en consecuencia, se trata de la topología tradicional más común utilizada en las redes de sensores inalámbricas [126]. Habitualmente, las redes inalámbricas punto a punto se utilizan a menudo para aplicaciones simples de monitorización remota.

Figura 2. 24 – Red Punto a Punto. Rayado: nodo coordinador y remoto.

La principal ventaja y desventaja de esta arquitectura se trata de que existe un único canal de comunicación de datos. Se trata de una ventaja debido a que se trata de una conexión segura para la comunicación, pero un fallo en el canal se traduciría en la finalización de la comunicación entre los dos nodos.

5.3 Aplicaciones

Las aplicaciones de las redes inalámbricas de sensores pueden ser clasificadas en dos categorías: monitorización y seguimiento. La primera incluye entornos de monitorización interiores y exteriores, monitorización de salud y bienestar, monitorización de energía, monitorización de ubicación de inventario, automatización de fábricas y procesos, o monitorización de estructuras y seísmos. Las aplicaciones de seguimiento incluyen

seguimiento de objetos, animales, humanos y vehículos. Algunos ejemplos se describen a continuación:

Un sistema de medicación inteligente que emplea una red inalámbrica de sensores [110] ha sido diseñado, implementado y demostrado. La función principal del sistema consiste en el recordatorio y seguimiento de medicinas de pacientes con enfermedades crónicas. El sistema puede ser fácilmente instalado en una residencia de ancianos que acoja a mucha gente. Cada sistema consiste en un panel principal y siete pastilleros inteligentes. El panel principal sirve como entrada de red/base de datos para los pastilleros inteligente. Se utiliza la topología en estrella para la comunicación entre cada panel principal y sus siete pastilleros inteligentes y una topología en árbol para la comunicación entre paneles principales. El mecanismo de detección de píldoras es realizado a través de sensores magnéticos.

Gurkan [128] presenta en este trabajo un nuevo enfoque de la utilización de robots móviles autónomos para implementar una red inalámbrica de sensores, para la detección de la existencia humana en caso de desastres. Estos robots realizan localización simultánea cooperativa y Cartografía (SLAM) y se comunican a través de la WSN. El sistema propuesto tiene importantes ventajas sobre un sistema asistido por humanos, incluyendo el despliegue autónomo, la inteligencia agregada, y la flexibilidad. Sin embargo, estas mejoras dependen de la capacidad de comunicación y coordinación del sistema. Estudios de simulación se han realizado para demostrar la eficacia del enfoque propuesto teniendo en cuenta la cobertura de la WSN, las estrategias de coordinación y las perspectivas SLAM.

Se ha desarrollado un Sistema de trazabilidad para la recirculación de la acuicultura con una red de sensores inalámbricos (RATS) [129]. La acuicultura ha pasado de sistemas abiertos convencionales de alta densidad a sistemas de recirculación en tierra altamente productiva. Ha aumentado el consumo de pescado y productos pesqueros debido al reconocimiento de su valor nutricional, junto con el progreso social y la mejora del nivel de vida. Por lo tanto, en sistema de trazabilidad diseñado se considera como una herramienta eficaz para garantizar la seguridad en los productos de la pesca y mejorar la transparencia en la cadena de suministro. Se ha comprobado que el sistema de trazabilidad basado en WSN tiene una alta precisión de datos y cuenta con la ventaja de fácil instalación y configuración.

Otra aplicación desarrollada es un sistema de monitoreo acústico para abordar la cuestión y las limitaciones de muestreo de gran volumen [130]. Los nodos sensores IRIS y MICAZ se utilizan para cumplir los requisitos de hardware de la WSN y los datos obtenidos han sido procesados. Con el fin de averiguar las diversas limitaciones del nodo, numerosas pruebas se llevan a cabo y se utilizan parámetros estables en el sistema final. Se hizo una comparación entre el audio reconstruido y el audio original para resaltar las principales diferencias. Se propone un sistema de detección de bajo nivel.

Por último, PinPtr [131] es un sistema contador de francotiradores desarrollado para detectar y localizar tiradores. El sistema utiliza una densa distribución de sensores para detectar y medir el tiempo de llegada de rebufos y ondas de choque de un disparo. Los sensores envían las medidas a la estación base para computar la localización del tirador.

Cabe destacar, además, aplicaciones desarrolladas específicamente haciendo uso de la norma ZigBee:

La primera se trata de un sistema de Monitorización y clasificación de animales usando ZigBee [132]. El bienestar animal es un tema de gran importancia en los sistemas modernos de producción de alimentos. Dado que el comportamiento animal proporciona información confiable acerca de la salud y el bienestar animal, la investigación reciente ha tenido como objetivo el diseño de sistemas de control capaces de medir parámetros de comportamiento y su transformación en los modos de comportamiento que correspondan. Sin embargo, la falta de fiabilidad de la red y el consumo de alta energía han limitado la aplicabilidad de estos sistemas. En este estudio, una red de 2,4 GHz ZigBee basado móviles ad hoc inalámbricas de sensores (MANET) que es capaz de superar los problemas que se presentan. El MANET diseñado mostró una alta fiabilidad en las comunicaciones, bajo consumo de energía y baja tasa de pérdida de paquetes (14,8%) debido a la implementación de protocolos de comunicación modernos (por ejemplo, la comunicación multi-hop y el protocolo de establecimiento de conexión).

La última aplicación se trata de un sistema de gestión de ordeño para vacas lecheras Quarter utilizando tecnologías de sensores inalámbricos [133]. El sistema de gestión de ordeño integra con éxito las tecnologías RFID y Zigbee para reconocer el número de identificación (ID) de la leche de vaca antes de realizar los procesos de ordeño a través de dos lectores RFID desplegados en los lados de la entrada, recibiendo estados de salud correctos de cuatro ubres de una base de datos construida en el centro del sistema de gestión a través de la red Zigbee, y que muestra sus estados de panel de información basado en LED. La base de datos de la vaca del sistema de gestión también registra la información sobre el tratamiento de la mastitis clínica y no clínica. Es útil para la labor el registro de estados de mastitis de las ubres y la reducción del riesgo de la leche contaminada por el total de los recuentos de células somáticas de alta y antibióticos durante el ordeño debido a errores manuales.

5.4 Normas o Tecnologías de Comunicación

Las tecnologías inalámbricas se encargan de definir las funciones y protocolos necesarios para que los nodos sensores puedan comunicarse con una gran variedad de redes. Algunas de estas normas han sido diseñadas específicamente con el objetivo de optimizar el consumo de energía.

Existen varias tecnologías de comunicación disponibles para su utilización en WSNs y su elección dependerá del entorno y la aplicación en cuestión [134]. Por ejemplo, Zigbee, Ultra Wide Band y Wibree son utilizados en aplicaciones que requieran poco alcance y bajo consumo en la comunicación, o en caso de necesidad de alta velocidad de transmisión de datos y alto alcance (250m), es recomendable el uso del protocolo IEEE 802.11. Además también existen protocolos creados para aplicaciones específicas, como pueden ser ISA100 y WirelessHART, utilizadas para aplicaciones de control industrial y supervisión de procesos.

En las siguientes subsecciones se realiza un repaso de las más utilizadas actualmente.

5.4.1 IEEE 802.15.4

Esta norma define las características de la capa física y la capa MAC para redes inalámbricas de área personal de baja tasa de envío datos (LR-WPAN). Estas redes se centran en el desarrollo de aplicación con facilidad de instalación, fiabilidad en transferencia de datos, bajo coste, y una duración de batería razonable, manteniendo al mismo tiempo un simple y flexible conjunto de protocolos [135].

La capa física está diseñada para soportar tres bandas de frecuencia: 2,4 GHz (con 16 canales), 915 MHz (con 10 canales) y 868 MHz (con 1 canal). Además del control de encendido y apagado de la radio, la capa física tiene funciones de elección de canal, estimación de la calidad del enlace, medición de la detección de energía y evaluación de canal libre.

Por otro lado, la capa MAC es la responsable de la validación y distribución de tramas de datos, el modo de comunicación de la red, sincronización, asociación de dispositivos y servicios de seguridad. Se definen dos tipos de nodos: dispositivos de función reducida (RFD) y dispositivos de función completa (FFD). Los últimos, tienen todas las funciones de la capa MAC, lo que les permite actuar como coordinadores y dispositivos finales [136]. En el caso de actuar como coordinadores, se encargarán de enviar balizas que proporcionen la sincronización, la comunicación y servicios de vinculación a la red. Sin embargo, los RFD tan sólo poseen la capacidad de actuar como dispositivos finales y podrán interactuar únicamente con un coordinador.

La norma IEEE 802.15.4 soporta principalmente dos topologías de red: estrella y *peer-to-peer*.

5.4.2 ZigBee

ZigBee [137] [138] es un modelo que define un conjunto de protocolos de comunicación para redes inalámbricas de baja velocidad y corto alcance creado por un consorcio de múltiples marcas destinadas a la venta de sistemas de control inalámbrico denominado *ZigBee Alliance*. Los dispositivos inalámbricos basados en ZigBee operan en una banda de frecuencia de 868MHz, 915MHz, y 2’4GHz. Cada banda de frecuencia ofrece una determinado número de canales: la banda de frecuencia de 2.4 GHz ofrece 16 canales (del 11 al 26), la de 915 MHz ofrece 10 canales (del 1 al 10), y la de 868 MHz ofrece un canal (el canal 0). La velocidad de transmisión depende de la frecuencia operacional también: la banda de 2.4 GHz proporciona más de 250 kbps, la de 915 MHz más de 40 kbps y la de 868 MHz proporciona una velocidad de 20 kbps.

El ZigBee está orientado principalmente para aplicaciones con baterías donde existan baja tasa de datos, el bajo coste, y las baterías de larga duración. En muchas aplicaciones ZigBee, el tiempo total en el que el dispositivo inalámbrico está implicado en algún tipo de actividad es muy limitado; el dispositivo dedica la mayor parte de su tiempo a un modo de ahorro de energía, también conocido como “modo dormido”. Como resultado, los dispositivos preparados para ZigBee son capaces de permanecer operativos durante varios años antes de que sus baterías necesiten ser reemplazadas.

El modelo ZigBee ha adoptado elementos del IEEE 802.15.4 como su “capa física (PHY)” y protocolos “Control de Acceso Medio (MAC, medium access control)”. Por lo tanto, un dispositivo que obedezca a ZigBee, obedece, de la misma forma, al protocolo IEEE 802.15.4.

5.4.3 Bluetooth

Se corresponde con un protocolo de comunicaciones inalámbricas basado en radiofrecuencia, de bajo coste y bajo consumo energético. Originariamente, en 1994, Ericsson, junto con otras grandes compañías del sector tecnológico como son Intel, IBM, Nokia y Toshiba (Bluetooth Special Interest Group desde 1998), lo desarrolló como un mecanismo alternativo que permitiese sustituir paulatinamente los enlaces cableados de diversos periféricos [139]. No obstante, las características y versatilidad que presenta Bluetooth han hecho que se pueda utilizar en una gran cantidad de aplicaciones como interconexión de dispositivos inteligentes, periféricos o dispositivos de audio. Además, a partir de su versión 1.1, sus niveles más bajos (en concreto, el nivel físico y el control de acceso al medio) se formalizan también en el estándar IEEE 802.15.1.

Este estándar de comunicación opera en la banda libre de frecuencia de 2,4 GHz y tiene una capacidad máxima de transmisión de hasta 3 Mbps, bajo consumo, precio económico, y un alcance de hasta 100 metros en función de la potencia de emisión que posea el transmisor Bluetooth.

En octubre de 2006 surge la tecnología Wibree que a finales de 2009 cambiará su denominación a "Bluetooth de baja energía" (Bluetooth LE) [140]. Se trata de una tecnología de comunicación abierta que permite comunicación entre dispositivos pequeños (de pila de botón) y dispositivos Bluetooth. También opera a 2,4 GHz y tiene una tasa de transferencia de 1 Mbps.

No obstante, Bluetooth se corresponde con protocolo de comunicaciones cuyo uso queda restringido para enlaces punto a punto, puesto que el sistema de establecimiento de conexiones hace difícil poder realizar redes punto-multipunto. Esto se debe a que en un principio estaba destinado para sustituir a los enlaces establecidos mediante un cable físico.

5.4.4 WirelessHART

Se trata del primer protocolo abierto de comunicación inalámbrica específicamente diseñado para procesos de medida y aplicaciones de control. Está basado en la norma IEEE 802.15.4 y en el protocolo de comunicación HART (Highway Addressable Remote Transducter), una implementación de bus de campo [141]. Trabaja en la banda de frecuencia de 2,4 GHz y es compatible con arquitecturas de red en malla, estrella e híbridas.

Fue creado en 2007 por 37 compañías de la fundación de comunicaciones HART (HCF) a partir de la necesidad de una solución inalámbrica que estableciera una norma global que garantizara la interoperabilidad entre dispositivos de distintos proveedores [142].

Las redes WirelessHART están compuestas por dispositivos de campo, puertas de enlace, un controlador de automatización de procesos, el "host" de la aplicación y el gestor de la red. Las puertas de enlace permiten la comunicación entre los dispositivos de campo y el "host", el controlador de automatización de procesos dirige él solo la continuidad del proceso completo, y el gestor de la red se encarga de configurar la red, establecer la comunicación entre los dispositivos y controlar el tráfico de datos.

5.4.5 ISA100.11

Se trata del primer estándar de la familia ISA100 con fundamentos para procesos de automatización y para la monitorización inalámbrica segura, fiable y con baja velocidad de datos [143]. Se centra en el bajo consumo de energía, la escalabilidad, la robustez, y la interoperabilidad con otros dispositivos inalámbricos. Funciona tan sólo en la banda de frecuencia de 2,4 GHz y utiliza los saltos de canal para aumentar la fiabilidad y reducir al mínimo las interferencias. Puede configurarse en topología de malla o de estrella.

En este protocolo se definen diferentes roles para cada uno de los dispositivos [144]. Los *dispositivos de entrada/salida* (sensores y actuadores) se encargan de recoger datos o utilizarlos para interactuar. Los *enrutadores* se encargan de enviar paquetes de datos desde la fuente hasta el destino y de propagar la información del reloj. Los *dispositivos de aprovisionamiento* pre-configuran nodos con la suficiente información para permitirles unirse a una red específica. El *router de red principal* envía paquetes de datos desde una subred a otra. La *puerta de enlace* actúa como interfaz entre la red de campo y el sistema de control. El *supervisor del sistema* es el administrador de la red y se encarga de la gestión de todos los dispositivos, el control del tiempo de ejecución de la red, y la configuración de la red. Por último, el *supervisor de seguridad* proporciona servicios de seguridad acordes con las políticas especificadas en la norma.

5.4.6 6LoW-PAN

El protocolo de comunicación 6LoWPAN (IPv6 en redes de área personal inalámbricas de baja potencia) permite a dispositivos de baja potencia conectarse con todos los beneficios del protocolo de comunicación de Internet (IP). Existe una capa de adaptación que comprime los paquetes de información debido a que son de mayor tamaño que los utilizados en la norma IEEE 802.15.4. Además incorpora una gestión de direcciones que permite la creación de direcciones de dispositivos para la comunicación [145].

Una LoWPAN es un conjunto de nodos 6LoWPAN que comparten el mismo prefijo de dirección IPv6 (Protocolo de Internet versión 6), es decir, los primeros 64 bits son iguales. Esto permite que, independientemente de la posición de un nodo en una LoWPAN, su dirección IPv6 sigue siendo la misma.

Existen tres tipos de LoWPANs: simple, con un solo enrutador; extendida, la cual incluye varios enrutadores; y “ad hoc”, que no dispone de conexión a internet pero tampoco necesita infraestructura.

5.4.7 RFID

RFID (Identificación por Radiofrecuencia) se trata de una tecnología que permite el almacenamiento y la recuperación remota de información inalámbricamente en etiquetas, “tags”, o transpondedores [146]. El rango de frecuencias utilizadas para la comunicación en esta tecnología es variado: 125 KHz, 13,56 MHz, 433-860-960 MHz y 2,45 GHz.

Existen distintos elementos en una red RFID [147]: etiqueta, lector, dispositivo controlador y “middleware”. La etiqueta se trata del dispositivo final y puede ser pasiva, alimentada por el lector, o activa, con fuente de alimentación propia. El lector es el encargado de recibir la

información de las etiquetas y transmitirla al sistema de procesamiento de datos. El dispositivo controlador, habitualmente un ordenador, procesa los datos procedentes de los lectores y los transfiere al sistema central. Por último, el "middleware" es el software desarrollado con el fin de gestionar la información recibida desde los controladores.

5.4.8 Wi-fi

Esta tecnología permite la conexión de distintos tipos de dispositivos entre ellos o a internet inalámbricamente [148]. Originalmente, surgió con el fin de sustituir Ethernet (IEEE 802.3).

El Instituto de Ingenieros Eléctrico y Electrónicos (IEEE) [149] define los distintos protocolos de red en los que se basa Wi-fi: IEEE 802.11a, IEEE 802.11b y 802.11 g, que trabajan en las bandas de frecuencia de 2,4 GHz y 5GHz. Con respecto a la capacidad de transmisión, las redes 802.11g y 802.11b alcanzan hasta 54 Mbps mientras que las redes 802.11a tan sólo admite 11 Mbps.

Esta tecnología carece de un modo de bajo consumo y además tiene bajo nivel de integración, por lo que no es muy útil en redes de sensores inalámbricas de bajo consumo.

5.4.9 Ultra Wide Band

Ultra Wide Band es una tecnología de comunicación inalámbrica que utiliza técnicas que permiten la difusión en una banda de frecuencia muy amplia utilizando muy baja potencia y cortas distancias. Estas condiciones limitan las posibles interferencias con sistemas convencionales de radio.

Ultra Wide Band (UWB) era conocida anteriormente como radio de pulso, pero la FCC (Federal Communications Commission) y la Unión de Telecomunicaciones Internacional del Sector de Radiocomunicaciones (UIT-R) actualmente define UWB como cualquier tecnología de radio que use un ancho de banda mayor de 500 MHz o del 25% de la frecuencia central [150].

Sus principales aplicaciones son el acceso a Internet de banda ancha, localización y seguimiento con alta precisión, y obtención de imágenes de alta resolución.

El principal inconveniente de esta tecnología es que tan sólo puede ser utilizado en un perímetro muy corto debido a los niveles bajos de potencia (0,0001 mW/MHz).

5.4.10 Z-Wave

Se trata de un conjunto de protocolos desarrollados por ZenSys y promovido por la Alianza Z-Wave con el fin de permitir una transmisión inalámbrica fiable de reducidas cadenas de datos desde una unidad de control a uno o varios nodos de la red [151]. La arquitectura está compuesta por cinco capas: física, MAC, de transferencia, de enrutamiento y de aplicación. Funciona en la banda de frecuencia de 868.42 en Europa y de 908,42 MHz en los EE.UU. y Canadá. Esta banda compite con algunos teléfonos inalámbricos y otros dispositivos de electrónica de consumo, pero evita las interferencias con Wi-Fi, Bluetooth y otros sistemas que operan en la concurrida banda de 2,4 GHz. La velocidad de datos máxima en esta tecnología es de 100 kb/s y tiene un alcance de hasta 30 m. Estas características permiten la comunicación inalámbrica en sistemas domóticos, aplicación principal de Z-Wave.

5.4.11 INSTEON

SmartLabs desarrolló INSTEON en 2005. Esta tecnología puede funcionar con dispositivos radiofrecuenciados (inalámbricamente), o con líneas de tensión. Los dispositivos radiofrecuenciados trabajan a la frecuencia central de 904 MHz, con una velocidad de datos de 38,4 kb/s.

En INSTEON, todos los dispositivos son semejantes, esto es, cualquiera de ellos puede desempeñar el papel de emisor, receptor, o transmisor. La comunicación entre los dispositivos que no están dentro del mismo rango se consigue por medio del salto múltiple basado en un esquema de sincronización de tiempo [152].

5.4.12 Wavenis

Wavenis es una pila de protocolos que fue desarrollado por Coronis System con el fin de establecer conexiones de largo alcance para dispositivos autónomos con recursos energéticos muy limitados.

Es altamente resistente a las interferencias y ofrece medios para incluir dispositivos alimentados por batería en redes PAN, LAN y WAN. Es utilizado principalmente en aplicaciones industriales y domésticas de baja velocidad. Además, Wavenis implementa una arquitectura avanzada de radiofrecuencia que permite topologías punto a punto, en malla y funciones de repetidor [152].

Wavenis opera principalmente en el 433 MHz, 868 MHz y 915 MHz, que son bandas ISM en Asia, Europa y los Estados Unidos. Algunos productos también operan en la banda de 2,4 GHz. Las velocidades de datos mínimo y máximo ofrecidos por Wavenis son de 4,8 kb / s y 100 kb / s, respectivamente, con 19,2 kb / s que es el valor típico.

5.4.13 ANT

ANT es una tecnología multidifusión de redes inalámbricas de sensores diseñada por Dynastream Innovations (subsidiaria de Garmin). En ella se define un conjunto de protocolos de comunicación inalámbrica que trabaja en la banda de frecuencia de 2,4 GHz. Los nodos de este tipo de redes tienen la capacidad de actuar como esclavos y como maestros simultáneamente, es decir, todos pueden ser transmisores, emisores o transceptores en la red [151].

Tres tipos de mensajes pueden ser enviados con la tecnología ANT: de emisión, de reconocimiento y de ráfaga. La primera de ellas consiste en la comunicación entre un nodo y otro (o varios) en sentido único y sin transmisión de mensaje de acuse de recibo. Este tipo de comunicación admite una velocidad de 12,8 kbits/s. Por otro lado, la mensajería de reconocimiento confirma la recepción de los paquetes de datos: el transmisor es informado del éxito o fracaso de la transferencia. En este caso la velocidad de datos puede alcanzar los 20kbits/s. Por último, la transmisión en ráfaga se trata de una técnica multi-mensaje que hace uso del ancho de banda completo. El nodo receptor confirma la recepción e informa de los paquetes corruptos para que el transmisor los vuelva a emitir. Los paquetes son numerados secuencialmente para la facilitar la trazabilidad. La velocidad en los mensajes de ráfaga es de 60 kbits/s [152].

Por otro lado, esta tecnología admite un rango de hasta 30 metros y puede trabajar en topologías punto a punto, de estrella o de malla.

5.4.14 EnOcean

Se trata de una tecnología de comunicación inalámbrica de bajo consumo utilizado principalmente en aplicaciones domóticas [153]. La alianza EnOcean, formada en 2008 por compañías de Europa y Norteamérica, ofrece y mantiene el protocolo, aunque no existe ningún estándar internacional. Las frecuencias de transmisión utilizadas por los dispositivos son 902 MHz, 928,35 MHz, 868.3 MHz, y 315MHz, con una velocidad de transmisión de 125 kbits/s, y un alcance de 300 metros.

La principal ventaja que tiene la tecnología EnOcean es que los nodos sensores no necesitan batería para su funcionamiento, sino que se basan en principios de captación de energía para autoalimentarse. Para ello hace uso del electromagnetismo, energía solar, calor, o movimiento entre otras fuentes de energía.

El envío de datos se hace a partir de cadenas de 14 bytes, siguiendo alguno de los formatos aceptados por la alianza. Estos paquetes son recibidos por todos los nodos de la red, pero sólo serán procesados por los afectados por la información.

5.5 "Sensor Cloud"

Muchas aplicaciones que adquieren y procesan información del mundo físico son posibles gracias a las redes inalámbricas de sensores. De igual forma, la posibilidad de compartir recursos distribuidos se lleva a cabo a través de uso de nubes de datos.

La computación en la nube es un término utilizado para describir tanto una plataforma como un tipo de aplicación. Una plataforma de computación en la nube provisiona, configura, reconfigura servidores según la necesidad, lo cual constituye una alternativa a tener servidores locales. Además una nube puede describir una aplicación que se extiende para ser accesible a través de internet. La computación en la nube son servidores desde Internet encargados de atender las peticiones en cualquier momento. Además, se puede conseguir acceso a su información o servicio, mediante una conexión a internet desde cualquier dispositivo móvil o fijo ubicado en cualquier lugar.

La extensión del uso de las nubes de datos para compartir recursos de sensores en WSNs resulta en una prometedora tecnología llamada "Sensor Cloud" [154], definida por IntelliSys como una "infraestructura que permite un verdadero cómputo omnipresente usando sensores como una interfaz entre el mundo físico y cibernético, grupos de datos de computación como la virtual columna vertebral y el Internet como medio de comunicación" [155] [156]. Debido a la alta capacidad de almacenamiento y de procesamiento que ofrece la computación en la nube, permite recolectar grandes cantidades de datos procedentes de los sensores conectando la WSN con la nube a través de puertas de enlace.

Aunque se trata de una novedosa infraestructura, ya han surgido aplicaciones en distintos ámbitos. Por ejemplo, se ha diseñado un sistema de monitoreo estructural de edificios con este tipo de tecnología para la mitigación del riesgo sísmico [155]. En el mundo de la salud también han surgido varias aplicaciones, como sistemas para la recogida y el acceso a gran

cantidad de datos generados por las redes de sensores médicos [156] o sistemas de monitorización de sueño para estudiar los desórdenes del mismo [157]. También se ha diseñado un sistema de monitorización y almacenamiento de datos referentes a tráfico de vehículos y parámetros particulares de cada vehículo [158].

Además también han surgido algunas plataformas que ofrecen servicios con el fin de almacenar y/o procesar la información procedente de sensores en la nube:

- Digi Device Cloud [155]: se trata de una plataforma de máquina a máquina (M2M) de gestión de dispositivos basada en una nube que permite el acceso y el control remoto de los enrutadores móviles y puertas de enlace de Digi. Los dispositivos se asocian con el servidor a través de Internet u otra conexión de red de área, lo cual permite la comunicación entre el dispositivo, el servidor y sus aplicaciones. Los dispositivos pueden transferir datos al servidor y los usuarios pueden controlar los dispositivos mediante el envío de comandos o la programación de tareas.
- Nimbits [156]: se trata de un servicio gratuito, con un interfaz de navegador y basado en la nube, diseñado para almacenar y procesar datos procedentes de sensores. Además puede ejecutarse en pequeños dispositivos Java como RaspberryPi, servidores J2EE y en nubes como Google App Engine o Amazon EC2.
- ThingSpeak [157]: es una aplicación e interfaz de programación de aplicaciones (API) de código abierto para almacenar y recuperar datos utilizando el protocolo HTTP a través de Internet o una red de área local. Esta plataforma permite la creación de aplicaciones de registros de datos de sensores, aplicaciones de seguimiento de localización y de una red social de los dispositivos con sus correspondientes actualizaciones. Además, ThingSpeak ha integrado el soporte del software de cálculo numérico MATLAB (de Mathworks). Esto permite a sus usuarios analizar y visualizar los datos utilizando este software sin requerir la compra de su licencia.
- Xively [158]: anteriormente denominado Pachube, es la primera plataforma web basada en IoT (Internet of Things) para gestionar datos en tiempo real. Incluye servicios de directorio, servicios de datos, un motor fiable para la seguridad y aplicación de gestión basada en web. Se hizo realmente popular tras el tsunami y terremoto de Japón sucedido en 2011, ya que fue utilizado por voluntarios para interconectar contadores Geiger en todo el país que permitieran supervisar las consecuencias.

6 Sistema de procesado de datos y reconocimiento de patrones.

Habitualmente los sistemas multisensores de gases son empleados en aplicaciones de identificación y clasificación de compuestos, así como con el fin de determinar las concentraciones de los componentes de una mezcla. Haciendo uso de sistemas de sensores específicos a determinados compuestos, se podría llevar a cabo una cuantificación directa tan sólo comparando las señales de los sensores con los valores estándar de calibración. En este caso, si el número de sensores fuese igual o mayor que el de compuestos en la mezcla, cada sensor del array respondería sólo a un único compuesto de la mezcla. Sin embargo, la situación real es que no existen sensores de este tipo o resistivos que respondan a un solo compuesto y,

además, su respuesta no es estable durante mucho tiempo debido a los fenómenos de deriva y de envejecimiento. Por ello, la mayoría de los sistemas multisensores de gases requieren el uso de algoritmos matemáticos para el tratamiento de las señales de salida. Estos algoritmos reciben el nombre genérico de técnicas de reconocimiento de patrones.

6.1 Clasificación de las técnicas de reconocimiento de patrones.

Las técnicas de reconocimiento de patrones aplicadas a las aplicaciones de detección de gas, pueden ser [159]:

- Paramétricas: presuponen una distribución teórica de probabilidad para la distribución de los datos. Además, requieren un algoritmo determinado en el que los datos de calibración son utilizados para calcular los parámetros del mencionado algoritmo.
- No Paramétricas: son técnicas estadísticas que no suponen ningún modelo probabilístico teórico. Aunque son menos potentes que las anteriores, su campo de aplicación es más amplio.

Otra posible clasificación de las técnicas de reconocimientos de patrones las divide en:

- Supervisadas: necesitan la adición de una variable categórica a la matriz de datos que contenga las categorías necesarias para la clasificación [160]. Además, requieren un aprendizaje previo con conjuntos de muestras de calibración que definirán cada clase o grupo de muestras.
- No supervisadas: identifican distintas clases o categorías sin indicar a priori información de la naturaleza de las muestras.

Por último, conforme a la relación asumida entre los conjuntos entrada y salida del proceso de reconocimiento, las técnicas de reconocimiento de patrones se pueden clasificar en:

- Lineales: utilizan la distancia euclídea para definir las clases y prevén una relación lineal entre las variables de entrada y las variables de salida.
- No lineales: definen distancias no euclídeas y asumen relaciones no lineales entre las variables de entrada y las variables de salida.

Las respuestas de los sensores basados en óxidos semiconductores, generalmente son no lineales por lo que, o se utilizan técnicas no lineales (en procesos que requieren más precisión), o se pueden aplicar técnicas lineales lo que requiere una previa linealización de las respuestas del sistema multisensorial.

6.2 Etapas en el procesado de los datos.

Como se muestra en la Figura 2.25, este proceso puede ser dividido en cuatro etapas: extracción de características y preprocesado de la señal, reducción de la dimensionalidad, clasificación y toma de decisión [161].

El bloque inicial en esta figura representa el conjunto de un sistema multisensor, cuya salida es el fichero con las medidas temporales realizadas sobre varias muestras. Estos datos debidamente procesados pueden ser utilizados como una “huella electrónica” para caracterizar un amplio rango de compuestos orgánicos volátiles utilizando un sistema de reconocimiento de patrones.

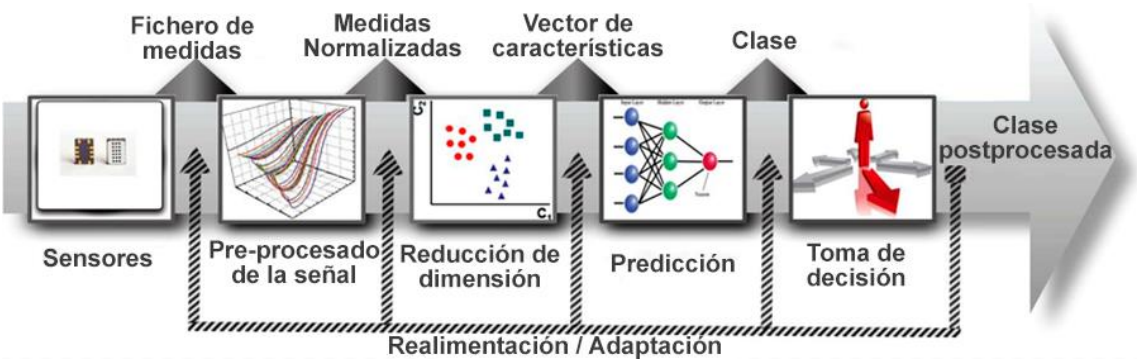

Figura 2.25. Diagrama de bloques de un sistema de reconocimiento de patrones.

La primera etapa se trata del preprocesado de la señal donde se busca la compensación de la deriva de los sensores, la extracción de los parámetros descriptivos a partir de la respuesta temporal de los sensores y, por último, la preparación del vector de características para posteriores procesados.

En la etapa de reducción de dimensionalidad, se proyecta el vector de características obtenido en la etapa anterior sobre un espacio dimensional menor para evitar problemas asociados con los conjuntos de datos de gran dimensión y poco densos.

El vector de baja dimensión resultante se utiliza para resolver un problema dado de predicción, típicamente agrupamiento (clustering), regresión o clasificación. En los métodos de agrupamiento o clustering, el objetivo es aprender las relaciones estructurales entre diferentes odorantes. En tareas de regresión, el objetivo es predecir un conjunto de propiedades (por ejemplo: concentración, calidad, etc.) de un analito. Finalmente, las tareas de clasificación van dirigidas hacia el problema de identificar una muestra desconocida como una clase dentro de un conjunto de olores aprendidos.

El paso final en el reconocimiento de patrones es la selección de modelos y ajuste de los parámetros para la estimación de errores o rendimientos del modelo entrenado mediante técnicas de validación.

6.3 Preprocesado de la señal. Extracción de características

Previamente a la aplicación de técnicas de reconocimiento de patrones es necesario realizar el preprocesado de los datos. En esta fase, la información más relevante de los sensores es extraída, se realiza la compensación de la deriva de los sensores y se prepara el vector de características para posteriores procesados. La correcta elección del algoritmo de preprocesado permitirá el posterior mayor o menor éxito de la aplicación de la técnica de reconocimiento de patrones a las respuestas de los sensores.

Resumidamente, el objetivo principal de la etapa de preprocesado de la señal es seleccionar cuidadosamente un número de parámetros que sean representativos de la respuesta del array de sensores. Se pueden identificar tres fases: manipulación de la línea de base, compresión y normalización.

6.3.1 Manipulación de la línea base

Los datos originalmente corresponden a las respuestas de los sensores al interaccionar con los compuestos volátiles que se desean medir. La técnica de manipulación de línea base transforma esta respuesta de los sensores utilizando como referencia su línea base, es decir, la respuesta de los sensores al gas de referencia.

Desde los inicios en las técnicas de reconocimiento de patrones, se ha demostrado la importancia de un tratamiento previo de estos datos para un óptimo análisis mediante las técnicas de reconocimiento de patrones [162] [163]. Algunos de los algoritmos de preprocesamiento más utilizados se muestran en la Tabla 2. 7. De esta forma, se obtienen las respuestas del 'array' de sensores o lo que es lo mismo, las entradas al algoritmo de reconocimiento de patrones.

Tabla 2. 7 - Listado de los algoritmos de preprocesamiento aplicados sobre las resistencias (R) o conductancias (G) de los sensores. Los subíndices V y N corresponden a los valores de resistencia o conductancia cuando los sensores están expuestos al aroma o al gas

Nombre y abreviatura	***Algoritmo***
Resistencia relativa (**RR**)	R_V / R_N
Conductancia relativa (**CR**)	G_V / G_N
Diferencia de resistencias fraccional (**DRF**)	$(R_V - R_N) / R_N$
Diferencia de conductancias fraccional (**DCF**)	$(G_V - G_N) / G_N$
Logaritmo de la resistencia relativa (**LRR**)	$\log\left(R_V / R_N\right)$
Logaritmo absoluto de la diferencia de resistencias (**LDR**)	$\log\left(\lvert R_V - R_N \rvert\right)$
Logaritmo absoluto de la diferencia de conductancias (**LDC**)	$\log\left(\lvert G_V - G_N \rvert\right)$
Logaritmo absoluto de la diferencia de resistencias fraccional (**LDRF**)	$\log\left(\lvert R_V - R_N \rvert / R_N\right)$
Logaritmo absoluto de la diferencia de conductancias fraccional (**LDCF**)	$\log\left(\lvert G_V - G_N \rvert / G_N\right)$

6.3.2 Algoritmos de compresión.

Se pueden utilizar varios algoritmos de compresión para generar parámetros descriptivos de la respuesta transitoria de los sensores. El procedimiento estándar es seleccionar la respuesta en

estado estable de cada sensor, aunque adicionalmente, y particularmente casos de muestreado en espacio de cabeza, la respuesta transitoria suministra información adicional sobre la muestra analizada. De esta forma se consigue una mejora de la selectividad, reducción del tiempo de adquisición e incremento del tiempo de vida del sensor [164]. Para ello, pueden ser utilizado otros algoritmos de compresión como el submuestreo [165], extracción de parámetros [166], o ajuste a un modelo [166] - [168].

6.3.3 Normalización.

La concentración podría tener un efecto de escalado en los patrones de los sensores, lo cual podría encubrir la interrelación entre ellos, ya que los algoritmos de reconocimiento de patrones se encargan, normalmente, de examinar las diferencias entre patrones. La normalización se utiliza normalmente para eliminar este efecto. Por ello, una vez que se tienen los parámetros que deben ser extraídos de las medidas, es necesario escalarlos para que puedan ser utilizados por el sistema de reconocimiento de patrones que se considere adecuado para cada aplicación. La Tabla 2. 8 muestra algunas técnicas principales de normalización de datos estándar [69] [159] [169].

Tabla 2. 8 – Principales procesos de compensación utilizados sobre los datos de entrada a las diferentes técnicas de reconocimiento de patrones.

Proceso de compensación	*Algoritmo*
Escalado Relativo 1	$X_{ij} = X_{ij} / \max(X)$
Escalado Relativo 2	$X_{ij} = X_{ij} / \max(x_j)$
Escalado Relativo 3	$X_{ij} = X_{ij} / \max(x_r)$
Escalado Relativo 4	$X_{ij} = X_{ij} / \|\|x_i\|\|$
Sustracción de línea base	$X_{ij} = X_{ij} - X_{1j}$
Centrado	$X_{ij} = X_{ij} - \overline{x_j}$
Escalado	$X_{ij} = X_{ij} / \sigma\,(x_j)$
Auto-Escalado	$X_{ij} = (X_{ij} - \overline{x_j}) / \sigma\,(x_j)$

En ella, $\mathbf{X}$ es la matriz de función de **n** muestras procedentes de los **p** sensores, $\mathbf{X_{ij}}$ es la i-ésima muestra del j-ésimo sensor, $\mathbf{x_j}$ contiene las **n** muestras de respuesta del sensor j-ésimo, $\mathbf{x_i}$ contiene todas las respuestas de p para sensores en la muestra i-ésima.

- El escalado relativo 1 permite una compresión global de los valores con un valor máximo de 1.
- El escalado relativo 2 comprime los valores por rasgo con un valor máximo de 1.
- El escalado relativo 3 es respecto a un vector respuesta de referencia ($\mathbf{x_r}$) con un tamaño de 1 x p.
- El escalado relativo 4 se hace con respecto al módulo de la distancia euclídea. Las escalas relativas se utilizan a menudo en aplicaciones cualitativas.

- La sustracción de línea base elimina la lectura de base de un sensor, y se usa a menudo en la recogida de datos temporales.
- El centrado consiste en hacer que el conjunto de las respuestas de cada sensor tenga un valor medio nulo, es decir, restar a la respuesta del sensor el valor medio obtenido para todas las muestras.
- El escalado que consiste en hacer que el conjunto de las respuestas de cada sensor tenga una desviación estándar unidad, es decir, dividir la respuesta del sensor por la desviación estándar obtenida para todas las muestras examinadas. Existen multitud de escalados diferentes en función de la corrección efectuada, como escalados lineales o logarítmicos, de variables o de medidas, etc.
- El Auto-escalado implanta la media en el origen y la varianza de los datos en 1, y es utilizado a menudo cuando las respuestas están en diferentes escalas de magnitud.

Finalmente se suele hacer un procesado de normalización, que prepara el vector de medida para los siguientes procesados. Estos métodos también tratan de compensar las variaciones de una muestra a otra y la deriva de los sensores, entre otras.

6.3.4 Técnicas de corrección de la deriva.

Una de las limitaciones más graves de las actuales narices electrónicas es la inherente deriva de los sensores de gases, que termina en una lenta y aleatoria variación temporal de la respuesta del sensor cuando están expuestos a los mismos gases o aromas bajo condiciones idénticas, como se muestra en la Figura 2.26.

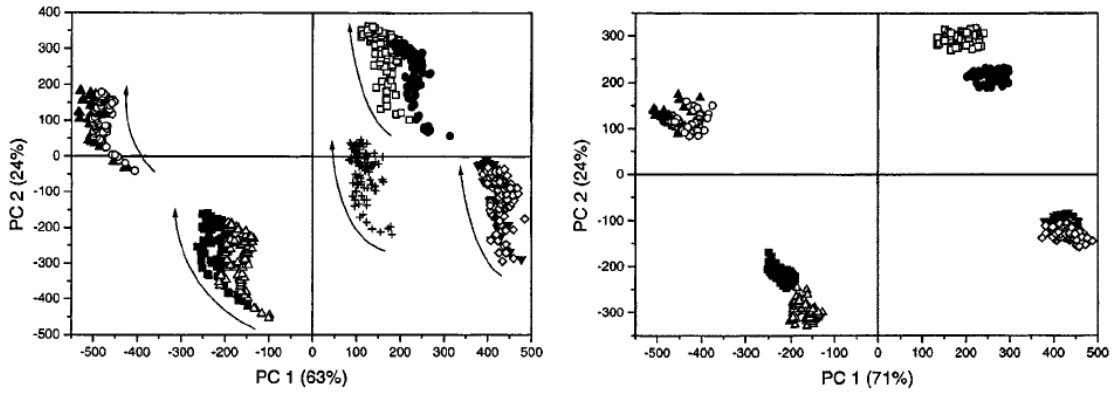

Figura 2.26. Diagrama de componentes principales antes (izquierda) y después (derecha) de una corrección de deriva. [170]

Esta limitación, habitualmente, es debida al envejecimiento de los sensores debido a la fatiga termo-mecánica o alteración de la superficie debido a las altas temperaturas de operación, al envenenamiento de los sensores como consecuencia de su exposición a compuestos agresivos, o al efecto memoria [171]. Como resultado de la deriva, la cual puede afectar tanto a la línea base del sensor (aditiva) como a la sensibilidad (multiplicativa) (Figura 2. 27) [172], los patrones previamente aprendidos se vuelven obsoletos al poco tiempo y el sistema pierde la capacidad de identificar componentes volátiles conocidos.

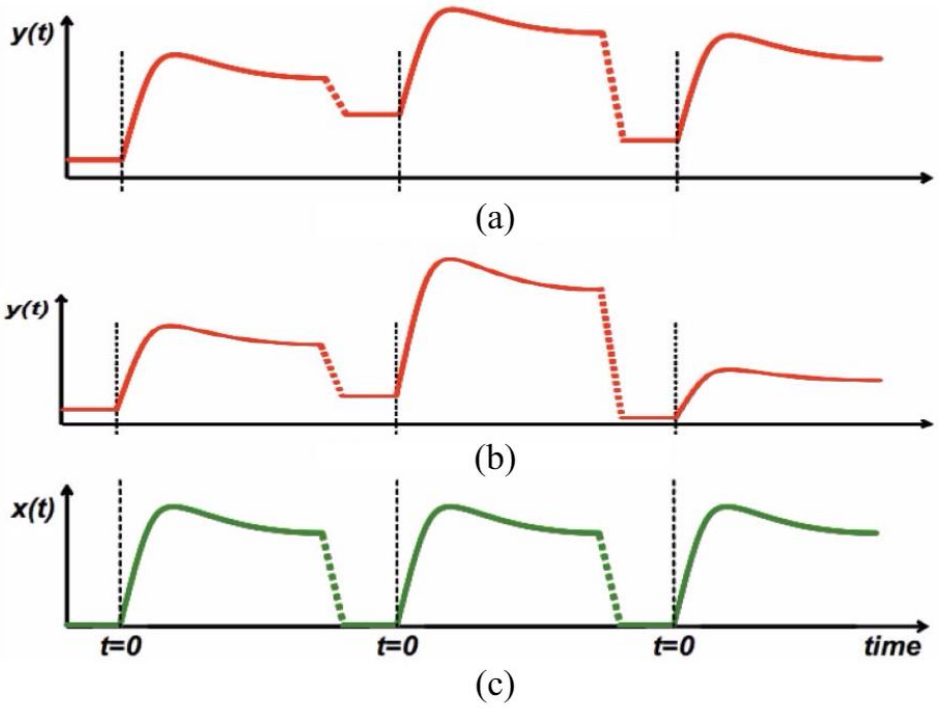

Figura 2. 27 - Deriva aditiva y multiplicativa en la respuesta transitoria de un sensor [173]. (a) Deriva aditiva. (b) Deriva multiplicativa. (c) Secuencia con la deriva corregida.

La manera más efectiva de compensar la deriva es realizar una recalibración periódica con un gas de referencia que sea químicamente estable en el tiempo y altamente correlacionable con los analitos en términos de comportamiento de los sensores [174].

Existen métodos de corrección de la deriva univariantes, que se trata de una compensación aplicada a cada sensor independientemente, y técnicas multivariantes, donde la compensación es aplicada a la respuesta de forma transversal a todos los sensores [173]. Los métodos univariantes más utilizados son:

- Análisis en frecuencia: basado a que la información de la medición, el ruido, y la deriva tienen lugar en distintas frecuencias [175].
- Manipulación de la línea base: puede ser diferencial, para corregir la deriva aditiva, relativa, para corregir la deriva multiplicativa, o fraccional, que supone un cambio porcentual en la respuesta del sensor. [159]
- Medición diferencial: es similar a la manipulación de la línea base diferencial, pero haciendo uso de un calibrador químicamente estable en el tiempo y altamente correlacionado con muestras. [176] [174]
- Corrección multiplicativa: se modelan las variaciones temporales en un gas de calibración con un factor de corrección multiplicativa, para posteriormente aplicar la misma corrección a las muestras. [174]

Con respecto a los multivariantes, destacan:

- Clustering adaptativo: se han desarrollado varios métodos como pueden ser el de actualización de la media [177], los mapas auto-organizativos (SOM) de Kohonen [178] [179], y la teoría de resonancia adaptativa [180].
- Calibración de transferencia: se basa en el aprendizaje de un mapeo de regresión (por ejemplo, perceptrón multicapa, o mínimos cuadrados parciales) a partir de muestras de calibrador a la deriva sobre una base de referencia t_0. [181] - [183]
- Corrección ortogonal de la señal: consiste en eliminar de la matriz de datos los valores ortogonales a la matriz de concentraciones o clases, y que representen gran parte de la varianza. [184]

Además, la modulación de la temperatura de operación de los sensores se puede utilizar para generar vectores de características más robustos frente a la deriva que las mismas en condiciones isotermas [185] [186].

6.4 Reducción de variables

Debido a la ocasonial alta dimensionalidad y redundancia del vector de características que resulta de la etapa de preprocesamiento, no resulta adecuado para ser procesado ya que el coste computacional asociado a la clasificación puede ser muy alto. Muchos clasificadores están basados en cálculos de distancias y estos cálculos pueden depender de forma cuadrática respecto a la dimensionalidad de los patrones. Además, debe considerarse el espacio de almacenamiento adicional destinado a guardar los valores de nuevas variables. Por otro lado, algunas de las variables pueden ser redundantes con otras y no aportar información adicional, generando un problema bastante significativo en aplicaciones destinadas a la detección de componentes gaseosos debido a las selectividades parcialmente solapadas de los sensores de gases. Las técnicas más utilizadas para la reducción de variables son el Análisis de Componentes Principales (PCA) y el Análisis Discriminante (DFA-LDA).

6.4.1 Análisis de componentes principales (PCA):

El análisis de componentes principales es una potente técnica de reconocimiento de patrones, no supervisada y lineal basada en la expansión de Karhunen-Loeve [187], que proporciona resultados cualitativos sobre los compuestos gaseosos [188].

El uso de esta técnica permite la visualización de la estructura latente de datos mediante gráficas, cuyas interpretaciones permiten un entendimiento más profundo del que es posible obtener cuando se evalúan las variables en solitario, ya que permite analizar varias variables simultáneamente [189].

Los vectores respuesta, constituidos por las respuestas de cada sensor a cada muestra realizada, se agrupan en forma de columnas para constituir la matriz respuesta ***X*** (nxm) donde n es el número de sensores en el array y m es el número de muestras experimentadas. Por lo tanto el espacio de respuestas es n-dimensional.

El objetivo de la técnica de análisis de componentes principales es expresar la información de la matriz respuesta mediante un número menor de variables, variables más descriptivas llamadas componentes principales [164]; de esta forma se eliminan los datos redundantes y se reduce la dimensionalidad del problema. La relación entre la matriz respuesta *X* y la nueva matriz de componentes principales ***S*** (mxf) viene dada por la siguiente expresión:

$$X = S \cdot F \qquad \textbf{(2.1)}$$

donde ***F*** (fxn) es la matriz de autovectores o cargas siendo ortogonales o linealmente independientes entre sí, y sus coeficientes cumplen la siguiente restricción [162]:

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_{ki} = 1 \qquad \textbf{(2.2)}$$

Esta matriz de autovectores es de un tipo especial denominado ortonormal cuya principal característica es que la inversa de la matriz es su traspuesta: $\boldsymbol{F^{-1} = F^{T}}$

Teniendo en cuenta esta relación, las nuevas 'f' variables (componentes principales), se calculan como combinación lineal de las respuestas de los sensores. Así, la k-esima componente principal de la muestra 'j' se calcula como [162] [164]:

$$S_{jk} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_{ki} \cdot X_{ji} \qquad \textbf{(2.3)}$$

Las componentes principales se eligen de tal manera que en el menor número posible de ellas resida la máxima varianza de datos, siendo ortogonales entre sí (inexistencia de correlación entre ellas). El método PCA elimina cualquier redundancia o correlación que exista en las respuestas de los sensores.

Normalmente la n-dimensionalidad del problema se reduce a los dos primeros autovectores (primeras dos componentes principales) que contienen la máxima información [190] [191] [192]. La reducción de dimensionalidad se refleja en la existencia de un error en el modelo, que se puede representar mediante la matriz error o residual *E* en la expresión 2.4.

$$\boldsymbol{X = S \cdot F + E} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Los resultados proporcionados por esta técnica se representan mediante dos tipos de gráficos [193] [194] como se puede ver en la Figura 2.28. El primer gráfico representa las proyecciones de cada muestra sobre el espacio bidimensional que definen las dos primeras componentes principales. Este gráfico nos revela el mayor o menor éxito del proceso de clasificación o reconocimiento reflejado en la agrupación de las diferentes muestras en grupos o clases. El segundo gráfico muestra los valores de las cargas o coeficientes de los dos primeros autovectores α_{1i} y α_{2i} que nos proporciona la contribución relativa que cada sensor tiene sobre el proceso de clasificación o reconocimiento [193]. Los sensores que tengan valores de carga cercanos al cero proporcionan escasa información, mientras que aquellos que tengan cargas con los valores más altos son los más importantes en el reconocimiento. Además, los sensores con valores de cargas similares representan un alto grado de colinealidad o redundancia en la matriz respuesta.

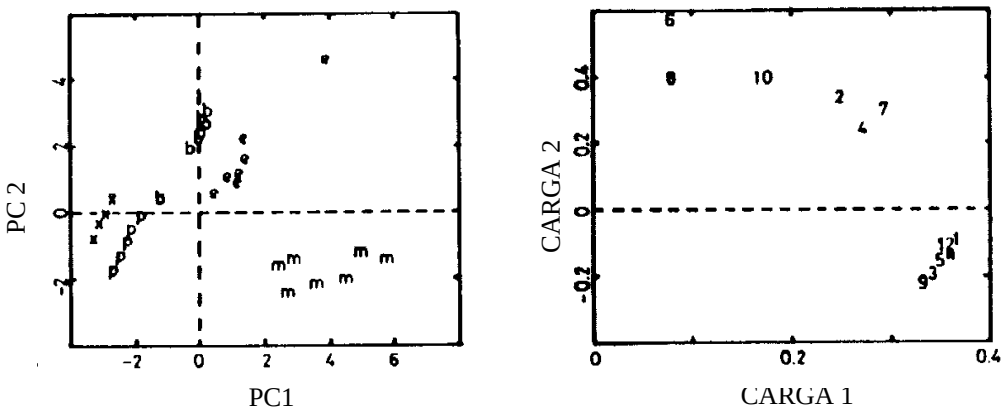

Figura 2.28 - Los dos tipos de gráficas que se utilizan para representar los resultados obtenidos tras aplicar la técnica PCA: por un lado la representación de las dos primeras componentes principales para cada muestra, y por otro lado la representación del peso de cada sensor en las dos componentes principales.

En el ejemplo mostrado en la Figura 2.28, en el primer gráfico correspondiente al espacio de las dos primeras componentes principales se puede observar como las muestras se pueden agrupar en clases que no sufren apenas solapamiento; mientras que en el segundo gráfico, el correspondiente a las cargas, se puede observar la contribución que poseen los sensores a la labor de clasificación. Los sensores 1, 3, 5, 9, 11 y 12 que poseen valores muy parecidos de cargas presentan una información redundante, y por lo tanto obtendríamos resultados parecidos si prescindiéramos de todos ellos excepto uno.

Para obtener mejores resultados en la clasificación, es necesario y conveniente utilizar técnicas de preprocesado sobre las respuestas de los sensores antes de aplicar el método PCA [162] [190] [192] [195].

Esta técnica ha sido utilizada con gran éxito en numerosos experimentos para clasificar gases analizando las respuestas de un array de sensores no específicos [196] - [200].

6.4.2 Análisis Discriminante (DFA-LDA)

En el analisis de funciones discriminantes (DFA), un método de análisis de patrones paramétricos, lo primero que se asume es que los datos están distribuidos de forma multinormal y entonces se determinan las funciones discriminantes Z_p. El conjunto de funciones discriminantes Z_p se calculan con las variables mediante la separación de las clases de aromas distintos, encontrando una combinación de las respuestas de los sensores independientes X_{ij} en la siguiente ecuación:

$$Z_p = a_{1p}X_{1j} + a_{2p}X_{2j} + \ldots + a_{ip}X_{ij} + \ldots + a_{np}X_{nj} \qquad \textbf{(2.5)}$$

Los coeficientes a_{ip} se determinan de tal forma que el ratio-F en el análisis de la varianza se maximice con respecto a Z_p estando lo menos correlacionado posible con $Z_p \ldots Z_{p-1}$ dentro de los grupos. Una vez se han calculado los coeficientes de regresión a_{ip} en los datos conocidos, siguiendo un aprendizaje supervisado, se pueden utilizar para formar las funciones de clasificación, que predice el grupo de pertenencia de los vectores de respuesta desconocidos (referidos a la validación cruzada).

Existen muchas maneras de realizar el DFA, pero la aproximación clásica es el Análisis Lineal Discriminante (LDA), mediante el cual un hiperplano en línea recta pasa a través de los datos se encuentra utilizando distintos criterios [201]. Sin embargo, algunas veces ocurre un solapamiento entre clases debido a un valor de corte seco o no exacto. LDA se ha aplicado a la discriminación de diferentes compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo en la Figura 2.29 se muestra la discriminación de distintas concentraciones de SO_2 (20 ppm, 50ppm, 100 ppm, y 150 ppm) [202]. La representación de las dos primeras funciones discriminantes muestra una razonable separación de las cuatro concentraciones.

LDA es una técnica de clasificación de señales que directamente maximiza la separabilidad, generando proyecciones donde los ejemplos de cada clase formen conjuntos compactos y los diferentes grupos estén lo más alejados posibles unos de otros.

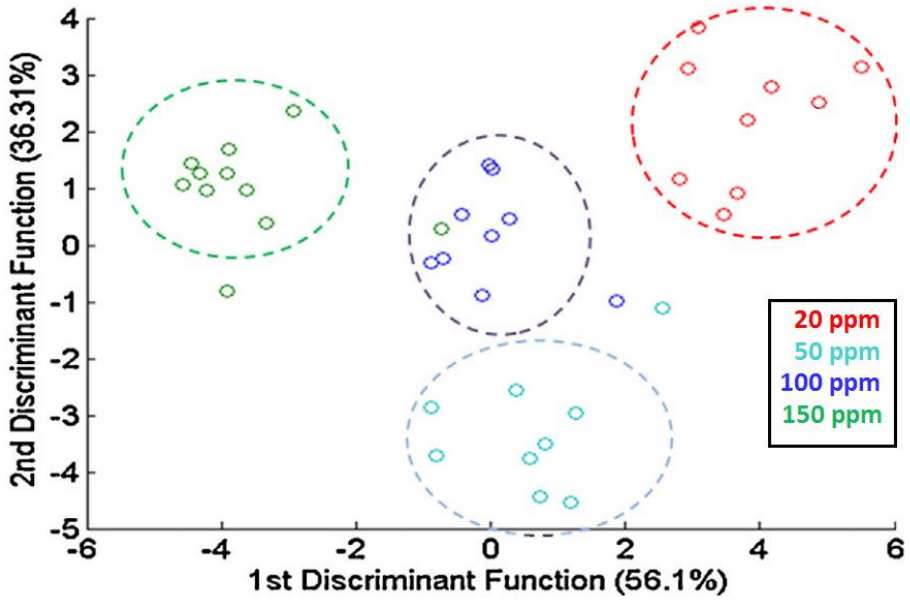

Figura 2.29 - Resultado de realizar un análisis lineal discriminante para la discriminación de tres cafés comerciales [202].

6.5 Predicción (clustering, regresión o clasificación)

El vector de baja dimensión resultante se utiliza para resolver un problema dado de **predicción**, típicamente agrupamiento (clustering), regresión o clasificación. En los *métodos de agrupamiento* o *clustering*, el objetivo es aprender las relaciones estructurales entre diferentes odorantes. En tareas de *regresión*, el objetivo es predecir un conjunto de propiedades (por ejemplo: concentración, calidad, etc.) de un analito. Finalmente, las tareas de *clasificación* van dirigidas hacia el problema de identificar una muestra desconocida como una clase dentro de un conjunto de olores aprendidos.

6.5.1 Métodos de agrupamiento o clustering

El análisis de clusters es un método de reconocimiento de patrones no supervisado, al igual que el método PCA nos proporciona sólo aspectos cualitativos no cuantitativos. Mediante esta

técnica los puntos representados en el espacio n-dimensional por los vectores respuesta son agrupados de acuerdo a su proximidad en este espacio.

Existen varios algoritmos de agrupamiento o clustering, pero los más utilizados son el clustering jerárquico y la técnica de K-medias.

Además, los mapas autoorganizados (SOM) de Kohonen, también son utilizados en algunas aplicaciones de clustering [203] [204].Con esta técnica se elige un amplio número de clusters y se colocan en forma de red bidimensional. La idea es que los representantes de cada grupo (o pesos, según la notación de Kohonen) estén correlacionados espacialmente, de modo que los puntos más próximos en la rejilla sean más parecidos entre sí que los que estén muy separados. Este algoritmo se describirá en el apartado 6.5.3.1.

En la bibliografía se pueden encontrar algunos ejemplos de la aplicación del análisis de clusters a las respuestas de arrays formados por sensores de gases [162] [195] [205] [206].

6.5.1.1 "Clustering" Jerárquico

El agrupamiento o "clustering" jerárquico se trata de un método de análisis de grupos con el objetivo de construir una jerarquía de grupos [207]. Este método se puede clasificar en dos clases de algoritmos:

Aglomerativos: se tratan de un agrupamiento ascendente donde cada observación comienza como un cluster individual y va ascendiendo en la jerarquía fusionándose con los clusters más cercanos [208].

Divisivos: en los cuales se comienza con un único cluster que engloba todas las observaciones que, de forma secuencial, se va dividiendo hasta que cada observación esté contenido en un cluster individual. Aunque este tipo de algoritmo es menos utilizado que los métodos aglomerativos, produce resultados más significativos para un número reducido de clusters [209].

Generalmente, los resultados del análisis de clusters se presentan mediante dendogramas que sistemáticamente unen las muestras con mayor grado de similitud. Un ejemplo de dendograma se puede observar en la Figura 2.30. Dendograma: forma típica de representar los resultados de un análisis de clusters. Las muestras se van agrupando de mayor similitud (izquierda) a menor similitud (derecha). Se puede observar una correcta clasificación de las muestras en cinco clases..

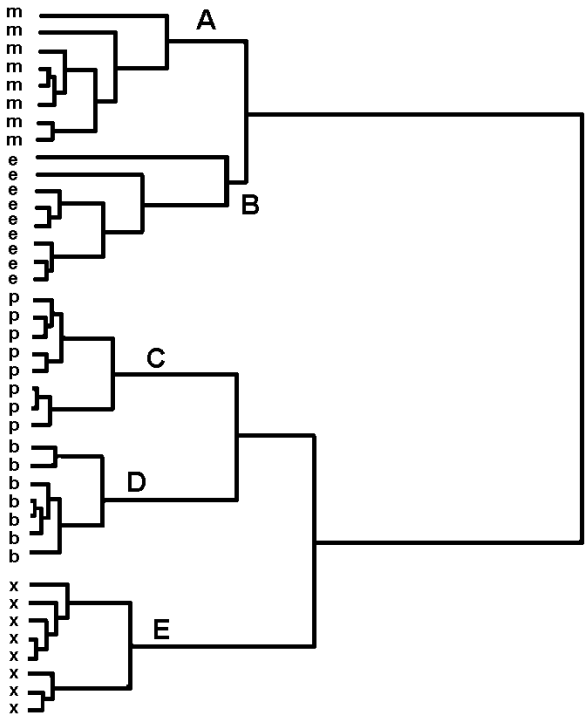

Figura 2.30. Dendograma: forma típica de representar los resultados de un análisis de clusters. Las muestras se van agrupando de mayor similitud (izquierda) a menor similitud (derecha). Se puede observar una correcta clasificación de las muestras en cinco clases.

6.5.1.2 K-medias

Se trata de un algoritmo no supervisado muy popular debido a su facilidad de Esta técnica trata de encontrar un número específico de clusters (C) que son representados por sus centroides. Cada punto, entonces, es asignado al centroide más próximo, y cada de puntos asignados a un centroide conformará un cluster. A continuación, el centroide de cada cluster es actualizado y se repite el proceso hasta que los centroides se mantengan Considerando que la medida de proximidad de los datos es una distancia Euclídea, la función objetivo a minimizar será la suma del error al cuadrado. Esto es, la suma de los cuadrados error de cada punto (su distancia Euclídea al centroide más cercano) [210]. Esta función se muestra en la ecuación (2. 6), donde C es el número de clusters, $x_i^{(k)}$ es la i-ésima muestra perteneciente al k-ésimo cluster, y ck es el centroide del cluster k.

$$E = \sum_{k=1}^{C} \sum_{i=1}^{n_j} \left\| x_i^{(k)} - c_k \right\|^2 \qquad \textbf{(2. 6)}$$

A su vez, el centroide de cada cluster se trata de su media, definida en la ecuación (2. 7), donde m_k representa el número de objetos en el k-ésimo cluster:

$$c_k = \frac{1}{m_k} \sum_{i=1}^{n_j} x_i^{(k)} \qquad \textbf{(2. 7)}$$

Existen algunas variantes del algoritmo que tratan de estimar una correcta selección de la primera división. Esto es debido a que un importante inconveniente de este algoritmo es que es sensible a la selección de la partición inicial y, si no es correctamente elegida, puede converger a un mínimo local de la función de criterio [211].

6.5.2 Regresión

Las técnicas de análisis multivariable son técnicas lineales, supervisadas que se utilizan cuando además de extraer características cualitativas se pretende extraer características cuantitativas de alguna variable como la concentración de un compuesto químico. Las principales técnicas que corresponden a este tipo son: regresión lineal múltiple (MLR), regresión de componentes principales (PCR) y mínimos cuadrados parciales (PLS) [188].

Por otro lado es importante destacar el reciente uso de las máquinas de soporte vectorial (SVM) en aplicaciones de regresión.

6.5.2.1 Regresión lineal múltiple (MLR)

El modelo de regresión lineal múltiple trabaja con varias variables independientes y tiene una estructura definida por la ecuación $\mathrm{Y} = \mathrm{X} \cdot \mathrm{K}_{\mathrm{ILS}} + \mathrm{E}$ (2.8):

$$\mathrm{Y} = \mathrm{X} \cdot \mathrm{K}_{\mathrm{ILS}} + \mathrm{E} \qquad \textbf{(2.8)}$$

donde ***X*** es la matriz respuesta de todo nuestro universo de medida de dimensiones mxn, ***Y*** es la matriz de variables a predecir que componen cada muestra experimentada (m), $\boldsymbol{K_{ILS}}$ es la matriz de calibración o de coeficientes de regresión (n) y ***E*** es la matriz residual o de error que incluye la parte de la respuesta no incluida en el modelo (m); n es el número de sensores que compone el array, m es el número de muestras experimentadas.

La aplicación de este método sobre la respuesta de los sensores implica el asumir que éstas son lineales respecto a las concentraciones de los compuestos en las disoluciones o valores de la variable a predecir y además el cumplimiento del principio de superposición, es decir, que las respuestas de los sensores a cada compuesto son aditivas para formar la respuesta total [188]

6.5.2.2 Regresión de componentes principales (PCR)

La regresión de componentes principales combina el análisis de componentes principales con la regresión lineal múltiple con objeto de crear un modelo cuantitativo para mezclas gaseosas [188] [212].

En una primera parte se realiza el análisis de componentes principales sobre la matriz respuesta. De esta forma, se calculan las componentes principales correspondientes a cada una de las muestras, que componen las columnas de la matriz *S* (mxf), como se realizó en el apartado 6.4.1. En una segunda parte, sobre la matriz *S* de componentes principales se realiza la regresión lineal múltiple estudiada en el anterior apartado:

$$Y = S \cdot K + E \qquad \textbf{(2.9)}$$

En este caso, en el cálculo de la matriz ***K*** desaparece el problema de la colinealidad al invertir la matriz ***S***, ya que esta última presenta columnas linealmente independientes.

Sólo queda expresar el modelo de regresión de componentes principales (PCR) en una sola ecuación unificada 2.10; para ello se aprovecha la relación que posee la matriz de componentes principales con la matriz respuesta mediante la expresión 2.1.

$$Y = X \cdot F^{T} \cdot K + E \qquad \textbf{(2.10)}$$

El punto crítico de esta técnica es la elección del número adecuado de componentes principales a utilizar en la regresión lineal múltiple, ya que dependiendo de este factor, los resultados obtenidos al final del proceso pueden ser muy diferentes.

6.5.2.3 Mínimos cuadrados parciales (PLS)

La técnica de los mínimos cuadrados parciales (PLS) fue por primera vez empleada a mediados de los 60's por Herman Wold [213] y es una técnica de descomposición cuantitativa muy similar a la regresión de componentes principales (PCR). En lugar de una primera descomposición en componentes principales y autovectores, y su posterior regresión lineal en valores de la variable a predecir como ocurre cuando se utiliza la técnica PCR, la técnica PLS hace uso de esta información durante el proceso de descomposición. En el modelo PLS se distinguen dos fases: calibración y predicción. Durante la calibración se calculan los parámetros del modelo con una matriz de datos conocida y durante la predicción el modelo se aplica a matrices de variables ***X*** para predecir sus valores ***Y***.

El número apropiado de componentes principales a incluir en el modelo de calibración puede ser determinado mediante el método de validación cruzada ('cross-validation') [214] [215] [216], aunque se suelen usar las dos primeras componentes que contienen la mayor parte de la información de nuestro sistema prescindiendo del resto de componentes que suelen contener ruido o redundancia.

Los datos de calibración, antes de ser introducidos en PLS, son preprocesados (centrado y escalado) con el fin de eliminar las diferencias de nivel entre variables y conseguir que todas las variables tengan el mismo peso en el análisis, y así evitar que la variación de algunas variables sea tapada por el ruido en otras.

Los resultados obtenidos tras aplicar alguna de las técnicas de análisis multivariable se representan mediante una gráfica en las que para cada variable a predecir se muestran los valores de las variables predichas respecto a los valores reales en el conjunto de datos 'test', como se puede ver en ejemplo de la Figura 2.31 para la predicción de concentraciones en mezclas gaseosas.

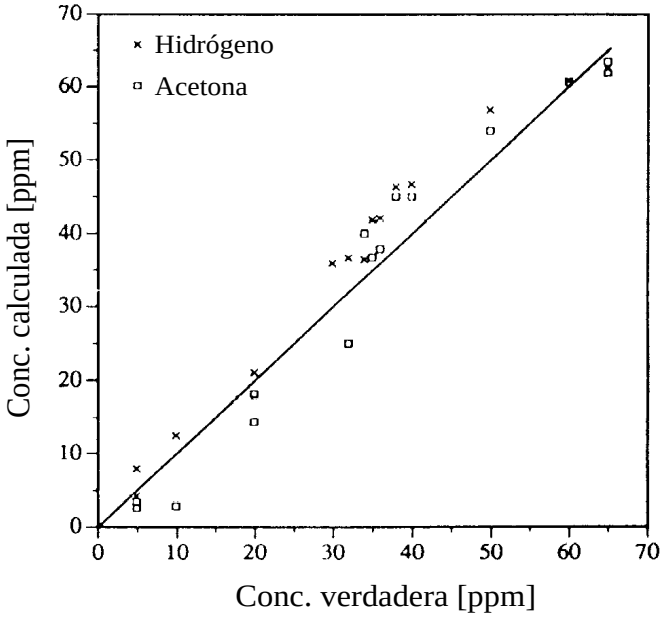

Figura 2.31. Representación típica de los resultados dados por cualquier técnica de análisis multivariable (MLR, PCR, PLS) que buscan un análisis cuantitativo de las concentraciones de los componentes gaseosos de interés dentro de las muestras experimentadas.

El mejor criterio para determinar la capacidad de predicción de un modelo es el valor medio del error de predicción, expresado como RMSPE (Root Mean Square Prediction Error) o como PRESS (Predictive Residual Sum of Squares) [217], mostrados en la ecuación (2.11):

$$\mathrm{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I}(y_i - \hat{y}_i)^2}{I}} \qquad \mathrm{PRESS} = \sum_{i=1}^{I}(y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad \textbf{(2.11)}$$

Siendo y_i los valores reales de ***Y***, y $\hat{y}_i$ los valores predichos por el modelo para un conjunto de ***I*** muestras.

Entre varios modelos se seleccionará aquel con menor RMSEP o PRESS. Es también conveniente realizar un cálculo del bias para detectar la presencia de errores sistemáticos (ecucación (2.12)).

$$\mathrm{bias} = \frac{1}{I}\sum_{i=1}^{I}(y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad \textbf{(2.12)}$$

Otro parámetro que puede utilizarse para la valoración de un modelo es el coeficiente de correlación entre las variables ***Y*** medidas y las variables ***Y*** predichas por el mismo, este valor es proporcional a la varianza en ***Y*** explicada por dicho modelo.

6.5.2.4 Regresión de Soporte Vectorial (SVR)

Las máquinas de soporte vectorial, SVM (conjunto de algoritmos de aprendizaje supervisado presentados en el apartado 6.5.3.3), pueden ser utilizadas como un método de regresión [218] (regresión de soporte vectorial, SVR).

Al igual que en las SVM, el objetivo consiste en que, dado un conjunto de ejemplos de entrenamiento, encontrar los parámetros que permitan definir una función lineal que pueda ajustar los valores. Es decir, realizar un mapeo de los datos de entrenamiento $x \in X$, a un espacio de mayor dimensión F a través de un mapeo no lineal $\phi: X \rightarrow F$, donde podemos realizar una regresión lineal.

Para permitir cierto ruido en los ejemplos de entrenamiento, se puede relajar la condición de error entre el valor predicho por la función y el valor real a través de la denominada "función de pérdida" o "épsilon insensible" (L_ϵ). Esta función se caracteriza por ser lineal y con una zona insensible de anchura 2ϵ en la que el error es nulo. De esta forma, los ejemplos que quedan limitados en la región definida por $\pm\epsilon$ no son considerados vectores de soporte, reduciendo así el número de estos [219].

Por otro lado, debido a la dificultad de que los ejemplos de entrenamiento se ajusten al modelo lineal con un error de predicción igual a cero, se hace uso de un "margen blando". Esto es, se definen dos variables de holgura (ξ_i^+ y ξ_i^-) que permiten cuantificar la magnitud de dicho error (FIGURA).

Se observa que cuando la predicción del ejemplo sea mayor que su valor real, entonces $\xi_i^+ > 0$, mientras que si el valor real del ejemplo es mayor que su predicción, entonces $\xi_i^- > 0$; en cualquier otro caso, entonces $\xi_i^+ = \xi_i^- = 0$. La suma de todas las variables de holgura permitirá estimar el número de ejemplos con un error de predicción no nulo, por lo tanto, será la función a optimizar en los problemas de regresión.

6.5.3 Clasificación

En muchos casos, el objetivo final de un sistema de Reconocimiento de Patrones es el etiquetar de forma automática patrones de los cuales desconocemos su clase.

En primer lugar debe establecerse claramente el objetivo final del sistema, es decir, cual es el conjunto de etiquetas o clases o dicho de otra forma: ¿qué salidas debe proporcionar el sistema? Suponemos que todos los patrones a reconocer son elementos potenciales de un número determinado de clases distintas. En ciertas ocasiones resulta conveniente ampliar el conjunto incorporando una nueva clase, llamada la "clase de rechazo". Así, se define la clase de rechazo como una clase que se asigna a todos los patrones para los que no se tiene una certeza aceptable de ser clasificados correctamente en alguna de las clases existentes.

Una vez establecido el conjunto de clases se procede a la construcción del clasificador. La construcción del clasificador suele involucrar una serie de etapas:

1. La elección del modelo.
2. Aprendizaje (entrenamiento del clasificador).
3. Verificación de los resultados.

Es muy importante señalar que estas etapas no deben verse de forma secuencial. Puede ocurrir que en un momento dado hay que volver atrás para replantearse alguno de los pasos dados, incluso el conjunto de las clases.

Se suele utilizar indistintamente los términos aprendizaje y entrenamiento para referirse al proceso de construcción del clasificador. El aprendizaje puede realizarse de dos maneras muy diferentes: supervisado o no supervisado.

Un aprendizaje supervisado requiere disponer de un conjunto de patrones de los cuales se conoce a qué clase pertenecen. A este conjunto se le denomina conjunto de entrenamiento. Disponer de un conjunto de entrenamiento supone que alguien se ha preocupado de etiquetar los patrones de ese conjunto. Esta tarea la suele realizar un experto en el campo en el que se va a realizar el reconocimiento y generalmente viene impuesto.

Los clasificadores más utilizados son los basados en redes neuronales artificiales (ANN) basados en el perceptrón multicapa o en redes con función radial basis (RBFs). Otro tipo de clasificadores menos utilizados están basados en la regla de los K vecinos más cercanos (kNN) y clasificadores cuadráticos.

6.5.3.1 Redes neuronales artificiales

La técnica de redes neuronales artificiales (ANN) es un método no lineal que puede ser supervisado o no, y que se utiliza para extraer información tanto cualitativa como cuantitativa de los datos proporcionados por un determinado sistema, que en nuestro caso es un 'array' de sensores. La utilización de ANN se ha extendido mucho en la última década debido a su adaptabilidad a prácticamente cualquier función matemática [220].

El desarrollo de las ANN comenzó en los 60`s y supuso una alternativa a las técnicas tradicionales basadas en la programación de secuencia de instrucciones. Su principio de funcionamiento está inspirado en conocimientos provenientes de la Neurociencia con el objetivo de proporcionar modelos capaces de presentar algunos principios de funcionamiento del cerebro. En particular aquellos aspectos relacionados con la habilidad del ser humano de aprender de la experiencia y aplicar ese conocimiento adquirido a nuevas experiencias (adaptabilidad del conocimiento).

Desde un punto de vista general, podemos decir que las ANN proporcionan una asociación altamente compleja entre el espacio de entrada y el espacio de salida de patrones o clases. Los vectores de entrada a la red, formados por las respuestas de los sensores, pierden sus propiedades topológicas, son trasladados a espacios de menor dimensión y finalmente reducidos a clases que son las salidas de la red neuronal y que dan cuenta de la detección de los compuestos químicos de las disoluciones. Verdaderamente podemos decir que las redes neuronales aprenden una nueva métrica para estimar distancias entre los puntos de la entrada teniendo en cuenta su similitud en el espacio de salida.

6.5.3.1.1 Funcionamiento de las redes neuronales artificiales

Una red neuronal se trata de un grupo de unidades elementales de proceso, llamadas neuronas, conectadas unas con otras de acuerdo a un determinado esquema. Toda la información que adquiere una red neuronal se encuentra disgregada por todos sus elementos. Para una información más detallada sobre las redes neuronales y sus aplicaciones, se puede consultar la referencia [221].

En resumen, Una red neuronal está caracterizada por tres elementos básicos [222]:

- Las unidades de proceso (neuronas).
- La arquitectura de la red (conexiones entre neuronas).
- La regla de aprendizaje que proporciona a la red la forma con que aprende de la experiencia.

La red neuronal está basada en un modelo de neurona denominado de forma generalizada perceptrón. Como se puede observar en la Figura 2.32, en este modelo cada neurona es una unidad de proceso con múltiples entradas y una sola salida.

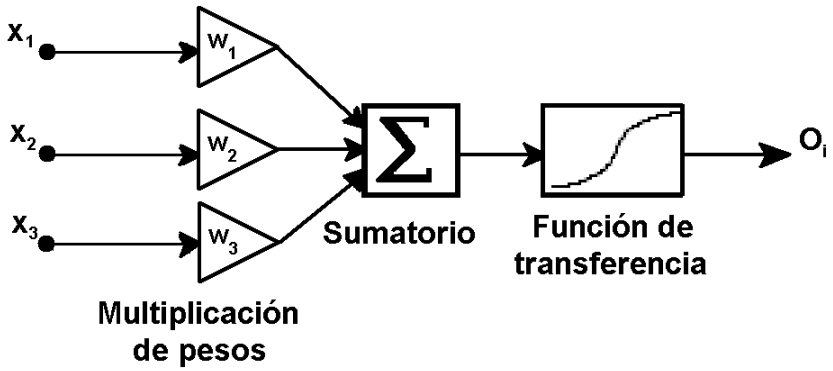

Figura 2.32. Modelo de neurona o perceptrón con sus múltiples entradas X´s, pesadas por los factores W´s, y una única salida O_i.

Este modelo de perceptrón está dividido en dos partes [163]:

La primera parte consiste en una suma de entradas cada una de ellas multiplicada por un factor o peso (w_j):

$$Y_i = \sum_{j=1}^{n} w_j \cdot x_j \qquad \textbf{(2.13)}$$

Los pesos son optimizados de acuerdo a la regla de aprendizaje. La segunda parte está constituida por una función de activación no lineal (F) de la suma obtenida en la primera parte. La transformación no lineal, generalmente utilizada es una función sigmoide dada por la expresión (2.14) que limita la salida del perceptrón en el rango [0,1].

$$O_i = \frac{1}{\left[1 + \exp\left(-Y_i\right)\right]} \qquad \textbf{(2.14)}$$

Para que la red neuronal pueda solucionar un problema en concreto, es necesario entrenarla con una determinada regla de aprendizaje. Estas reglas de aprendizaje pueden ser supervisadas o no supervisadas. Cuando la regla de aprendizaje empleada es no supervisada, la aplicación de ANN sólo puede estar orientada hacia la clasificación o identificación de compuestos en disoluciones, mientras si la regla es supervisada la aplicación de técnica de redes neuronales puede emplearse además para determinar de forma independiente la

concentración de estos compuestos de forma individual [223]. Evidentemente este segundo problema de cuantificación es más complicado que el primer problema planteado de detección.

6.5.3.1.2 ANN con Aprendizaje supervisado

La arquitectura de la red neuronal utilizada para el caso de aprendizaje supervisado es el de multicapa alimentada hacia delante. Esto significa que las neuronas pertenecientes a la misma capa no están conectadas entre sí, pero sí con todas las neuronas de la siguiente capa. En la Figura 2.33 se puede observar un esquema de este tipo de redes.

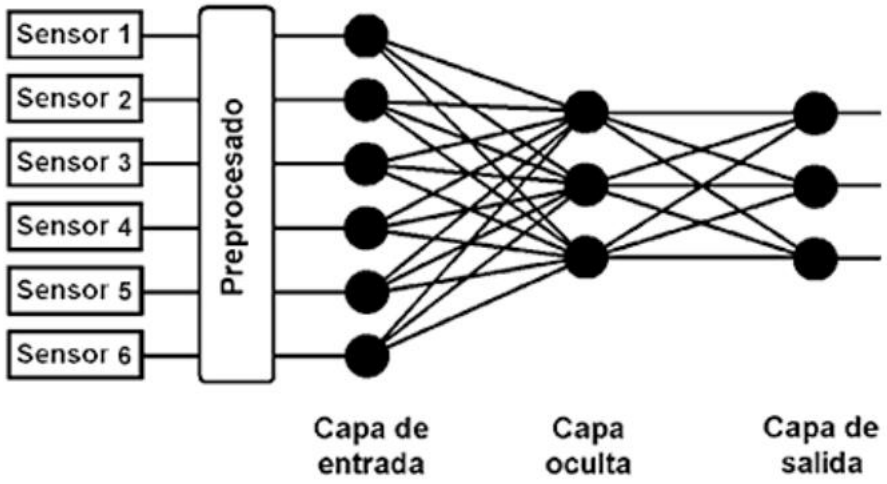

Figura 2.33. Ejemplo de arquitectura de una red neuronal alimentada hacia delante. En ella, se pueden observar los tres tipos de capas de neuronas que pueden encontrarse.

La primera capa de neuronas, denominada capa de entrada, se constituye generalmente por un número de neuronas equivalente al número de sensores que componen el 'array'. La última capa, denominada capa de salida, está formada por un número de neuronas igual al número de componentes gaseosos empleados en las muestras experimentadas. Las capas intermedias se denominan capas oculta. Aunque en la Figura 2.33 sólo se muestre una capa oculta, este número puede variar. Respecto a esto, Lippman sugirió que una red con tres capas (una oculta) tenía los suficientes grados de libertad de cálculo para adaptarse a cualquier tipo de función y solucionar cualquier problema [224].

Para entrenar la red neuronal de una manera supervisada es necesario disponer de un conocimiento previo del funcionamiento del sistema en forma de un conjunto de datos de calibración: conjunto de entradas (respuestas de los sensores) con sus correspondientes salidas (concentraciones de los compuestos químicos de interés en las muestras).

El entrenamiento o aprendizaje de la red consiste en una repetida presentación de los datos de entrenamiento a la entrada de la red con un consecuente ajuste de los pesos de las conexiones en la red según la regla de aprendizaje con objeto de minimizar el error que la red presenta en los datos de validación. El error de la red mide la diferencia entre la salida actual y la salida esperada o verdadera, y se puede medir de formas diferentes aunque una de las más comunes es a través del factor PRESS citado en la expresión 2.11. Una vez la red ha sido entrenada utilizando los datos de entrenamiento, se comprueba su funcionamiento con el conjunto de datos de validación.

La regla de aprendizaje supervisado, más comúnmente aplicada sobre las redes neuronales, es la retropropagación ('back-propagation') presentado por Rumelhart et al. [225]. Se presenta un vector entrada a la capa de entrada de la red neuronal y su efecto se propaga a través de la red llegando a la capa de salida. Entonces, la salida de la red es comparada con la salida prevista asociada al vector de entrada. El error (δ_j) o diferencia observada entre la salida de la neurona *j* (o_j) y su salida prevista (t_j), junto con la salida de la neurona *i* (o_i) situada en la capa precedente, sirven para efectuar los cambios sobre el peso asociado a la conexión entre ambas neuronas (w_{ij}); para calcular los cambios de los pesos de conexiones más interiores donde ya no se disponen de las salidas previstas para dichas neuronas se utiliza el algoritmo dado en la expresión (2.15). De esta forma el error inicial se propaga hacia las primeras capas, de ahí el nombre de retropropagación o backpropagation.

$$\Delta w_{ij} = \eta \cdot \delta_j \cdot o_i \qquad \textbf{(2.15)}$$

$$\delta_j = \begin{cases} t_j - o_j & \text{si la unidad } j \text{ está en la capa de salida} \\ \sum_k \delta_k \cdot w_{jk} & \text{si la unidad } j \text{ está en una capa escondida} \end{cases}$$

donde:

η es el factor de aprendizaje, δ_j es la diferencia entre la salida actual y la salida prevista, t_j es la salida prevista de la unidad *j*, o_j es la salida de la unidad actual *j*, o_i es la salida de la unidad predecesora *i* (en la capa anterior), y w_{ij} es el peso de la conexión entre las unidades *i* y *j*.Por otro lado, *i* es el índice de la unidad predecesora a la unidad actual *j*, *j* es el índice de la unidad actual, y *k* es el índice de una unidad posterior (en la capa posterior) a la unidad actual *j*.

Después de haber presentado cada vector de entrada se produce la actualización de los pesos (ecuación (2.16)) y se comienza de nuevo el proceso hasta haber minimizado de manera suficiente el error de la red, medido a través del coeficiente PRESS sobre el conjunto total de datos de entrenamiento.

$$w_{ij}(p+1) = w_{ij}(p) + \Delta w_{ij} \qquad \textbf{(2.16)}$$

Donde *p* es el número de paso en la fase de aprendizaje.

El algoritmo presentado en esta expresión representa el algoritmo clásico de retropropagación, pero existen diferentes modificaciones que aceleran y mejoran el proceso de aprendizaje [226].

6.5.3.1.3 Redes Neuronales Probabilísticas (PNN)

Las Redes Neuronales Probabilísticas (PNN) o también llamadas redes Radial Basis debido a la utilización de neuronas con la función de activación Radial Basis, pueden requerir más neuronas que las redes backpropagation alimentadas hacia delante estándar, pero a menudo pueden ser diseñadas en una parte del tiempo que tardan en entrenarse las backpropagation [227]. Además éstas trabajan mejor cuando se dispone de muchos vectores de entrenamiento. En la Figura 2.34 se muestra una red radial basis con una neurona:

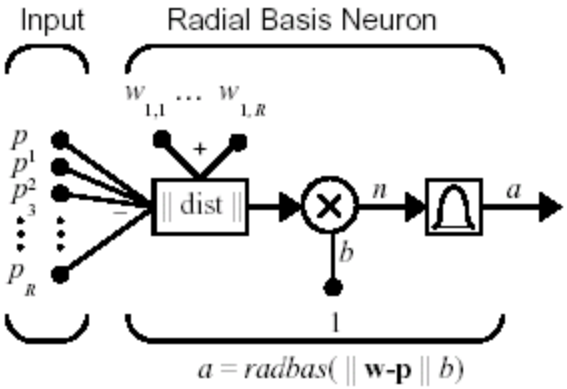

Figura 2.34. Modelo de red Radial Basis con una neurona

La expresión de la entrada de una neurona radial basis es diferente que en otros algoritmos. En esta red, la entrada a la función de transferencia radial basis es el vector distancia entre su vector de pesos w y el vector de entrada p, multiplicado por b. La expresión y la forma de la función de transferencia para una neurona radial basis es:

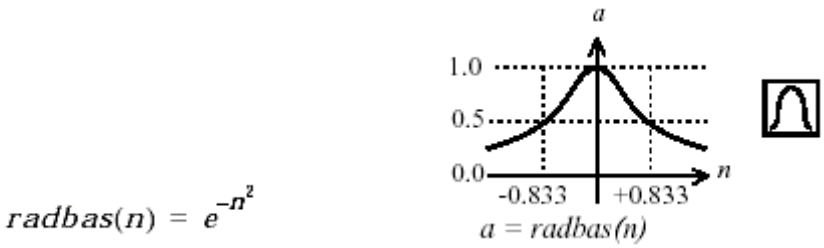

Figura 2.35. Función de activación Radial Basis.

La función radial basis tiene un máximo de 1 cuando su entrada es 0. A medida que la distancia entre w y p decrece, la salida crece. De este modo, una neurona radial basis actúa como un detector cuya salida es 1 cuando la entrada p es idéntica al vector de pesos w.

El parámetro b (bias) permite ajustar la sensibilidad de la neurona radbas. Por ejemplo, si una neurona tiene b = 0.1 daría a la salida 0.5 para cualquier vector de entrada p a una distancia de 8.326 (0.8326/b) de su vector de pesos w.

La arquitectura de la red PNN consta de dos capas: una capa escondida radial basis de S^1 neuronas y una capa lineal de salida de S^2 neuronas como se muestra en la Figura 2.36:

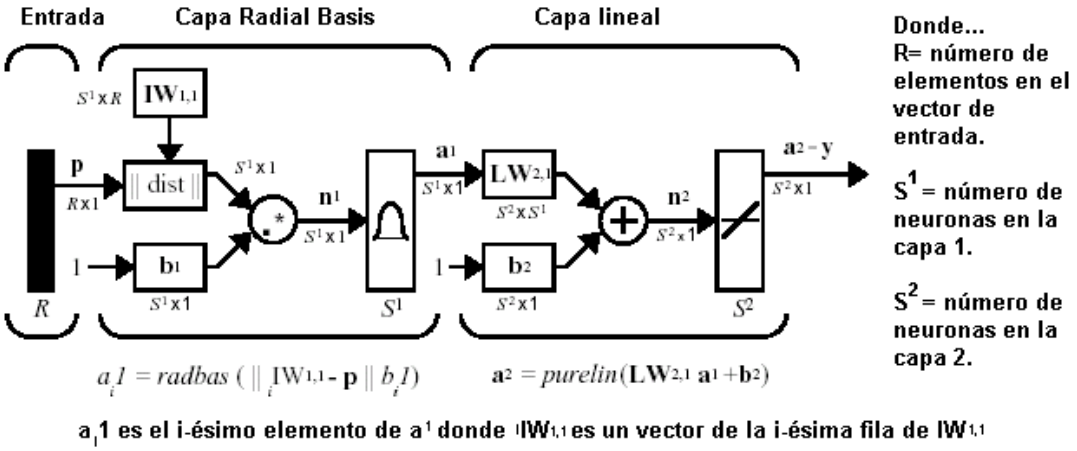

Figura 2.36. Arquitectura de las Redes Neuronales Probabilísticas

La operación "dist" en esta figura acepta el vector de entrada p y la matriz de pesos de entrada $IW^{1,1}$, y produce un vector con S_1 elementos. Los elementos son las distancias entre el vector de entrada y los vectores ${}_iIW^{1,1}$ formados con las filas de la matriz de pesos de entrada.

El funcionamiento de la red es muy sencillo, al presentar un vector de entrada a la red, cada neurona en la capa radial basis dará a su salida un valor acorde a la cercanía del vector de entrada al vector de pesos de cada neurona. De este modo, las neuronas con vectores de pesos muy diferentes del vector de entrada tendrán una salida cercana a cero. Estas pequeñas salidas tendrán un efecto despreciable en las neuronas de salida. Por el contrario, una neurona con el vector de pesos cercano al vector de entrada p produce un valor cercano a 1. Si una neurona tiene una salida de 1, sus pesos de salida se transfieren a las neuronas lineales en la segunda capa. Por ejemplo, en un caso extremo, si sólo una neurona radial basis tiene una salida de 1, y el resto tienen una salida de 0 (o próximo a 0), la salida de la capa lineal se correspondería con los pesos de salida de la neurona activa. Aunque, generalmente, varias neuronas están compitiendo hasta que una de ellas resulta vencedora.

6.5.3.1.4 ANN con aprendizaje no supervisado:

El aprendizaje no supervisado más utilizado que se aplica a redes neuronales se basa en los denominados mapas auto-organizativos de Kohonen (SOM) [228] [229], que han demostrado una particular habilidad para resolver problemas de clasificación en el reconocimiento de patrones [230] [231].

Los mapas auto-organizativos de Kohonen (SOM) consisten en redes neuronales de dos capas: una capa de entrada unidimensional de una única fila y una capa posterior bidimensional o mapa, organizado como una rejilla de unidades dispuestas en dos dimensiones. Cada neurona en esta capa, caracterizada por el índice ***j***, posee un vector n-dimensional de pesos $\boldsymbol{w_j}$, que previamente al proceso de aprendizaje está inicializado a un conjunto de valores aleatorios, y que posteriormente al entrenamiento se asemejará a un diferente patrón de entrada. Finalmente, cada neurona tiene dos posibles salidas: salida activa ('1') o salida no activa ('0').

El algoritmo de aprendizaje, una vez que se presenta a la red una nueva entrada ***X***, se divide en dos fases [232]:

- **Respuesta**: Esta fase determina la neurona ganadora (***s***) del mapa, que será la más cercana a la entrada presentada a la red.

$$\|X - w_s\| \leq \|X - w_j\| \quad \forall j \qquad \textbf{(2.17)}$$

- **Adaptación**: Esta fase determina el cambio de los pesos para todas las neuronas de acuerdo a la expresión (2.18).

$$\Delta w_j = \delta \cdot h_{rs} \cdot (X - w_j) \quad \forall j$$

$$h_{rs} = \exp\left(-\|r - s\|^2 / 2\sigma_E{}^2\right) \qquad \textbf{(2.18)}$$

De hecho, no todas las neuronas están involucradas de manera efectiva en el cambio ya que la función de vecindad (h_{rs}) sólo tiene un valor apreciable sobre la neurona ganadora (***s***) y las que están en sus proximidades. El parámetro δ $(0 \leq \delta \leq 1)$ determina el tamaño relativo de los cambios de los pesos y juega gran importancia sobre la convergencia del proceso de aprendizaje; σ_E es el factor que determina la longitud de la influencia del cambio de peso desde la neurona ganadora (este valor es normalmente ajustado para que el cambio afecte de manera importante a un rango de las 2 y 5 neuronas más próximas a la neurona ganadora).

De esta forma, el aprendizaje tiende a agrupar las neuronas en el mapa de tal manera que patrones de entrada similares produzcan respuestas en unidades próximas entre sí, como se puede ver en la Figura 2.37.

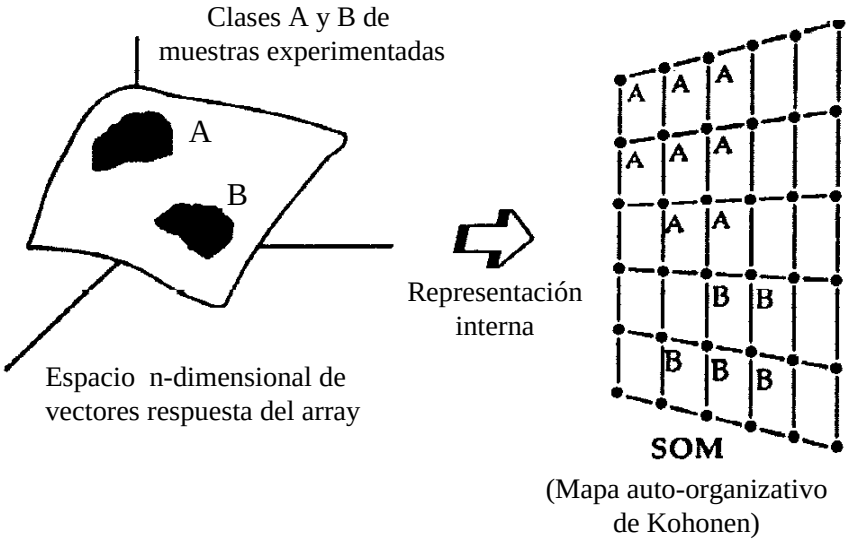

Figura 2.37. Relación entre el espacio n-dimensional de los patrones proporcionados por el array de sensores y el mapa de Kohonen. En este ejemplo se puede observar la existencia de dos clases, correspondiente a dos compuestos que se agrupan en el mapa de neuronas después del aprendizaje.

6.5.3.1.5 *Ventajas y desventajas de la técnica de redes neuronales artificiales:*

El método de las redes neuronales tiene bastantes ventajas respecto a los demás métodos vistos hasta hora:

- Memoria asociada distribuida con un paralelismo inherente que provoca una mayor velocidad de operación [233] [234]
- Gran adaptabilidad en términos de aprendizaje, auto-organización, generación y entrenamiento [234]
- Mayor tolerancia al ruido y a la deriva que puedan presentar los datos de entrada a la red (respuestas de los sensores) [234]
- Gran facilidad de adaptación mediante circuitos electrónicos ('hardware' o VLSI) [233] [234]

Las principales desventajas de emplear las técnicas de redes neuronales en el análisis de un conjunto de datos consisten en:

- El gran tamaño del conjunto de datos de calibración que es necesario para obtener un buen aprendizaje de la red; como regla práctica para obtener un buen funcionamiento de la red con baja probabilidad de error se ha de disponer de $2 \cdot (n + p) \cdot h$ muestras, donde *n* es el número de sensores, *p* es el número de componentes gaseosos de interés en las muestras y *h* es el número de neuronas dispuestas en capas escondidas en la red [193].
- La gran influencia que tienen la arquitectura de la red, la técnica de preprocesamiento y el algoritmo de aprendizaje que se utilizan sobre el funcionamiento óptimo de la red [234].
- La dificultad de comprender la compleja forma en que el conocimiento es almacenado en el interior de la red a través del ajuste de los valores de los pesos [235]

6.5.3.2 Fuzzy ARTMAP

La teoría de resonancia adaptativa (ART) fue introducida por Grossberg [236] con el objetivo de solucionar los problemas de otras redes neuronales y de tener una estructura de memoria estable incluso con aprendizaje rápido en línea con capacidad de adaptación a nuevos datos.

Fuzzy ART [237] es una evolución de un algoritmo capaz de categorizar, de forma estable, entradas binarias arbitrarias. Sin embargo, en este caso, se generaliza a vectores de entrada analógicos con coordenadas comprendidas entre 0 y 1 haciendo uso de la lógica difusa [238]. Este cambio permite implementar un algoritmo de clasificación no supervisada de gran rapidez de aprendizaje.

Fuzzy ARTMAP [239] se trata de una red de clasificación con aprendizaje supervisado que, a su vez, es una generalización a vectores analógicos (con componentes comprendidos entre 0 y 1) de la red binaria ARTMAP [240]. En ella, se evalúa de forma dinámica la asignación de neuronas de salida a las categorías haciendo uso del aprendizaje competitivo. Para ello, dos módulos Fuzzy ART son interconectados por una memoria asociativa y estructuras internas de control. El módulo A manipula los vectores de entrada mientras que el módulo B se encarga de los vectores de clases. Se realizan comparaciones "fuzzy" entre el patrón de entrada y los pesos de las neuronas. La memoria asociativa se encarga de asignar patrones del módulo A, a clases del módulo B. De este modo, la red es capaz de llevar a cabo un aprendizaje en tiempo real, sin perder patrones aprendidos previamente, mediante un procedimiento de actualización incremental de peso conocido como "grabación lenta". En la Figura 2. 38 se muestra un esquema del algoritmo.

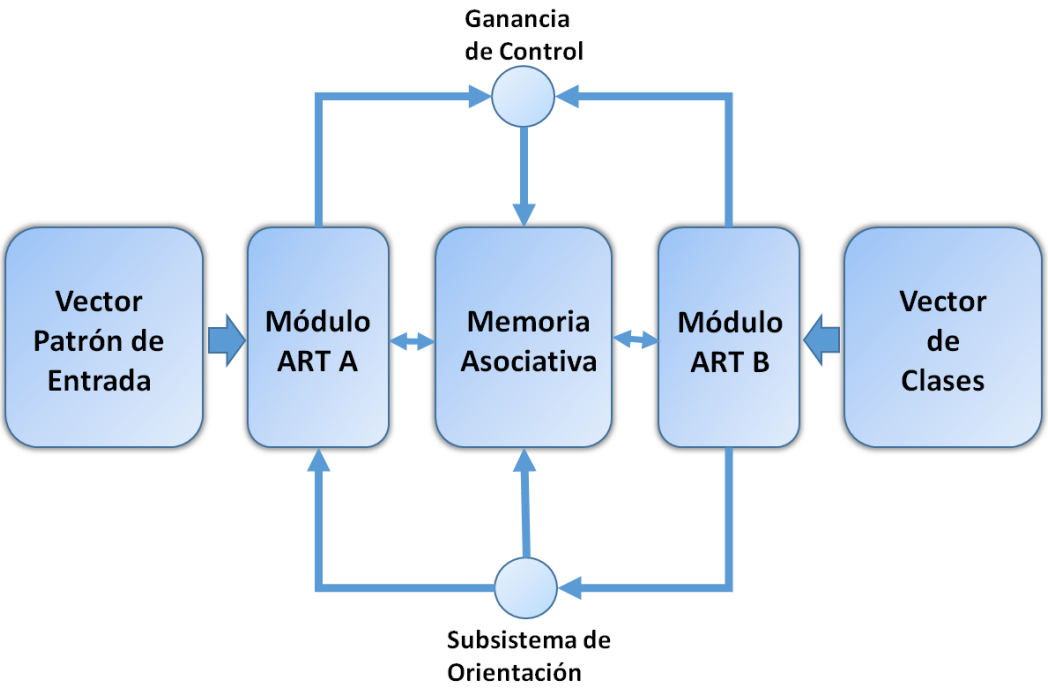

Figura 2. 38 – Arquitectura Fuzzy ARTMAP

6.5.3.2.1 Ventajas y desventajas de la técnica Fuzzy ARTMAP:

La red Fuzzy ARTMAP presenta múltiples ventajas que incrementan su interés en aplicaciones de detección de gases [180] [241]:

- Rápido aprendizaje de las medidas presentadas en el entrenamiento. Esto permite la utilización de dispositivos programables de bajo coste.
- Utilización de un reducido conjunto de medidas de entrenamiento para el aprendizaje. Resulta muy útil en aplicaciones en las que la obtención de conjuntos de medidas extensos sea complicada.
- Habilidad de aprendizaje de eventos singulares en el conjunto de entrenamiento, lo cual elimina la necesidad de conjuntos de igual cantidad de medidas para cada clase de gas o compuesto.
- Aprendizaje continuo de nuevas características, sin olvidar lo aprendido con anterioridad. Esta característica permite al sistema adaptarse a derivas producidas por los sensores.
- Determinación automática de neuronas en la capa oculta.

Sin embargo, las redes Fuzzy ARTMAP presentan una importante desventaja para estas aplicaciones. El aprendizaje del 100% de las medidas del conjunto de entrenamiento desencadena en que, ante la existencia de "outliers" o valores atípicos, se requiere un incremento en el valor de vigilancia que perjudica, a su vez, la capacidad de generalización de la red. Esto desemboca en la baja utilización de este tipo de algoritmos en aplicaciones de monitorización de componentes gaseosos, ya que en ellas resulta complicada la identificación de valores atípicos dada la baja repetitividad de las señales de los sensores [242]. Aun así, existen varias aplicaciones en este campo desarrolladas con esta tecnología y modificaciones para reducir el problema [243] [244].

6.5.3.3 Máquinas de Soporte Vectorial (SVM)

Las Máquinas de Soporte Vectorial (SVM) conforman una familia de algoritmos de clasificación y regresión desarrollados por Vapnik [245]. En el año 2003 se comenzaron a usar como método para el tratamiento de datos de redes de sensores [246]. Se trata de un algoritmo no paramétrico, que permite una separación no lineal, utilizado en problemas de clasificación (aunque su uso también se extiende como técnica de regresión).

La idea básica de la teoría SVM es que, para un conjunto finito de ejemplos de entrenamiento, la búsqueda del mejor modelo o función de aproximación tiene que estar limitada por un espacio de hipótesis pequeño, que es el conjunto de funciones que implementa la máquina. Si el espacio es demasiado grande, aunque las funciones se ajusten a los datos con exactitud, tendrán una pobre capacidad de generalización para nuevos datos. La teoría de Vapnik formaliza estos conceptos y demuestra que la solución se encuentra por tanto minimizar el error en el conjunto de entrenamiento (riesgo empírico) y la complejidad del espacio hipótesis. En este sentido, la función encontrada por SVM es un balance entre la cercanía a los datos y la complejidad de la solución.

Analíticamente, dados el conjunto de ejemplos $S = \{(x_1,y_1),\ldots, (x_n,y_n)\}$, donde $x_i \in \mathbb{R}^d$ e $y_i \in \{+1, -1\}$, el hiperplano de separación está definido por la ecuación (2. 19):

$D(x) = (\omega_1 x_1 + \ldots + \omega_1 x_1) + b = <\omega, x> + b$

para,

$y_i (< \omega , x_i > + b) \geq 0, \quad i = 1, \ldots , n$ ***(2. 19)***

Donde ω y b son coeficientes reales que definen el hiperplano.

Este hiperplano de separación no es único, sino que existen infinitos (ver Figura 2. 39a), por lo tanto surge la necesidad de encontrar aquel que permita separar los datos de un modo óptimo.

6.5.3.3.1 Hiperplano óptimo de separación

El hiperplano de separación óptimo se define como aquel que equidista del ejemplo más cercano de cada clase. Por lo tanto, este hiperplano será el que posea un margen máximo, es decir, se debe maximizar la distancia entre los puntos más cercanos en el conjunto de entrenamiento y la superficie de separación.

En la Figura 2. 39b se muestra un hiperplano no óptimo en un ejemplo de separación lineal bidimensional, mientras que en la Figura 2. 39c se muestra el hiperplano óptimo.

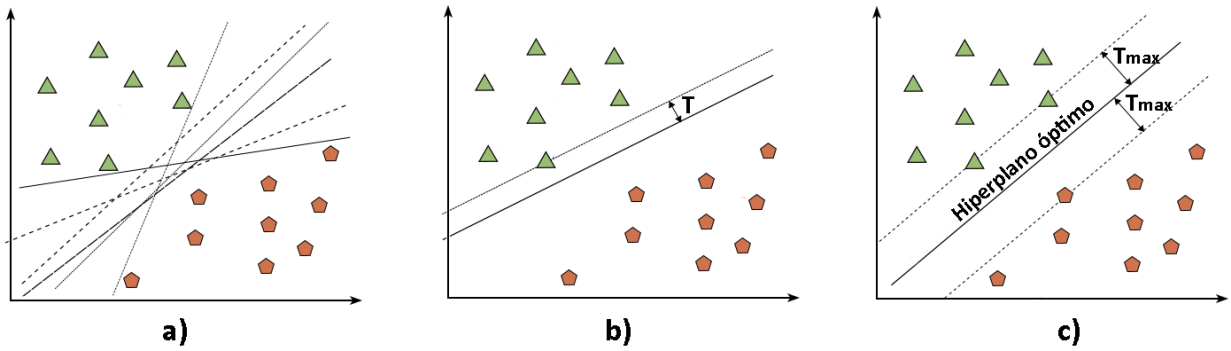

Figura 2. 39 - Hiperplanos de separación en un espacio bidimensional de un conjunto de elementos separables en 2 clases: a) ejemplos de hiperplanos de separación posibles b)hiperplano de separación no óptimo c) hiperplano de separación óptimo.

6.5.3.3.2 Separación no lineal

Debido a que los problemas de clasificación reales son difíciles de resolver, el modelo fue extendido a superficies de decisión no lineales expresando la superficie de separación óptima como una combinación lineal de funciones kernel no lineales centradas en un pequeño conjunto de datos llamados vectores de soporte, correspondientes a los ejemplos de entrenamiento de cada clase que caen justo en la frontera. De esta forma se proyecta la información a un espacio de características de mayor dimensión que aumenta la capacidad computacional de las máquinas de aprendizaje lineal. Debido a que, en general, los vectores de soporte son muy pocos en comparación con el número de elementos del conjunto de entrenamiento, entonces la representación de la superficie de separación óptima es escasa, en el sentido de que sólo una fracción de los puntos de datos es relevante para la tarea de

clasificación. Por otra parte, los coeficientes de la combinación lineal se determinan mediante el uso de técnicas de programación cuadrática convexa con restricciones de desigualdad y de igualdad lineales.

Se puede demostrar que la percepción de múlticapas y las redes de función de base radial son casos particulares de las redes SVM, obtenidos por el núcleo de funciones apropiadas (para una descripción detallada de la teoría SVM, consultar bibliografía [247] - [249]).

Este algoritmo se ha convertido en uno de los métodos de clasificación preferidos en los últimos años dentro de la comunidad de medición con sensores químicos [250] debido a su propiedad de generalización y su robustez frente al problema de dimensionalidad.

6.5.3.3.3 Ventajas y desventajas de la técnica Máquinas de Soporte Vectorial:

Las principales ventajas de las técnicas basadas en SVM son las siguientes:

- Al usar un principio inductivo, que busca la minimización del riesgo estructural, usando una función kernel, le da la una gran capacidad de generalización, incluso cuando el conjunto de entrenamiento es pequeño.
- El proceso de entrenamiento (o aprendizaje) no depende necesariamente del número de atributos, por lo que se comportan muy bien en problemas de alta dimensionalidad.
- Existen pocos parámetros a ajustar; el modelo solo depende de los datos con mayor información.
- La estimación de los parámetros se realiza a través de la optimización de una función de costo convexa, lo cual evita la existencia de un mínimo local.
- El modelo final puede ser escrito como una combinación de un número muy pequeño de vectores de entrada, llamados vectores de soporte, lo cual se presenta ya que el Lagrangiano de la mayoría de los vectores es igual a cero.
- El compromiso entre la complejidad del clasificador y el error puede ser controlado explícitamente

Por otro lado, el uso de esta técnica también supone algunas desventajas frente a otros métodos existentes:

- Cuando los parámetros son mal seleccionados se puede presentar un problema de sobre entrenamiento, el cual ocurre cuando se han aprendido muy bien los datos de entrenamiento pero no se pueden clasificar bien ejemplos nunca antes vistos.
- En gran medida, la solución al problema, así como su generalización depende del kernel que se use y de los parámetros del mismo.

6.6 Toma de decisión. Validación.

Una vez se ha realizado el entrenamiento de la red, al realizar una medida nueva, llevamos el vector respuesta a la capa de entrada del clasificador, que nos dará la pertenencia a una de las clases especificadas.

Mediante la validación se puede obtener unos indicadores de la capacidad de clasificación de dicha red y el porcentaje de aciertos y fallos que comete en la clasificación de las muestras. La

validación se suele hacer mediante una de estas tres técnicas: a) "holdout" b) "K-fold cross-validation" y c) "bootstrap" [164] [216] [251] [252].

El método "holdout" es el más sencillo y consiste en dividir los datos disponibles en datos de entrenamiento y datos de validación. En "K-fold cross-validation" se hacen K particiones de forma que cada medida se utiliza eventualmente para entrenamiento y validación. Mejores resultados se obtienen con el "bootstrap", una técnica estadística que genera multiples particiones test-entrenamiento muestreando con reemplazamiento.

Referencias

[1] United States Environmental Protection Agency, «Terms Of Environment. Glossary, Abbreviations and Acronyms,» http://www.epa.gov/, 2009.

[2] «Real Academia Española de la Lengua,» [En línea]. Available: http://www.rae.es.

[3] X. Doménech, Química Atmosférica. Origen y Efectos de la contaminación, Madrid: Miraguano Ediciones, 1995.

[4] X. Doménech, Química de la Contaminación, Madrid : Miraguano Ediciones, 1999.

[5] J. Hudson, *Journal of the Iron and Steel Institute (London),* vol. 148, nº 161-215, 1943.

[6] W. Galegar y R. McCaldin, *American Industrial Hygiene Association Journal,* vol. 22, p. 187, 1961.

[7] J. Upham, *Journal of the Air Pollution Control Association,* vol. 17, p. 400, 1967.

[8] V. Kucera y S. Fitz, «Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments,» *Water, Air, and Soil Pollution,* vol. 85, nº 1, pp. 153-165, 1995.

[9] D. A. Vallero, «Effects on Materials and Structures,» de *Fundamentals of air pollution*, Elsevier, 2007, pp. 413-422.

[10] D. A. Vallero , «Effects on the Atmosphere,Soil, and Water Bodies. Acidic Deposition.,» de *Fundamentals of Air Pollution*, Elsevier, 2007, pp. 435-441.

[11] S. Gao, Q. Sun, Y. Tao, X. Wang, W. Li, L. Huan, M. Wu y G. Wang, «A decline in macro-algae species resulting in the overwhelming prevalence of Corallina species is caused by low-pH seawater induced by short-term acid rain,» *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology,* vol. 475, pp. 144-153, 2016.

[12] Y. Lv, C. Wang, Y. Jia, W. Wang, X. Ma, J. Du, G. Pu y X. Tian, «Effects of sulfuric, nitric, and mixed acid rain on litter decomposition, soil microbial biomass, and enzyme activities in subtropical forests of China,» *Applied Soil Ecology,* vol. 79, pp. 1-9, 2014.

[13] C. Wang, P. Guo, G. Han, X. Feng, P. Zhang y X. Tian, «Effect of simulated acid rain on the litter decomposition of Quercus acutissima and Pinus massoniana in forest soil microcosms and the relationship with soil enzyme activities,» *Science of the Total Environment,* vol. 408, nº 13, pp. 2706-2713, 2010.

[14] B. Brunekreef y S. T. Holgate , «Air pollution and health,» *Lancet,* vol. 360, pp. 1233-1242, 2002.

[15] K. Katsouyanni, G. Touloumi, E. Samoli, A. Gryparis, A. Le Tertre y Monopolis Y, «Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on

total mortality: results from 29 European cities within the APHEA project.,» *Epidemiology,* vol. 12, pp. 521-531, 2001.

[16] J. Samet, F. Dominici, S. Zeger, J. Schwartz y D. Dockery, «The National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. Part I: Methods and methodologic issues.,» *Res Rep Health Eff Inst.,* vol. 94 Pt 1, pp. 5-14, 2000.

[17] J. Samet, S. Zeger, F. Dominici, F. Curriero, I. Coursac y D. Dockery, «The National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. Part II: Morbidity and mortality from air pollution in United States.,» *Res Rep Health Eff Inst.,* vol. 94 (pt 2), pp. 5-79, 2000.

[18] F. Ballester Díez, M. Sáez Zafra, M. E. Alonso Fustel, M. Taracido, J. M. Ordóñez Iriarte, I. Aguinaga Ontoso, A. Daponte Codina, J. Bellido Blasco, J. J. Guillén Pérez, M. J. Pérez Boíllos, Á. Cañada Martínez, F. Arribas Monzón y S. Pérez-Hoyos, «El proyecto EMECAM: Estudio español sobre la relación entre la contaminación atmosférica y la mortalidad,» *Revista Española de Salud Pública,* vol. 73, nº 2, pp. 165-175, 1999.

[19] R. Atkinson, H. Anderson, J. Sunyer, J. Ayres, M. Baccini y J. Vonk, « Acute effects of particulate air pollution on respiratory admissions: results from APHEA 2 project. Air Pollution and Heath: A European Approach.,» *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine,* vol. 164, pp. 1860-1866, 2001.

[20] F. Ballester Díez y P. Rodríguez, «Air pollution and cardiovascular admissions association in Spain: results within the EMECAS project,» *Journal of Epidemiology and Community health,* nº 4, pp. 328-336, 2006.

[21] A. Gryparis, B. Forsberg, K. Katsouyanni, A. Analitis, G. Touloumi y J. Schwartz, «Acute effects of ozone on mortality from the "Air Pollution and Health: A European Approach" project.,» *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine,* vol. 170, pp. 1080-1087, 2004.

[22] M. Bell, A. McDermott, S. Zeger, J. Samet y F. Dominici, «Ozone and short-term mortality in 95 U.S. urban communities, 1987-2000.,» *JAMA,* vol. 292, pp. 1860-1866, 2004.

[23] O. M. d. l. Salud, «Calidad del aire (exterior) y salud . Nota descriptiva Nº313.,» Marzo 2014. [En línea]. Available: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/.

[24] L. Pérez, N. Künzli, E. Azol, A. M. Hricko, F. Lurmann, E. Nicholas, F. Gilliland, J. Peters y R. McConnell, «Global Goods Movement and the Local Burden of Childhood Asthma in Southern California,» *American Journal of Public Health,* vol. 99, nº S3, pp. S622-S628, 2009.

[25] J. Schwartz, «Air pollution and blood markers of cardiovascular risk,» *Environmental Health Perspectives,* vol. 109, nº 3, pp. 405-409, 2001.

[26] A. Ibald-Mulli, J. Stieber, H. Wichmann, W. Koenig y A. Peters, «Effects of air pollution on blood pressure: a population-based approach,» *American Journal of Public Health,* vol. 91, pp. 571-577, 2001.

[27] H. Buchelli Ramirez, R. Fernández Álvarez, G. Rubinos Cuadrado, C. Martínez González, F. Rodríguez Jerez y P. Casan Clara, «Niveles elevados de carboxihemoglobina: fuentes de exposición a monóxido de carbono,» *Archivos de Bronconeumología,* vol. 50, nº 11, pp. 465-468, 2014.

[28] F. Cibella, G. Cuttitta, R. Della Maggiore, S. Ruggieri, S. Panunzi, A. De Gaetano, A.

Bucchieri, G. Drago, M. R. Melis, S. La Grutta y G. Viegi, «Effect of indoor nitrogen dioxide on lung function in urban environment,» *Environmental Research,* vol. 138, pp. 8-16, 2015.

[29] Z. Yan, Y. Jin, Z. An, Y. Liu, J. M. Samet y W. Wu, «Inflammatory cell signaling following exposures to particulate matter and ozone,» *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects,* 2016.

[30] J. B. Ruidavets, M. Cournot, S. Cassadou, M. Giroux, M. Meybeck y J. Ferrières, «Ozone air pollution is associated with acute myocardial infarction.,» *Circulation,* vol. 111, nº 5, pp. 563-569, 2005.

[31] J. Farman, B. G. Gardiner y J. Shanklin, «Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction,» *Nature,* vol. 315, pp. 207-210, 1985.

[32] «National Oceanic and Atmospheric Administration. National Centers for Environmental Information. Department of Commerce. United States of America.,» [En línea]. Available: http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/summary-info/global/201512.

[33] «Earth Observatory (NASA),» [En línea]. Available: http://earthobservatory.nasa.gov/.

[34] «Diario Oficial de la Unión Europea,» EUR - Lex, [En línea]. Available: http://eur-lex.europa.eu.

[35] «Diario Estatal Boletín Oficial del Estado,» Gobierno de España. Ministerio de la Presidencia, [En línea]. Available: https://www.boe.es/diario_boe/.

[36] A. P. Martínez y I. Romieu, «Capítulo 3: Revisión de metodologías existentes.,» de *Introducción al monitoreo atmosférico.*, México, http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsci/e/fulltext/intromon/intromon.html, 1997.

[37] E. D. Palmes y A. F. Gunnison, «Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants,» *American Industrial Hygiene Association Journal,* vol. 34, nº 2, pp. 78-81, 1973.

[38] A. Kot, B. Zabiegala y J. Namieśnik, «Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water,» *Trends in Analytical Chemistry,* vol. 19, nº 7, pp. 446-459, 2000.

[39] T. Górecki y J. Namieśnik, «Passive sampling,» *Trends in Analytical Chemistry,* vol. 21, nº 4, pp. 276-291, 2002.

[40] «SKC, Inc,» [En línea]. Available: http://www.skcinc.com.

[41] E. D. Palmes, A. F. Gunnison, J. Dimattio y C. Tomczyk, «Personal sampler for nitrogen dioxide,» *American Industrial Hygiene Association Journal ,* vol. 37, nº 10, pp. 570-577, 1976.

[42] H. R. Christen, de *Fundamentos de la química general e inorgánica, Volumen 1.*, Reverté S.A., 1986, p. 398.

[43] E. R. Hendrickson, «16. Air Sampling and Quantity Measurement,» de *Air Pollution, Volumen 2: Analysis, Monitoring, and Surveying.*, Academic Press, Inc., 1968, p. 49.

[44] B. G. Lipták, «8.5 Air Quality Monitoring,» de *Instrument Engineers' Handbook, Fourth Edition, Volume One: Process Measurement and Analysis.*, CRC Press, 2003, p. 1211.

[45] UNEP y WHO, «Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality,» de *GEMS/Air Methodology Review Handbook, Volume: 4*, United Nations

Environment Programme, 1994, p. 3.

[46] G. E. Fisher y D. E. Becknell, «Saltzman method for determination of low concentrations of oxides of nitrogen in automotive exhaust.,» *Analytical Chemistry,* vol. 44, nº 4, pp. 863-866, 1972.

[47] G. Bergshoeff, R. W. Lanting, J. M. Prop y H. F. Reynders, «Improved neutral buffered potassium iodide method for ozone in air,» *Analytical Chemistry,* vol. 52, nº 3, pp. 541-546, 1980.

[48] J. P. Lodge, «Sampling and Storage of Gases and Vapors,» de *Methods of Air Sampling and Analysis. Third Edition.*, Lewis Publishers, 1989, pp. 37-42.

[49] D. Vallero, «Fundamentals of Air Pollution (Fifth Edition),» de *Chapter 25 – Methods for Measuring Air Pollutants*, Academic Press, 2014, pp. 579-626.

[50] P. B. Forbes y E. R. Rohwer, «Chapter 5 – Denuders,» de *Comprehensive Analytical Chemistry, Volume 70. Monitoring of Air Pollutants Sampling, Sample Preparation and Analytical Techniques.*, Elsevier, 2015, pp. 155-181.

[51] UNEP y WHO, «Quality Assurance in Urban Air Quality Monitoring,» de *GEMS/Air Methodology Review Handbook, Volume: 1*, United Nations Environment Programme, 1994, p. Anexo 3.

[52] L. Homolová, Z. Malenovský, J. G. Clevers, G. García-Santos y M. E. Schaepman, «Review of optical-based remote sensing for plant trait mapping,» *Ecological Complexity,* vol. 15, pp. 1-16, 2013.

[53] M. Pujadas, J. Plaza, J. Terés, B. Artíñano y M. Millán, «Passive remote sensing of nitrogen dioxide as a tool for tracking air pollution in urban areas: the Madrid urban plume, a case of study,» *Atmospheric Environment,* vol. 34, nº 19, pp. 3041-3056, 2000.

[54] M. Katz, «Advances in the analysis of air contaminants. A critical review.,» *Journal of the Air Pollution Control Association,* vol. 30, nº 5, pp. 528-557, 1980.

[55] C. L. Parkinson, «Aqua: An Earth-observing satellite mission to examine water and other climate variables,» *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing,* vol. 41, nº 2, pp. 173-183, 2003.

[56] L. Li, B. Zheng y L. Liu, «Biomonitoring and Bioindicators Used for River Ecosystems: Definitions, Approaches and Trends,» *Procedia Environmental Sciences,* vol. 2, pp. 1510-1524, 2010.

[57] A. Beeby, «What do sentinels stand for?,» *Environmental Pollution,* vol. 112, nº 2, pp. 285-298, 2001.

[58] B. Wolterbeek, «Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives,» *Environmental Pollution,* vol. 120, nº 1, pp. 11-21, 2002.

[59] H. Harmens, L. Foan, V. Simon y G. Mills, «Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review,» *Environmental Pollution,* vol. 173, pp. 245-254, 2013.

[60] S. Augusto, C. Máguas y C. Branquinho, «Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses – A review,» *Environmental Pollution,* vol. 180, pp. 330-338, 2013.

[61] K. Szczepaniak y M. Biziuk, «Aspects of the biomonitoring studies using mosses and

lichens as indicators of metal pollution,» *Environmental Research,* vol. 93, nº 3, pp. 221-230, 2003.

[62] F. Guéguen, P. Stille y M. Millet, «Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence,» *Chemosphere,* vol. 85, nº 2, pp. 195-202, 2011.

[63] E. Lehndorff y L. Schwark, «Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler—Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH),» *Atmospheric Environment,* vol. 38, nº 23, pp. 3793-3808, 2004.

[64] L. Feltl, «VOLUMETRIC GAS MEASUREMENTS,» de *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Elsevier, 2005, pp. 226-231.

[65] P. J. Worsfold , «SPECTROPHOTOMETRY | Overview,» de *Encyclopedia of Analytical Science. Second Edition.*, Elsevier, 2005, p. 318–321.

[66] G. T. Atanassov, R. C. Lima, R. B. Mesquita, A. S. Rangel y I. Tóth, «Spectrophotometric determination of carbon dioxide,» *Analusis,* vol. 28, pp. 77-82, 2000.

[67] A. Syty, «Determination of sulfur dioxide by ultraviolet absorption spectrometry,» *Analytical Chemistry,* vol. 45, nº 9, pp. 1744-1747, 1973.

[68] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman , Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition, Harcourt Brace College Publishers, 1998.

[69] J. W. Gardner y P. N. Bartlett, Electronic Noses: Principles and Applications, Oxford University Press, 1999.

[70] J. G. Watson, G. Thurston, N. Frank, J. P. Lodge Jr, R. W. Wiener, F. F. McElroy, M. T. Kleinman, P. K. Mueller, A. C. Schmidt, F. W. Lipfert, R. J. Thompson, P. K. Dasgupta, D. Marrack, R. A. Michaels , T. Moore, S. Penkala, I. Tomback, L. Vestman, T. Hauser y J. C. Chow, «Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles,» *Journal of the Air & Waste Management Association,* vol. 45, nº 9, pp. 666-684, 1995.

[71] I. Moreno, R. Caballero, R. Galán, F. Matía y A. Jiménez, «La Nariz Electrónica: Estado del Artte,» *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial,* vol. 6, nº 3, pp. 76-91, 2009.

[72] J. Fraden, Handbook of Modern Sensors Physics, Design and Applications. 4th Edition., Springer, 2010.

[73] D. Blackwood y M. Josowicz, «Work function and spectroscopic studies of interactions between conducting polymers and organic vapors,» *The Journal of Physical Chemistry,* vol. 95, nº 1, pp. 493-502, 1991.

[74] J. Janata, Principles of Chemical Sensors, Springer, 2009.

[75] A. S. Fiorillo, C. Di Bortolomeo, A. Nannini y D. De Rossi, «PPy thin layers grown onto copper salt replica for sensor array fabrication,» *Sensors and Acutators B,* vol. 7, pp. 399-403, 1992.

[76] J. W. Gardner y P. N. Barlett, «Potential applications of electropolymerized thin organic films in nanotechnology,» *Nanotechnology,* vol. 2, nº 1, pp. 19-33, 1991.

[77] S. Strathmann y U. Weimar, «Sensor Overview II: Semiconductor Based Transducers.,» *Second School of the European Network of Excellence on Artificial Olfactory System,*

2000.

[78] Z.-B. Zhou, L.-D. Feng y Y.-M. Zhou, «Microamperometric solid-electrolyte CO2 gas sensors,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 76, nº 1-3, pp. 600-604, 2001.

[79] P. T. Moseley, A. M. Stoneham y D. E. Williams, «Oxide semiconductors: patterns of response behaviour according to materials type,» de *Techniques and mechanisms in gas sensing.*, Bristol, UK., Eds: Moseley, P T, Norris, JOW, and Williams, DE, 1991, pp. 108-138.

[80] D. Kohl, «Fundamentals and Recent Developments of Homogeneous Semiconducting Sensors,» de *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Springer Netherlands, 1992, pp. 53-76.

[81] A. J. Crocker, «Metal-oxide-semiconductor gas sensors.,» de *Tecniques and mechanisms in gas sensing.*, Bristol, Eds: Moseley, P T, Norris, JOW, and Williams, 1991, p. 281.

[82] A. Kolmakov y M. Moskovits, «Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures,» *Annual Review of Materials Research,* vol. 34, pp. 151-180, 2004.

[83] X.-J. Huang y Y.-K. Choi, «Chemical sensors based on nanostructured materials,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 122, pp. 659-671, 2007.

[84] P.-C. Chen, G. Shen y C. Zhou, «Chemical Sensors and Electronic Noses Based on 1-D Metal Oxide Nanostructures,» *IEEE Transactions on Nanotechnology,* vol. 7, nº 6, pp. 668-682, 2008.

[85] N. M. Shaalan, T. Yamazaki y T. Kikuta, «Synthesis of metal and metal oxide nanostructures and their application for gas sensing,» *Materials Chemistry and Physics,* vol. 127, pp. 143-150, 2011.

[86] J. Moon, J.-A. Park, S.-J. Lee, T. Zyung y I.-D. Kim, «Pd-doped TiO2 nanofiber networks for gas sensor applications,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 149, pp. 301-305, 2010.

[87] S. Vallejos, I. Grácia, O. Chmela , E. Figueras, J. Hubálek y C. Cané, «Chemoresistive micromachined gas sensors based on functionalized metal oxide nanowires: Performance and reliability,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 235, pp. 525-534, 2016.

[88] L. Yin, L. Zhang, D. Xiang y R. Gao, «Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors,» *Sensors,* vol. 10, nº 3, pp. 2088-2106, 2010.

[89] E. Comini, «Metal oxide nano-crystals for gas sensing,» *Analytica chimica acta,* vol. 568, pp. 28-40, 2006.

[90] R. S. Wagner y W. C. Ellis, «Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth,» *Applied physics letters,* vol. 4, nº 5, pp. 89-90, 1964.

[91] Y. Wu y P. Yang, «Direct Observation of Vapor−Liquid−Solid Nanowire Growth,» *Journal of the American Chemical Society,* vol. 123, nº 13, p. 3165–3166, 2001.

[92] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenström, B. J. Ohlsson, L. Samuelson y L. R. Wallenberg, «Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth,» *Nature materials,* vol. 3, nº 10, pp. 677-681, 2004.

[93] G. Wingqvist, V. Yantchev y I. Katardjiev, «Mass sensitivity of multilayer thin film resonant BAW sensors,» *Sensors and Actuators A: Physical,* vol. 148, nº 1, pp. 88-95, 2008.

[94] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, P. Mari y A. D'Amico, «Qualitative structure–sensitivity relationship in porphyrins based QMB chemical sensors,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 68, nº 1-3, pp. 319-323, 2000.

[95] R. F. Schmitt, J. W. Allen y R. Wright, «Rapid design of SAW oscillator electronics for sensor applications,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 76, nº 1-3, pp. 80-85, 2001.

[96] D. S. Ballantine, Jr., S. J. Martin, A. J. Ricco, G. C. Frye, H. Wohltjen, R. M. White y E. T. Zellers, Acoustic Wave Sensors. Theory, Design, and Physico-Chemical Applications., Boston: Academic Press, 1197.

[97] D. James, S. M. Scott, Z. Ali y W. T. O'Hare, «Chemical Sensors for Electronic Nose Systems,» *Microchimica Acta,* vol. 149, nº 1-2, pp. 1-17, 2005.

[98] F. J. Steemers y D. R. Walt, «Multi-Analyte Sensing: From Site-Selective Deposition to Randomly-Ordered Addressable Optical Fiber Sensors.,» *Microchimica Acta,* vol. 131, nº 1, pp. 99-105, 1999.

[99] C. Huber, C. Krause, T. Werner y O. S. Wolfbeis, «Serum Chloride Optical Sensors Based on Dynamic Quenching of the Fluorescence of Photo-Immobilized Lucigenin,» *Microchimica Acta,* vol. 142, nº 4, pp. 245-253, 2003.

[100] S. Marose, C. Lindemann, R. Ulber y T. Scheper, «Optical sensor systems for bioprocess monitoring,» *Trends in Biotechnology,* vol. 17, nº 1, pp. 30-34, 1999.

[101] O. S. Wolfbeis, M. Schäferling y A. Dürkop, «Reversible Optical Sensor Membrane for Hydrogen Peroxide Using an Immobilized Fluorescent Probe, and its Application to a Glucose Biosensor,» *Microchimica Acta,* vol. 143, nº 4, pp. 221-227, 2003.

[102] C. Di Natale, D. Salimbeni, R. Paolesse, A. Macagnano y A. D'Amico, «Porphyrins-based opto-electronic nose for volatile compounds detection,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 65, nº 1-3, pp. 220-226, 2000.

[103] N. A. Rakow y K. S. Suslick, «A colorimetric sensor array for odour visualization,» *Nature,* vol. 406, pp. 710-713, 2000.

[104] T. A. Dickinson, J. White, J. S. Kauer y D. R. Walt, «A Chemical-Detecting System Based on a Cross-Reactive Optical Sensor Array,» *Nature,* vol. 382, pp. 697-700, 1996.

[105] J. White, J. S. Kauer, T. A. Dickinson y D. R. Walt, «Rapid analyte recognition in a device based on optical sensors and the olfactory system.,» *Analytical Chemistry,* vol. 68, nº 13, pp. 2191-2202, 1996.

[106] G. Gauglitz y J. Ingenhoff, «Integrated optical sensors for halogenated and non-halogenated hydrocarbons,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 11, nº 1-3, pp. 207-212, 1993.

[107] J. Yick, B. Mukherjee y D. Ghosal, «Wireless sensor network survey,» *Computer Networks,* vol. 52, nº 12, p. 2292–2330, 2008.

[108] G. Simon, M. Maroti, A. Ledeczi, G. Balogh, B. Kusy, A. Nadas, G. Pap, J. Sallai y K. Frampton, «Sensor network-based countersniper system,» de *Proceedings of the Second International Conference on Embedded Networked Sensor Systems (Sensys)*, Baltimore, 2004.

[109] R. G. Lakshmi Narayanan y O. C. Ibe, «A joint network for disaster recovery and search and rescue operations,» *Computer Networks,* vol. 56, nº 14, pp. 3347-3373, 2012.

[110] W.-C. Hsu, C.-W. Kuo, W.-w. Chang, J.-J. Chang, Y.-T. Hou, Y.-C. Lan, T.-J. Sung y Y.-J. Yang, «A WSN smart medication system,» *Procedia Engineering,* vol. 5, pp. 588-591, 2012.

[111] N. Preve, «SEGEDMA: Sensor grid enhancement data management system for Health Care computing,» *Expert Systems with Applications,* vol. 38, nº 3, pp. 2371-2380, 2011.

[112] F. Aiello, F. L. Bellifemine, F. L. Fortino, S. Galzarano y R. Gravina, «An agent-based signal processing in-node environment for real-time human activity monitoring based on wireless body sensor networks,» *Engineering Applications of Artificial Intelligence,* vol. 24, nº 7, pp. 1147-1161, 2011.

[113] G. Wener-Allen, K. Lorincz, M. Ruiz, O. Marcillo, J. Johnson, J. Lees y M. Walsh, «Deploying a wireless sensor network on an active volcano,» *IEEE Internet Computing,* vol. 10, nº 2, pp. 18-25, 2006.

[114] I. F. Akyildiz, W. Su, Y. Sankarasubramaniam y E. Cayirci, «A survey on sensor networks,» *IEEE Communications Magazine,* vol. 40, nº 8, pp. 104-112, 2002.

[115] S. Toumpis y T. Tassiulas, «Optimal deployment of large wireless sensor networks,» *IEEE Transactions on Information Theory,* vol. 52, pp. 2935-2953, 2006.

[116] Y. Xiang, Z. Xuan, M. Tang, J. Zhang y M. Sun, «3D space detection and coverage of wireless sensor network based on spatial correlation,» *Journal of Network and Computer Applications,* vol. 61, pp. 93-101, 2016.

[117] G. Tilahun y M. Shelke, «Fuzzy Based Fault Tolerant Low Energy Adaptive Clustering Hierarchy Routing,» *Journal of Sensors,* 2016.

[118] M. Ndoh y G. Y. Delisle, «Underground mines wireless propagation modeling,» *Vehicular Technology Conference. IEEE 60th,* vol. 5, pp. 3584-3588, 2004.

[119] I. F. Akyildiz y E. P. Stuntebeck, «Wireless underground sensor networks: Research challenges,» *Ad Hoc Networks,* vol. 4, nº 6, pp. 669-686, 2006.

[120] M. Ayaz, I. Baig, A. Abdullah y I. Faye, «A survey on routing techniques in underwater wireless sensor networks,» *Journal of Network and Computer Applications,* vol. 34, nº 6, pp. 1908-1927, 2011.

[121] M. C. Domingoa y R. Prior, «Energy analysis of routing protocols for underwater wireless sensor networks,» *Computer Communications,* vol. 31, nº 6, pp. 1227-1238, 2008.

[122] E. Gürses y Ö. B. Akan, «Multimedia communication in wireless sensor networks,» *Annals of Telecommunications,* vol. 60, nº 7-8, pp. 872-900, 2005.

[123] I. F. Akyildiz, T. Melodia y K. R. Chowdury, «Wireless multimedia sensor networks: A survey,» *IEEE Wireless Communications,* vol. 14, nº 6, pp. 32-39, 2007.

[124] S. Sharma, D. Kumar y K. Kishore, «Wireless Sensor Networks- A Review on Topologies and Node Architecture,» *International Journal of Computer Sciences and Engineering,* vol. 1, nº 2, pp. 19-25, 2013.

[125] G. Kaur y R. M. Garg, «Energy Efficient Topologies for Wireless Sensor Networks,» *International Journal of Distributed and Parallel Systems.,* vol. 3, nº 5, pp. 179-192, 2012.

[126] D. Sharma, S. Verma y K. Sharma, «Network Topologies in Wireless Sensor Networks: A Review,» *International Journal of Electronics & Communication Technology,* vol. 4, nº 3, pp. 93-97, 2013.

[127] K. Onodera y T. Miyazaki, «An Autonomous Algorithm for Construction of Energy-conscious Communication Tree in Wireless Sensor Networks,» de *22nd International Conference on Advanced Information Networking and Applications Workshops.*, Ginowan, Japan, 2008.

[128] G. Tuna, V. C. Gungor y K. Gulez, «An autonomous wireless sensor network deployment system using mobile robots for human existence detection in case of disasters,» *Ad Hoc Networks,* vol. 13, pp. 54-68, 2014.

[129] L. Qi, J. Zhang, M. Xu, Z. Fu, W. Chen y X. Zhang, «Developing WSN-based traceability system for recirculation aquaculture,» *Mathematical and Computer Modelling,* vol. 53, nº 11-12, pp. 2162-2172, 2011.

[130] M. Fahmi, F. B. Ismail y L. W. Yie, «Acoustic Monitoring System Using Wireless Sensor Networks,» *Procedia Engineering,* vol. 41, pp. 68-74, 2012.

[131] M. Maroti, G. Simon, A. Ledeczi y J. Sztipanovits, «Shooter localization in urban terrain,» *Computer,* vol. 37, nº 8, pp. 60-61, 2004.

[132] E. S. Nadimi, R. N. Jørgensen, V. Blanes-Vidal y S. Christensen, «Monitoring and classifying animal behavior using ZigBee-based mobile ad hoc wireless sensor networks and artificial neural networks,» *Computers and Electronics in Agriculture,* vol. 82, pp. 44-54, 2012.

[133] C.-H. Chen, M.-C. Chen, Y.-W. Chiu, C.-Y. Siang y J.-S. Yang, «Quarter milking management system for dairy cow using wireless sensor technologies,» *Advanced Science Letters,* vol. 19, nº 11, pp. 3368-3373, 2013.

[134] S. Möller, T. Newe y S. Lochmann, «Selection application for platforms and security protocols,» de *Sensors & their Applications XV*, Edinburgh, UK, 2009.

[135] S. Farahani, «Chapter 3 – ZigBee and IEEE 802.15.4 Protocol Layers,» de *ZigBee Wireless Networks and Transceivers*, Newnes, 2008, pp. 33-135.

[136] D. De Guglielmo, S. Brienza y G. Anastasi, «IEEE 802.15.4e: A survey,» *Computer Communications,* vol. 88, pp. 1-24, 2016.

[137] «ZigBee Alliance,» [En línea]. Available: http://www.zigbee.org/.

[138] P. Baronti, P. Pillai, V. W. C. Chook, S. Chessa, A. Gotta y Y. F. Hu, «Wireless sensor networks: A survey on the state of the art and the 802.15.4 and ZigBee standards,» *Computer Communications,* vol. 30, nº 7, pp. 1655-1695, 2007.

[139] C. Bisdikian, «An Overview of the Bluetooth Wireless Technology,» *IEEE Communications Magazine,* vol. 39, nº 12, pp. 86-94, 2001.

[140] E. Georgakakis, S. A. Nikolidakis, D. D. Vergados y C. Douligeris, «An Analysis of Bluetooth, Zigbee and Bluetooth Low Energy and Their Use in WBANs,» de *Wireless Mobile Communication and Healthcare*, Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 168-175.

[141] S. Han, M. Nixon, D. Chen, A. K. Mok y P. Muston, «WirelessHART™ sensor networks,» de *Industrial Wireless Sensor Networks. Monitoring, Control and Automation.*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 79-103.

[142] J. Song, S. Han, A. Mok y D. Chen, «WirelessHART: Applying Wireless Technology in Real-Time Industrial Process Control,» *Real-Time and Embedded Technology and Applications Symposium, 2008. RTAS '08. IEEE ,* pp. 377-386, 2008.

[143] L. E. Frenzel Jr., «Chapter Seventy-Seven – ISA100-11a,» de *Handbook of Serial Communications Interfaces.*, Newnes, A Comprehensive Compendium of Serial Digital Input/output (I/o) Standards, pp. 291-292.

[144] D. Christin, P. S. Mogre y M. Hollick, «Survey on Wireless Sensor Network Technologies for Industrial Automation: The Security and Quality of Service Perspectives,» *Future Internet,* vol. 2, nº 2, pp. 96-125, 2010.

[145] Z. Shelby y C. Bormann, 6LoWPAN: The Wireless Embedded Internet, Wiley, 2011.

[146] N. C. Karmakar, E. M. Amin y J. K. Saha, Chipless RFID Sensors, Wiley, 2016.

[147] Y.-I. Kim, B.-J. Yi, J.-J. Song y J.-H. Shi, «Implementing a Prototype System for Power Facility Management using RFID/WSN,» *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science,* vol. 16, pp. 781-786, 2006.

[148] J. Epstein, «Chapter 5 – Introduction to Wi-Fi,» de *Scalable VoIP Mobility. Integration and Deployment.*, Newnes, 2009, pp. 101-202.

[149] «IEEE Standards Association,» 2016. [En línea]. Available: https://standards.ieee.org/about/get/802/802.11.html.

[150] R. Gharpurey y P. Kinget, «Series on Integrated Circuits and Systems,» de *Ultra Wideband: Circuits, Transceivers and Systems*, Springer US, 2008, pp. 1-23.

[151] C. Buratti, A. Conti, D. Dardari y R. Verdone, «An Overview on Wireless Sensor Networks Technology and Evolution,» *Sensors,* vol. 9, pp. 6869-6896, 2009.

[152] H. M. A. Fahmy, «1.8 WSNs Standards,» de *Wireless Sensor Networks: Concepts, Applications, Experimentation and Analysis*, Springer, 2016, pp. 21 - 47.

[153] L. E. Frenzel Jr, de *Handbook of Serial Communications Interfaces. A Comprehensive Compendium of Serial Digital Input/output (I/o) Standards*, Newnes, 2016, pp. 289-290.

[154] A. Alamri, W. Shadab Ansari, M. Mehedi Hassan, M. Shamim Hossain, A. Alelaiwi y M. Anwar Hossain, «A Survey on Sensor-Cloud: Architecture, Appliccations, and Approaches,» *International Journal of Distributed Sensor Networks,* vol. 6, pp. 1-6, 2013.

[155] S. H. Shah, F. K. Khan, W. Ali y J. Khan, «A new framework to integrate wireless sensor networks with cloud computing,» *IEEE Aerospace Conference Proceedings,* 2013.

[156] S. Misra, S. Chatterjee y M. S. Obaidat, «On Theoretical Modeling of Sensor Cloud: A Paradigm Shift From Wireless Sensor Network,» *IEEE Systems Journal,* nº 99, pp. 1-10, 2014.

[157] N. Kurata, M. Suzuki, S. Saruwatari y H. Morikawa, «Actual application of ubiquitous structural monitoring system using Wireless sensor networks,» de *The 14th World Conference on Earthquake Engineering*, Beijing, China, 2008.

[158] J. Biswas, J. Maniyeri, K. Gopalakrishnan, L. Shue, J. E. Phua, H. N. Palit, Y. S. Foo, L. S. Lau y X. Li, «Processing of wearable sensor data on the cloud – a step forward scaling of continuous monitoring of health and well-being,» *Proceedings of the 32nd Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,* pp. 3860-3863, 2010.

[159] J. Biswas, J. Maniyeri, L. Shue, K. Gopalakrishnan y P. Yap, «Design and trial deployment of a practical sleep activity pattern monitoring system,» de *International Conference on Smart Homes and Health Telematics*, 2009.

[160] A. Alexe y R. Ezhilarasie, «Cloud computing based vehicle tracking information systems,» *International Journal of Computer Science and Technology,* vol. 2, nº 1, pp. 49-52, 2011.

[161] «Digi Device Cloud,» [En línea]. Available: https://devicecloud.digi.com.

[162] «Nimbits Server,» [En línea]. Available: www.nimbits.com/.

[163] «ThingSpeak,» [En línea]. Available: https://thingspeak.com/.

[164] «Xively,» LogMeIn Inc, [En línea]. Available: https://xively.com/.

[165] T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle y J. W. Gardner, Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology, Wiley-WCH, 2003.

[166] M. Forina, P. Oliveri, M. Casale y S. Lanteri, «Multivariate range modeling, a new technique for multivariate class modeling,» *Analytica chimica acta,* vol. 622, nº 1, pp. 85-93, 2008.

[167] R. Gutiérrez-Osuna, «Pattern Analysis for MAchine Olfaction: A Review,» *IEEE Sensors Journal,* vol. 2, nº 3, pp. 189-202, 2002.

[168] J. W. Gardner, «Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 4, nº 1-2, pp. 109-115, 1991.

[169] J. W. Gardner, E. L. Hines y H. C. Tang, «Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques Part 2. Artificial neural networks,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 9, nº 1, pp. 9-15, 1992.

[170] E. Llobet , J. Brezmes, X. Vilanova, J. E. Sueiras y X. Correig, «Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 41, nº 1-3, pp. 13-21, 1997.

[171] R. Gutiérrez-Osuna, «A method for evaluating data-preprocessing techniques for odour classification with an array of gas sensors,» *IEEE Transactions on Systems,* vol. 29, nº 5, pp. 626-632, 1999.

[172] T. Eklöv, P. Mårtensson y I. Lundström, «Enhanced selectivity of MOSFET gas sensors by systematical analysis of transient parameters,» *Analytica Chimica Acta,* vol. 353, nº 2-3, pp. 291-300, 1997.

[173] R. Gutiérrez-Osuna, H. T. Nagle y S. S. Schiffman, «Transient response analysis of an electronic nose using multi-exponential models,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 61, nº 1-3, p. 170–182, 1999.

[174] T. Nakamoto, A. Iguchi y T. Moriizumi, «Vapor supply method in odor sensing system and analysis of transient sensor responses,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 71, nº 3, p. 155–160, 2000.

[175] P. C. Jurs, G. A. Bakken y H. Mcclelland, «Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes,» *Chemical Reviews,* vol. 100, nº 7, p. 2649–2678, 2000.

[176] T. Artursson, T. Eklöv, I. Lundström, P. Martensson, M. Sjöström y M. Holmberg, «Drift correction for gas sensors using multivariate methods,» *Journal of Chemometrics,* vol. 14, pp. 711-723, 2000.

[177] G. Korotcenkov y B. K. Cho, «Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey),» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 156, nº 2, pp. 527-538, 2011.

[178] M. Holmberg, «Drift compensation,» de *NOSE 2nd Int.Workshop*, Lloret de Mar, Spain, 2000.

[179] R. Gutiérrez-Osuna, «Signal processing methods for drift compensation.,» de *2nd NOSE II Workshop*, Linköping, Suecia, 2003.

[180] J.-E. Haugen, O. Tomic y K. Kvaal, «A calibration method for handling the temporal drift of solid-state gas sensors,,» *Analytica Chimica Acta,* vol. 407, nº 1-2, pp. 23-39, 2000.

[181] F. Davide, F. Di Natale, M. Holmberg y F. Winquist, «Frequency Analysis of Drift in Chemical Sensors,» de *Proceeding from 1st Italian Conference on Sensors and Microsys tems*, Roma, Italia, 1996.

[182] M. Fryder, M. Holmberg, F. Winquist y I. Lundstrom, «A calibration technique for an electronic nose,» de *The 8th International Conference on Solid-state Sensors and Actuators, and Eurosensors IX*, Estocolmo, Suecia, 1995.

[183] M. Holmberg, F. Winquist, I. Lundström, F. Davide, C. DiNatale y A. D'Amico, «Drift counteraction for an electronic nose,» *Sensors and Actuators B: Chemical.,* vol. 36, nº 1-3, pp. 528-535, 1996.

[184] S. Marco , S. Ortega, A. Pardo y J. Samitier, «Gas identification with tin oxide sensor array and Self Organizing Maps: Adaptive correction of sensor drifts.,» *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,* vol. 47, nº 1, pp. 316-321, 1998.

[185] C. Distante, P. Siciliano y K. C. Persaud, «Dynamic Cluster Recognition with Multiple Self-Organising Maps,» *Pattern Analysis and Applications,* vol. 5, pp. 306-315, 2002.

[186] J. W. Gardner, E. L. Hines y C. Pang, «Detection of Vapours and Odours from a Multisensor Array Using Pattern Recognition: Self-Organising Adaptive Resonance Techniques,» *Measurement and Control,* vol. 29, nº 6, pp. 172-178, 1996.

[187] R. Goodacre y D. B. Kell, «Correction of mass sp ectral drift using artifi cial neural networks,» *Analytical Chemistry,* vol. 68, nº 2, pp. 271-280, 1996.

[188] O. Tomic, H. Ulmer y J.-E. Haugen, «Standardization methods for handling instrument related signal,» *Analyticia Chimica Acta,* vol. 472, pp. 99-111, 2002.

[189] M. O. Balaban, F. Korel, A. Z. Odabasi y G. Folkes, «Transportability of data between electronic noses: mathematical methods,» *Sensors and Actuators B:Chemical,* vol. 71, nº 3, pp. 203-211, 2000.

[190] W. Svante, H. Antti, F. Lindgren y J. Öhman, «Orthogonal signal correction of near-infrared spectra,» *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,* vol. 44, nº 1-2, pp. 175-185, 1998.

[191] M. Roth, R. Hartinger, R. Faul y H.-E. Endres, «Drift reduction of organic coated gas-sensors by temperature modulation,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 36, nº 1-3, pp. 358-362, 1996.

[192] R. Aigner, F. Auerbach, P. Huber, R. Müller y G. Scheller, «Sinusoidal temperature modulation of the Si-Planar-Pellistor,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 18, nº 1-3, pp. 143-147, 1994.

[193] J. Kittler y P. C. Young, «A new approach to feature selection based on the Karhunen-Loeve expansion,» *Pattern Recognition,* vol. 5, pp. 335-352, 1973.

[194] W. P. Carey, K. R. Beebe, E. Sánchez, P. Geladi y B. R. Kowalski, «Chemometric analysis of multisensor arrays,» *Sensors and Actuators,* vol. 9, nº 3, pp. 223-234, 1986.

[195] K. Esbensen y P. Geladi, «Principal Component Analysis (PCA): Concept, geometrical intrepretation, mathematical background, algorithms, history,» de *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, Oxford, Elsevier Science, 2009, pp. 211-226.

[196] P. McAlernon, J. M. Slater, P. Lowthian y M. Appleton, «Interpreting signals from an array of non-specific piezoelectric chemical sensors,» *Analyst,* vol. 121, pp. 743-748, 1996.

[197] H. Nanto, S. Tsubakino, M. Ikeda y F. Endo, «Identification of aromas from wine using quartz-resonator gas sensors in conjuction with neural-network analysis,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 25, nº 1-3, pp. 794-796, 1995.

[198] S. L. Rose-Pehrsson, J. W. Grate, D. S. Ballantine y P. C. Jurs, «Detection of hazardous vapors including mixtures using pattern recognition analysis of responses from surface acoustic wave devices,» *Analytical Chemistry,* vol. 60, nº 24, pp. 2801-2811, 1988.

[199] C. Di Natale, F. Davide y A. D'Amico, «Pattern recognition in gas sensing: well-stated techniques and advances,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 23, nº 2-3, pp. 111-118, 1995.

[200] J. Getino, M. C. Horrillo, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, C. García y I. Sayago, «Analysis of VOCs with a tin oxide sensor array,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 43, nº 1-3, pp. 200-205, 1997.

[201] M. Holmberg, F. Winquist, I. Lundström, J. W. Gardner y E. L. Hines, «Identification of paper quality using a hybrid electronic nose,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 27, nº 1-3, pp. 246-249, 1995.

[202] J. W. Gardner y P. N. Barlett, «Pattern recognition in gas sensing,» de *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Bristol, Adam Hilger, 1991, pp. 347-380.

[203] H.-K. Hong, H. W. Shin, H. S. Park, D. H. Yun, C. H. Kwon, K. Lee, S.-T. Kim y T. Moriizumi, «Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 33, nº 1-3, pp. 68-71, 1996.

[204] J. Auge, P. Hauptmann, J. Hartmann, S. Rösler y R. Lucklum, «Versatile microcontrolled gas sensor array system using the quartz microbalance principle and pattern recognition methods,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 26, nº 1-3, pp. 181-186, 1995.

[205] C. Di Natale, F. A. Davide, A. D'Amico, P. Nelli, S. Groppelli y G. Sberveglieri, «An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red wine,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 33, nº 1-3, pp. 83-88, 1996.

[206] Z. Hai y J. Wang, «Detection of adulteration in camellia seed oil and sesame oil using an electronic nose,» *European Journal of Lipid Science and Tecnology,* vol. 108, nº 2, pp. 116-124, 2006.

[207] R. A. Fisher, «The use of multiple measurements in taxonomic problems,» *Annals of Human Genetics,* vol. 7, nº 2, pp. 179-188, 1936.

[208] Z. Darmastuti, C. Bur, P. Möller, R. Rahlin, N. Lindqvist, M. Andersson, A. Schütze y A. Lloyd Spetz, «SiC–FET based SO2 sensor for power plant emission applications,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 194, pp. 511-520, 2014.

[209] C. Di Natale , A. Macagnano, A. D'Amico y F. Davide, «Electronic-nose modelling and data analysis using a self-organizing map,» *Measurement Science and Technology,* vol. 8, nº 11, pp. 1236-1243, 1997.

[210] F. Sinesio, C. Di Natale, G. B. Quaglia, F. M. Bucarelli, E. Moneta, A. Macagnano, R. Paolesse y A. D'Amico, «Use of electronic nose and trained sensory panel in the evaluation of tomato quality,» *Journal of the Science of Food and Agriculture,* vol. 80, nº 1, pp. 63-71, 2000.

[211] H. Abe, T. Yoshimura, S. Kanaya, Y. Takahashi, Y. Miyashita y S.-I. Sasaki, «Automated odor-sensing system based on plural semiconductor gas sensors and computerized pattern recognition techniques,» *Analytica Chimica Acta,* vol. 194, pp. 1-9, 1987.

[212] T. Aishima, «Aroma discrimination by pattern recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor array,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* vol. 39, nº 4, pp. 752-756, 1991.

[213] T. Hastie, R. Tibshirani y J. Friedman, «14.3.12 Hierarchical Clustering,» de *The Elements of Statistical Learning (2nd edición)*, Springer, 2009, pp. 520-523.

[214] R. O. Duda, P. E. Hart y D. G. Stork, Pattern Classification, 2nd Edition, New York: Wiley, 2000.

[215] B. D. Ripley, «Pattern Recognition and Neural Networks,» de *Unsupervised Methods*, Cambridge University Press, 1996, pp. 287-327.

[216] P.-N. Tan, M. Steinbach y V. Kumar, «Chapter 8: Cluster Analysis: Basic Concepts and Algorithms,» de *Introduction to Data Mining*, Pearson, 2006, pp. 487 - 568.

[217] A. K. Jain, M. N. Murty y P. J. Flynn, «Data clustering: a review,» *ACM Computing Surveys,* vol. 31, nº 3, pp. 264-323, 1999.

[218] N. R. Draper y H. Smith, Applied Regression Analysis, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1998.

[219] H. Wold, «Nonlinear estimation by iterative least squares procedures,» de *Research papers in statistics : festschrift for J. Neyman*, Nueva York, Wiley, 1966, pp. 411-444.

[220] W. P. Carey, K. R. Beebe y B. R. Kowalski, «Multicomponent Analysis Using an Array of Piezoelectric Crystal Sensors,» *Analytical Chemistry,* vol. 59, pp. 1529-1534, 1987.

[221] W. Wei, Z. Mo y S. Yao, «Multi-component analysis in solution using piezoelectric quartz sensors: Part I. Determination of o-cresol and m-cresol in water,» *Analytica Chimica Acta,* vol. 251, nº 1-2, pp. 143-148, 1991.

[222] H. Sundgren, F. Winquist, I. Lukkari y I. Lundstrom, «Artificial Neural Networks and Gas Sensor Arrays - Quantification of Individual Components in a Gas-Mixture,» *Measurement Science & Technology,* vol. 2, nº 5, pp. 464-469, 1991.

[223] S. Wold, M. Sjöström y L. Eriksson, «PLS-regression: a basic tool of chemometrics,» *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,* vol. 58, nº 2, pp. 109-130, 2001.

[224] V. Vapnik, S. E. Golowich y A. Smola, «Support vector method for function approximation, regression estimation and signal processing,» *Advances in Neural*

Information Processing Systems, vol. 9, pp. 281-287, 1996.

[225] K. Desai, Y. Badhe, S. S. Tambe y B. D. Kulkarni, «Soft-sensor development for fed-batch bioreactors using support vector regression,» *Biochemical Engineering Journal,* vol. 27, pp. 225-239, 2006.

[226] C. M. Bishop, Neural networks for pattern recognition, Oxford University Press, 1995.

[227] A. J. Maren, C. T. Harston y R. M. Pap, Handbook of Neural Computing Applications, Academic Press, 1990.

[228] M. Schweizer-Berberich, J. Göppert, A. Hierlemann, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Rosenstiel y W. Göpel, «Application of neural-network systems to the dynamic response of polymer-based sensor arrays,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 27, nº 1-3, pp. 232-236, 1995.

[229] F. Winquist, E. G. Hornsten, H. Sundgren y I. Lundstrom, «Performance of an Electronic Nose for Quality Estimation of Ground Meat,» *Measurement Science & Technology,* vol. 4, nº 12, pp. 1493-1500, 1993.

[230] R. Lippman, «An introduction to computing with neural nets,» *IEEE ASSP magazine,* vol. 4, nº 2, pp. 4-22, 1987.

[231] D. E. Rumelhart y J. L. McClelland, Parrallel Distributed Processing, Volume 1. Explorations in the Microstructures of Cognition, Foundations, MIT Press, 1986.

[232] A. Zell, G. Mamier, M. Vogt, N. Mache, R. Hübner, S. Döring, K.-U. Herrmann, T. Soyez, M. Schmalzl, T. Sommer, A. Hatzigeorgion, D. Posselt, T. Schreiner, B. Kett, G. Clemente y J. Wieland, SNNS (Stuttgart Neural Network Simulator). User Manual, Version 4.1, University of Stuttgart, 1995.

[233] D. F. Specht, «Probabilistic Neural Networks,» *Neural Networks,* vol. 3, pp. 109-118, 1990.

[234] T. Kohonen, Self-Organizing Maps, Springer Science & Business Media, 2001.

[235] C. Di Natale, F. A. Davide y A. D'Amico, «A self-organizing system for pattern classification: time varying statistics and sensor drift effects,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 27, nº 1-3, pp. 237-241, 1995.

[236] F. A. Davide , C. Di Natale y A. D'Amico, «Self-organizing multisensor systems for odour classification: internal categorization, adaptation and drift rejection,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 18, nº 1-3, pp. 244-258, 1994.

[237] Y. Shu, Y. Chen y W. Lu, «A taste-sensing system with BP and SOM neural networks,» de *5th Int. Meet. Chemical Sensors*, Rome, Italy, 1994.

[238] T. Kohonen, «Self-organized Formation of Topologically Correct Feature Maps,» *Biological Cybernetics,* vol. 43, nº 1, pp. 59-69, 1982.

[239] B. W. Saunders, D. V. Thiel y A. Mackay-Sim, «Response Kinetics of Chemically-modified Quartz Piezoelectric Crystals During Odorant Stimulation,» *Analyst,* vol. 120, pp. 1013-1018, 1995.

[240] B. Yang, M. C. Carotta, V. Guidi, M. Ferroni, G. Martinelli, G. Sberveglieri, G. Faglia y S. Gropelli, de *Proceedings of the 1st Italian Conference Sensors and Microsystems*, Rome, Italy, Singapore, New Jersey: World Scientific, 1996, pp. 136-139.

[241] H. -E. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, C. Bosch-v. Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego y G. Sberveglieri, «A thin-film SnO2 sensor system for simultaneous detection of CO and NO2 with neural signal evaluation,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 36, nº 1-3, pp. 353-357, 1996.

[242] S. Grossberg, «Adaptive pattern classification and universal recoding: I. Parallel development and coding of neural feature detectors,» *Biological Cybernetics,* vol. 23, nº 3, pp. 121-134, 1975.

[243] G. A. Carpenter, S. Grossberg y D. Rosen, «Fuzzy ART: Fast stable learning and categorization of analog patterns by an adaptive resonance system,» *Neural Networks,* vol. 4, pp. 759-771, 1991.

[244] L. A. Zadeh, «Fuzzy sets,» *Information and Control,* vol. 8, nº 3, pp. 338-353, 1965.

[245] G. A. Carpenter, S. Grossberg, N. Markuzon, J. Reynolds y D. Rosen, «Fuzzy Artmap: A Neural Network architecture for incremental supervised learning of analog multidimensional maps,» *IEEE Transactions on neural networks,* vol. 3, nº 5, pp. 698-713, 1992.

[246] G. A. Carpenter, S. Grossberg y J. Reynolds, «Artmap: Supervised realtime learning and classification of nonstationary data by a self-organiziting neural network,» *Neural Networks,* vol. 4, pp. 565-588, 1991.

[247] E. Llobet, E. L. Hines, J. W. Gardner y S. Franco, «Non-destructive banana ripeness determination using a neural network-based electronic nose,» *Measurement Science and Technology,* vol. 10, nº 6, pp. 538-548, 1999.

[248] E. Llobet, E. L. Hines, J. W. Gardner, P. N. Barlett y T. T. Mottram, «Fuzzy ARTMAP based electronic nose data analysis,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 61, nº 1-3, pp. 183-190, 1999.

[249] M. Vinaixa, E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova y X. Correig, «A fuzzy ARTMAP- and PLS-based MS e-nose for the qualitative and quantitative assessment of rancidity in crisps,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 106, nº 2, pp. 677-686, 2005.

[250] E. Llobet, J. Brezmes, Ó. Gualdrón, X. Vilanova y X. Correig, «Building parsimonious fuzzy ARTMAP models by variable selection with a cascaded genetic algorithm: application to multisensor systems for gas analysis,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 99, nº 2-3, pp. 267-272, 2004.

[251] V. N. Vapnik, The Nature of Statistical Learning Theory. Second Edition., Springer-Verlag New York, 2000.

[252] S. Al-Khalifa, S. Maldonado-Bascón y J. W. Gardner, «Identification of CO and NO2 using a thermally resistive microsensor and support vector machine,» *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology,* vol. 150, nº 1, pp. 11-14, 2003.

[253] N. Cristianini y J. Shawe-Taylor, An Introduction to Support Vector Machines and Other Kernel-based Learning Methods, Cambridge University Press, 2000.

[254] S. R. Gunn, «Support Vector Machines for Classification and Regression. Technical Report.,» University of Southampton, 1998.

[255] S. Abe, Support Vector Machines for Pattern Classification, Springer Science & Business Media, 2010.

[256] C. Distante, N. Ancona y P. Siciliano, «Support vector machines for olfactory signals recognition,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 88, nº 1, pp. 30-39, 2003.

[257] S. W. Moore, J. W. Gardner, E. L. Hines, W. Göpel y U. Weimar, «A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 16, nº 1-3, pp. 344-348, 1993.

[258] J. W. Gardner, E. L. Hines y M. Wilkinson, «Applications of artificial neural networks in an electronic nose,» *Measurement Science and Technology,* vol. 1, pp. 446-451, 1990.

[259] J. W. Gardner, H. V. Shumer y T. T. Tan, «Application of an electronic nose to the discrimination of coffees,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 6, nº 1-3, pp. 71-75, 1992.

CAPÍTULO 3:
DISEÑO DE SISTEMAS DE INSTRUMENTACIÓN Y PROCESADO

1 Introducción

En el desarrollo de este capítulo se exponen los distintos sistemas de medición de gases utilizados y diseñados en el desarrollo de esta tesis. Éstos están compuestos principalmente por cuatro partes diferenciadas (Figura 3. 1): la generación de gases contaminantes, los sensores de gas, el sistema de instrumentación utilizado, y el procesamiento de los datos recogidos.

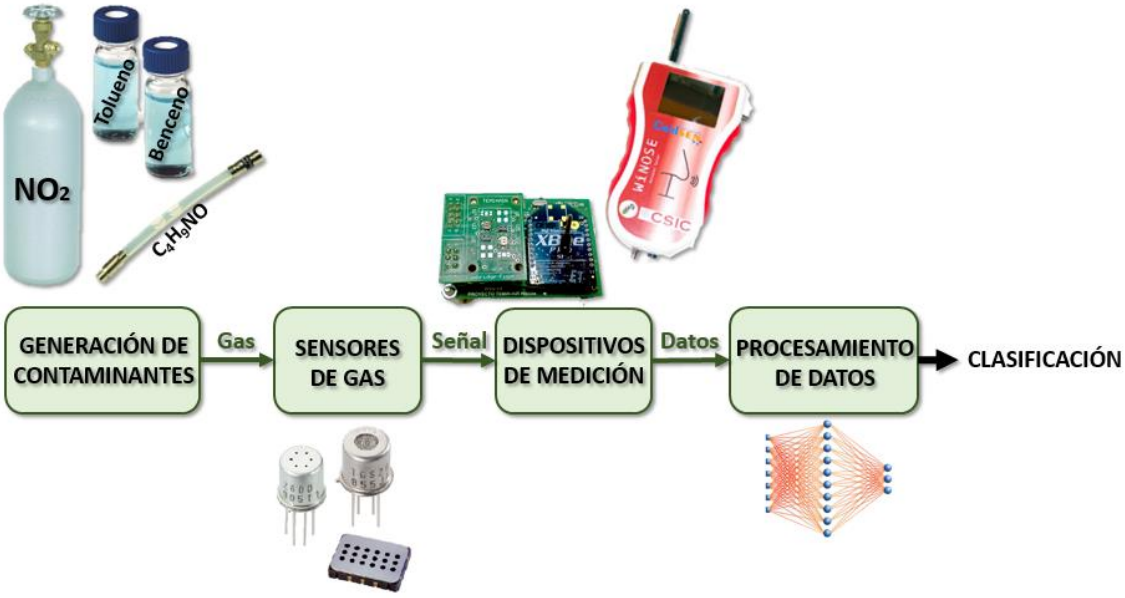

Figura 3. 1 – Esquema con los componentes de los sistemas de medición de gases utilizados.

Por ello, el desarrollo de este capítulo está dividido en cuatro apartados, cada uno de los cuales está dedicado a cada una de las partes mencionadas anteriormente.

En primer lugar, con respecto a la generación o extracción de gases contaminantes (a partir de muestras líquidas o gaseosas) para su posterior medición, se ha hecho uso de la técnica de microextracción en fase sólida (SPME), de la generación de espacio de cabeza estático en viales, la generación de gases calibrados a partir del uso de tubos de permeación, y una línea de gases.

Por otro lado, la segunda sección está referida a los sensores encargados de transformar los compuestos gaseosos en señales eléctricas, entre los cuales, tan sólo se ha tenido la oportunidad de trabajar con sensores resistivos de óxido metálico comerciales de distintos fabricantes.

A continuación, se describen los dispositivos de medición, cuyo objetivo consiste en automatizar el proceso y almacenar los datos. Se ha hecho uso de sistemas ya diseñados con este fin (como es el caso de la WiNOSE 3.0) y se han desarrollado, mejorado y modificado a lo largo de la investigación, nuevos dispositivos.

Por último, la última sección se corresponde con las distintas técnicas de reconocimiento de patrones que se han programado y evaluado con el fin de conseguir una buena clasificación e identificación de las muestras de contaminantes analizadas.

2 Generación de Gases.

Es importante que los sistemas de generación o extracción de gases utilizados posean un alto grado de reproducibilidad, ya que una de las fuentes de error más importantes del sistema pueden localizarse en esta etapa. Además, también es de importancia que no exista alteración de gas en cuestión, ni se introduzcan compuestos interferentes que puedan perturbar el análisis. Los materiales utilizados en la construcción del sistema tienen un gran papel en este aspecto, ya que algunos tienen la capacidad de adsorber compuestos volátiles (por ejemplo los materiales plásticos) produciendo una modificación del compuesto que llega al sistema de detección.

A continuación se van a detallar los métodos de extracción o generación de gases contaminantes utilizados en este trabajo. En primer lugar se expone la microextracción en fase sólida, a continuación el espacio de cabeza en viales, en tercer lugar un sistema de generación de gas calibrado haciendo uso de tubos de permeación y, por último, una línea de gases diseñada para ser capaz de mezclar hasta 4 gases procedentes de cilindros de gas comprimido.

2.1 Microextracción en Fase Sólida

La microextracción en fase sólida (SPME) es una técnica de muestreo en la que la extracción de muestras y la pre-concentración se pueden lograr en un solo paso, y cuyo concepto podría derivar de la idea de una columna capilar cromatográfica de gas inmersa. Concretamente, se trata de un aparato simple que contiene una fibra SPME retráctil de 1 ó 2 cm de longitud (Figura 3. 2). Esta fibra, concretamente, es una fibra óptica de sílice fundida, revestida con una película de polímero delgada, por ejemplo polidimetilsiloxano (PDMS), utilizada convencionalmente como material de recubrimiento en cromatografía [1].

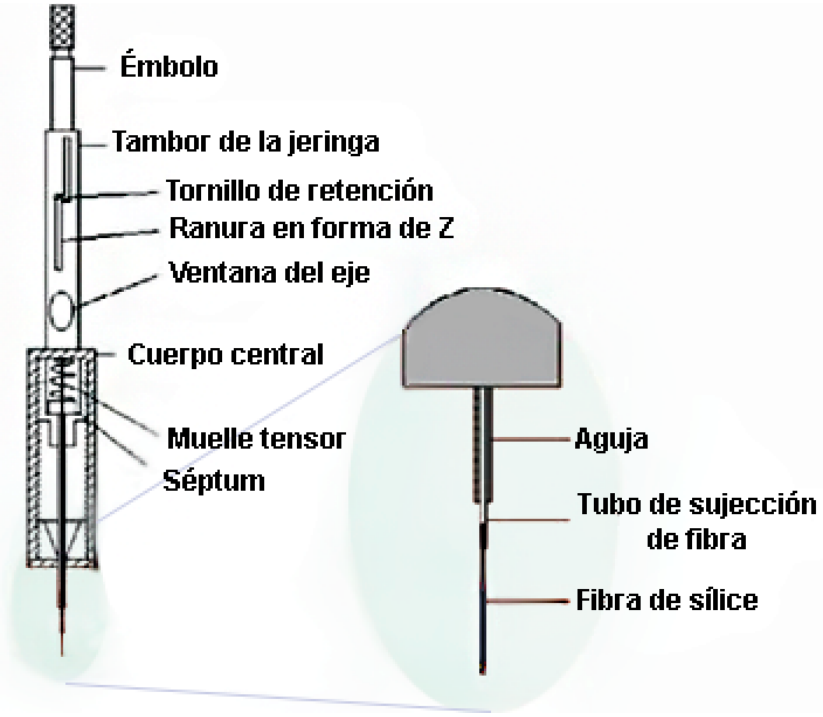

Figura 3. 2 - Esquema de un dispositivo comercial de SPME

Existen dos aplicaciones típicas de esta técnica; muestreo de gases (en espacio de cabeza) y muestreo de soluciones. En ambos casos, la aguja de SPME se inserta en la posición apropiada (por ejemplo, a través de un septo en el espacio de cabeza), la aguja que protege la fibra se retrae y la fibra se expone al medio. El revestimiento polimérico actúa como una esponja, concentrando los analitos mediante procesos de absorción/adsorción. Después de esta primera etapa, se realiza la desorción de los analitos retenidos por la fibra. Con respecto a la extracción, está basada en un principio similar al de la cromatografía, fundamentada en la separación gas - líquido o líquido - líquido [2]. En la Figura 3. 3 se muestra una ilustración del proceso de SPME por espacio de cabeza.

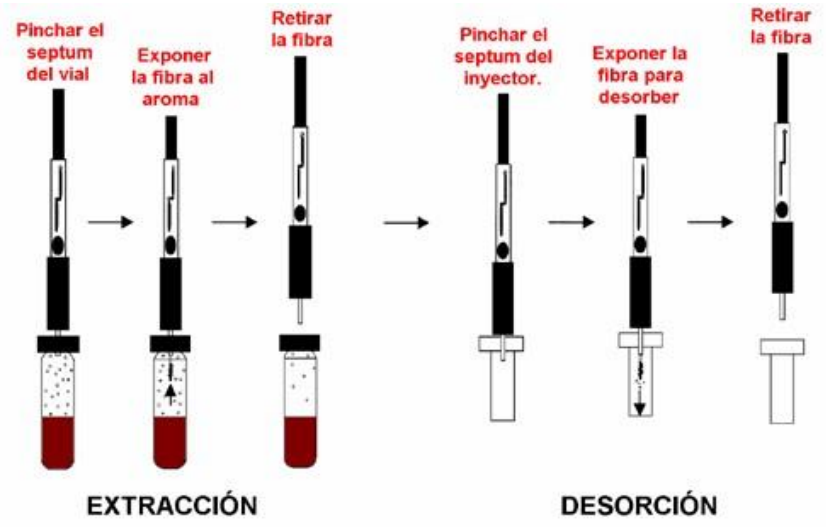

Figura 3. 3 – Proceso de extracción y desorción en la técnica de SPME.

También está disponible comercialmente un dispositivo de SPME, diseñado específicamente para la realización de análisis de campo. Éste presenta algunas pequeñas diferencias con el dispositivo convencional, las cuales están enfocadas principalmente a proteger la fibra durante el transporte desde el punto de muestreo hasta el laboratorio.

La ventaja de esta técnica frente a otras radica en su simplicidad, su bajo coste, y su capacidad de automatización. Asimismo, su facilidad de transporte, lo convierte en una buena técnica para la realización de análisis de campo [3] - [5]. Otra ventaja que presenta es la posibilidad de utilizarse con cualquier tipo de muestras, ya sean gaseosas [6] [7] o líquidas [8] [9]. Además, se puede aplicar a la determinación de compuestos de diferente volatilidad. Por otro lado, el principal inconveniente viene dado por la fragilidad de las fibras y su limitada capacidad, debida a la baja cantidad de recubrimiento, que originan la obtención de unos bajos límites de detección.

Una vez se ha obtenido el compuesto a través de esta técnica, se arrastra hacia la cámara de sensores para transformar esta respuesta química en una respuesta eléctrica. Es de gran importancia mantener especial cuidado a la hora de realizar la conexión de esta técnica de extracción a la cámara de sensores, ya que no se genera una gran cantidad de volátiles y se pueden presentar problemas de condensación de los mismos en los tubos de conexión. Para ello, dicha conexión entre el inyector y la cámara de sensores se ha realizado instalando la

cámara dentro de un horno del cromatógrafo. En la Figura 3. 4 se puede ver una fotografía del montaje realizado en este trabajo.

Figura 3. 4 - Montaje de los sensores en el horno de un cromatógrafo para la medida con SPME.

En resumen, el sistema está compuesto por el dispositivo SPME, el inyector del cromatógrafo y de su control de temperatura, la cámara de sensores de gas, y una bombona de nitrógeno conectada al inyector. El procedimiento del funcionamiento del sistema comienza con la extracción del gas con el SPME para, posteriormente, colocarlo en el inyector del horno del cromatógrafo. Tras ajustar la temperatura del mismo, el nitrógeno comienza a liberarse con un caudal establecido, consiguiendo así transportar el compuesto gaseoso hacia la celda de sensores. La desorción de los gases de la fibra se consigue gracias a la temperatura fijada en el cromatógrafo. Por otro lado, el flujo de nitrógeno es controlado mediante un regulador y medido con el caudalímetro que se ha acoplado al cromatógrafo

Por último, cabe destacar que la realización de las medidas sigue un procedimiento similar al proceso de preparación de la muestra realizado en cromatografía de gases con SPME, compuesto por siguientes pasos:

- Acondicionamiento de la fibra según el tiempo y la temperatura especificada por el fabricante.
- Introducción de la fibra en el vial donde se encuentre la sustancia de la cual vamos a extraer los gases desprendidos y permanecer 5 minutos de adsorción en el espacio de cabeza de la muestra. Las muestras son mantenidas a una temperatura constante haciendo uso de un baño térmico.

- Extracción de la fibra del vial y posterior introducción en el portal de inyección del cromatógrafo durante 7 minutos para la desorción a la temperatura indicada por el fabricante.
- Retirar la fibra para la siguiente medida.

2.2 Espacio de cabeza en viales

Otras de las técnicas empleadas para la extracción de compuestos contaminantes es la llamada espacio de cabeza. Se trata del método más común para la extracción de compuestos en líquido.

El denominado espacio de cabeza se trata del volumen libre que existe por encima de la muestra en cualquier recipiente parcialmente lleno en el cual se encuentra parte de los compuestos volátiles de la misma en equilibrio con la muestra. Dependiendo de la técnica de generación del espacio de cabeza, esta técnica puede clasificarse en dos tipos: espacio de cabeza estático, y espacio de cabeza dinámico [10].

En el caso del **espacio de cabeza estático**, se trata de un sistema cerrado donde se establece un equilibro termodinámico entre la muestra y el aire existente en la parte superior de la misma. Es importante que este equilibrio se mantenga durante el tiempo suficiente y a temperatura constante, con el fin de obtener una muestra representativa de espacio de cabeza.

Además, otras técnicas basadas en el espacio de cabeza estático, son utilizadas para la extracción de compuestos, como pueden ser [11]: el espacio de cabeza totalmente estático, el espacio de cabeza estático con inyección parcial, espacio de cabeza estático-dinámico con bolsa de muestreo, generación de espacio de cabeza estático con transferencia de efluente, estático-dinámico bajo presión.

En este caso la muestra se mantienen sellada en un vial hermético (de 6, 10 o 20 mL) cerrado mediante cápsula o tapón y una membrana adecuada que, generalmente, es de silicona con una lámina de PTFE.

Por otro lado, en el caso del **espacio de cabeza dinámico**, los compuestos son extraídos a través de un flujo de gas inerte que provoca la ruptura del equilibrio entre la muestra y el vapor. Como consecuencia, parte de los analitos se transmiten al espacio de cabeza debido a la tendencia de restablecimiento del equilibrio, con lo que finalmente, la muestra se va quedando más pobre de compuestos.

En este caso, la técnica utilizada ha sido el espacio de cabeza estático en viales. Para ello se han preparado muestras de 10 ml de cada contaminante a una concentración específica y se han introducido en viales de vidrio de 20 ml. La extracción del espacio de cabeza se realiza a través de una aguja introducida en el vial a través del septum situado en el tapón. La temperatura de la muestra es controlada gracias a un baño termostático. En la Figura 3.5 se muestra una fotografía del sistema utilizado.

Figura 3.5. Sistema de extracción de espacio de cabeza con viales.

2.2.1 Fundamentos del espacio de cabeza estático

En el espacio de cabeza estático, como se ha especificado anteriomente, es importante controlar tiempo y temperatura para que la concentración de los analitos volátiles se mantenga estable y alcance un equilibrio antes de la extracción y transferencia. En la Figura 3. 6 se puede observar una muestra de espacio de cabeza preparada en un vial con sus características físico-químicas más importantes: volumen de la fase líquida y de la fase gaseosa, la concentración de los analitos tanto en fase líquida como en fase gas, y la migración de las moléculas de soluto entre las dos fases [12].

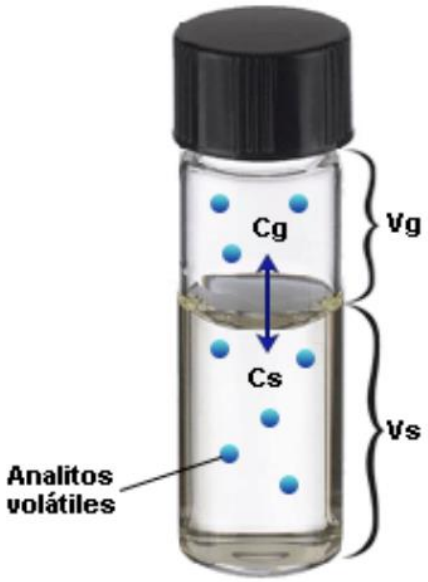

Figura 3. 6 – Ejemplo de equilibrio en espacio de cabeza estático en vial.

El equilibrio en el espacio de cabeza estático está principalmente caracterizado por el coeficiente de partición ("K"), que representa la relación de las concentraciones de analito en la muestra condensada Fase ("Cs") y la fase gaseosa ("Cg") [13]. Por otro lado, la relación de volúmenes de fase gaseosa ("Vg") y fase de muestra ("Vs") está determinada por la relación de fase ("β"). La suma de estos dos términos es inversamente proporcional a la concentración de analito en el espacio de cabeza ("Cg"), como se muestra en la ecuación (3. 1), donde "Co" se corresponde con la concentración inicial en la muestra.

$$C_g = \frac{C_o}{K + \beta} \qquad \textbf{(3. 1)}$$

En un sistema dado y bajo condiciones específicas, "K" y "β" son constantes, y "Cg" es proporcional a "Co".

Sin embargo, de acuerdo con las leyes básicas de la termodinámica, K es inversamente proporcional a la presión de vapor del analito "i" ("p_i^o"), a la concentración molar ("x_i"), y al coeficiente de actividad ("y_i"), como es mostrado en la ecuación (3. 2). A su vez, la presión vapor depende de la temperatura, y la concentración molar y coeficiente de actividad, de la Naturaleza del compuesto. En conclusión, al disminuir el coeficiente "K", se obtendrá un aumento de "Cg" en equilibrio, lo que se traduce en la mejora de la sensibilidad del espacio de cabeza.

$$K \propto \frac{1}{p_i^0 x_i \gamma_i} \qquad \textbf{(3. 2)}$$

2.3 Generación de gas calibrado con tubos de permeación

Se ha hecho uso de un sistema de generación de vapores calibrados con tubos de permeación. En este apartado se detallará la funcionalidad de los tubos de permeación y se describirá el generador de vapores que está dividido en el módulo de calibración de gas y el módulo de generación de humedad controlada.

2.3.1 Tubos de permeación

Un tubo de permeación es un tubo polimérico, normalmente de PTFE, que contiene un analito en estado sólido, líquido o gaseoso, y está sellado y crimpado por ambos extremos. El producto químico de calibración atraviesa las paredes del tubo a una velocidad constante en unas condiciones dadas de temperatura. Entonces, se mezcla y es transportado por un flujo de un gas diluyente portador (Figura 3. 7). Los tubos de calibración individuales son rellenados con el analito a comprobar [14].

Figura 3. 7 – Funcionamiento del tubo de permeación.

De una forma más detallada, el proceso de permeación consiste en un tubo de un material semipermeable e inerte (por ejemplo, Teflón FEP) relleno con un compuesto que, durante la operación isoterma, coexiste en equilibrio con su fase gaseosa. Este compuesto, al permear, entra en contacto con el exterior a través de las paredes del tubo. La velocidad de emisión puede ser completamente controlada, en un intervalo relativamente amplio, por su temperatura; por ello, para conseguir una permeación constante y controlada, la temperatura debe ser también invariable en un intervalo de ±0,1ºC. Además, las características de funcionamiento de un tubo de permeación vienen dadas principalmente por las propiedades del gas, por el material de que están hechas las paredes del tubo y por sus dimensiones. El esquema básico de un tubo de permeación es el representado en la Figura 3.8 [15].

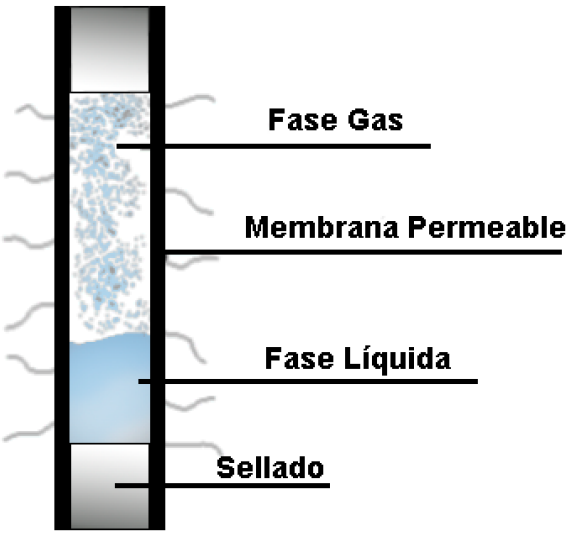

Figura 3.8 – Estructura del tubo de permeación.

Las ventajas que proporcionan el uso de los tubos de permeación consisten en que:

- Permiten la calibración de casi cualquier gas lo cual, no es posible con el uso de bombonas de gas que no son aptas para compuestos como explosivos o corrosivos.
- Garantizan gran seguridad debido a que los tubos contienen una baja cantidad de químicos y el sistema trabaja a baja presión.
- Tienen un largo tiempo de vida y estabilidad: un tubo puede durar hasta varios años en continuo funcionamiento produciendo concentraciones estables y repetitivas a lo largo de todo el tiempo.

2.3.2 "GEN SYS"

El generador de gases Owlstone permite la construcción modular del mismo. En este caso se tienen los módulos OVG-4 y OHG-4. El primero de ellos permite la generación de vapores controlados a través del uso de tubos de permeación, mientras que el segundo produce un flujo cuya humedad puede ser controlada. A continuación se describen ambos módulos con mayor profundidad.

2.3.2.1 Módulo OVG-4

El módulo OVG-4 ("Owlstone Vapor Generator") [16], mostrado en la Figura 3.9, se trata de un sistema de calibración de gas compacto y efectivo, que puede generar concentraciones precisas de forma repetida de productos químicos y calibración de gases estándar. El tubo de permeación es colocado en este módulo, el cual genera un patrón de gas rastreable para su testeado y calibración.

Figura 3.9 – Módulo OVG-4 de generación de vapores.

El OVG-4 consta de dos partes principales, el horno y el sistema de control de flujo. La cámara del horno puede contener hasta dos fuentes de permeación PTFE de 6,35 mm de diámetro y 10 cm de longitud y su temperatura se controla digitalmente desde 30 hasta 100 ºC en incrementos de 0.1ºC. El sistema de control de flujo abarca el flujo de muestra y el flujo dividido. El flujo de la muestra se controla digitalmente desde 50 ml/min hasta 500 ml/min en incrementos de 1 ml/min. El flujo dividido se puede ajustar manualmente utilizando el valor de la válvula de aguja ("Split Control") y el acceso ("Split Access") en la parte frontal de la unidad. En la Figura 3. 10 se muestra un esquema del funcionamiento del módulo.

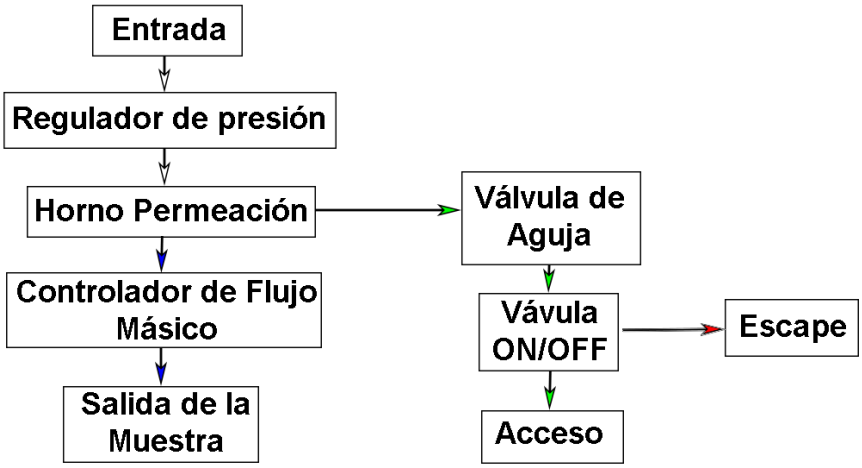

Figura 3. 10 – Esquema de funcionamiento del módulo OVG-4. Azul: Flujo de muestra; Verde: Flujo dividido; Rojo: Flujo de escape.

Ese generador de vapor ha sido diseñado para la calibración de sensores de gases tanto en el ámbito industrial como en el científico. El OVG-4 incorpora la tecnología de tubos de permeación que consigue reemplazar los cilindros de gases. Esto se traduce en un ahorro significativo tanto económico como en espacio, así como en la eliminación de los peligros a tener con las bombonas de gases. La capacidad de generar mezclas de gases arbitrariamente complejas hace que el generador de gas de calibración OVG-4 sea adecuado para una amplia gama de aplicaciones, desde la calibración de los detectores de explosivos en la defensa militar y seguridad nacional a las pruebas de monitoreo personal en aplicaciones de seguridad e higiene industrial.

2.3.2.2 Módulo OHG-4

El módulo OHG-4 ("Owlstone Humidity Generator") [16] se trata de un generador de humedad versátil que se utiliza para la producción de una gama de concentraciones de humedad relativa de 1 a 90% (± 1%).

Diseñado para ser montado en el GEN-SYS, el módulo OHG-4 se puede utilizar en conjunción con el OVG-4 para generar una amplia gama de estándares de vapor, adecuado para la calibración de sensores, especialmente los sensores de gas. En la Figura 3. 11 se puede observar el módulo de generación de humedad con todos sus elementos señalados.

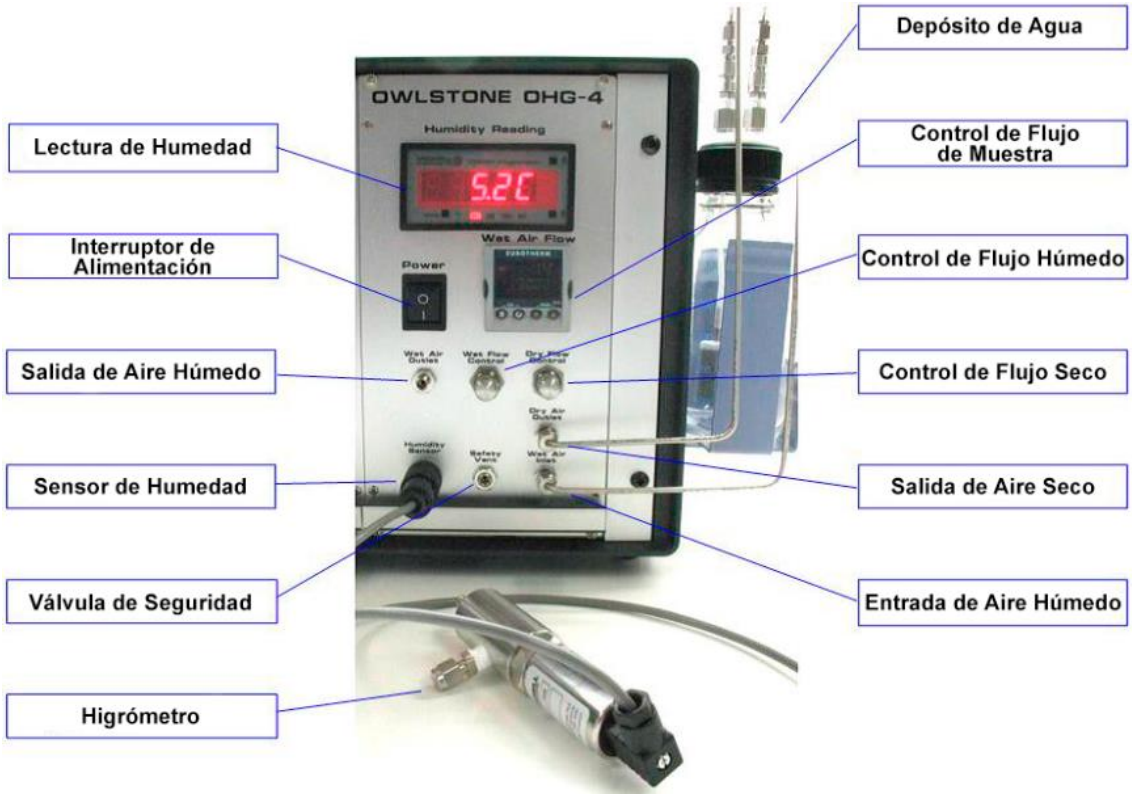

Figura 3. 11 – Módulo OHG-4 de generación de humedad y sus elementos principales.

En este módulo, el caudal de salida de aire húmedo deseado para la aplicación se ajusta mediante el control de flujo de aire húmedo del panel frontal, el cual controla el controlador de flujo másico. Este caudal de aire se divide en dos trayectos: el primero de ellos, controlado por una válvula de aguja burbujea a través del depósito de agua, mientras que el segundo, también controlado por una válvula de aguja, no. A continuación los dos flujos son

recombinados para, finalmente, ser conducidos hasta la salida. Además, el sistema cuenta con una válvula de seguridad para evitar sobrepresiones en el depósito de agua. En la Figura 3. 12 se muestra un esquema de funcionamiento.

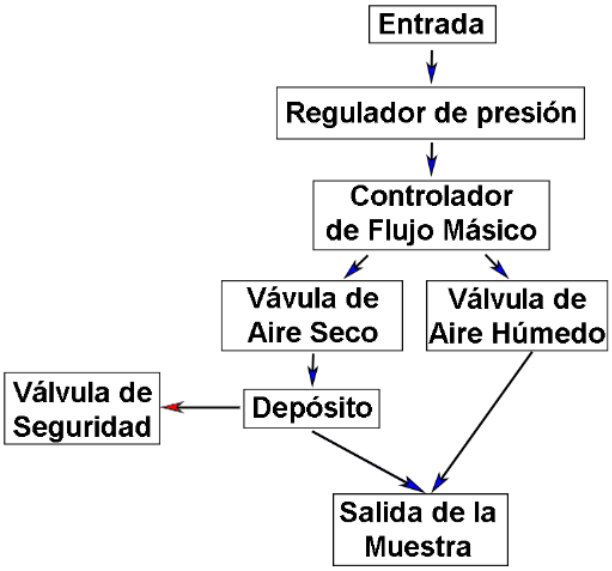

Figura 3. 12 - Esquema de funcionamiento del módulo OHG-4. Azul: Flujo de aire; Flujo de escape por sobrepresión.

El flujo de salida es conectado a un higrómetro (Easidew Online [17]) que, a través de un monitor en el panel frontal del módulo, nos permite conocer el punto de rocío (en ºCdp o ºFdp) del caudal de humedad.

2.3.3 Conmutador

Para realizar mediciones con el generador de vapores de gases y alguno de los sistemas de instrumentación, se ha diseñado un conmutador entre el gas de referencia y el generado. Su funcionamiento está controlado a través de un programa desarrollado en LabVIEW.

Un esquema del sistema es mostrado en la Figura 3. 13, donde se puede apreciar que existe una parte neumática y otra eléctrica. La primera de ellas está compuesta por las dos entradas de gases (generador de vapores y gas de referencia), un controlador de flujo másico encargado de regular el caudal del gas de referencia, y una electroválvula cuyo objetivo consiste en permutar el gas que circula por el dispositivo de medición que corresponda. Cuando el gas de referencia se haga pasar por el sistema de medición, el flujo correspondiente al generador de vapor, que es continuo, se expulsa al exterior.

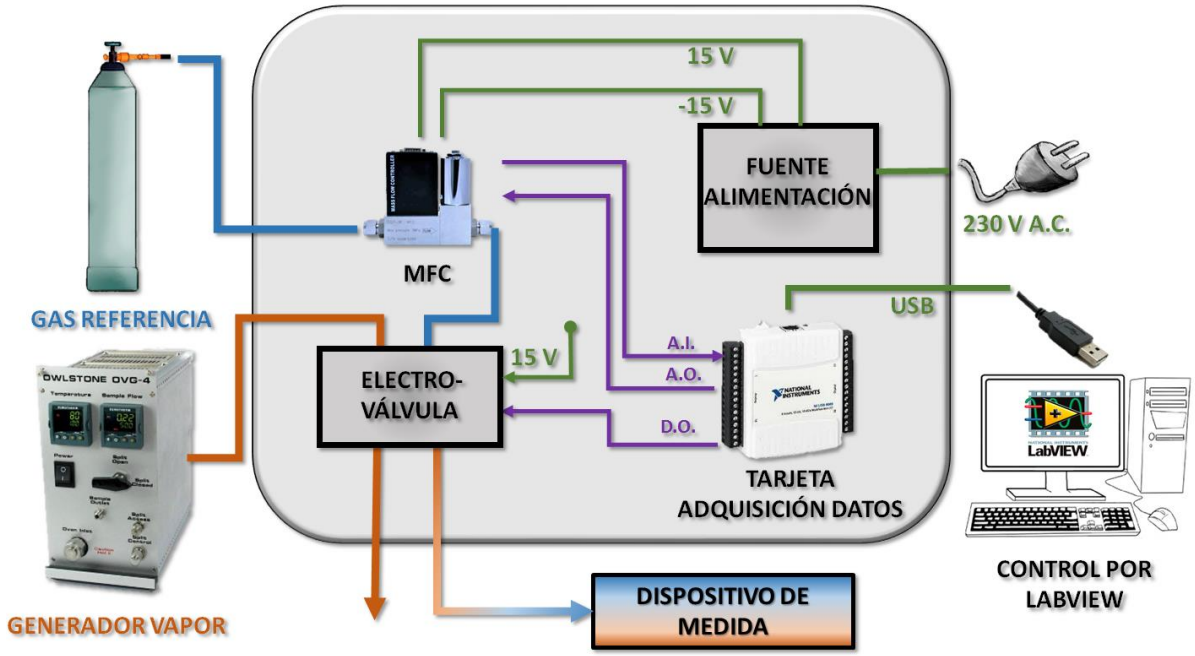

Figura 3. 13 – Diagrama de bloques del conmutador de gases diseñado. Azul: gas de referencia; Naranja: vapor generado; Violeta: señales de control; Verde: alimentación eléctrica.

Con respecto al conexionado eléctrico y de control, una tensión de 230V A.C. es la encargada de alimentar el sistema. Una fuente de alimentación suministra tensión de 15V y -15V para el controlador de flujo másico y la electroválvula. Por último, el funcionamiento de estos dos componentes es controlado a través de una tarjeta de adquisición de datos a su vez dirigida, con comunicación USB, por un software de instrumentación virtual.

La tarjeta de adquisición utilizada se trata de la USB-6009 de *National Instruments* [18], mostrada en la Figura 3. 14. Ésta ofrece una funcionalidad de adquisición de datos básica para aplicaciones como registro simple de datos, medidas portátiles y experimentos académicos de laboratorio.

Las características que presenta son [19]:

- 8 entradas analógicas (14 bits, 48 kS/s).
- 2 salidas analógicas estáticas (12 bits); 12 E/S digitales; contador de 32 bits.
- Energizado por bus para una mayor movilidad, conectividad de señal integrada
- La versión OEM está disponible.
- Compatible con LabVIEW, LabWindows™/CVI y Measurement Studio para Visual Studio .NET.

Figura 3. 14 – Tarjeta de Adquisición de Datos USB-6009 de National Instruments

Por último, destacar que los pines que se van a utilizar para la implementación del sistema son:

- 1 entrada analógica para la lectura del controlador de flujo.
- 1 salida analógica para el control del regulador de flujo.
- 1 pin digital configurado como salida para el control de la electroválvula.

2.4 Línea de Gases

Por último, también se ha desarrollado un sistema automatizado que permite la mezcla de hasta cuatro gases procedentes de cilindros (Figura 3. 15). A continuación de describe el diseño de la mezcladora detallando sus componentes, estructura neumática y eléctrica, y su programación.

Figura 3. 15 – Dispositivo mezclador de hasta 4 gases en concentraciones programables.

2.4.1 Componentes utilizados

Antes de realizar la descripción del sistema de generación de gases automático, se presentan los dispositivos utilizados de mayor importancia, como son los controladores de flujo másicos, las electroválvulas y el PLC.

2.4.1.1 Controladores de Flujo Másico

Los controladores de flujo másico con los que se ha trabajado son del fabricante *Brooks*, serie 5800-s (Figura 3. 16). Se tratan de unos caudalímetros en desuso pero bastante robustos y de gran calidad. Se hace uso de 4 caudalímetros diferentes, siendo dos de ellos capaces de ofrecer un caudal de hasta 10 ml/min en condiciones normales, mientras que los otros dos dan un flujo de hasta 100 ml/min.

Figura 3. 16 - MFC Brooks 5800-S

Estos caudalímetros permiten tanto la medición del flujo que lo está atravesando como su control. Para ello, poseen un puerto RS-232 de comunicación cuya disposición de pines se muestra en la Tabla 3. 1 [20].

Tabla 3. 1 – Disposición de pines del MFC

PIN	***FUNCIÓN***
1	**Valor de consigna [común]**
2	**Flujo (señal de salida) [0 – 5V]**
3	**Salida de alarma de colector abierto (TTL)**
4	**Flujo (señal de salida) [0 – 20 mA]**
5	**Vdc [15V – 28V]**
6	**Vdc [-15V]**
7	**Valor de consigna (señal de entrada) [0 – 20 mA]**
8	**Valor de consigna (señal de entrada) [0 – 5V]**
9	**Vdc [común]**
10	**Flujo (señal de salida) [común]**
11	**Salida de referencia [5V]**
12	**Entrada de invalidación de válvula**
13	-
14	**Opcional RS232C -RxD o RS485-A-**

2.4.1.1.1 Tabla de conversión de gases

Debido a que no todos los gases tienen la misma densidad, el caudalímetro no puede estar calibrado para todos los gases, por ello se incluye en su hoja de características una tabla con los compuestos gaseosos más comunes existentes y sus respectivas densidades y factor de conversión.

Dicho factor se trata de un valor que debe incluirse en la ecuación (3. 3) para obtener un valor real de medida. Este detalle se tiene en cuenta a la hora de diseñar el software de control del sistema.

$$\boldsymbol{Caudal\ actual = Lectura\ de\ salida \times \frac{factor\ del\ nuevo\ gas}{factor\ del\ gas\ calibrado}} \qquad \textbf{(3. 3)}$$

2.4.1.2 Electroválvula

Las electroválvulas utilizadas están fabricadas por *ASCO Joucomatic* (Figura 3. 17), en concreto el modelo SCE238-A0.

Figura 3. 17 – Electroválvula Joucomatic

Dichas válvulas trabajan a 24 V y están controladas mediante relés incluidos en el propio autómata. Aun así, debido a la demanda de corrientes altas y para la protección del relé, se ha conectado un diodo entre sus entradas y salidas.

2.4.1.3 PLC

El PLC escogido es un V-350 de Unitronics, modelo J-RA22, representado en la Figura 3. 18. Se trata de un autómata de tamaño reducido y diversas opciones de E/S con una pantalla táctil TFT de 3,5" que permite mostrar más de 1024 pantallas, y 6 MB de imágenes.

Ofrece una amplia gama de funciones integradas tales como múltiples lazos PID y una tabla de datos interna de 120 Kb para el registro de datos y programación. Las opciones de comunicación incluyen Ethernet TCP/IP, GSM/SMS, MODBUS y CANopen en red y acceso remoto, dependiendo del módulo de expansión añadido, para la adquisición y acceso remoto para la adquisición de datos y descarga de programas. Además, puede ejecutar tareas de control y automatización complejas gracias a su memoria de 1 MB dedicada exclusivamente a código de programación.

Específicamente, las características destacables de este autómata son:

- 12 entradas digitales, entre ellas 2 analógicas y 2 medidores de temperatura.
- Tiempo de escaneo: de 15µseg por cada 1 Kb
- Tarjeta micro SD
- 8 relés de salida
- 2 salidas analógicas.
- 1 puerto RS232/RS485.
- 1 puerto opcional para comunicación Ethernet
- 1 puerto especial para comunicación CANbus.

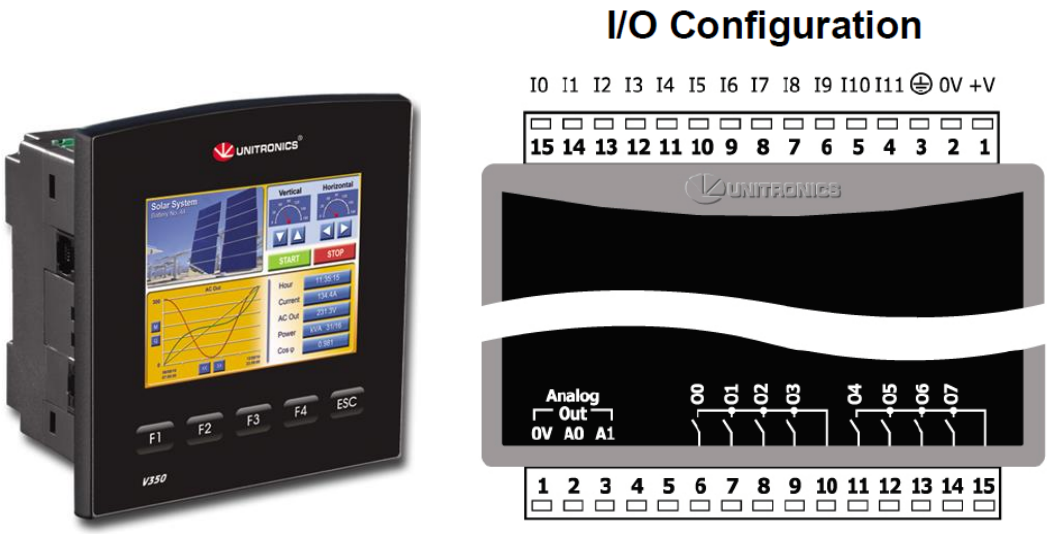

Figura 3. 18 - PLC Unitronics V-350. Derecha: pantalla; izquierda: esquema de conexiones.

Además de este PLC se hace uso de un módulo de entradas y salidas analógicas (Figura 3. 19.Izq) ya que se necesitan 4 entradas y 4 salidas analógicas y el V-350 solo tiene dos. El módulo de expansión IO-AI4-AO2 soluciona esta necesidad, ya que cuenta con cuatro entradas y dos salidas analógicas. Además, también se ha instalado un adaptador de expansiones EX–A2X (Figura 3. 19.Dcha).

Figura 3. 19 – Izquierda: módulo de expansión de Unitronics IO-AI4-AO2; derecha: módulo de expansión de Unitronics EX-A2X.

2.4.2 Esquema Neumático

El sistema cuenta con cuatro entradas, situadas en la parte posterior del armario, conectadas a unos apliques neumáticos pasamuros que, a su vez, conectan con cada uno de sus controladores de flujo másico (MFC) respectivos que permitirán la regulación del caudal de cada uno de los cuatro gases a mezclar. A continuación, cada salida de MFC es conectada a una electroválvula para controlar su paso. Estos cuatro circuitos de gas seguirán en todo momento una trayectoria paralela. En la Figura 3. 20 se muestra un esquema del circuito de gases.

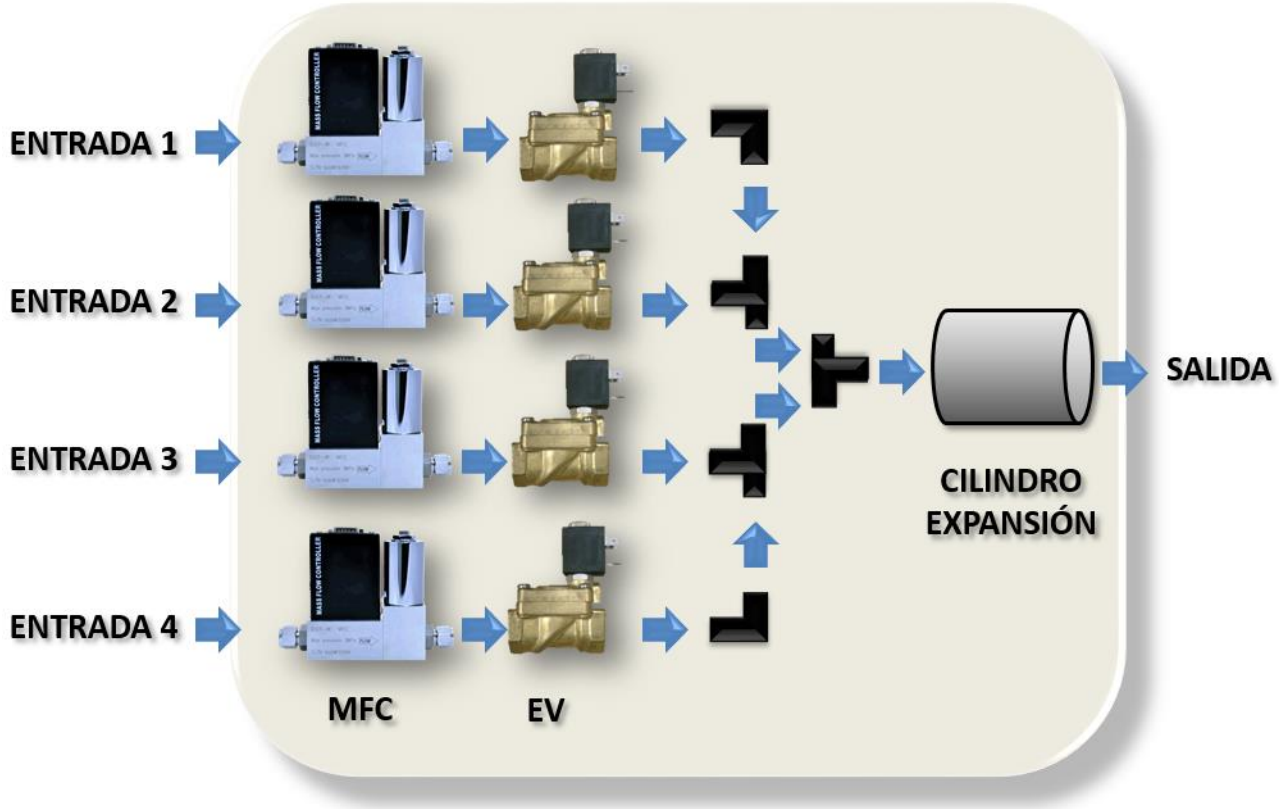

Figura 3. 20 – Esquema neumático de la mezcladora de gases.

A la salida de las electroválvulas, haciendo uso de racores, se unifican los cuatro caudales en un mismo conducto. Este flujo unificado se hace pasar por un módulo de expansión de gases, es decir, un cilindro de dimensiones muy superiores a las del diámetro del conducto de gases (Figura 3. 21). Este módulo tiene dos funciones principales dentro del sistema: evitar picos de presión debidas a la activación y desactivación de las electroválvulas tanto de presión que podrían dañar la integridad del sistema, y la facilitación de la homogeneización de la mezcla de los gases al producirse una caída de presión.

Figura 3. 21 - Cilindro de expansión de gases.

Por último, del módulo de expansión de gases se conecta a la salida la cual sale del armario por su parte posterior mediante un aplique metálico pasa-muros neumático.

2.4.3 Esquema eléctrico y electrónico

El sistema está alimentado a 230 V A.C. desde la red que podrá ser cortada a través de un interruptor situado en la parte frontal. Haciendo uso de tres reguladores se consiguen tensiones de 24Vcc, 15Vcc, y -15Vcc para alimentar los caudalímetros, electroválvulas y el PLC con sus correspondientes módulos de expansión. Además se ha instalado una seta de emergencia que permite la desconexión de las electroválvulas en cualquier instante.

Con respecto a las conexiones de control, el autómata está encargado de controlar las electroválvulas, luces, y controladores de flujo másico, y de leer el caudal de estos últimos:

- La activación y desactivación de las electroválvulas, está controlada por 4 salidas digitales con relés procedentes del autómata. Para proteger el PLC de posibles sobretensiones, se coloca un diodo entre los terminales positivo y negativo de la electroválvula.
- Los indicadores luminosos de la parte frontal del sistema se controlan haciendo uso de cuatro salidas digitales del PLC que los alimentan a 24V.
- El PLC se comunica con los caudalímetros, tanto por sus pines de entrada como por sus pines de salida:
    - Cuatro entradas analógicas del autómata se encargan de leer la señal de tensión procedente de cada uno de los controladores de flujo másico correspondiente al caudal que está atravesándolos respectivamente.
    - A su vez, cuatro salidas analógicas, de 0 a 5V, sirven de señales de control de flujo de cada uno de los cuatro caudalímetros.

2.4.4 Diseño del programa de control

El diseño y funcionamiento del programa está ideado para que una persona sin conocimientos técnicos del sistema sea capaz de trabajar con él. La programación se ha realizado mediante el software *Visilogic* que es el de programación del PLC elegido y consta de dos enfoques:

- Programación del PLC.
- Programación del SCADA.

2.4.4.1 Programación del PLC

La programación del PLC se ha realizado a través de esquemas de contactos o "Ladder" [21], haciendo uso de contactos, bloques matemáticos, temporizaciones, almacenamiento de tablas en tarjeta SD, etc. Un ejemplo de esta programación se muestra a continuación: la apertura y cierre de una electroválvula mediante una botonera. En ella si se presiona el botón "F1" y la electroválvula está abierta, se cierra, se apaga el indicador LED y se reinicia el temporizador de esa línea del proceso, en el caso contrario se abre la electroválvula y se enciende el indicador LED.

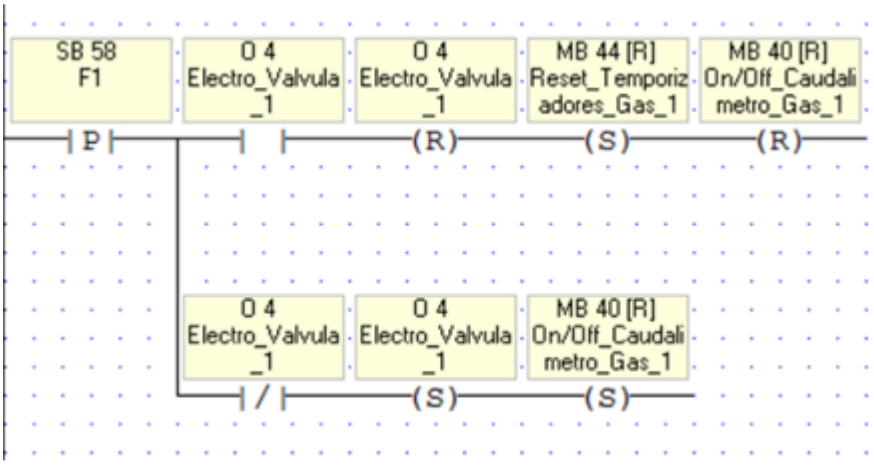

Figura 5: Ejemplo de programación del PLC.

2.4.4.2 Programación del SCADA

El funcionamiento del programa está diseñado para que una persona sin conocimientos sobre la materia sea capaz de trabajar con él. Dicho sistema cuenta con las siguientes pantallas principales:

- Pantalla de inicio. Es la primera pantalla que se muestra al iniciar el sistema (Figura 3. 22), en ella se permite la elección entre tres opciones:
  - Automático**:** Con esta opción nos dirigiremos a la pantalla de elección/programación de procesos temporales.
  - Manual**:** En ella pasaremos directamente a la pantalla de proceso, ya que su misión es la de crear una composición gases de forma puntual.
  - Gases Principales**:** Mediante esta opción pasaremos a la pantalla de gases principales.

Figura 3. 22 – Pantalla de Inicio

- Pantalla de gases principales. En esta pantalla permite la edición de los nombres de los gases principales y el factor característico correspondiente a cada uno.
- Pantallas de programación del proceso. En ella se permite programar cuatro tiempos y caudales distintos para cada MFC. Además, se admite la elección del número de ciclos de repetición del proceso programado. Existe la opción de programación de hasta cuatro procesos distintos.
- Pantallas de graficas del proceso en tiempo real. Esta pantalla muestra gráficamente el proceso durante su ejecución. En dicha gráfica, cada entrada de gas tendrá un color diferente, y se puede comprobar en todo momento, mediante indicadores, el estado de los caudalímetros y electroválvulas de cada línea (Figura 3. 23).

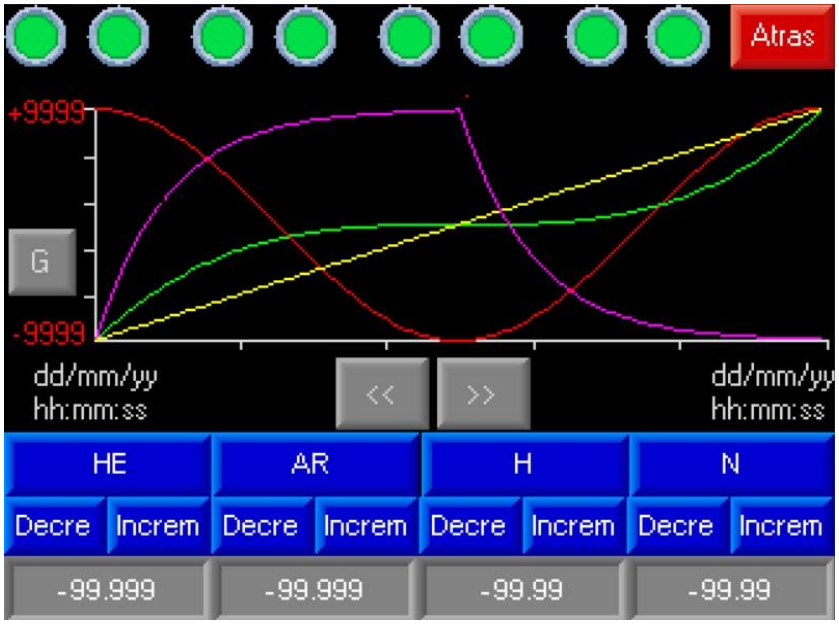

Figura 3. 23 – Pantalla de gráfica del proceso.

3 Sensores

A lo largo de este trabajo, tan sólo se ha podido hacer uso de sensores tipo resistivo de metal-óxido y comerciales. Cada uno de ellos se detalla a continuación siguiendo una clasificación según su fabricante: *SILSENS, SGX Sensortech, Figaro, y Cambridge (ams AG)*.

3.1 Sensor Silsens MSGS 4000 Multisensor

Los sensores MSGS 4000, fabricados por la empresa suiza *SILSENS S.A.* (ya desaparecida), están compuestos por un conjunto de 4 sensores que comparten encapsulado. El elemento sensible consta de una capa de óxido de metal semiconductor. La obtención de las medidas de la oxidación o la reducción de los gases específica se basa en un cambio de conductividad reversible del elemento de detección a una temperatura de trabajo adecuada. La capa de óxido de metal semiconductor está depositada en un calefactor integrado en el propio sensor. En la Figura 3. 24 se muestra una imagen ampliada del sensor MSGS 4000.

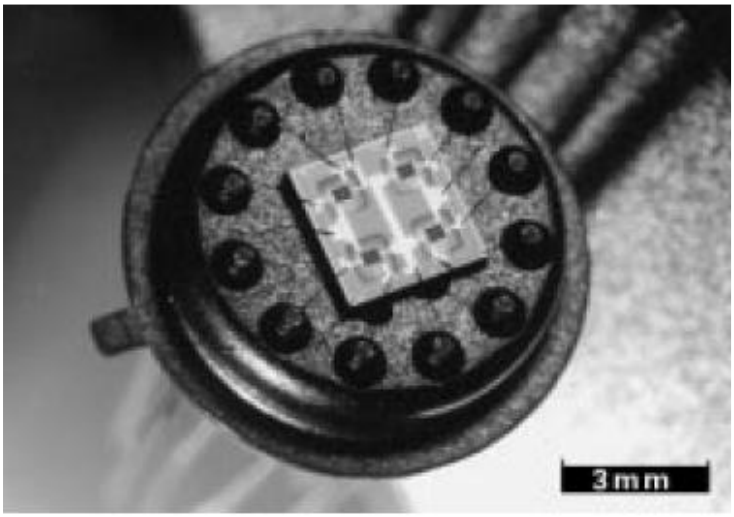

Figura 3. 24 – Sensor MSGS 4000 ampliado.

Al igual que todos los sensores utilizados, este sensor está compuesto por dos circuitos eléctricos: uno de medida y otro de potencia. El circuito de medida consta de una capa sensible cuya resistencia variará según el compuesto medido y el circuito de potencia de una resistencia de calefacción cuya temperatura de trabajo oscila entre 400 y 450 ºC. Posteriormente, en la descripción de los sensores SGX, se explican ambos circuitos con mayor detalle.

En resumen, se tratan de sensores de aplicación general y como principales ventajas destacan sus cualidades en la reproducibilidad de funcionamiento, el pequeño tamaño en que quedan incorporados 4 sensores, el bajo consumo y un costo razonable.

3.2 SGX Sensortech

SGX Sensortech Limited es una compañía fabricante e investigadora de sensores para seguridad industrial, monitorización del medio ambiente y análisis de materiales. Se formó en mayo de 2012 cuando *Baird Capital Partners Europe* adquirió las soluciones de instrumentación de *e2v tecnologies plc*, un proveedor global de sistemas y equipos de alto rendimiento. En concreto, *SGX Sensortech* adquirió los negocios que comprenden lo que antes

era conocido como: e2v instrumentos científicos, Sensores de gas industriales e2v, y microsensores e2v y MiCS [22].

Los sensores de metalóxido o sensores MiCS fabricados por *SGX Sensortech* se tratan de una línea de sensores de gas de bajo coste y tamaño basados en sistemas microelectromecánicos. Están recomendados para aplicaciones de calidad de aire interior y detección de gas donde la detección de compuestos orgánicos volátiles, CO, Ozono, Amoníaco, NO_2, y NO_X son requeridas. Los encapsulados pueden contener hasta 3 sensores. El principio de funcionamiento se basa en una capa sensora de metalóxido (generalmente SnO_2) que, al absorber los compuesto químicos en su superficie, cambia su conductividad localmente; esto puede traducirse en un cambio de la resistencia eléctrica [23].

Es importante destacar que los gases etiquetados por el fabricante para cada sensor son meramente aquellos por los que son especialmente afectados, pero no los únicos. Además, sensores de la misma serie pueden variar significativamente, por lo que deben ser calibrados individualmente, y necesitan que la resistencia de calefacción haya alcanzado la temperatura adecuada para asegurar que las medidas sean correctas.

A continuación se detallan las características de los modelos utilizados en el desarrollo de este trabajo.

3.2.1 Sensores MICS-5521 y MICS-5135

Los sensores MICS-5521 y MICS-5135 (Figura 3. 25) se tratan de sensores individuales, y su funcionamiento se basa, como se ha detallado anteriormente, en la variación de la resistencia de la capa de óxido metálico. Ambos sensores son sensibles a la detección de la reducción de gases como el monóxido de carbono, hidrocarburos, etanol y compuestos orgánicos volátiles.

Las principales características que presentan estos sensores son:

- Baja corriente de calefacción.
- Amplio rango de detección.
- Alta sensibilidad.
- Baja duración de pre-calentamiento.
- Dimensiones pequeñas.
- Gran resistencia a golpes y vibraciones.

Figura 3. 25 – Encapsulado de los sensores MiCS-5521 y MiCS-5135

El circuito equivalente para estos sensores está compuesto por una resistencia de calefacción y una sensora. El circuito recomendado por el fabricante para la medición es el mostrado en la Figura 3. 26, donde se aplica una tensión de calefacción (V_H) a la resistencia calefactora y una tensión de alimentación (Vcc) a la resistencia del sensor. Se hace uso de una resistencia de carga (RL) para convertir la resistencia del sensor en tensión y poder realizar mediciones.

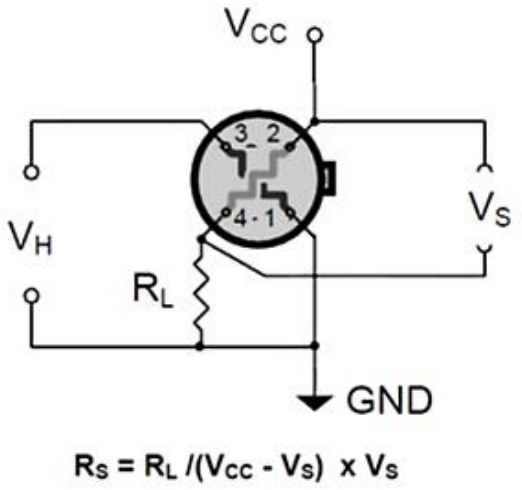

Figura 3. 26 – Circuito de medición recomendado por el fabricante.

3.2.2 Sensores MICS-4514

El sensor MICS-4514 se trata de sensor compacto tipo MOS con dos elementos sensores totalmente independientes en un solo encapsulado. La reacción que se produce en la superficie semiconductora de uno de los sensores es de reducción y en el otro sensor de oxidación.

Según las especificaciones, este sensor tiene capacidad de detectar principalmente monóxido de carbono (1-1000 ppm), dióxido de nitrógeno (0,05-10ppm), etanol (10-500 ppm), hidrógeno (1-1000 ppm), amoníaco (1-500 ppm) y metano (>1000 ppm).

Se caracteriza por poseer una huella pequeña para diseños compactos (5x7x1.55 mm), como puede observarse en la Figura 3. 27, y por ser un sensor micro-mecanizado robusto para entornos hostiles.

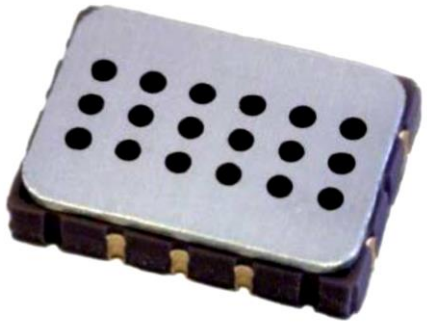

Figura 3. 27 – Encapsulado del sensor MiCS-4514.

Cada uno de los dos sensores está compuesto por una resistencia de calefacción y otra de medida. En la Figura 3. 28.a se muestra el circuitos de alimentación recomendado por el fabricante, donde se utilizan resistencias (RDOX y RDRED) para conseguir la tensión de alimentación adecuada para cada resistencia de calefacción. Por otro lado, en la Figura 3. 28.b se muestra el circuito de medición recomendado por el fabricante, donde RLOAD_RED se corresponde con la resistencia de carga del sensor reductor, y RLOAD_OX con la resistencia de carga del sensor oxidante.

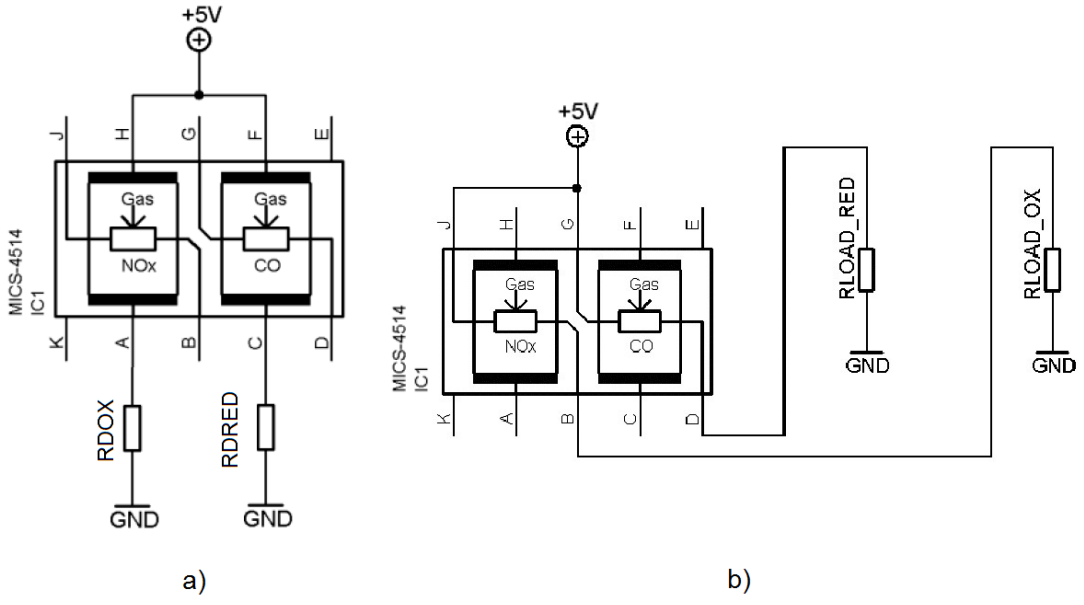

Figura 3. 28 – a) Circuito de alimentación del MiCS-4514 recomendado por el fabricante; b) Circuito de medida del MiCS-4514 recomendado por el fabricante.

3.2.3 Sensores MICS-5524, MICS-5526 Y MICS-5914

En este caso, se tratan de sensores micromecanizados robustos para la detección de fugas de gas y calidad de aire en interiores. Además, los sensores MICS-5524 y MICS-5526 también son comercializados para monitorizar la calidad del aire y analizador de aliento, y el MiCS-5914 permite la detección de amoniaco. Sus características principales son similares a las del MiCS-4514, enumeradas en el anterior apartado, aunque en estos casos, cada encapsulado tan sólo incluye un sensor (reductor). Asimismo, el sensor MiCS-5524 posee un encapsulado de menor tamaño (5x7x1.55 mm).

Los circuitos de alimentación y de medida recomendados por el fabricante para cada uno de estos sensores también son similares a los anteriores pero, en este caso, tan sólo se posee un sensor por encapsulado (Figura 3. 29 y Figura 3. 30).

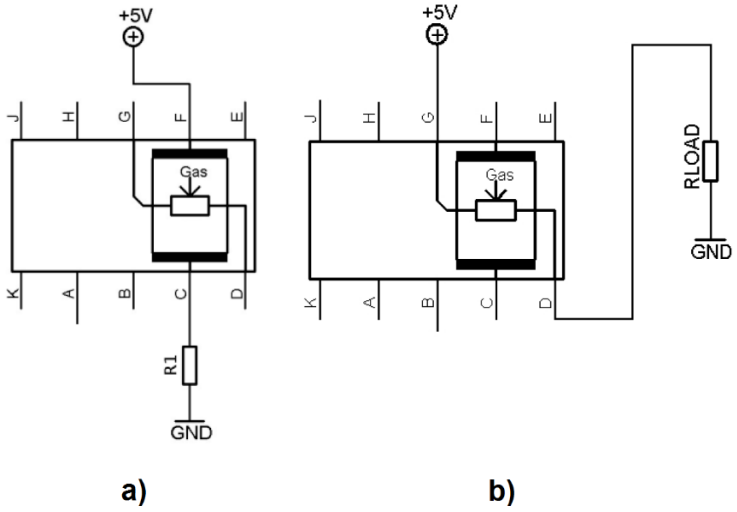

Figura 3. 29 - a) Circuito de alimentación del MiCS-5524 y 5914 recomendado por el fabricante; b) Circuito de medida del MiCS-5524 y 5914 recomendado por el fabricante.

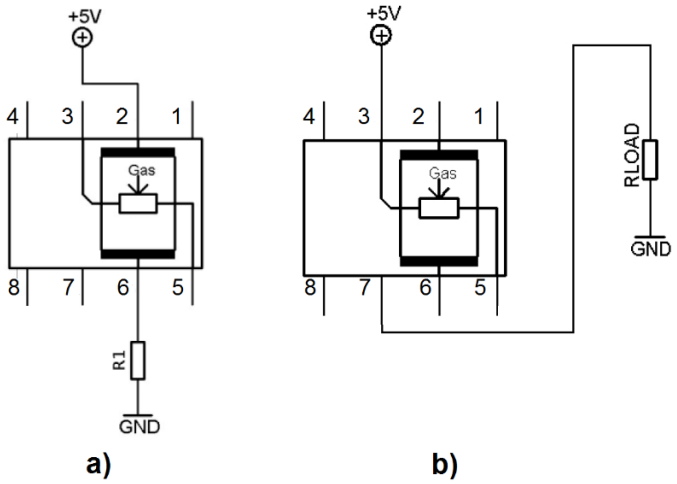

Figura 3. 30 - a) Circuito de alimentación del MiCS-5526 recomendado por el fabricante; b) Circuito de medida del MiCS-5526 recomendado por el fabricante.

3.3 Figaro

Figaro Engineering fue fundada en 1962 por Naoyoshi Taguchi, pionero en la aplicación de semiconductores de metal-óxido (MOS) en la detección de gases, se trata de una compañía investigadora, desarrolladora, fabricante y comercial de sensores y equipos de detección de gas [24]. Haciendo uso de sus innovativas tecnologías de detección de gas, proporciona globalmente soluciones de detección de gas rentables para una amplia gama de aplicaciones en los campos de seguridad doméstica y personal, seguridad industrial, control de calidad del aire, climatización, electrodomésticos y la industria del automóvil.

Hacen uso de distintas tecnologías avanzadas para la fabricación de los sensores, entre las que destacan los MOS, la electroquímica y la catalítica. En concreto, los sensores utilizados en este trabajo son los primeros: este tipo de sensor de gas Taguchi (TGS) [25] hace uso de metal-óxidos dopados con metal noble que, al ser calentado, reaccionan con la presencia de gases desoxidantes con una caída de resistencia.

Al igual que todos los productos electrónicos, los sensores de gases también están sometidos a demandas de miniaturización y bajo consumo. Es por ello que las últimas investigaciones y desarrollos de *Figaro Engineering* están basados en sistemas microelectromecánicos, caracterizados por su pequeño tamaño, y que cuentan con un consumo de energía de menos de una décima parte de los productos convencionales. En consecuencia, a lo largo de los años se han desarrollado una amplia gama de plataformas de sensores. En la Figura 3. 31 se puede comprobar la evolución de los sensores desarrollados por *Figaro Engineering* con respecto al tamaño y consumo.

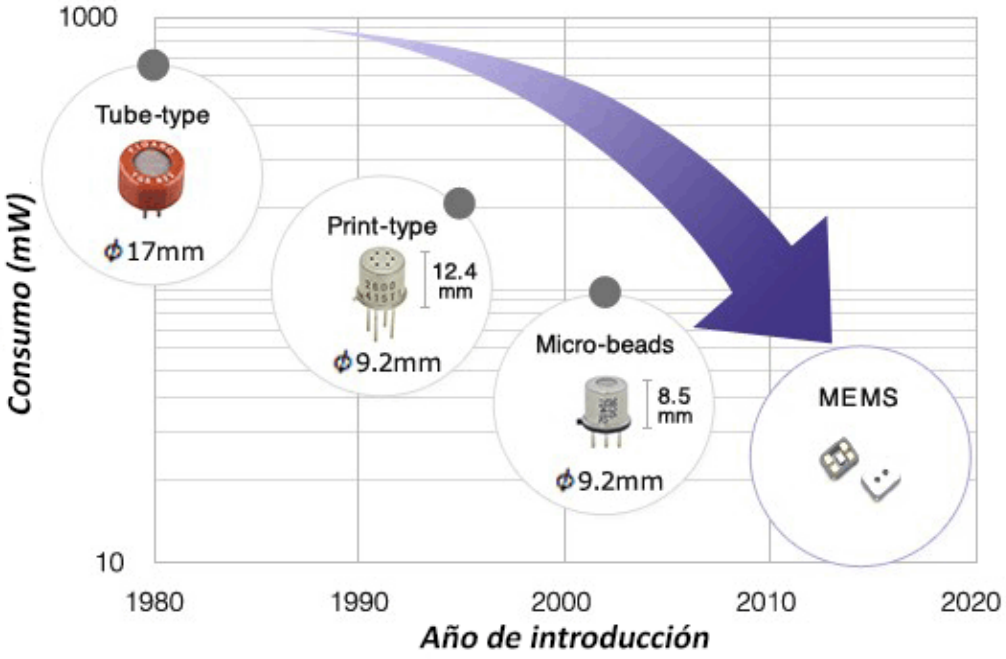

Figura 3. 31 – Evolución de consumo y tamaño de los sensores desarrollados por Figaro Engineering [24].

En la Tabla 3. 2 se muestran los sensores de tipo semiconductor comercializados actualmente por *Figaro Engineering*, entre los cuales se encuentran los modelos TGS2600, TGS2620 y TGS8600, utilizados en este trabajo y descritos a continuación.

Tabla 3. 2 – Sensores de tipo MOS comercializados por Figaro Engineering Inc.

Modelo	*Gases objetivo*
TGS816	Metano, butano, propano
TGS821	Hidrógeno
TGS823	Alcohol, vapores de solvente
TGS826	Amoníaco
TGS832	Gas halocarbono
TGS2444	Amoníaco
TGS2600	Contaminantes de Aire (hidrógeno, etanol,etc)
TGS2602	Contaminantes de Aire (trimetilamina, metil-mercaptano)
TGS2603	Contaminantes de Aire (VOCs, amoníaco, etc)
TGS2610	Butano, propano
TGS2611	Metano
TGS2612	Metano, butano, propano
TGS2620	Alcohol, vapores de solvente
TGS3830	Gas halocarbono
TGS3870	Metano, monóxido de carbono
TGS8100	Contaminantes de Aire (hidrógeno, etanol,etc)

3.3.1 TGS2600 y TGS2620

Se tratan de sensores de bajo consumo, tamaño y coste de tipo MOS como se ha especificado anteriormente. Debido a la miniaturización del chip sensor, requieren corrientes de calefacción de tan sólo tan solo 210 mW aproximadamente. Además, los dos sensores están contenidos en un encapsulado de tipo TO-5 con 4 pines (Figura 3. 32).

Figura 3. 32 – Encapsulado de los sensores de gas. Izquierda: TGS2600; Derecha: TGS2620.

En la Figura 3. 33, se observa el circuito básico de medida, similar al mostrado en el resto de sensores descrito, donde la resistencia R_H, alimentada por la tensión V_H, es la calefactora y V_C es la tensión de alimentación del circuito que permite la lectura del sensor a través de la resistencia de carga R_L que está conectada en serie con la resistencia del sensor propiamente dicho R_S.

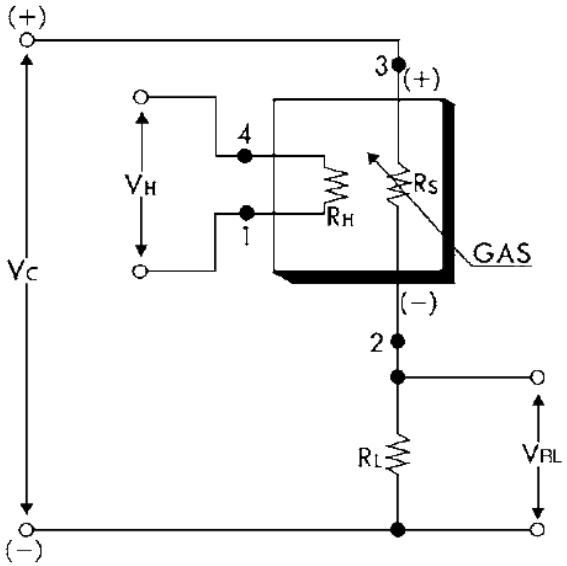

Figura 3. 33 – Esquema básico de medición de los sensores desarrollados por Figaro Engineering.

La diferencia entre estos dos sensores radica en las aplicaciones para las que han sido diseñados:

- El sensor TGS2600 tiene alta sensibilidad a concentraciones de contaminantes en el aire como el hidrógeno y el monóxido de carbono y está indicado para aplicaciones de monitorización de calidad del aire y control de ventilación (por recomendación del fabricante).
- El sensor TGS2620, en cambio, está diseñado para detectar vapores de solventes orgánicos y otros vapores volátiles además de gases combustibles como el monóxido de carbono. El fabricante recomiendo su utilización en aplicaciones de detección de vapores orgánicos, alcoholímetros y detección de disolventes.

3.3.2 TGS 8100

Se trata de un sensor de gas, también de tipo MOS, miniaturizado y con un consumo de potencia calefactora de tan sólo 15 mW. Se encuentra alojado en un encapsulado de 3,2 x 2,5 x 1mm (Figura 3. 34) lo cual, junto a su bajo consumo, permite su utilización en aplicaciones de baja potencia alimentadas por baterías.

El sensor TGS 8100 es capaz de detectar bajas concentraciones de contaminantes de aire, aplicación para la cual está recomendado su uso por el fabricante.

Figura 3. 34 – Encapsulado del sensor TGS8100 desarrollado por Figaro Engineering.

El circuito básico de medición recomendado es similar al descrito para los sensores TGS2600 y TGS2620, y mostrado en la Figura 3. 33.

3.4 CCMOSS

Estos sensores, desarrollados por la universidad de Cambridge, fueron adquiridos por la empresa *ams AG* [26], un fabricante multinacional de semiconductores cuyos principales campos de negocio son el desarrollo y la producción de circuitos integrados analógicos de alto rendimiento.

Los sensores CCMOS de MOX han sido desarrollados haciendo uso de una tecnología de oblea de silicio estándar que permite la fabricación de sensores de gas, de alta miniaturización, con bajo consumo de energía y unos tiempos de respuesta muy rápidos para una amplia gama de aplicaciones. Para ello, los sensores de gas incorporan una placa con una estructura que proporciona un aislamiento térmico muy fiable. Además para maximizar la sensibilidad del sensor de gas, al igual que en todos los sensores descritos en esta sección, el material se calienta a una temperatura elevada estable. Esta temperatura es alcanzada en cuestión de milisegundos El elemento de calentamiento interno lleva el material MOX a la temperatura (entre 150ºC y 450ºC) en cuestión de milisegundos.

En la actualidad, *ams* comercializa tres modelos de sensores reflejados en la Tabla 3. 3.

Tabla 3. 3 – Modelos de sensores CCMOS comercializados por ams.

Producto	Descripción	Consumo medio	Dimensiones
CCS801	Sensor de gas para monitorización de la calidad del aire interior	<1mW	2x3mm DFN
CCS803	Sensor de gas para la detección de etanol	<10mW	2x3mm DFN
CCS811	Sensor de gas digital para la monitorización de la calidad del aire interior	<1.2mW	2.7x4mm LGA

Lo sensores CCS801 y CCS811 se tratan de componentes de alto rendimiento altamente sensibles a los componentes orgánicos volátiles. Están fabricados utilizando una combinación de película delgada, película gruesa y otras tecnologías patentadas pendientes de patente

desarrolladas por *ams*. Por otro lado, el modelo CCS803 está diseñado para ofrecer específicamente una alta sensibilidad al etanol.

Los modelos utilizados en este trabajo han sido el CS801 y CS803, cuyo encapsulado es mostrado en la Figura 3. 35Figura 3. 35.

Figura 3. 35 – Encapsulado DFN de los sensores CS801 y CS803.

4 Instrumentación

A lo largo de este apartado se describen todos los sistemas de instrumentación utilizados y, en su caso, el software del control de cada uno de ellos. En primer lugar, se describe la red inalámbrica de sensores de gases diseñada y las distintas modificaciones que se han realizado para su mejora. En segundo lugar se describe la WiNOSE v3.0, diseñada por el Grupo de I+D en sensores de gases (ISI-CSIC), que se trata de una nariz electrónica portátil para la detección de compuestos orgánicos volátiles. A continuación, se muestra un módulo de medición de gases diseñado para la comunicación con teléfonos móviles por Bluetooth. Por último, se detalla el diseño de un dispositivo de adquisición desarrollado basado en un multímetro digital.

4.1 Red Inalámbrica de Sensores

Se ha diseñado y desarrollado una red inalámbrica de sensores de gas que permite la medición de contaminantes en el aire a través de nodos sensores comunicados inalámbricamente, siguiendo el protocolo ZigBee, con un sistema central que recoge toda la información para su posterior procesamiento.

Se han diseñado cuatro sistemas que serán descritos a lo largo de esta sección, exponiendo las distintas mejoras que se han ido llevando a cabo hasta conseguir al dispositivo actual. Antes de ello, se describe el protocolo y los módulos de comunicación utilizados.

4.1.1 Comunicación ZigBee

ZigBee, desarrollado por *ZigBee Alliance* [27], se trata de un modelo que define un conjunto de protocolos de comunicación para redes inalámbricas de baja velocidad y corto alcance. Este conjunto de protocolos de red ZigBee se superpone a la especificación IEEE.802.15.4 [28], el cual define las capas física y MAC para redes personales de bajo coste y alcance. Además, se desarrolla específicamente para cubrir la necesidad de implementaciones de bajo coste de redes inalámbricas de baja transmisión de datos con una consumición de energía muy baja. En concreto, ZigBee es desarrollado para su uso en aplicaciones con sensores que no necesitan

reportar su estado constantemente y, en consecuencia, permiten que la electrónica de soporte del sensor y la radio duerman la mayor parte del tiempo. En muchas aplicaciones ZigBee los dispositivos tienen un ciclo de trabajo de menos de un 1% para garantizar años de duración de batería.

En el documento de especificaciones se puede encontrar toda la información detallada sobre el conjunto de protocolos ZigBee [29].

4.1.1.1 La relación entre ZigBee y el modelo IEEE 802.15.4.

Una de las formas comunes de establecer una red de comunicación (inalámbrica o por cable) es usar el concepto "capas de red". Cada capa es responsable de determinadas funciones en la red. Las capas normalmente pasan datos y comandos solo a las capas que se encuentran directamente por debajo o por encima de ellas.

El protocolo de capas de ZigBee está basado en el modelo OSI [30] (Interconexión de Sistemas Abiertos, creado por la Organización Internacional para la Estandarización). La división de un protocolo de red en capas tiene una serie de ventajas. Por ejemplo, si el protocolo cambia con el tiempo, es más fácil de sustituir o modificar la capa que es afectada por el rango de cambio que modificar el protocolo entero. También, en el desarrollo de una aplicación, las capas más bajas del protocolo son independientes de la aplicación y pueden ser obtenidas de una tercera, así que todo lo que hay que hacer es hacer los cambios en la capa de aplicación del protocolo. La implementación de software de un protocolo es conocida como *pila de protocolos de software.*

Como se muestra en la figura 2.3, las dos capas inferiores de red son definidas por la norma IEEE 802.15.4 (norma es desarrollada por el comité de normas IEEE 802 [31] y fue inicialmente publicada en 2003). Esta norma define las especificaciones para las capas PHY y MAC de redes inalámbricas, pero no especifican ningún requerimiento para las capas superiores de redes.

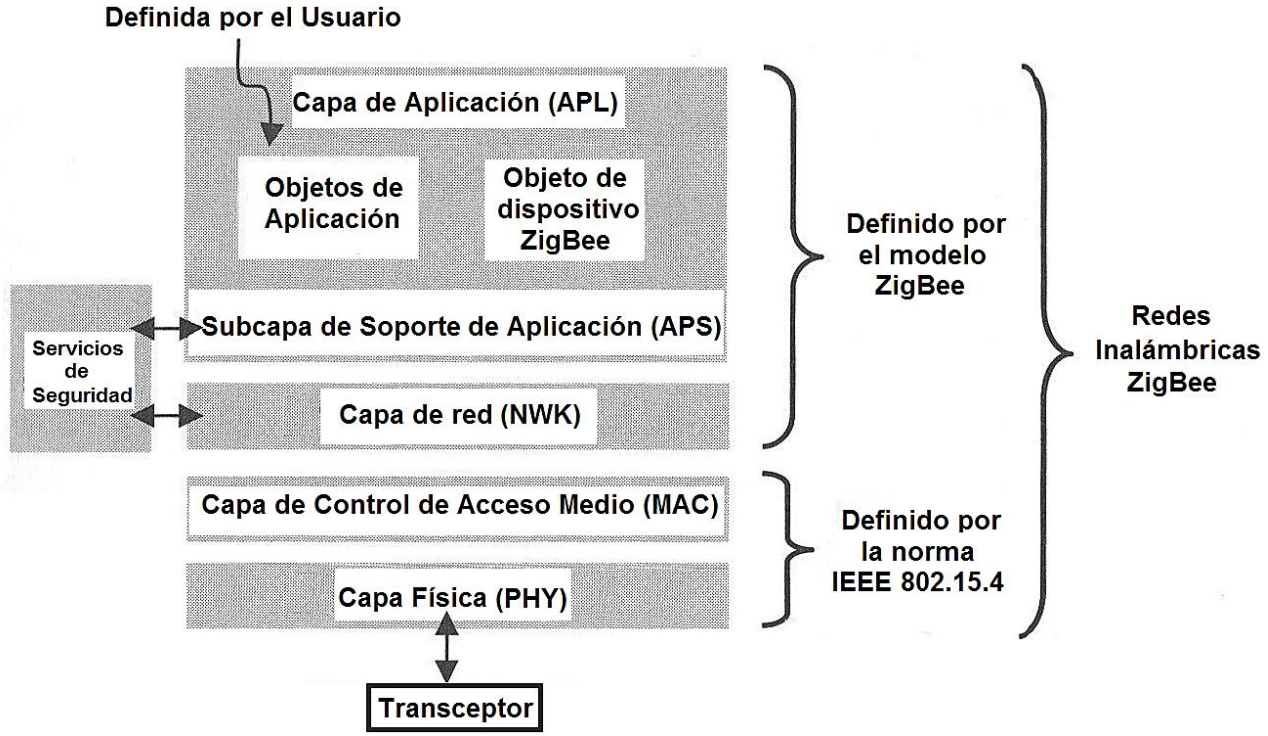

Figura 2.3 – Capas del Protocolo de redes inalámbricas ZigBee [32]

La norma ZigBee define solo las capas de red, aplicación y seguridad del protocolo y adopta la norma IEEE 802.15.4 de las capas PHY y MAC como parte del protocolo de red ZigBee. Por tanto, cualquier dispositivo compatible con ZigBee se ajusta al IEEE 802.15.4 también.

Dado que la norma IEEE 802.15.4 fue desarrollada independientemente de la norma ZigBee, y es posible construir redes inalámbricas de corto alcance basadas únicamente en ella y no implementar capas específicas ZigBee. En este caso, los usuarios desarrollan su propio protocolo de capa de red en la parte superior (PHY y MAC) (ver Figura 2.4). Estas capas de aplicaciones de redes personalizadas son normalmente más simples que el protocolo de capas de ZigBee y son dirigidos por aplicaciones específicas.

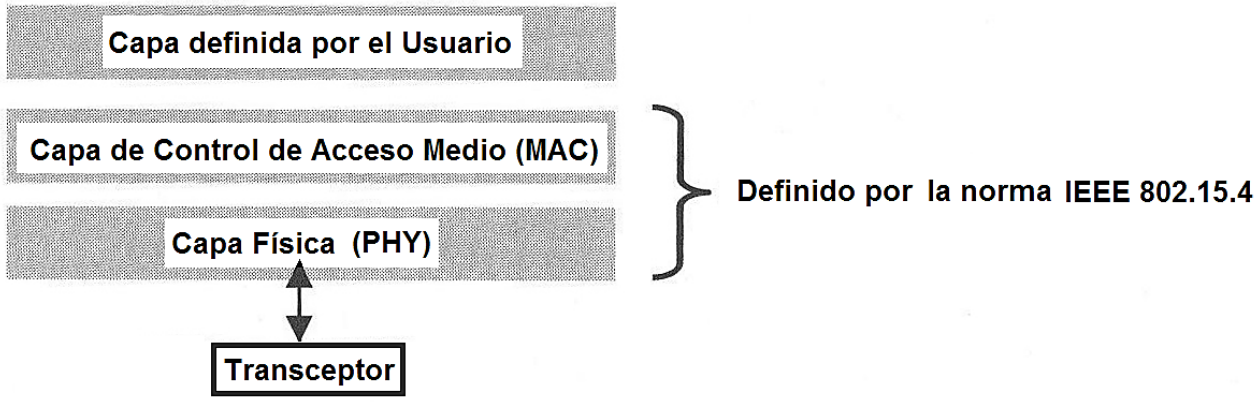

Figura 2.4 – Un Protocolo de Red puede estar basado en IEEE802.15.4 y no ajustarse al modelo ZigBee. [32]

Una ventaja de la creación de aplicaciones de redes de capas de propiedad personalizada es el pequeño tamaño de la memoria necesario para implementar todo el protocolo, lo cual se traduce en una reducción de costes. Sin embargo, implementando el protocolo completo ZigBee se garantiza la interoperabilidad con más soluciones inalámbricas de proveedores y mayor fiabilidad debido a la capacidad de red de malla en la que se apoya ZigBee. La decisión de implementar o no el protocolo íntegro de ZigBee o solo las capas PHY y MAC de IEEE 802.15.4 depende de la aplicación y el plan a largo plazo para el producto.

A continuación se van a explicar brevemente la función de estas capas.

4.1.1.1.1 Capa PHY

La capa PHY proporciona dos servicios: el servicio de datos PHY y el servicio de gestión PHY de la interconexión con el punto de acceso al servicio (SAP) de la entidad de gestión de la capa física (PLME). El servicio de datos PHY habilita la transmisión y recepción de las unidades de datos PHY del protocolo a través del canal físico.

Las funciones de la capa PHY son: la activación y desactivación del transceptor de radio, la selección de canales, la valoración de canal despejado (CCA), y la transmisión, así como la recepción de paquetes a través del medio físico.

La radio funciona en una o varias de las bandas sin licencia siguientes:

- 868-868.6 MHz (por ejemplo, Europa)
- 902-928 MHz (por ejemplo, América del Norte)
- 2400-2483.5 MHz (en todo el mundo)

4.1.1.1.2 Capa MAC

La subcapa MAC proporciona dos servicios: el servicio de datos MAC y el servicio de gestión MAC de la interconexión con el punto de acceso al servicio (SAP) de la entidad de gestión de la subcapa MAC. El servicio de datos MAC habilita la transmisión y recepción de las unidades de datos MAC del protocolo a través del servicio de datos PHY.

Las funciones de la subcapa MAC son: la gestión de las balizas, el acceso al canal, la validación de la trama, la entrega del acuse de recibo de trama, la asociación y la disociación. Además, la subcapa MAC proporciona enlaces para la implementación adecuada de la aplicación de mecanismos de seguridad.

4.1.1.2 Tipos de dispositivos ZigBee

Antes de exponer la configuración de redes ZigBee, se deben conocer los distintos dispositivos existentes y su relación con la especificación IEEE 802.15.4, en donde se identifican dos tipos: dispositivos de función completa (FFD) y dispositivos con función reducida (RFD). Los primeros, FFD, tienen capacidad de realizar cualquier tarea, por lo que suelen ser los elementos principales de la red y deben de estar siempre activos. Por otro lado, los dispositivos RFD sólo pueden realizar un número limitado de tareas y no tienen necesidad de estar siempre activos, lo que les permite entrar en estado de bajo consumo (dormir) la mayor parte del tiempo.

ZigBee, por otro lado, usa el concepto de los dispositivos FFD y RFD, y añade un tercer tipo de dispositivo [32]:

- Coordinador: se trata de un dispositivo FFD y es el encargado de crear la red. Una vez que el coordinador establece una red ZigBee, asigna direcciones de red para aquellos a los que se les permite unirse a su red. Además, también enruta mensajes entre RFDs en una red.
- Dispositivo Final: es el nodo que interfiere físicamente con un sensor o ejecuta funciones de control. Puede ser un de tipo FFD o RFD dependiendo de la aplicación prevista.
- Enrutador: es un dispositivo de tipo FFD que permite la extensión del rango físico de una red ZigBee. El uso de un dispositivo de enrutador ZigBee es opcional y permite que más nodos se unan a la red a medida que aumenta el rango de radio de la red raíz ZigBee. Dado que se trata de un FFD, también puede utilizarse para realizar funciones de dispositivo final, como supervisar sensores y ejecutar funciones de control.

4.1.1.3 Topologías de red ZigBee

La formación de la red está gestionada por las capas de red ZigBee. La red debe estar en uno de las dos topologías de red especificadas en IEEE 802.15.4: estrella y par-a-par [33].

En la topología de estrella, mostrada en la Figura 3. 36, todos los dispositivos en la red pueden comunicarse solo con el coordinador PAN. Una posibilidad en una red con formación estrella es que un FFD, programado para ser un coordinador PAN, es activado y comienza

estableciendo su red. Lo primero que hace este coordinador PAN es establecer un único identificador PAN que no es usada por ninguna otra red en su radio de influencia, es decir, la región alrededor del dispositivo en la cual puede comunicarse satisfactoriamente con otros nodos. En otras palabras, se asegura de que el identificador PAN no está siendo usado por ninguna otra red cercana.

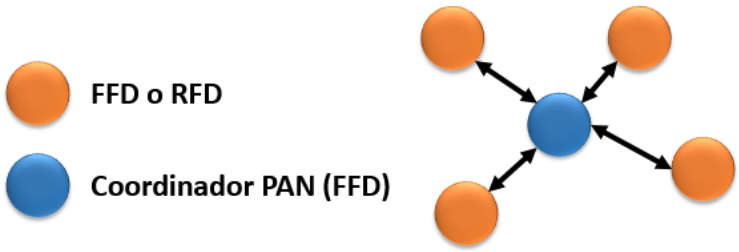

Figura 3. 36 – Topología de Estrella

En una topología par-a-par (ver Figura 3. 37), cada dispositivo puede comunicarse directamente con cualquier otro dispositivo si éstos están situados lo suficientemente cerca para establecer un correcto lazo de comunicación. Un FFD en una red par-a-par puede desempeñar el papel de coordinador PAN. Una forma de decidir qué dispositivo será el coordinador es escoger el primer dispositivo FFD que empieza a comunicare. En esta topología, todos los dispositivos que participan en la retransmisión de mensajes son FFDs ya que los RFDs no tienen esta capacidad. Sin embargo, un RFD puede formar parte de la red y comunicarse sólo con un dispositivo particular (un coordinador o router) en la red. Una red par-a-par puede tomar diferentes formas por las restricciones de los dispositivos que se comunican entre ellos. Si no hay ninguna restricción, la red es conocida como una topología de malla [34].

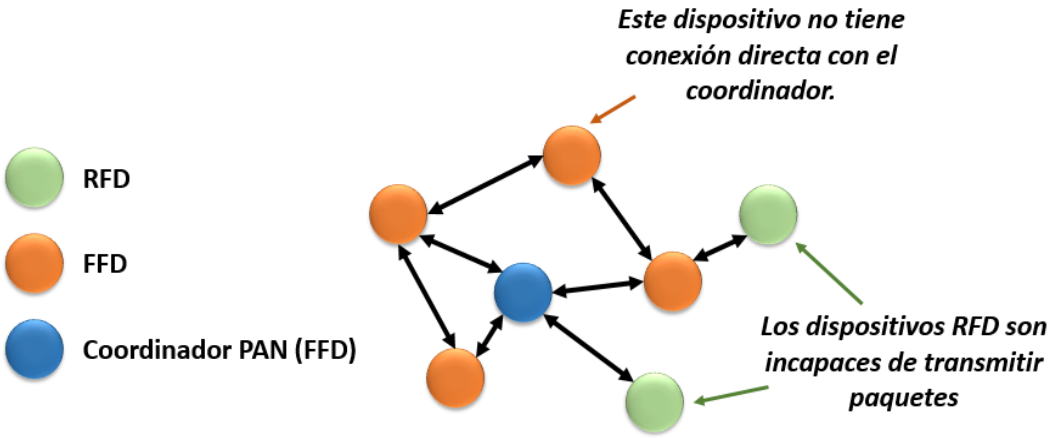

Figura 3. 37 – Topología de malla.

Otro tipo de red par-a-par soportada en ZigBee es una topología de árbol (ver Figura 2.8). En este caso, un coordinador ZigBee (coordinador PAN) establece la red inicial. Los routers ZigBee forman las ramas y transmite los mensajes. Los dispositivos finales actúan como las hojas del árbol y no participan en el enrutamiento de los mensajes. Los routers ZigBee pueden extender la red más allá de la red inicial establecida por el coordinador.

La Figura 3. 38 muestra un ejemplo de cómo retransmitir un mensaje puede ayudar a extender el rango de la red e incluso llegar alrededor de las barreras. Por ejemplo, un dispositivo A necesita mandar un mensaje al dispositivo B, pero existe una barrera entre ambos difícil de penetrar por la señal. La topología en árbol ayuda a la retransmisión del mensaje alrededor de la barrera y alcanzar el dispositivo B. Ésto algunas veces es referido como *salto múltiple* porque el mensaje salta en un nodo a otro hasta alcanzar su destino. Esta máxima cobertura viene a expensas del alto potencial de latencia del mensaje.

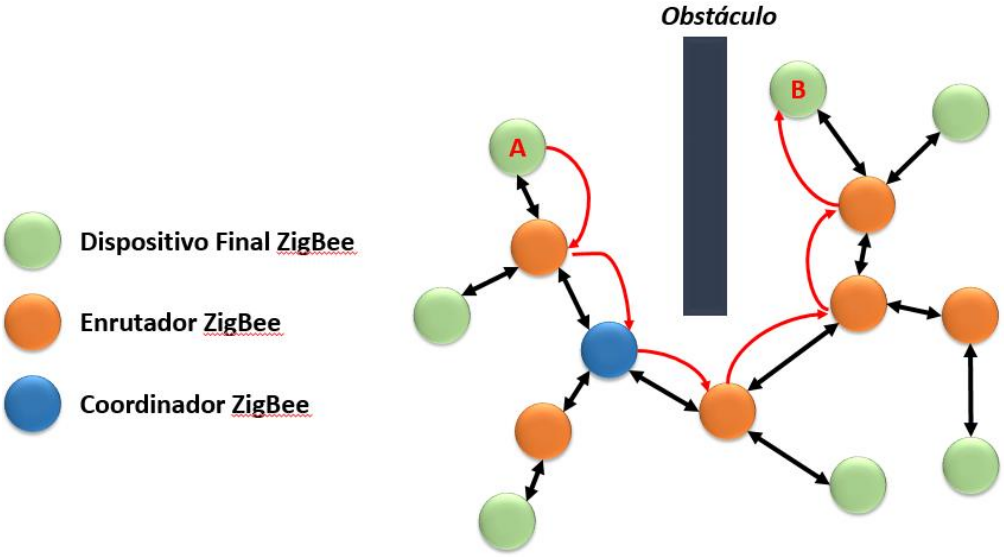

Figura 3. 38 – Topología de Árbol ZigBee.

Una red IEEE 802.15.4, independientemente de su topología, es siempre creada por un coordinador PAN que controla la red y desempeña las siguientes funciones mínimas [35]:

- Asignación de una única dirección (de 16 bits o 64 bits) a cada dispositivo de la red.
- Iniciación, terminación, y enrutado de los mensajes a través de la red.
- Seleccionado de un único identificador PAN de la red. Este identificador permite a los dispositivos dentro de una red a utilizar el método de direccionamiento corto de 16 bits y aun así ser capaz de comunicarse con otros dispositivos a través de redes independientes.

Como consecuencia, el coordinador puede necesitar tener largos periodos de actividad; por lo tanto, en general es conectado a una red eléctrica en lugar de a una batería, mientras que el resto de dispositivos habitualmente son alimentados por una batería.

4.1.1.4 Transmisión de datos y direccionamiento

Existen tres tipos de transferencias de datos en IEEE 802.15.4 [33]:

- Transferencia de datos desde un dispositivo a un coordinador.
- Transferencia de datos desde un coordinador a un dispositivo.
- Transferencia de datos entre dos dispositivos.

Los tres métodos pueden ser usados en una topología par-a-par. En una topología de estrella, solo los dos primeros pueden ser usados debido a que no se permite la comunicación directa par-a-par.

Cada dispositivo en una red necesita una única dirección. IEEE 802.15.4 usa dos métodos de direccionamiento:

- Direccionamiento corto de 16 bits.
- Direccionamiento extendido de 64 bits.

El direccionamiento corto permite la comunicación en una red simple. Además permite una reducción en la longitud de los mensajes y ahorra en el espacio de memoria usado para almacenar las direcciones. La combinación de un único identificador PAN y una dirección corta puede ser usada para la comunicación entre redes independientes.

4.1.2 Módulos XBee

Se tratan de módulos de radio frecuencia que trabajan en la banda de 2.4GHz con protocolo de comunicación IEEE 802.15.4 fabricados por Maxstream, desarrollador líder mundial de dispositivos inalámbricos de módem de red para sistemas embebidos, en especial redes ZigBee que fue adquirida en 2006 por Digi Internacional [36], y que permiten crear redes ZigBee. Además incorporan un microcontrolador que añade la capacidad de personalizar el módulo XBee.

Estos módulos pueden tener tres tipos de antena: antena de alambre o “whip”, antena integrada, o con conector RF para conectar antenas externas (Figura 3. 39). Los módulos XBee tienen un alcance en interiores de hasta 30m y en exteriores de hasta 100m en caso de ser utilizada la antena dipolo.

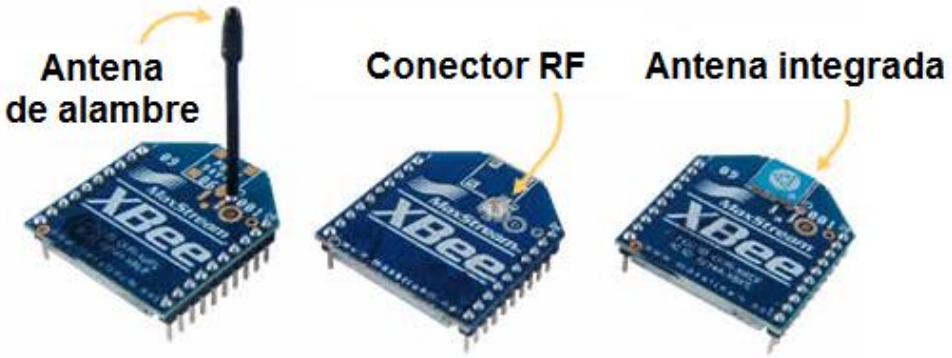

Figura 3. 39 – Tipos de antena posibles en los módulos XBee.

Existe otro tipo de módulos con un alcance en interiores de hasta 100m y en exteriores de hasta 1500m en caso de utilizar antena dipolo. Se trata de los módulos XBee PRO y, al igual que en el caso anterior, existen tres tipos, con antena de alambre, con antena integrada y con conector para antena externa (Figura 3. 40). El XBee-Pro es un módulo XBee estándar con un amplificador adicional de potencia de RF ajustable, un LNA (amplificador de bajo nivel de ruido) y un conmutador de referencia de voltaje del convertidor analógico a digital. El

amplificador de potencia RF del XBee-Pro aumenta la potencia de salida efectiva del XBee-Pro a 100 m W.

Figura 3. 40 – Módulo XBee PRO.

Existen 3 series de estos módulos: La serie 1, la serie 2 o también conocida como 2.5, ya retirada del mercado, y la serie ZB (la actual serie 2). Los módulos de la Serie 1 y la Serie 2 tienen el mismo patillaje, sin embargo, NO son compatibles entre sí ya que utilizan distintos chipset y trabajan con protocolos diferentes.

La serie 1 está basada en el chipset *Freescale*, actualmente *NXP Semiconductors* [37], y está pensado para ser utilizado en redes punto a punto y punto a multipunto. Los módulos de la serie 2 y ZB están basados en el chipset de *Ember*, actualmente *Silicon Labs* [38], y están diseñados para ser utilizados en aplicaciones que requieren repetidores o una red de malla. Ambos módulos pueden ser utilizados en los modos de programación AT y API (sección 4.1.2.1.1).

Cada módulo cuenta con 20 pines que se especifican en la Tabla 3. 4 y la Figura 3. 41 [39].

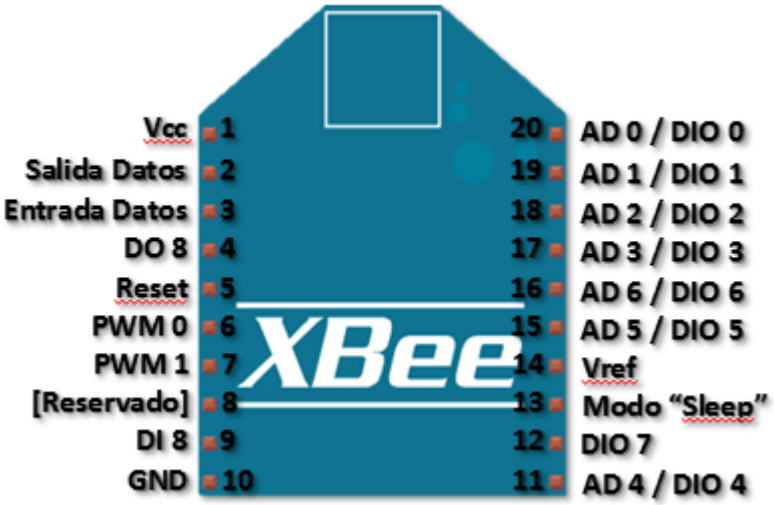

Figura 3. 41 - Asignación de Pines para Módulos XBee y XBee-PRO

Tabla 3. 4 - Asignación de Pines para Módulos XBee y XBee-PRO

Pin #	*Nombre*	*Dirección*	*Descripción*
1	VCC	-	Fuente de Alimentación
2	DOUT	Salida	Salida de datos UART
3	DIN/CONFIG	Entrada	Entrada de datos UART
4	DO8*	Salida	Salida Digital 8
5	RESET	Entrada	Reset del módulo (el pulso debe ser de al menos 200ns)
6	PWM0/RSSI	Salida	Salida PWM0/ Indicador de fuerza de señal RX
7	PWM1	Salida	Salida PWM1
8	[reserved]	-	No conectar
9	DTR/SLEEP_RQ/DI8	Entrada	Pin de control de "Sleep" o Entrada Digital 8
10	GND	-	Tierra
11	AD4/DIO4	Ambas	Entrada Analógica 4 o E/S Digital 4
12	CTS/DIO7	Ambas	Listo para enviar Control de Flujo o E/S Digital 7
13	ON/SLEEP	Salida	Indicador de Estado del Módulo
14	VREF	Entrada	Referencia de Tensión para las Entradas A/D
15	Associate/D5/DIO5	Ambas	Indicador Asociado, Entrada Analógica 5 o E/S Digital 5
16	RTS/AD6/DIO6	Ambas	Solicitud de Envío de Control de Flujo, Entrada Analógica 6 o E/S Digital 6
17	AD3/DIO3	Ambas	Entrada Analógica 3 o E/S Digital 3
18	AD2/DIO2	Ambas	Entrada Analógica 2 o E/S Digital 2
19	AD1/DIO1	Ambas	Entrada Analógica 1 o E/S Digital 1
20	AD0/DIO0	Ambas	Entrada Analógica 0 o E/S Digital 0

4.1.2.1 Configuración: Software X-CTU

El software utilizado para la configuración de los módulos es el X-CTU (desarrollado por *Digi International* [40]). Aunque es cierto que también es posible utilizar el "HyperTerminal" de Windows para configurar el módulo XBee, este programa permite realizar las operaciones de manera más natural, fácil y rápida. El software X-CTU, de descarga gratuita en la web de *Digi International*, es una aplicación multiplataforma que permite interactuar con los módulos XBee a través de una interfaz gráfica con herramientas para su inicialización, configuración y comprobación.

Otros aspectos destacados de la última versión de XCTU (6.3.4) incluyen las siguientes características [41]:

- Administración y configuración de varios dispositivos de radiofrecuencia, incluidos dispositivos conectados de forma remota.
- Dos consolas API y AT específicas diseñadas para la comunicación con los dispositivos de radio.
- Capacidad de almacenamiento de sesiones de consola para cargarlas en un PC diferente que ejecute XCTU.
- Inclusión de un conjunto de herramientas integradas que se pueden ejecutar sin tener ningún módulo conectado:

- Generador de marcos: generación de cualquier tipo de marco API para guardar su valor.
- Interpretador de marcos: decodificación de un marco API para observar sus valores de trama específicos.
- Recuperación: recuperar los módulos de radio cuyo firmware ha sido dañado o están en modo de programación.
- Cargar sesión de consola: posibilidad de carga de una sesión de consola guardada en cualquier PC que ejecute XCTU.
- Prueba de rango: prueba de rango entre 2 módulos de radio de la misma red.
- Explorador de firmware: navegación a través de la biblioteca de "firmware" de XCTU.

En la Figura 3. 42 se muestra una captura de la versión descrita del software XCTU.

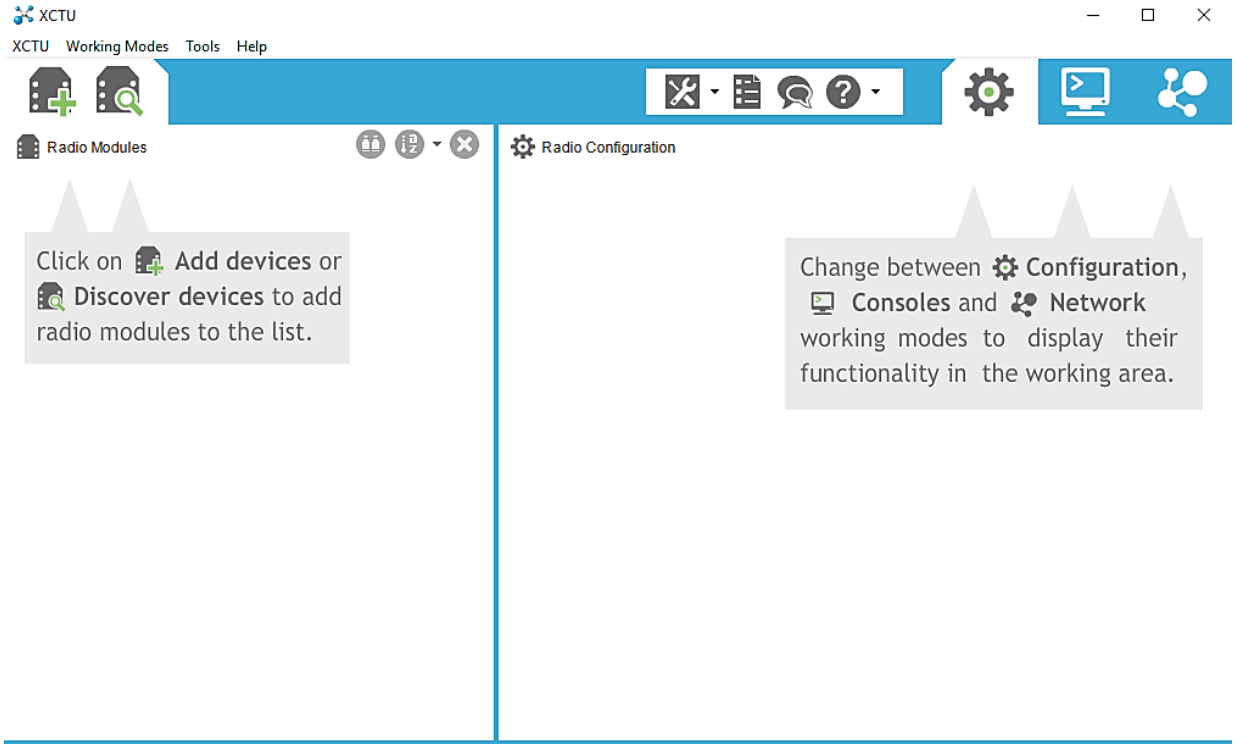

Figura 3. 42 – Captura del software XCTU para la configuración de dispositivos XBee.

4.1.2.1.1 Modos de operación de los módulos

El modo de operación de un módulo de radiofrecuencia XBee establece la forma en que un usuario o cualquier microcontrolador conectado al XBee se comunica con el módulo a través del receptor / transmisor universal asíncrono (UART) o interfaz serie. Dependiendo del "firmware" y su configuración, los módulos pueden trabajar en tres modos de operación distintos [42]:

- Modo AT.
- Modo API.
- Modo API con carácter de escape.

En algunos casos, el modo de funcionamiento de un módulo de radio lo establece la versión de "firmware", que determina si el modo de funcionamiento es AT o API. En otros casos, el modo de funcionamiento sólo se determina mediante la configuración AP, que permite configurar el modo AT (AP = 0), API (AP = 1) o API con carácter de escape (AP = 2).

4.1.2.1.1.1 AT

En el modo de funcionamiento AT o transparente, todos los datos en serie recibidos por el módulo de radio están en cola para la transmisión por radiofrecuencia. Cuando los datos RF son recibidos por el módulo, los datos son enviados a través de la interfaz serie.

Cuando el módulo de radio está funcionando en el modo de funcionamiento AT, debe utilizarse la interfaz de modo de comando para configurar los ajustes. Para entrar en el modo de comando AT, debe enviarse la secuencia de comandos de tres caracteres (normalmente "+++") dentro de un segundo. Una vez que se ha iniciado el modo de comando AT, el módulo envía un "OK \ r", se inicia el temporizador del modo de comando y el módulo de radio puede recibir los comandos AT.

La estructura de un comando AT es:

AT[comando ASCII][Espacio (opcional)][Parámetro (opcional)][Retorno de carro]

En el caso de que no se reciban instrucciones AT válidas dentro del tiempo de espera del modo de comando (configurable), el módulo de radio sale automáticamente del modo de comando AT. También se puede salir del modo de comando emitiendo el comando CN:

(ATCN\r)

Es importante indicar que los cambios introducidos no se escriben en el módulo hasta que no se introduzcen los comandos "ATWR" (escribir) y "ATCN" (salir del modo comando).

4.1.2.1.1.2 API

El modo de funcionamiento API es una alternativa al modo AT que requiere que la comunicación con el módulo se realice a través de una interfaz estructurada. En otras palabras, los datos se comunican a través de tramas API.

El modo API especifica cómo se envían y reciben los comandos, respuestas de comandos y mensajes de estado del módulo desde el módulo utilizando la interfaz serie. El modo de funcionamiento API permite:

- Autoconfigurar el módulo XBee
- Configurar otros módulos de la red de forma remota.
- Administrar la transmisión de datos a distintos destinos.
- Recibir el estado de éxito o falo de cada paquete RF transmitido.
- Identificar la dirección de la fuente de cada paquete recibido.

4.1.2.1.1.3 API con carácter de escape

API escaped operating mode (AP=2) is similar to API mode except that when working in API escaped mode, some bytes of the API frame specific data must be escaped. Since XCTU is

compatible with both API and API escaped operating modes, you do not need to manually escape characters.

API escaped operating mode increases the reliability of RF transmission by preventing conflicts with special characters such as the start-of-frame byte (0x7E). API non-escaped (API=1) operation relies solely on the start delimiter and length bytes to differentiate API frames. In API escaped mode, on the other hand, those special bytes are escaped. Since 0x7E can only appear at the start of an API packet, a module can always "assume" that a new packet has started if 0x7E is received at any time while in API escaped mode.

El modo de funcionamiento de escape API (AP = 2) es similar al modo API, excepto que en este caso, se deben evitar algunos bytes de los datos específicos de la trama API. Dado que XCTU es compatible con los modos de funcionamiento API y API con carácter de escape, no es necesario que marcar estos caracteres manualmente.

Este modo de funcionamiento aumenta la fiabilidad de la transmisión RF evitando conflictos con caracteres especiales como el byte de inicio de marco (0x7E). El modo API se basa únicamente en el delimitador de inicio y los bytes de longitud para diferenciar las tramas. En el modo API con carácter de escape, por otro lado, esos bytes especiales son marcados. Como consecuencia, debido a que 0x7E sólo puede aparecer al inicio de un paquete de API, un módulo siempre puede "asumir" que un nuevo paquete ha comenzado si 0x7E se recibe mientras se encuentra en este modo de funcionamiento.

4.1.2.1.1.4 Estructura de la trama API

La estructura de una trama API se muestra en la Figura 3. 43, donde el primer byte, “0x7E”, indica el comienzo de la trama; los dos bytes posteriores (“MSB” y “LSB”) indican el tamaño de la trama de datos; la trama de datos vendrá dada en estructura API; y, por último, contiene un byte de verificación.

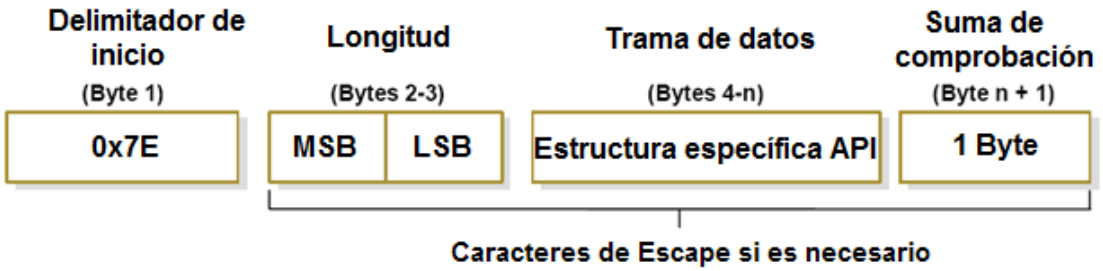

Figura 3. 43 – Formato de la trama API.

La estructura API de la trama de datos (Figura 3. 44) se compone de un identificador y el campo datos que está formado por: dirección de origen, RSSI, opciones, y datos RF. El identificador API (0x83) indica que se están recibiendo datos utilizando direccionamiento de 16 bits; los dos bytes siguientes (5 y 6) indican la dirección de origen (MSB: byte más significante, LSB: byte menos significante); el byte RSSI (Indicador de intensidad de la señal recibida) permite determinar la potencia de la señal desde donde vienen los datos; el byte 8, detalla opciones de la emisión; por último, desde byte 9 hasta el número de bytes dado por el byte de longitud, corresponden a los datos provenientes del otro módulo.

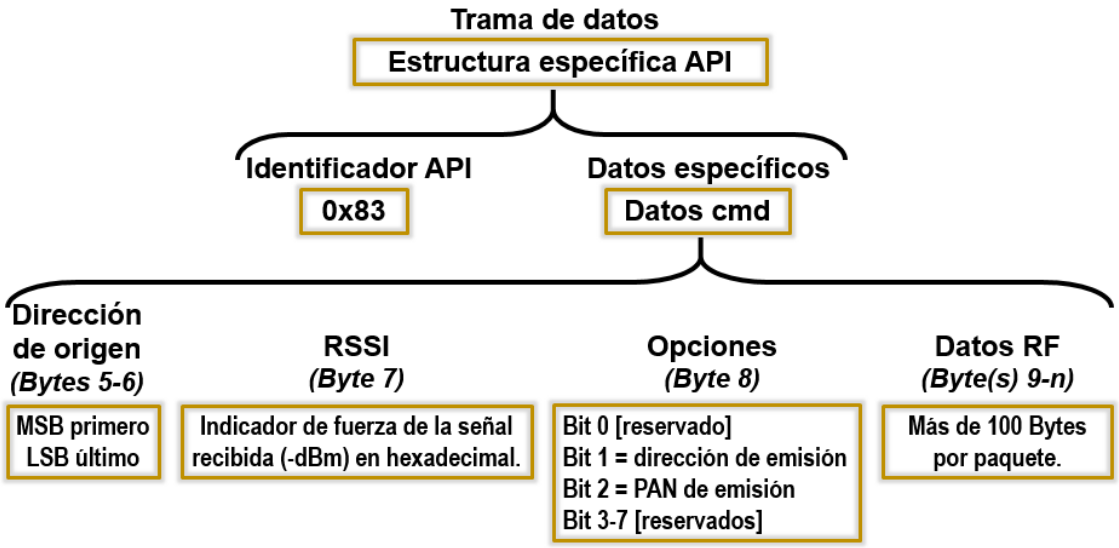

Figura 3. 44 - Estructura de la trama para Cable Virtual. Ocupando Direccionamiento de 16 bit.

Los datos RF, referentes a la información proveniente del módulo emisor constan de una cabecera y los datos de la muestra. La cabecera (Figura 3. 45) está compuesta por dos términos: el primer término corresponde al número de muestras, mientras que el segundo, de dos bytes, contiene información acerca de la máscara del canal, es decir, la configuración de cada uno de los pines E/S del módulo.

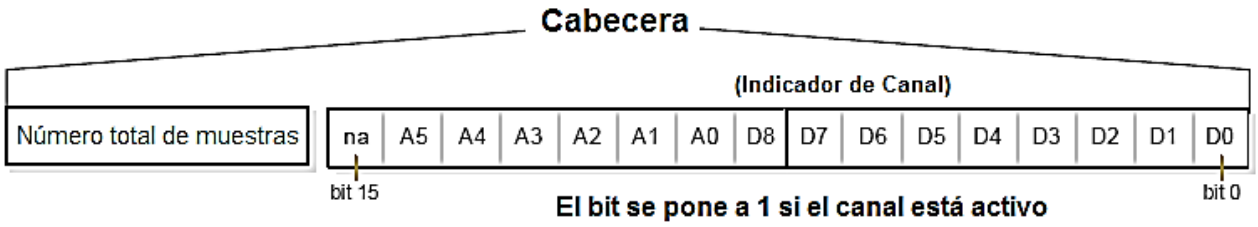

Figura 3. 45 – Cabecera de los datos RF: número de muestras y máscara del canal.

Con respecto a los datos de la muestra (Figura 3. 46), están formados por dos bytes que corresponden a los estados de los pines digitales, y otros dos bytes por cada conversor analógico/digital activado que contendrán el valor de cada uno.

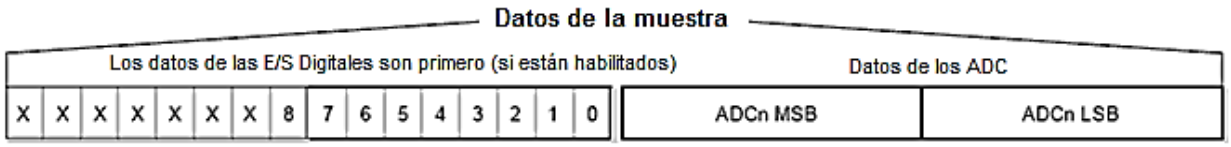

Figura 3. 46 – Estados I/O digitales y ADC.

4.1.2.1.2 Cable virtual

Existe una configuración, denominada cable virtual, que crean un canal de comunicación de manera transparente entre los pines de un módulo y otro. Cada pin de entrada tiene su propio

pin de salida ya definido entre nodos, lo cual permite enviar información, controlar o medir de manera sencilla y rápida, sin necesidad de complicadas configuraciones. Cuando un paquete de datos con información de E/S es recibido desde un módulo XBee, el módulo receptor puede configurarse para actualizar cualquier salida habilitada (PWM y DIO) en base a los datos que recibe.

La configuración predeterminada es que las salidas no se actualicen, lo que da como resultado que los datos de E/S se envíen al UART. Para habilitar la función de cable virtual, debe configurarse el parámetro IA con la dirección del módulo que tiene activadas las entradas apropiadas para enlazar, de esta forma, las salidas a la entrada de un módulo particular. Esto no afecta la capacidad del módulo para recibir datos de línea de E / S de otros módulos, sino sólo su capacidad para actualizar las salidas habilitadas. El parámetro IA también se puede configurar para aceptar datos de E/S para los cambios de salida desde cualquier módulo estableciendo el parámetro IA en 0xFFFF.

4.1.3 Versión 1

En esta primera versión desarrollada de la red inalámbrica de sensores se busca, en una visión global, recoger los datos de los sensores incluidos en los nodos diseñados, y transmitirlos a un módulo transmisor comercial XBee correspondiente que, a su vez, los envía al módulo receptor coordinador. Éste transfiere, a través de una conexión por puerto serie, los datos recibidos a un ordenador central que muestra los datos por pantalla mediante un programa de adquisición (Figura 3. 47).

En resumen, el proceso podría dividirse en 3 bloques: recolección de información del entorno y conexión al módulo XBee, emisión inalámbrica de datos al coordinador, y adquisición de datos a través del software LabVIEW.

Por lo tanto, en el primer apartado se detallan los sensores utilizados y el diseño de los nodos sensores, en el segundo se expone la configuración específica de la red ZigBee creada para la comunicación de los nodos, y por último, en el tercer apartado se muestra el programa de monitorización a tiempo real de los datos realizado en LabVIEW.

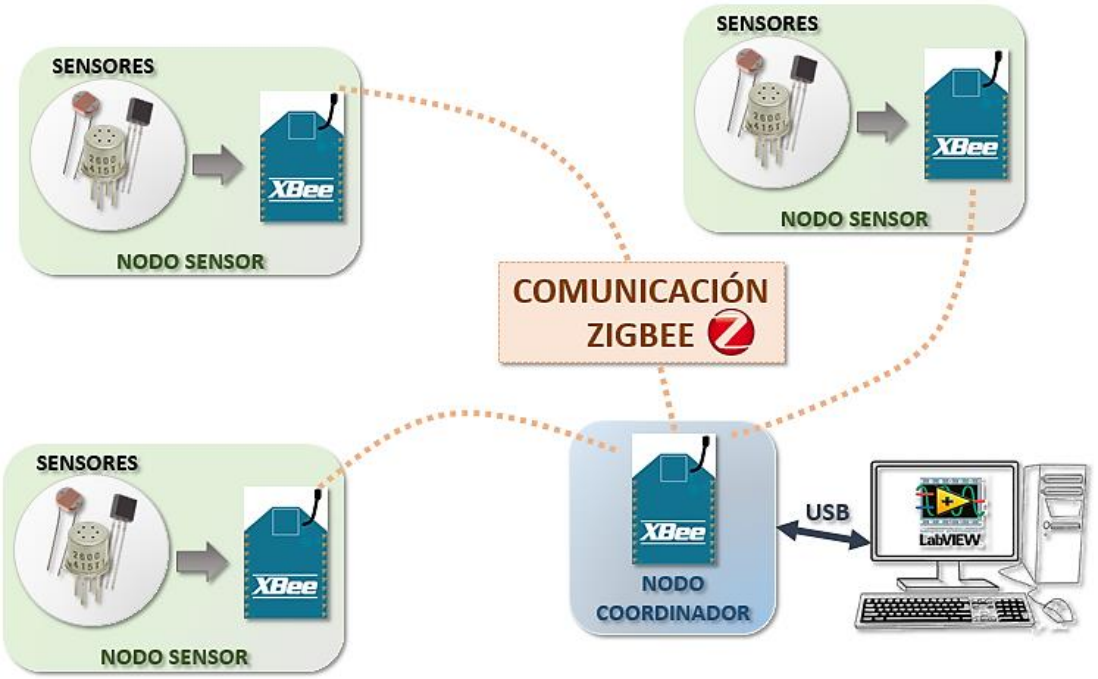

Figura 3. 47 – Diagrama de funcionamiento del sistema de adquisición (versión 1).

4.1.3.1 Nodos Sensores

Cada nodo sensor está compuesto por un módulo XBee, cuatro sensores (luz, humedad, temperatura y gas), la adaptación de señal correspondiente de cada sensor, y la alimentación del circuito.

La alimentación de la placa se realiza a partir de una batería de 9 V que permite la portabilidad del dispositivo sin olvidar el diodo de protección contra inversión de polaridad. Se necesitan suministrar tensiones de 5 V a tres sensores (temperatura, humedad y calidad de aire) y 3,3 V al sensor de luminosidad y al módulo XBee; para ello nos valdremos de dos reguladores de tensión (uno de cada valor) de referencias MCP1703T-5002E/CB y MCP1703T-3302E/CB del fabricante *Microchip*. También se ha dispuesto de dos diodos LED que sirven de indicadores del correcto funcionamiento de la alimentación, de un interruptor para la conexión y desconexión de la fuente, y de un pulsador con la función de reinicializar el módulo XBee en caso de algún error inesperado durante su funcionamiento. Por último, se han incorporado diodos Schottky entre la tensión de 3,3 V y cada una de las cuatro entradas de conversión analógico/digital para evitar que las entradas superen esa tensión provocando posibles daños en el módulo.

El fresado de las placas de circuito impreso se ha realizado con la fresadora ProtoMat H100 de LPKF, y el resultado puede observarse en la Figura 3. 48.

Figura 3. 48 – Nodo Sensor diseñado en la versión 1 de la red inalámbrica de sensores de gases.

4.1.3.1.1 Sensores

Como se ha especificado anteriormente, en este diseño se han empleado cuatro sensores: temperatura, luz, humedad y gas.

El sensor de temperatura elegido es el LM35DZ con una salida de 10 mV/ºC, mostrado en la Figura 3. 49.

Figura 3. 49 – Sensor de temperatura LM35 de National Semiconductor.

El sensor de luminosidad escogido es una resistencia variable LDR modelo NSL-19M51 de *SILONEX*, mostrado en la Figura 3. 50, cuyo rango de resistencia varía desde 20 kΩ en oscuridad hasta 20 MΩ en presencia de luz.

Figura 3. 50 – Fotorresistencia NSL-19M51.

Con respecto al sensor de humedad (mostrado en la Figura 3. 51), se ha seleccionado para este propósito el modelo HIH – 4000 de *Honeywell*, que se trata de un sensor integrado de humedad relativa.

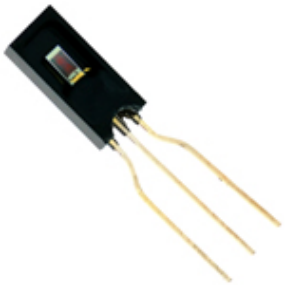

Figura 3. 51 – Sensor de humedad HIH - 4000.

Debido a que las condiciones de temperatura afectan a las medidas de humedad realizadas, es necesario realizar una corrección de la medición según la ecuación (3. 4), suministrada por el fabricante, donde RH es la humedad relativa real, RH_0 es la humedad relativa medida por el sensor, y T es la temperatura en ºC.

$$RH = \frac{RH_0}{(1.0305+0.000044T-0.0000011T^2)} \qquad (3.\ 4)$$

Por último, el sensor de gas o de calidad de aire que ha sido seleccionado es el TGS 2600, descrito en la sección 3.3.1.

4.1.3.2 Nodo Coordinador

El módulo utilizado en este trabajo como coordinador de la red ZigBee se halla conectado al ordenador vía USB mediante una tarjeta de interfaz que se incluye en un kit de desarrollo comercializado por MaxStream (Figura 3. 52). Esta tarjeta incluye elementos para controlar el funcionamiento del módulo tales como: cuatro pulsadores conectados a las entradas/salidas digitales 0, 1, 2 y 3; cuatro indicadores luminosos conectados a las entradas/salidas digitales 4, 5, la salida digital 8, y el PWM 9; un indicador luminoso de energía; un indicador luminoso de entrada de datos UART; un indicador luminoso de salida de datos UART; tres indicadores luminosos, que, dependiendo del número de ellos que se encuentren activados, nos indicarán mayor o menor fuerza en la señal inalámbrica recibida; un pulsador de “reset” del módulo XBee; y una entrada y salida de datos vía USB hacia un ordenador.

Figura 3. 52 – Tarjeta de desarrollo USB de Maxstream.

Además, esta tarjeta sirve asimismo, para realizar la configuración de todos los módulos XBee utilizados.

4.1.3.3 Configuración de red

El primer objetivo se trata de la configuración de direccionamiento de los módulos. Como se describió anteriormente, los módulos XBee permiten dos tipos de direccionamiento: la de 16 bit y la de 64 bits. La principal diferencia es que en el caso de 64 bits es posible obtener una mayor cantidad de direcciones y, por lo tanto, una mayor cantidad de nodos o equipos funcionando en la misma red. El direccionamiento utilizado en este caso es de 16 bits debido a que en las pruebas no se utilizarán muchos nodos, pero existe la posibilidad de aumentarlo a 64 bits en futuras aplicaciones.

La dirección de origen asignada al módulo se define con el comando “ATMY” (entre 0 y FFFF) y la de destino, referente al intervalo de direcciones a las que va a emitir información (dentro del intervalo se encontrarán las direcciones identificativas de los módulos receptores), con los comandos “ATDL” (dirección de destino mínima del rango, entre 0 y FFFE) y “ATDH” (dirección de destino máxima del rango, entre 0 y FFFE). Detallando la utilización de cada una de las instrucciones:

En este caso concreto las direcciones elegidas (MY) han sido 0001, 0002, 0003, 0004 y AAAA para el coordinador. Las direcciones de destinos serán AAAA para los cuatro elementos finales y la del coordinador será indiferente ya que no transmite señal alguna al resto de módulos.

Con respecto al tipo de conexión, se trata de una de tipo malla con un coordinador y cuatro dispositivos terminales. Como se expuso en la sección 4.1.1, una red ZigBee como la creada en este diseño, forman lo que se llama una “PAN” (Red de Área Personal). Cada dispositivo en una “PAN” tiene un identificador llamado “ID” (ATID), el cual debe ser el mismo para todos los módulos de la misma PAN, al igual que deben coincidir en el número de canal (ATCH). En este

tipo de red el módulo Coordinador se configura con el comando ATCE=1, mientras que los Dispositivos Terminales se configuran como ATCE=0.

En el supuesto de que existieran tres redes PAN que no coinciden en el número de dispositivos terminales, pero sí existe coincidencia en el ID y en el canal dos a dos, no existiría problema grave en la coincidencia de canal, sin embargo existe la posibilidad de que aparezcan interferencias. Por ello es recomendable hacer uso de un canal exclusivo por cada PAN. Con respecto a la coincidencia de ID tampoco generaría ningún fallo ya que cada red trabaja en un canal distinto, y por tanto a frecuencias diferentes.

Los valores utilizados en este trabajo se encuentran esquematizados en la Figura 3. 53.

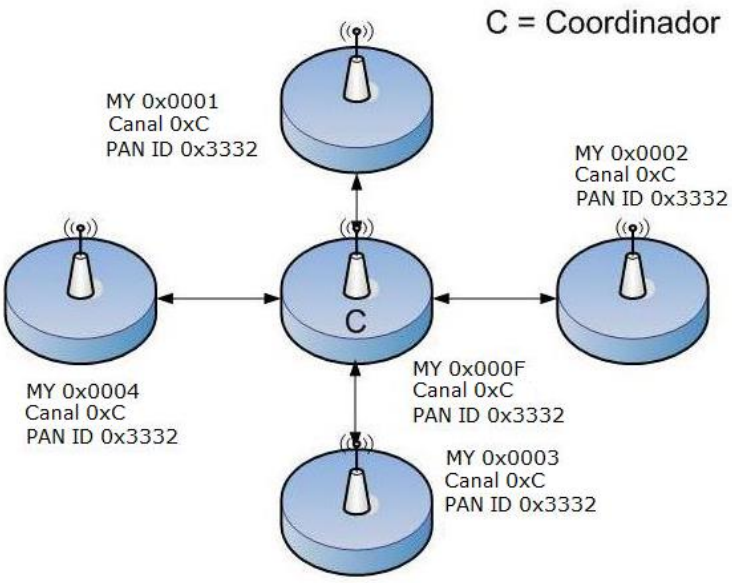

Figura 3. 53 - Valores de la red ZigBee creada.

4.1.3.3.1 Configuración de coordinador y de dispositivos terminales

Para configurar la función de cada uno de los módulos se hace uso de los comandos “ATA1” y “ATA2”. Los dispositivos terminales se configuran con el comando “A1”, mientras que los Coordinadores con el “A2”.

El comando “A1” puede tener un rango entre 0 y 0xF. Se observa que escrito en binario, éste valor posee 4 bits, cada uno de los cuales configurará ciertas características del Dispositivo Terminal cuando CE=0. La configuración por defecto es 0x06 (0110 en binario). La Tabla 3. 5 indica el nombre de cada bit y su configuración dado cierto valor.

Por su parte, El comando A2 puede tener un rango entre 0 y 0x07 (111 en decimal). Cada uno de estos bits, configura el modo de operación del coordinador, en caso de que el dispositivo se encuentre configurado como Coordinador (CE=1). La función de cada bit está resumida en la Tabla 3. 6.

Tabla 3. 5 – Configuración del dispositivo terminal. Comando "ATA1"

Nº	*Nombre del bit*	*Valor*	*Configuración Dispositivo Terminal Usando A1*
0	**Reasignar PAN ID**	0	Se asociará con un Coordinador que opere en una PAN ID que coincida con la del Nodo identificador.
		1	Se puede asociar con un coordinador que opere en cualquier PAN ID.
1	**Reasignar Canal**	0	Se asociará con el Coordinador que opere en el mismo canal que el valor de CH (Canal) del nodo.
		1	Se puede asociar a un Coordinador que opere en cualquier canal.
2	**Autoasociación**	0	El dispositivo no intentará asociarse.
		1	El dispositivo intentará asociarse hasta que tenga éxito.
3	**Encuesta al coordinador en el pin "Wake"**	0	El pin "wake" no le preguntará al Coordinador por datos pendientes.
		1	El pin "wake" enviará Solicitudes de Encuesta al Coordinador para extraer cualquier dato pendiente.

Tabla 3. 6 – Configuración del coordinador. Comando "ATA2"

Nº	*Bit Number*	*Valor*	*Configuración Coordinador usando A2*
0	**Reasignar PAN ID**	0	Coordinador no realizará Active Scan para localizar PAN ID disponibles. Operará sobre su PAN dada por el parámetro ID.
		1	Coordinador realizará Active Scan para determinar una PAN ID disponible. Si una PAN ID tiene conflicto, el parámetro ID cambiará.
1	**Reasignar canal**	0	Coordinador no realizará Energy Scan para determinar canales libres. Operará en el canal determinado por el parámetro CH
		1	Coordinador realizará Energy Scan para encontrar canales libres. Luego operará sobre ese canal.
2	**Permitir asociación**	0	Coordinador no permitirá a ningún dispositivo asociarse a él.
		1	Coordinador permitirá que dispositivos se asocien.

En la red diseñada en este caso, el comando "A2" se le ha adjudicado el valor 000, es decir: el coordinador no realiza Active Scan para determinar una PAN ID disponible, si no que operará con la indicada en el parámetro "ID". Además, no realiza Energy Scan para encontrar canales libres si no que actúa en el indicado por el parámetro "CH", y no permite a dispositivos que se asocien a él.

Por otro lado, en la configuración del dispositivo terminal (ATA1), también se ha ingresado el valor 0000. Esto significa que se asocia con un coordinador que opera en una PAN ID que coincide con la suya, se asocia con el coordinador que opera en el mismo canal ("CH") que él, el dispositivo no intenta asociarse y el pin "Wake" no le pregunta al coordinador por datos pendientes.

4.1.3.3.2 Configuración de las entradas y salidas

El módulo XBee Serie 1 cuenta con nueve E/S que pueden ser configuradas como salida digital, entrada digital, o como conversor analógico digital en el caso de 7 de ellas.

Debido a la necesidad de un envío cíclico de información entre el coordinador y los nodos sensores, se ha programado un cable virtual entre las entradas de los módulos sensores y las salidas del coordinador. La información de los pines de salida del coordinador se extrae hacia el ordenador, haciendo uso de la comunicación USB, para su posterior monitorización. Este envío cíclico, independiente del estado de las entradas y salidas del módulo, se consigue configurando los siguientes parámetros:

- Dn (con n entre 0 y 8). Configuración de las E/S como conversor analógico digital, entrada digital, salida digital 0, salida digital 1, o deshabilitado.
- Pn (con n entre 0 y 1). Configuración de las salidas PWM como RSSI, PWM, o deshabilitado.
- IR. Ajuste de la tasa de muestreo (en ms) de los conversores analógico/digital y E/S digitales.
- IT. Número de muestras que se almacenan en buffer antes de ser enviadas.
- IA. Indica la dirección del módulo al cual se le aceptarán los paquetes para cambiar las salidas del módulo.
- IU. Habilita o deshabilita la salida por UART de los paquetes recibidos.

En concreto, la configuración E/S de los dispositivos finales de este diseño se detalla a continuación:

- Dn → Los pines D0, D1, D2 y D3 se configuran como conversores analógico digital, pues es donde se conectan las señales procedentes de los sensores.
- IR → Se ajusta la tasa de muestreo de las entradas digitales y analógicas a 1s aproximadamente, ya que no se necesita una medición con muchas muestras en esta aplicación.
- IT → El número de muestras guardadas en búfer antes de enviarlas será 1, pues, como se ha indicado anteriormente, no se necesita continuidad en exceso en las mediciones.

Y, por otro lado, en caso del módulo Coordinador:

- IA → La dirección de los módulos a los que se les aceptará paquetes será FFFF; de esta manera aceptará paquetes de cualquier nodo.
- IU → Habilitamos la salida de los datos por UART de los paquetes recibidos ajustando el valor de este parámetro a 1.

Con esta configuración descrita, conseguiremos que el Coordinador reciba cada segundo un mensaje de cada uno de los nodos sensores.

4.1.3.3.3 Configuración de bajo consumo (modo "sleep")

Este modo corresponde a un estado de bajo consumo de energía del módulo XBee, y es configurable a través del comando "SM".

- Si **SM=1**, el módulo entra en estado de hibernación. En este estado, si el pin *SLEEP_RQ* está en estado alto, el módulo corta cualquier actividad entrante, ya sea de transmisión, recepción o de asociación y entra en modo de bajo consumo. No sale de este estado hasta que el pin *SLEEP_RQ* vuelve a encontrarse en estado bajo.
- Si **SM=2**, el sistema se comporta igual que el modo de hibernación, pero sin tanto ahorro de energía y despierta con más rapidez que el modo anterior.
- Si **SM=4**, el módem despierta cada cierto tiempo proporcionado por el comando "SP", cuyo rango es entre 0 y 68B0 (x10 ms). Cuando despierte busca los datos entrantes desde un módulo configurado como Coordinador, en caso de no haber nada, el módem volverá al modo SLEEP.
- Si **SM=5**, el módulo se comporta de forma similar al modo anterior pero despierta de acuerdo al estado del pin *SLEEP_RQ* (pin 9). Cuando el pin pase a estado bajo despierta, busca datos entrantes, y vuelve a cero el temporizador del comando ST, por lo que sólo volverá a dormir cuando transcurra el período dado por éste. Mientras transcurra ese período, cualquier actividad en el pin *SPEEL_RQ* será ignorada, hasta que vuelva al estado de bajo consumo.

Cabe destacar que en el caso de que SM=4 o SM=5, el módulo entra al modo de bajo consumo cuando transcurre un período dado por el comando "ST" (con un rango entre 0 y FFFF, en ms).

En la Tabla 3. 7 se esquematiza el consumo del módulo XBee en dependencia de los distintos modos de bajo consumo programables y la tensión de alimentación suministrada.

Tabla 3. 7 – Consumo del módulo en función del modo de bajo consumo programado y la alimentación.

Modo	Consumo de Alimentación			Modo Sleep	Modo Wake-Up
	2,8 - 3V	*3,2 V*	*3,4 V*		
SM=1	<3 uA	32 uA	255 uA	Sleep_RQ	Sleep_RQ
SM=2	<35 uA	48 uA	170 uA	Sleep_RQ	Sleep_RQ
SM=3	(reservado)			(reservado)	(reservado)
SM=4	<34 uA	49uA	240 uA	Comando ST	Comando SP
SM=5	<34 uA	49 uA	240 uA	Comando ST	Sleep RQ

Por último, con respecto a la configuración del modo de bajo consumo utilizado en este caso, ya que parece el más apropiado para la aplicación, se ha elegido el modo "SM=4" debido a que permite tener en módulo en bajo consumo durante un período de tiempo configurado y estará

en activo durante otro período de tiempo definido. Específicamente se configura el comando de tiempo antes de dormir ("ST") como 10 ms (0xA) y el comando de tiempo cíclico de sueño ("SP") como 990ms (0x5F x10ms), ya que es el tiempo que transcurre entre envío de muestras.

4.1.3.4 Instrumentación Virtual

En este apartado se describe la aplicación que se ha realizado en LabVIEW para mostrar las mediciones de los sensores enviadas por los distintos módulos al módulo Coordinador y controlar algunos parámetros del proceso. La interfaz en cuestión está formada por cuatro pestañas: configuración, máscara y valores, gráficas, y tablas.

La **primera pestaña** (Figura 3. 54), configuración, se corresponde con la configuración de los parámetros de la red y de las entradas y salidas del módulo coordinador. Además, puede detenerse la ejecución del programa en cualquier instante deseado pulsado el botón "STOP" que se encuentra debajo de las pestañas.

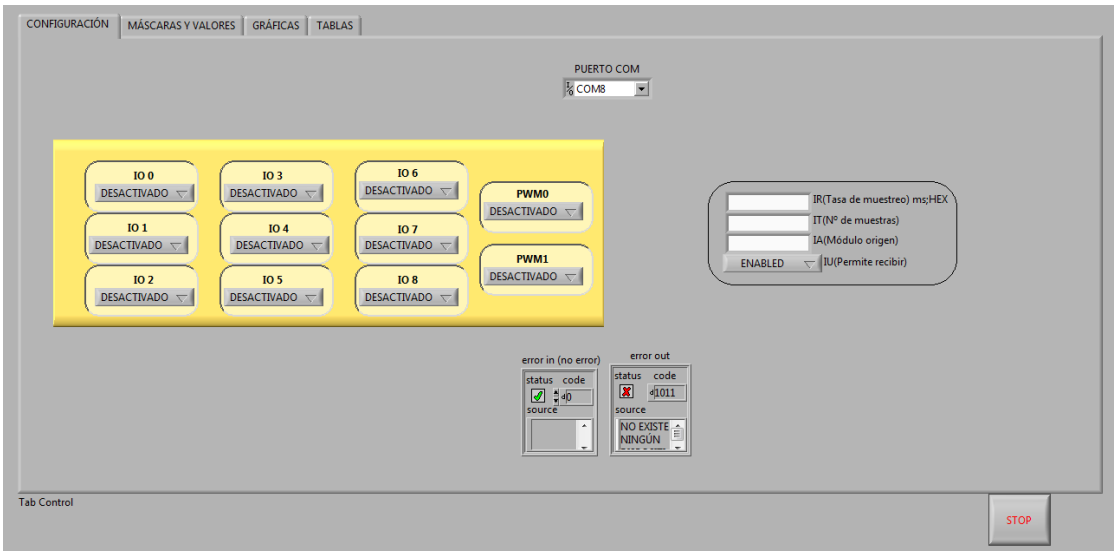

Figura 3. 54 – Pestaña de configuración en el panel frontal en LabVIEW.

En la ***segunda pestaña*** (Figura 3. 55), máscara y valores, se pueden distinguir cuatro módulos similares, en los que se muestra la información recibida de cada uno de los transmisores: la máscara de las entradas y salidas que están siendo utilizadas junto a su configuración, y las lecturas de cada una de ellas. Además, también existe la posibilidad de modificar la dirección del módulo al que corresponde la información.

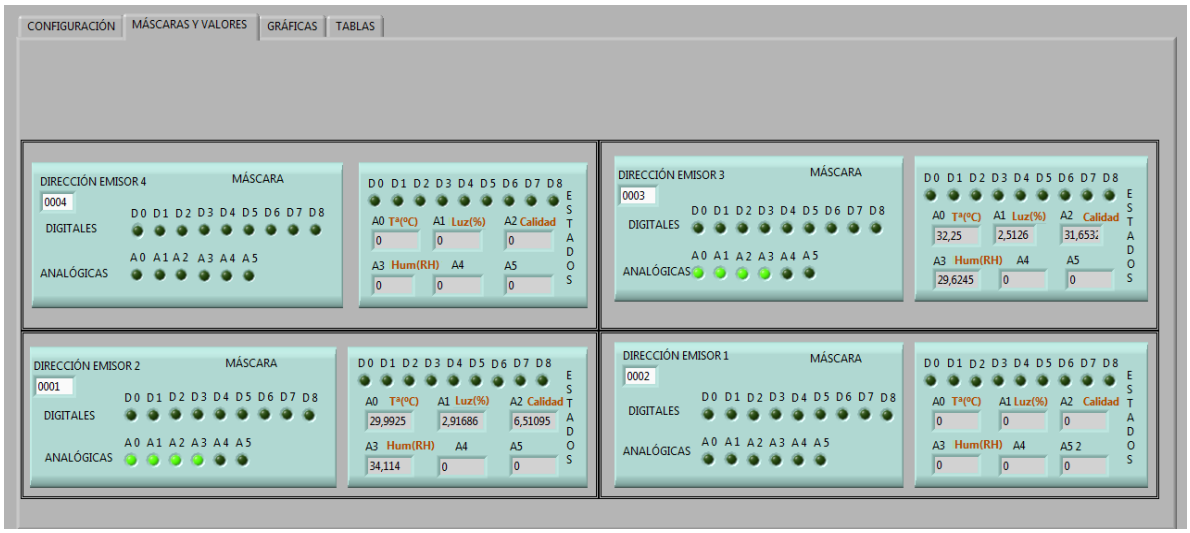

Figura 3. 55 - Pestaña de máscaras y valores en el panel frontal en LabVIEW.

La ***tercera pestaña*** (Figura 3. 56) contiene una gráfica por cada nodo sensor. Cada gráfica está compuesta por cuatro señales (una por cada sensor) y va representando instantáneamente los valores que se reciben en cada sensor con respecto al tiempo.

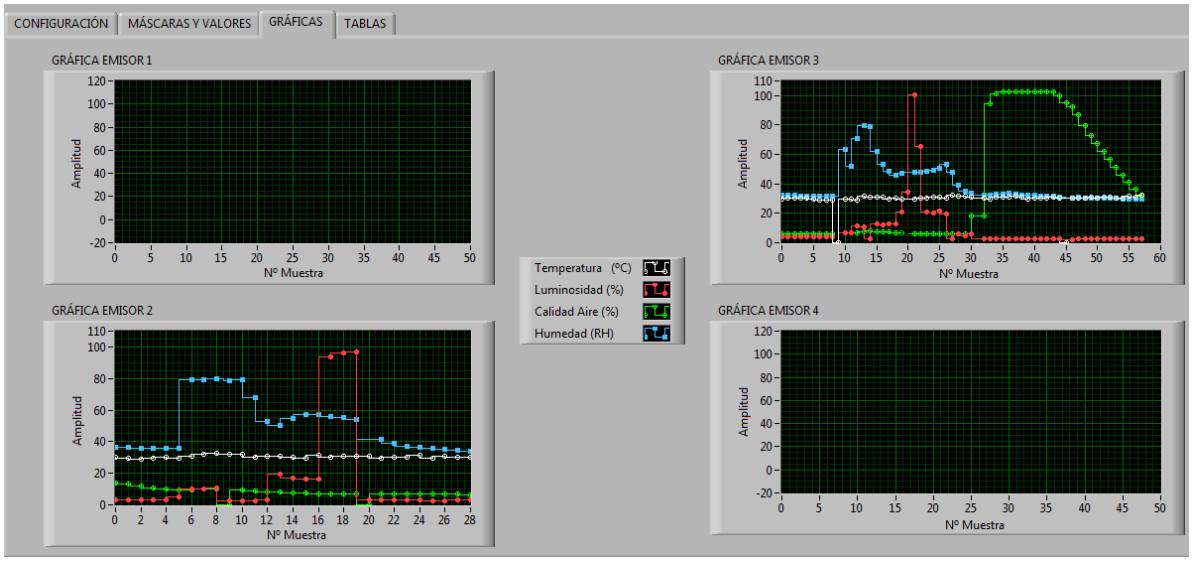

Figura 3. 56 – Pestaña de gráficas en el panel frontal del programa de adquisición.

Por último, en la ***cuarta pestaña*** (Figura 3. 57) se observan cuatro tablas. En cada una ellas, se van archivando todos los datos recibidos de cada uno de los sensores (temperatura, luminosidad, calidad de aire y humedad).

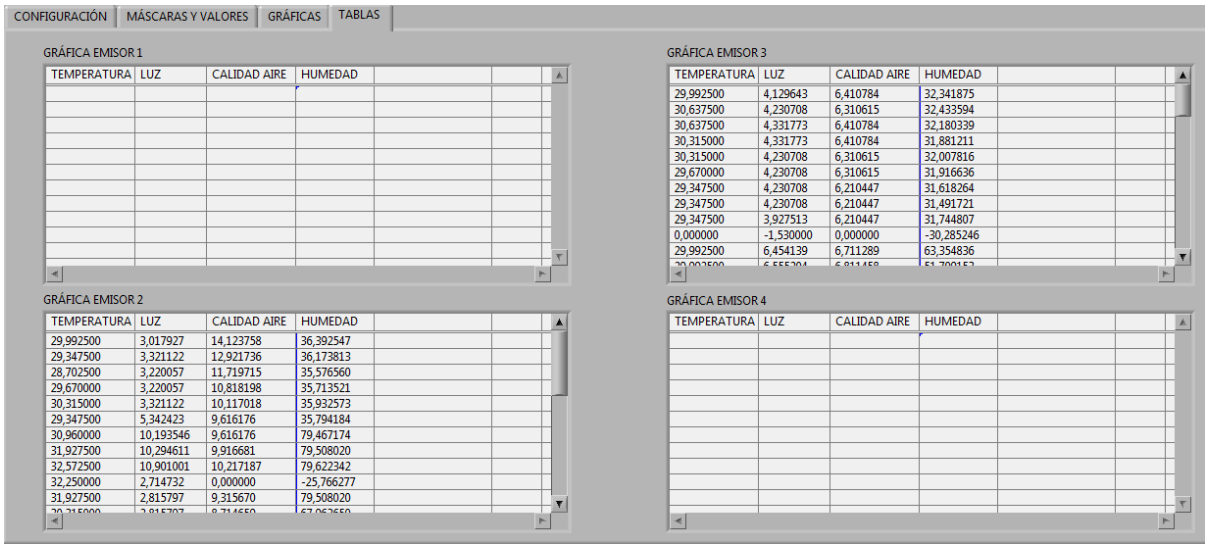

Figura 3. 57 - Pestaña de tablas en el panel frontal del programa de adquisición desarrollado en LabVIEW.

4.1.4 Versión 2

La segunda versión de la red de sensores para la medición de gases contaminantes diseñada se trata de una mejora de los nodos sensores de la primera. En concreto las mejoras realizadas con respecto a la primera versión han sido:

- Reducción de tiempo de consumo de los sensores al mínimo y por lo tanto considerable disminución del consumo general de la placa.
- Posibilidad de recarga de la batería sin necesitad de desconectarla de la placa.
- Posibilidad de incorporación de bomba y electroválvula para mediciones controladas en el laboratorio.
- Reducción del tamaño de la placa notablemente a través de la reestructuración de la placa y de la elección de componentes y pistas de menor tamaño. Modificación de los circuitos de adaptación para que sean adaptables a cualquier tipo de sensor. Por otro lado, inclusión de conector para la futura conexión de la placa contenedora de sensores.
- Mejora y adaptación del software de adquisición y control de datos.

Así, en este caso, los nodos están compuestos de dos partes conectadas: la placa principal y la placa de sensores.

A continuación se detallan las características de la placa principal, las placas de sensores, y las mejoras introducidas en esta versión con respecto a la anterior.

4.1.4.1 Placa Principal

Se trata de la placa que contiene toda la electrónica de comunicación y alimentación. Puede trabajar en dos modos de funcionamiento: de carga y normal.

En el modo de carga, alimentando con 6V de tensión continua a través de un conector coaxial, un controlador de gestión de la carga con protección de sobretensión es el encargado de que la batería se recargue correctamente.

En el modo de funcionamiento normal la batería es la fuente de alimentación de la placa. A continuación, un regulador fijo suministra 3.3V al módulo XBee y un regulador desconectable (controlado por el módulo XBee) que alimenta a la placa de sensores. Además el módulo XBee suministra una señal PWM que es la encargada del funcionamiento de la bomba y la electroválvula para mediciones controladas. Por último, existe una zona de acondicionamiento de las señales de los sensores provenientes de la placa de sensores antes de llegar al módulo de comunicaciones XBee. En la Figura 3. 58 puede observarse un diagrama de bloques de la placa diseñada y en la Figura 3. 59 la apariencia final del nodo.

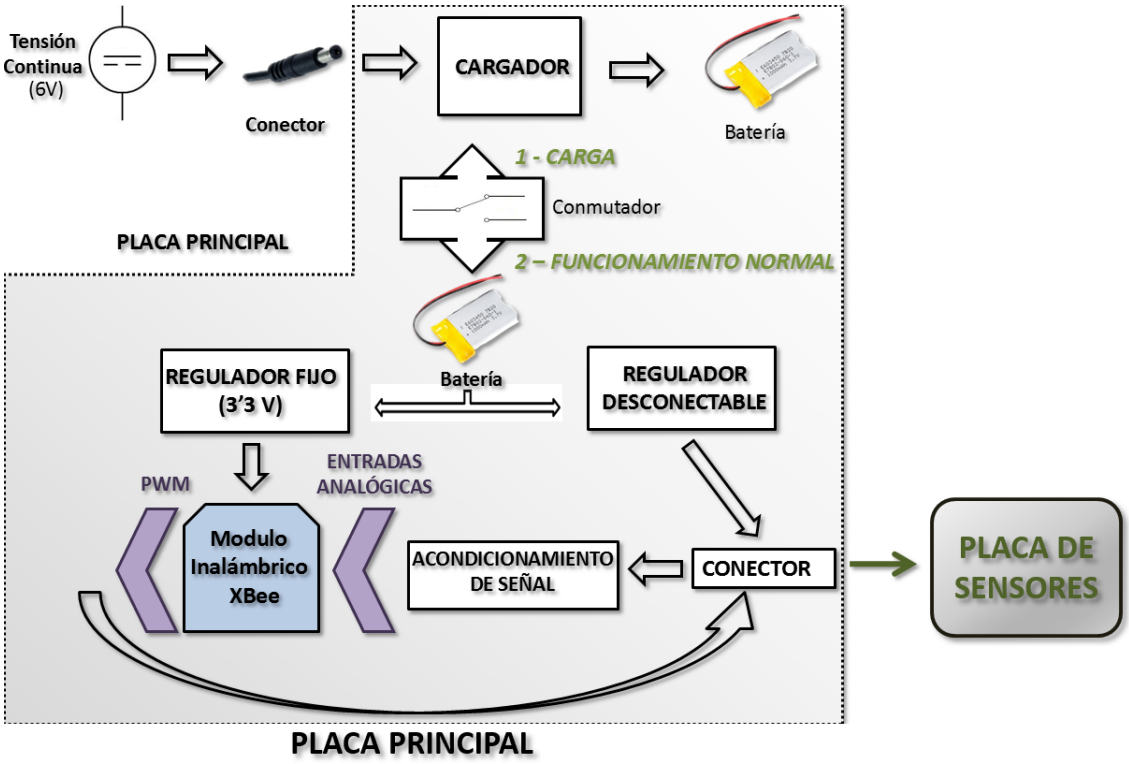

Figura 3. 58 – Diagrama de bloques del funcionamiento de los nodos sensores.

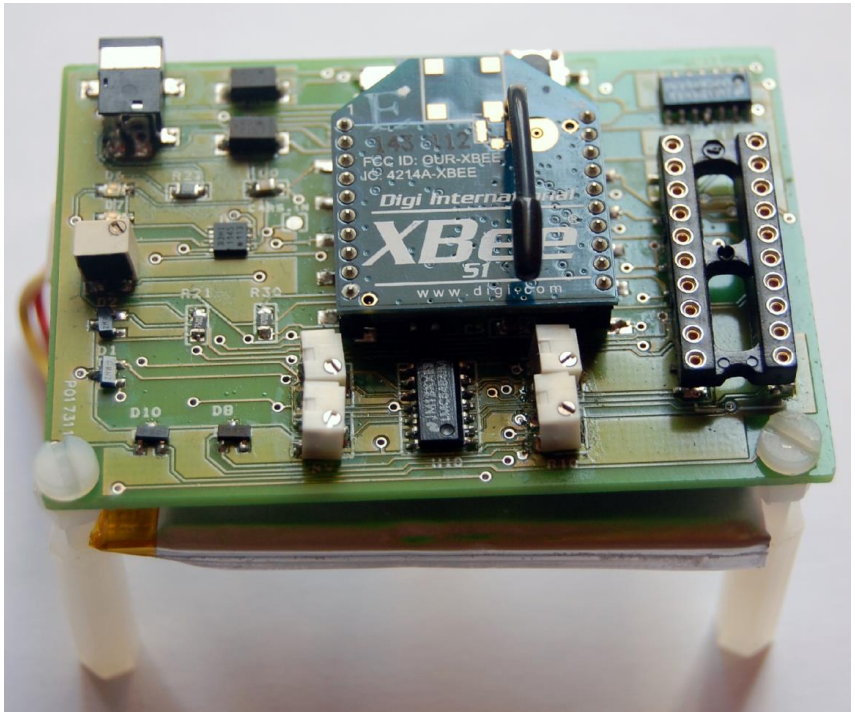

Figura 3. 59 – Placa principal del nodo sensor de la versión 2 de la red inalámbrica de sensores desarrollada.

4.1.4.2 Placa de sensores

Estas placas tan sólo contienen los sensores que se desean utilizar en la aplicación cuyos pines están correctamente conectadas con la configuración correspondiente al conector que encaja con el de la placa principal. El número de sensores máximos que soporta el sistema es de 7, aunque tan sólo está preparado para alimentar 4 resistencias calefactoras.

4.1.4.3 Mejoras

A continuación se especifican con más detalle cada una de las mejoras llevadas a cabo con respecto al consumo, el tamaño, adaptabilidad a distintos sensores, mediciones y el instrumento virtual de adquisición.

4.1.4.3.1 Minimización del consumo y mejora de la alimentación

La minimización del consumo se ha conseguido, principalmente, haciendo uso de un regulador de tensión del tipo "shutdown" o con desconexión, en concreto el FAN5331SX de *Fairchild Semiconductor* cuya asignación de pines se muestra en la Figura 3. 60. Este regulador suministra tensión a los sensores, resistencias de calefacción, bomba, electroválvula, y a cualquier otro componente que se añada en el diseño de la placa de sensores.

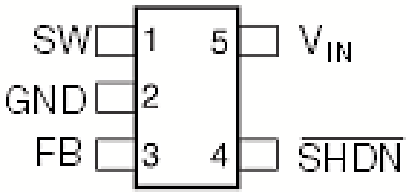

Figura 3. 60 – Asignación de pines del regulador FAN5331SX

La activación y desactivación del regulador se realiza a través del pin "SHDN", el cual es conectado a una salida digital del módulo XBee que se activará antes de la medición y desactivará después de la misma. De esta forma los sensores tan sólo consumirán en el momento de recolectar datos.

Por otro lado, se ha añadido un circuito cargador a la placa para facilitar la carga de la batería sin necesidad de su desconexión. El núcleo de este circuito es el chip MCP73113/4 de *Microchip* (Figura 3. 61) que se trata de un controlador de administración de carga de baterías de Li-Ión integrado. En concreto proporciona algoritmos específicos de carga para las baterías y así lograr una capacidad óptima y seguridad en el menor tiempo de carga posible. La intensidad de carga puede ser programada desde 130 mA hasta 1100 mA a partir del valor de una resistencia externa. En este caso, conociendo las características de la batería, se sabe que la tensión de carga necesaria es de 4.2V y que la máxima intensidad de carga que permite es de 1300 mA.

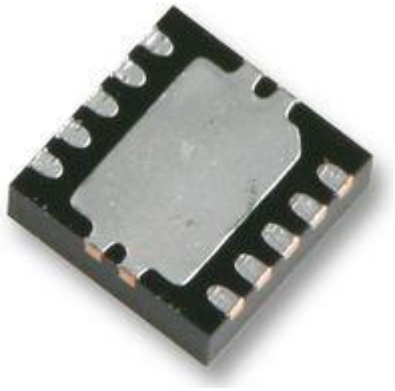

Figura 3. 61 – Cargador MCP73113/4 de Microchip.

4.1.4.3.2 Optimización del tamaño y de la adaptabilidad de sensores

Para conseguir más compactación se ha optado por rediseñar la placa de circuito impreso, utilizar encapsulados de menos tamaño, y usar otro tipo de batería. Además, al dividir el nodo en dos partes, se consigue reducir el área colocando la placa de sensores encima de la placa principal.

Por último, se ha cambiado el tipo de batería. Se ha pasado de pilas de NiMH (níquel e hidruro metálico) de tipo petaca a baterías finas de polímero de litio (Figura 3. 62). En concreto se utiliza el modelo LP-50759-1S-3 del fabricante *BAK*. De esta forma, aparte de reducir el tamaño, se mejora la calidad.

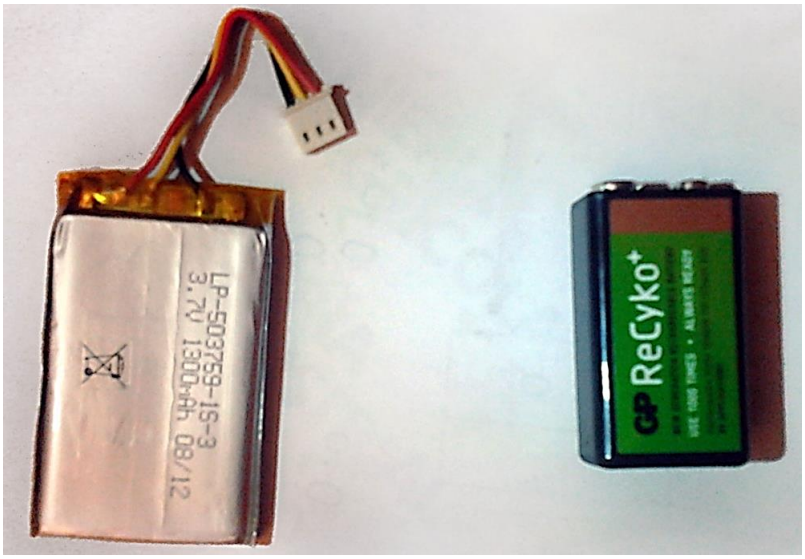

Figura 3. 62 – Batería de litio (izquierda) y de NiMH (derecha).

En la Tabla 3. 8 se pueden observar las principales diferencias entre las características de ambos tipos de batería.

Tabla 3. 8 - Características de la batería de litio utilizada en la versión 2 y la de NiMH utilizada en la versión 1.

	Litio	***NIMH***
Capacidad	1350mAh	155mAh
Tamaño	60x37x5 (mm)	48.5x26.5x15.7 (mm)
Peso	25g	32g

Por último, en la Figura 3. 63 puede observarse la diferencia de tamaño conseguida en este diseño con respecto al anterior gracias a las modificaciones realizadas.

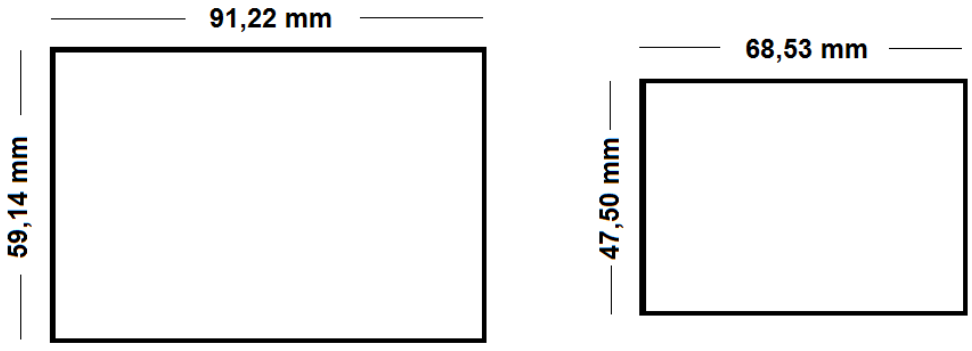

Figura 3. 63 - Tamaño del nodo sensor en la versión 1 (izquierda) y la versión 2 (derecha).

4.1.4.3.3 Mejora en las mediciones

La mejora en las mediciones se basan en la posibilidad de incorporación de una bomba y de una electroválvula, ambas controladas por dos salidas PWM del módulo de comunicaciones

XBee, con el fin de realizar mediciones controladas en el laboratorio conmutando entre un gas de referencia y el gas que se desea medir.

Las salidas PWM se corresponden con los pines 6 y 7 del módulo XBee, cuya programación se realiza a través de los comandos “M0” y “M1” para especificar el ciclo de trabajo, y P0 y P1 para la activación de la salida. Se pueden visualizar los detalles en la Tabla 3. 9.

Tabla 3. 9 – Especificaciones de los comandos AT utilizados en la configuración del PWM.

Comando M0 (PWM0 Nivel de salida)	
Fijación/lectura del nivel de salida de la línea PWM0 (pin 6).	Rango: 0 - 0x03FF (pasos) Valor por defecto: 0
Comando M1 (PWM1 Nivel de salida)	
Fijación/lectura del nivel de salida de la línea PWM1 (pin 7).	Rango: 0 - 0x03FF (pasos) Valor por defecto: 0
Comando P0 (PWM0 Nivel de salida)	
Fijación/lectura de la función del pin PWM0 (pin 6).	Rango: 0 - 2 0 = Deshabilitado 1 = RSSI 2 = Salida PWM
Comando P1 (PWM1 Nivel de salida)	
Fijación/lectura de la función del pin PWM1 (pin 7).	Rango: 0 - 2 0 = Deshabilitado 1 = RSSI 2 = Salida PWM

4.1.4.3.4 Mejora del instrumento virtual

También se han introducido algunos cambios en el programa que permite recoger, analizar y monitorizar los datos dentro de un entorno de programación gráfico en el que se ensamblan objetos llamados instrumentos virtuales para formar el programa de aplicación con el que interactuará el usuario. En concreto estos cambios introducidos utilizando como base el programa desarrollado en la versión 1 son:

- Control de conexión y desconexión de los sensores con la posibilidad de ajustar los tiempos de cada uno.
- Almacenamiento de los valores medidos en un archivo de texto.
- Introducción, a través del panel frontal, de las ecuaciones de conversión de la tensión de cada sensor a la unidad de medida correspondiente.

El primer cambio realizado se trata de la agregación de un bloque encargado de activar y desactivar la medición de sensores de los nodos emisores. La función del bloque es activar la salida digital 6 del módulo XBee durante el tiempo correspondiente para luego desactivarla de nuevo. El tiempo de activación y desactivación son modificables en la pestaña de configuración del panel frontal.

En segundo lugar se ha añadido la función de almacenamiento de los datos recopilados por los sensores durante su funcionamiento. Ésta se encarga de escribir los datos en archivos de medición basados en texto.

Por último se ha modificado el sector encargado de transformar las tensiones recibidas a valores reales en las unidades correspondientes. Al tratarse de sensores intercambiables se ha optado por permitir la introducción de la correspondiente expresión en cada caso desde el panel frontal. Para ello se ha añadido una nueva pestaña denominada "Fórmulas" en la que se pueden introducir las ecuaciones de conversión (Figura 3. 64).

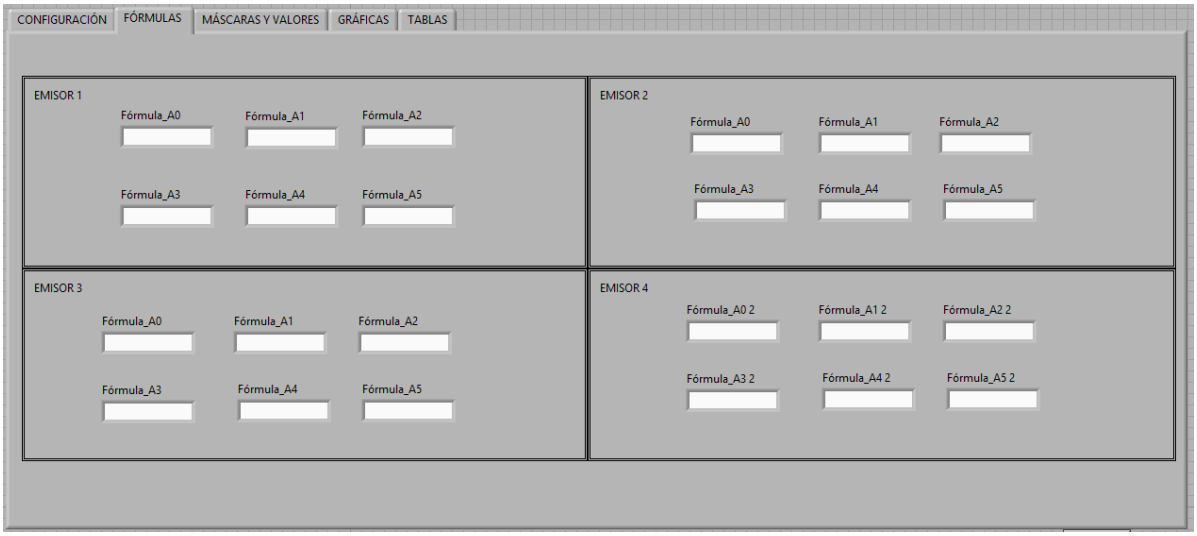

Figura 3. 64 – Pestaña de inserción de expresiones para adaptar las señales.

4.1.5 Versión 3

La tercera versión de la red inalámbrica de sensores de gases para la medición de contaminantes en el aire diseñada difiere con las anteriores principalmente en la metodología de adquisición de datos, aunque también han sido re-modificados los nodos sensores.

El diagrama de bloques del sistema es mostrado en la Figura 3. 65. La red consiste, al igual que anteriormente, en unos nodos sensores responsables de recibir la información y enviarla, siguiendo el protocolo ZigBee, pero en este caso el coordinador de la red se trata de una puerta de enlace (*Connect Port*). Ésta se encuentra conectada a internet, vía Ethernet, y se encarga de remitir los datos a la nube “Device Cloud” de *Digi* donde serán almacenados en formato “.xml”.

Figura 3. 65 – Diagrama de bloques del funcionamiento de la tercera red inalámbrica de sensores diseñada.

4.1.5.1 Nodos

Debido a dificultades surgidas en el anterior diseño al intentar hacer uso de algunos sensores, y a algunos fallos de diseño encontrados, se decide realizar un nuevo diseño de los nodos sensores. En concreto han sido simplificados con respecto a los anteriores (versión 2) y los cambios han sido los especificados a continuación:

- Eliminación del circuito cargador consiguiendo optimizar el tamaño del sistema.
- Diseño específico para un tipo de sensor, en concreto sensores de gas con encapsulado de tipo TO-5. En consecuencia se unifican la placa de sensores y la placa principal en una, eliminando así el conector respectivo, y se sustituyen las resistencias variables por resistencias del valor fijo.
- Adición de un regulador para suministrar una tensión fija exclusivamente a los sensores consiguiendo mediciones más fiables. Esto es debido a que en el diseño anterior, la conexión y desconexión de la electroválvula afectaban a la tensión de alimentación de los sensores.
- Control de activación de las resistencias calefactoras a través de una salida digital del módulo XBee.

Un esquema general del diseño final de los nuevos nodos se muestra en la Figura 3. 66 donde se observa que la batería de 3,7V es la encargada de suministrar tensión a todo el nodo. Esta tensión es regulada por cuatro componentes distintos que alimentarán distintos elementos: módulo XBee, bomba y electroválvula, sensores, y resistencias calefactoras. Las señales de salida de los sensores (tras pasar por un proceso de adaptación) son conducidas al módulo XBee encargado, a su vez, de enviarlas al módulo coordinador. Además el módulo XBee también se encarga de controlar, a través de salidas PWM, la electrovávula y la bomba, y a través de una salida digital, la conexión y desconexión de las resistencias calefactoras de los sensores de gas. Estas resistencias tienen un alto consumo y su desconexión en períodos de reposo conlleva un ahorro de consumo de potencia notable.

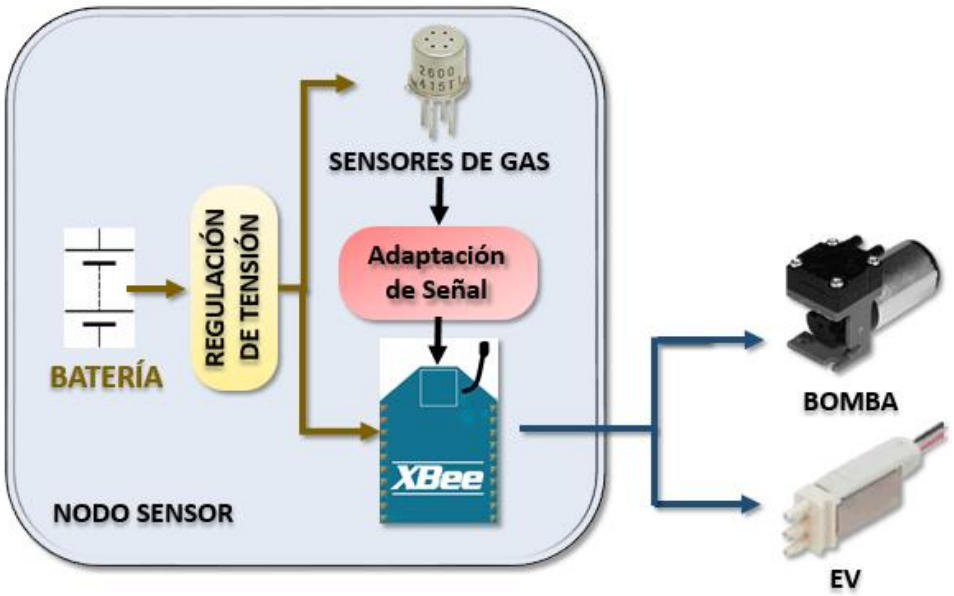

Figura 3. 66 – Esquema del diseño del nodo sensor diseñado en la versión 3 de la red inalámbrica de sensores.

Los nodos también incluyen, al igual anteriormente, un conector que permite añadir una bomba y una electroválvula de tres vías para conducir hacia la celda de sensores las muestras del gas objetivo, o el gas de referencia. Por último, se añade un zócalo que permite conectar una placa que contenga otros dos sensores similares a los ya existentes de forma que queden enfrentados dos a dos y encajen en la celda diseñada con este propósito (Figura 3. 67)

Figura 3. 67 – Celda diseñada para cuatro sensores con encapsulado TO-5.

La apariencia final de los nodos diseñados para la red inalámbrica versión 3 es mostrada en la Figura 3. 68.

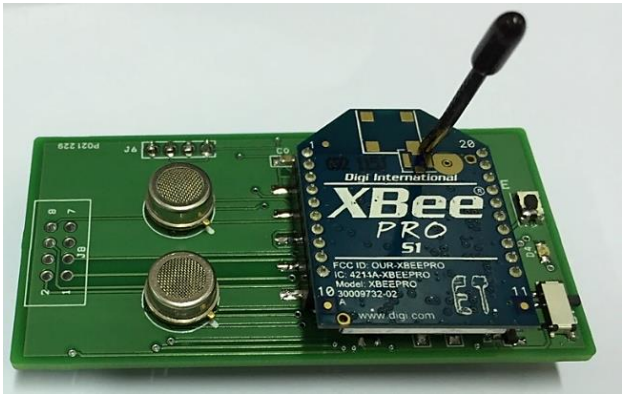

Figura 3. 68 – Nodo sensor de la red inalámbrica de sensores desarrollada. Versión 3.

4.1.5.2 Puerta de enlace "ConnectPort X4"

La información recogida por los nodos sensores es enviada a la puerta de enlace: "ConnectPort X4" de *Digi* (Figura 3. 69). Esta puerta de enlace ofrece una gran variedad de opciones de interfaz LAN/WAN para la creación de redes de extremo a extremo con dispositivos remotos, incluidos dispositivos XBee. Además, incluyen protocolos IP completos y soporte IPSec VPN para enrutamiento y seguridad de alto nivel. Por último, Digi Device Cloud agrega una gestión basada en la nube segura y escalable y una integración de servicios web para una plataforma completa de activos remotos.

Figura 3. 69 – Puerta de enlace ConnectPort X4.

Concretamente, en este caso, el objetivo de la puerta de enlace "ConnectPort X" utilizada consiste en agregar la red ZigBee a aplicaciones de datos centrales a través de conexión Ethernet. Para ello cuenta con un módulo integrado ZigBee / 802.15.4, además de opciones de telefonía móvil (3G, 2.5G o 2G), GPS y almacenamiento local [43]. Para su programación, las puertas de enlace "ConnectPort X" ofrecen un motor Python® incorporado. Éste ofrece a los usuarios una potente herramienta de software de código abierto para desarrollar aplicaciones personalizadas que se ejecutan en la pasarela. En la Figura 3. 70 se detallan los elementos exteriores de la puerta de enlace [44].

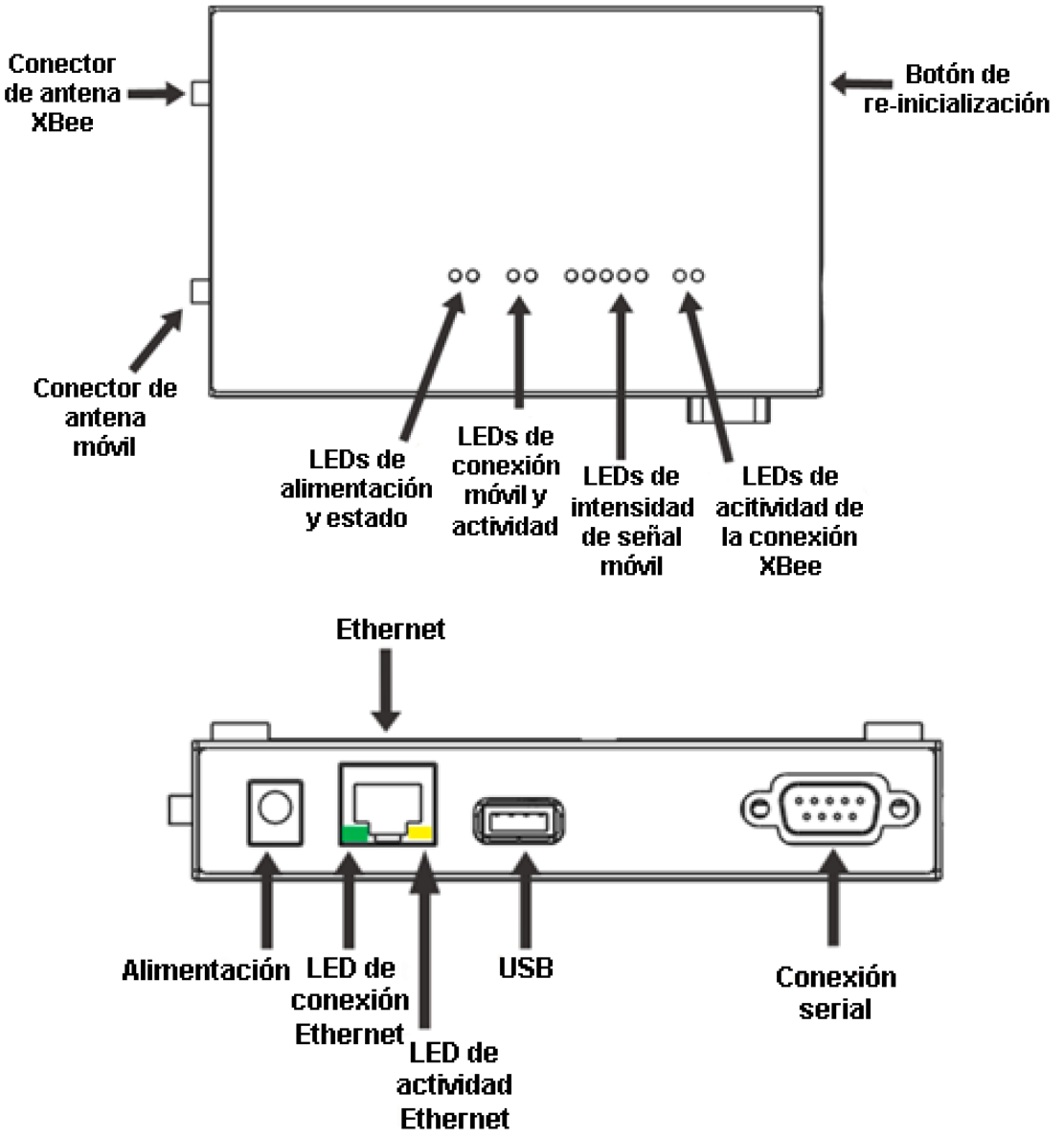

Figura 3. 70 – Elementos de la puerta de enlace ConnectPort X4.

En este estudio, se han desarrollado varias aplicaciones Python para el control de la red entre las que destacan principalmente dos, que permiten separar y pre-procesar la información recibida por los nodos para después enviarla y almacenarla en la nube de datos. La diferencia de estas dos aplicaciones radica en que una está diseñada para mediciones en el laboratorio y por lo tanto, hace control de la bomba y la electroválvula para conmutar entre un gas de referencia y el gas objetivo. Por otro lado, la otra aplicación está diseñada para aplicaciones de campo, sin control de entrada de gases a la celda de sensores.

En la Figura 3. 71 se muestra el diagrama de flujo del programa de la aplicación diseñada control de la red inalámbrica para situaciones en las que no se precisen ciclos de medida con control de la bomba y la electroválvula para conmutar el gas de entrada. . En este diagrama, “t_out” se corresponde con una variable que tomará un valor distinto de 0 cuando el tiempo de medida total programado (“t_final”) sea alcanzado, y “RH” es el valor de potencia de las resistencias calefactoras (%).

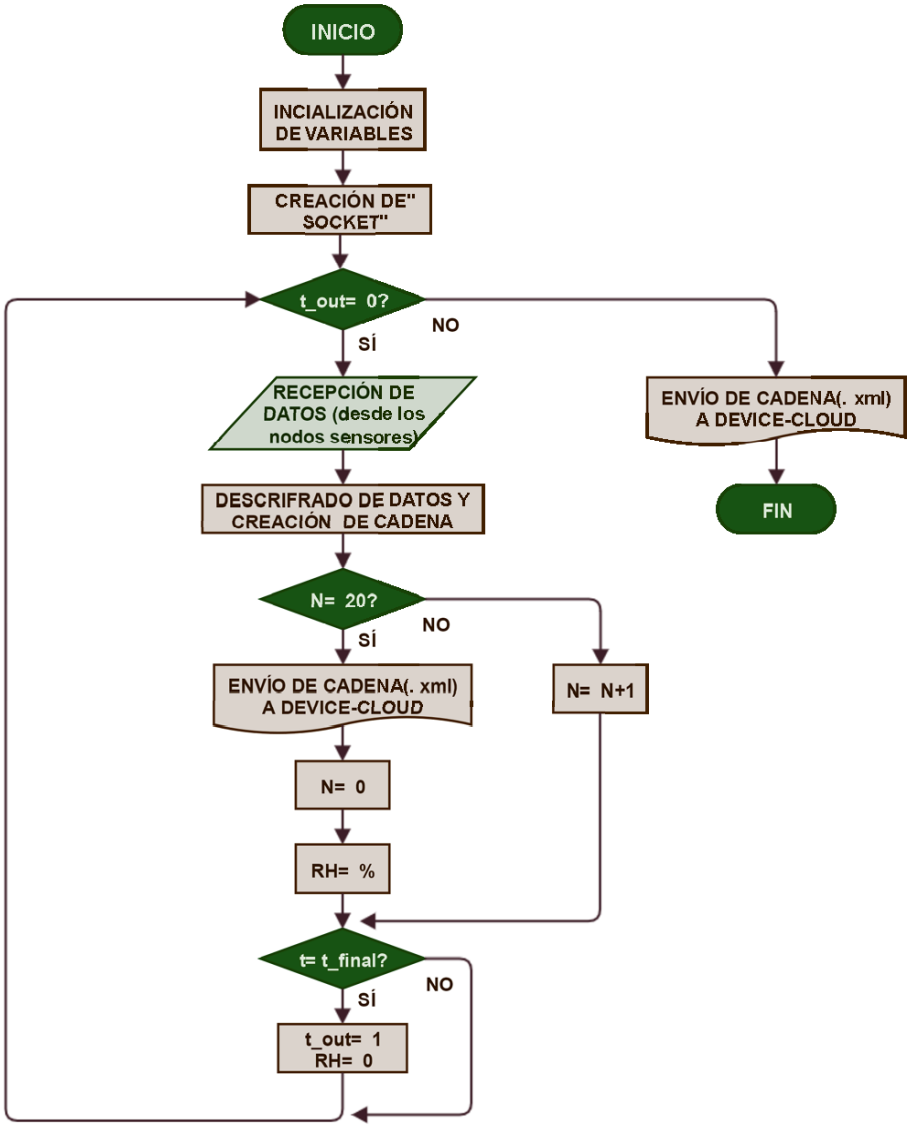

Figura 3. 71 – Diagrama de flujo descriptivo del programa de medición sin control de conmutación de entrada (desarrollado en Python).

Por otro lado, en la Figura 3. 72 se muestra el diagrama de flujo del programa de medición controlada. En él, “t_out” se corresponde con una variable que tomará un valor distinto de 0 cuando el número de ciclos de mediciones programados (“n_final”) sea alcanzado. Por otro lado,”t1” se corresponde con el tiempo que está pasando por la celda de sensores el gas de referencia, “t2” con el tiempo que dura un ciclo de medición, y “n_med” el número correspondiente al ciclo actual de medición. Por último “EV” se corresponde con el estado de la electroválvula, “B” es el valor de potencia de la bomba (%), y “RH” el valor de potencia de las resistencias calefactoras (%). Puede observarse que el programa es muy similar al anterior, con la agregación de ciclos de medición, en vez de tiempo final, y la división de esos ciclos en dos períodos de medición con distintas condiciones.

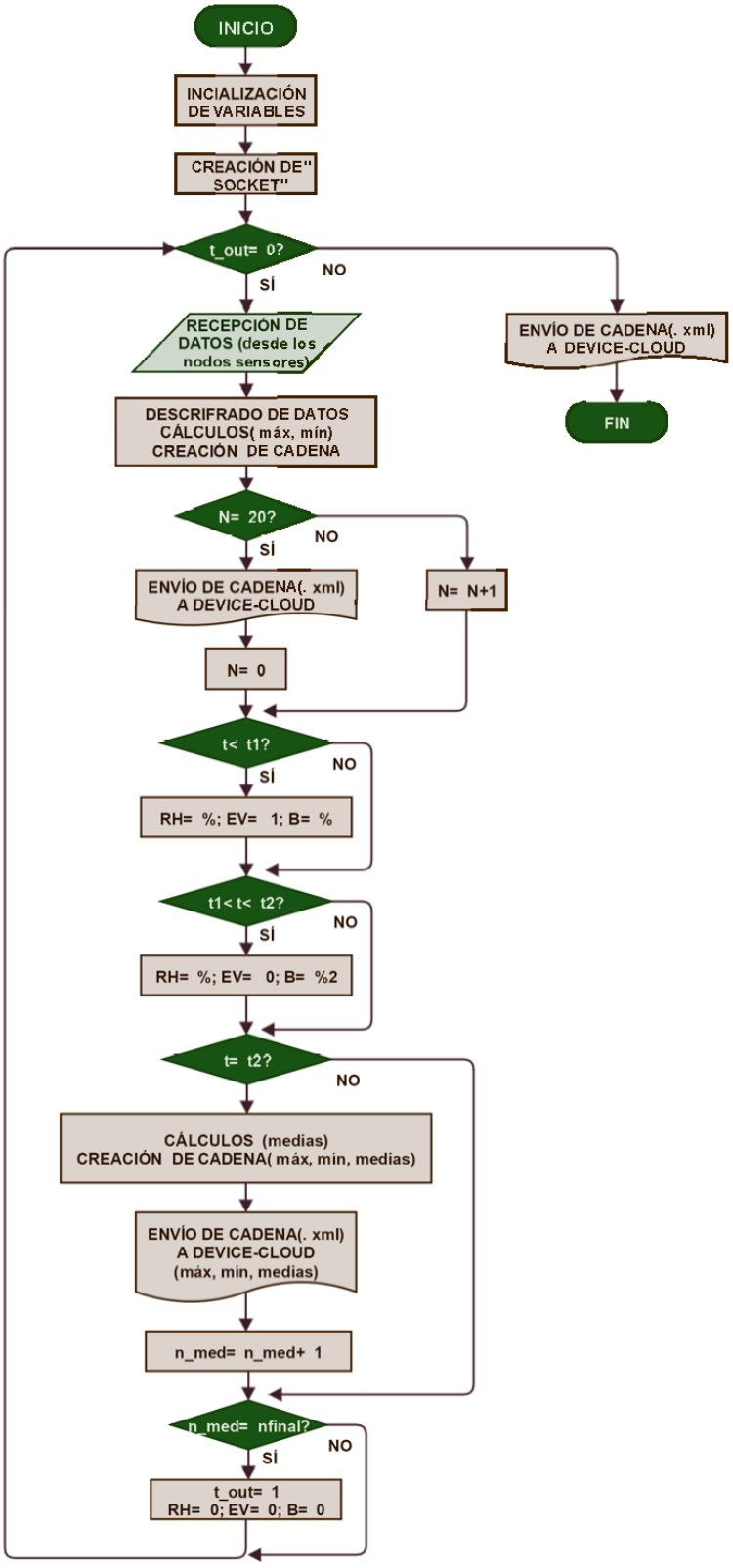

Figura 3. 72 – Diagrama de flujo descriptivo del funcionamiento del programa de medición controlada en Python.

4.1.5.3 Nube de datos "Device Cloud"

La nube de datos utilizada en este trabajo es la suministrada por el fabricante: "Digi Device Cloud". Ésta se trata de una plataforma máquina a máquina que permite la gestión de los dispositivos a través del acceso y control de las puertas de enlace y enrutadores de la red. Los usuarios pueden controlar los dispositivos a través del envío de comandos o mediantes tareas programadas [45]. Entre sus principales características destacan:

- Facilitación del control y supervisión remota de la red de dispositivos a través de cualquier navegador web, permitiendo acceder a los datos de los dispositivos remotos en cualquier momento y lugar. Ofrece un control centralizado para editar configuraciones, actualizar firmware, descargar software y supervisar el estado y la ubicación de activos remotos a través de un navegador web.
- Capacidad de creación de alarmas y notificaciones basadas en condiciones establecidas, y la programación de tareas tales como re-inicializaciones o actualizaciones de "firmware".
- Opciones de almacenamiento en caché y permanente con acceso a petición a las muestras históricas de dispositivos.
- Por último, "Device Cloud" certifica la seguridad de los datos contenidos en ella.

En la Figura 3. 73 se muestra una captura de la nube, en concreto de la pestaña correspondiente a la administración de los dispositivos conectados a la red.

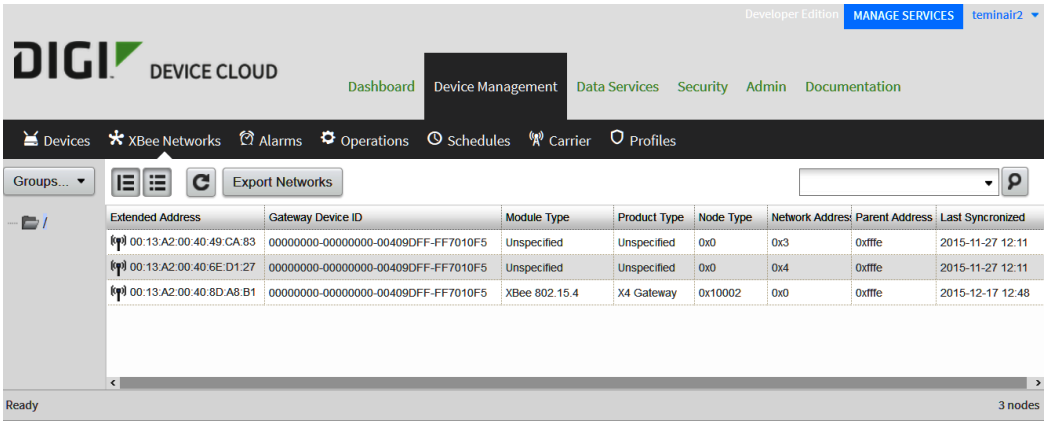

Figura 3. 73 – Captura de "Digi Device Cloud". Pestaña de gestión de dispositivos donde los terminales conectados a la nube y sus características pueden ser consultados.

4.1.6 Versión 4

La cuarta versión de la red inalámbrica de sensores es de la última diseñada, y por lo tanto la más optimizada. Se trata de un sistema con un funcionamiento similar al de la versión 3, donde algunas mejoras y cambios se han implementado en el desarrollo de los nodos sensores de la red. En concreto, las nuevas características introducidas son:

- Control de potencia de calefacción: a través de una salida de tipo PWM del módulo XBee se consigue controlar la potencia de calefacción de los sensores de gas desde el programa de administración de la red.

- Posibilidad de carga con placa solar: se incluye la capacidad de conexión de una placa solar de pequeñas dimensiones. Esto permite alcanzar mayor autonomía en aplicaciones de campo del sistema.
- Cambio de batería: se ha hecho uso de una batería de mayor capacidad que la anterior (2050 mAh).
- Incorporación de amplificadores que ofrecen la posibilidad de adaptar la señal de los sensores a la aplicación correspondiente.
- Readaptación para posibilitar la adaptación con las distintas placas de sensores diseñadas para ser compatibles con la WiNOSE (presentada en el apartado 4.2). Aunque la placa está diseñada para el uso de sensores con encapsulado TO-5 (*Figaro* TGS2600 y TGS2620), un conector permite el uso de cualquier otro tipo de sensor.

En la Figura se muestra un esquema de funcionamiento de los nuevos nodos sensores desarrollados.

El nodo sensor de esta versión es mostrado en la figura, concretamente con una placa de adaptación para uso de los sensores *Cambridge* y *Figaro* TGS 8100.

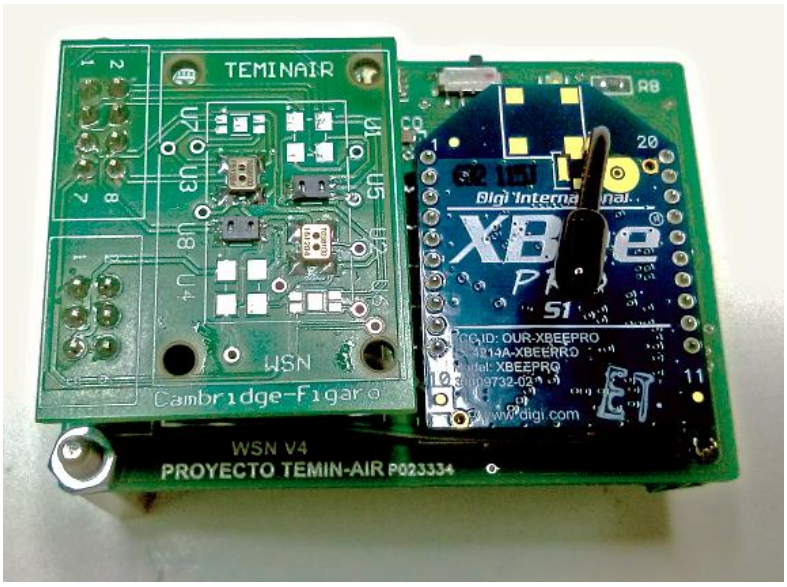

Figura 3. 74 – Nodo sensor diseñado para la versión 4 de la red inalámbrica de sensores de gases.

4.2 WiNOSE v3.0: Wireless Electronic Nose of Outdoors Applications

Otro dispositivo de medición utilizado para la medición de contaminantes en este trabajo es la WiNOSE v3.0 [46] [47], de una nariz electrónica inalámbrica diseñada en el CSIC. Consiste en un modelo diseñado para aplicaciones interiores, portátil, autónoma y de menor tamaño que las dos anteriores versiones [48] [49], las cuales fueron diseñadas para aplicaciones en el exterior.

Una electroválvula de tres vías conmuta entre las dos entradas de gas que posee el dispositivo: una está conectada a un filtro de carbón con el fin de conseguir gas limpio de referencia, y la otra a la muestra con el gas a medir. La salida de la electroválvula se encuentra conectada a una celda de sensores de gas (intercambiable). Estas mediciones pueden ser transmitidas por

WiFi a un ordenador personal que, a través de un software descrito más adelante, recogeré, pre-procesa, y almacena los datos.

Como se puede ver en la Figura 3. 75.a, el sistema completo es dirigido por un microcontrolador de 16 bits con 16 kb de RAM y 128 kb de memoria flash, en concreto el modelo dsPIC33FJ128GP306 de *Microchip*. A través de salidas PWM, éste controla la tensión de calefacción de los sensores de gas y la potencia de la bomba, al mismo tiempo que a través de entradas de conversión analógica/digital recibe la señal de dichos sensores. Por otro lado, una salida digital permite controlar la conmutación de la electroválvula y, haciendo uso del bus I2C, se controla el sensor de temperatura que lleva incorporado el dispositivo. Por último a, través de las conexiones UART1 y UART2 tenemos conectadas la antena wifi y la pantalla táctil respectivamente. La alimentación del dispositivo la realiza una batería o de un cargador de 12 V, tras ser controlada por convertidores y reguladores. En la Figura 3. 75.b se muestra una fotografía de la nariz electrónica utilizada.

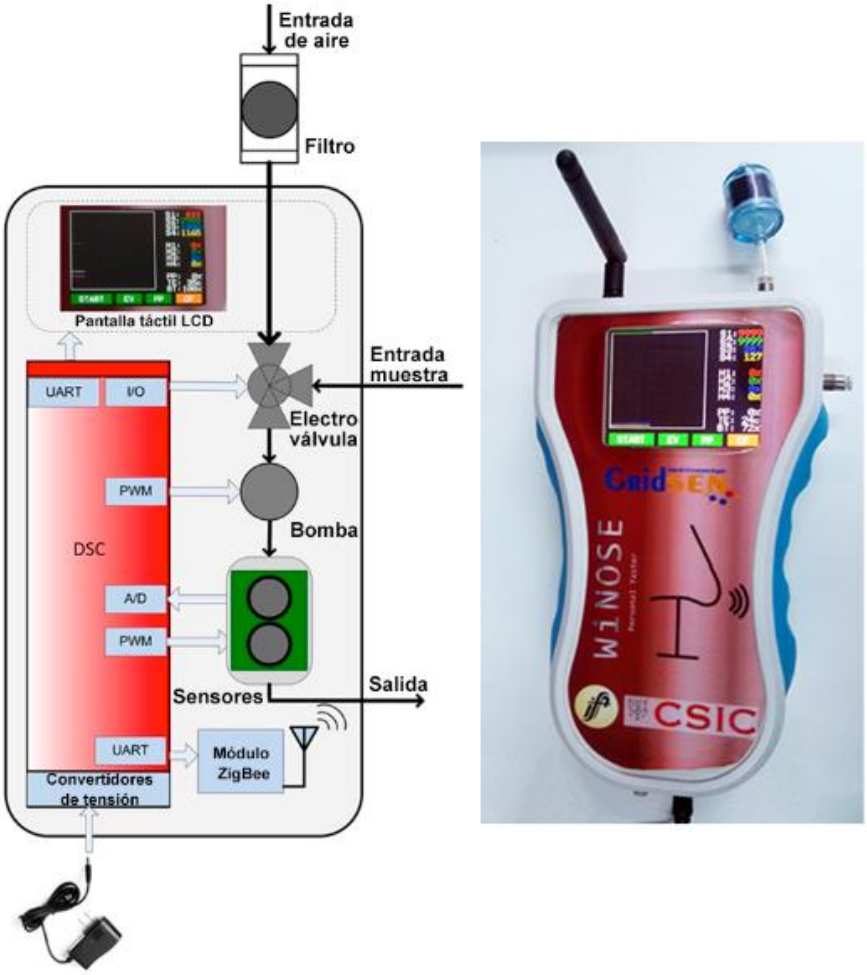

Figura 3. 75 – a) Diagrama de bloques de los componentes de la WiNOSE; b) Fotografía de la WiNOSE v3.0 utilizada.

En la Figura 3. 76 se detallan los distintos componentes de la pantalla principal del dispositivo, entre los que destaca una zona gráfica donde se puede ver la evolución de la resistencia de los sensores con respecto al tiempo.

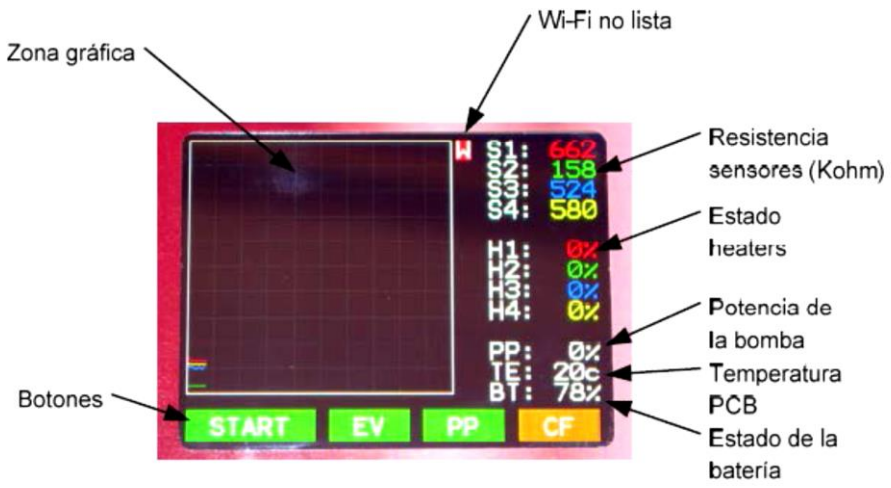

Figura 3. 76 – Elementos de la pantalla principal de la WiNOSE 3.0.

La función de cada uno de los botones inferiores es la siguiente:

- Con START/STOP activaremos o desactivaremos los calefactores en rampa.
- Con EV activaremos o desactivaremos la electroválvula.
- Con PP activaremos o desactivaremos la bomba.
- Con CF se accede a la configuración del modo rampa de las resistencias calefactoras. Esta pantalla es mostrada en la Figura 3. 77.

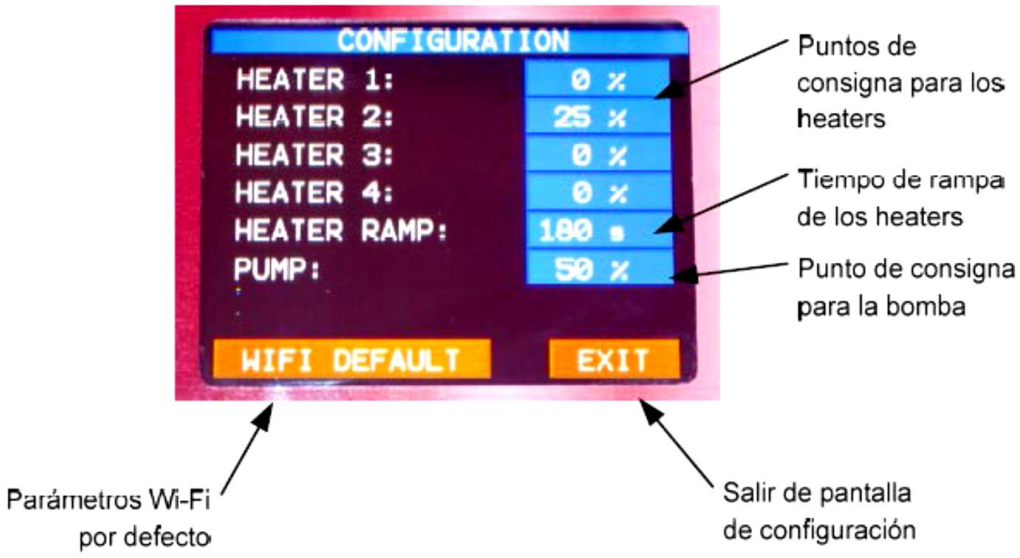

Figura 3. 77 – Pantalla de configuración

Esta nariz electrónica ha sido utilizada para realizar distintos estudios [50] .

4.2.1 Software de adquisición

La nariz se controla a través de un programa desarrollado en *Testpoint*, un lenguaje de programación orientado a objeto. Una captura de pantalla de la interfaz de usuario se muestra en la Figura 3. 78. En el gráfico inferior se muestran las resistencias de los sensores de gases.

En la parte superior se muestran las respuestas. Estas se calculan como la razón de resistencias entre el gas de referencia y la muestra. En esta interfaz simplificada se programan el número de muestras a medir y los tiempos de conmutación de la electroválvula. Existe otra pantalla donde se pueden modificar los valores iniciales de la medida (tiempo entre medidas, calefacción de los sensores y caudal).

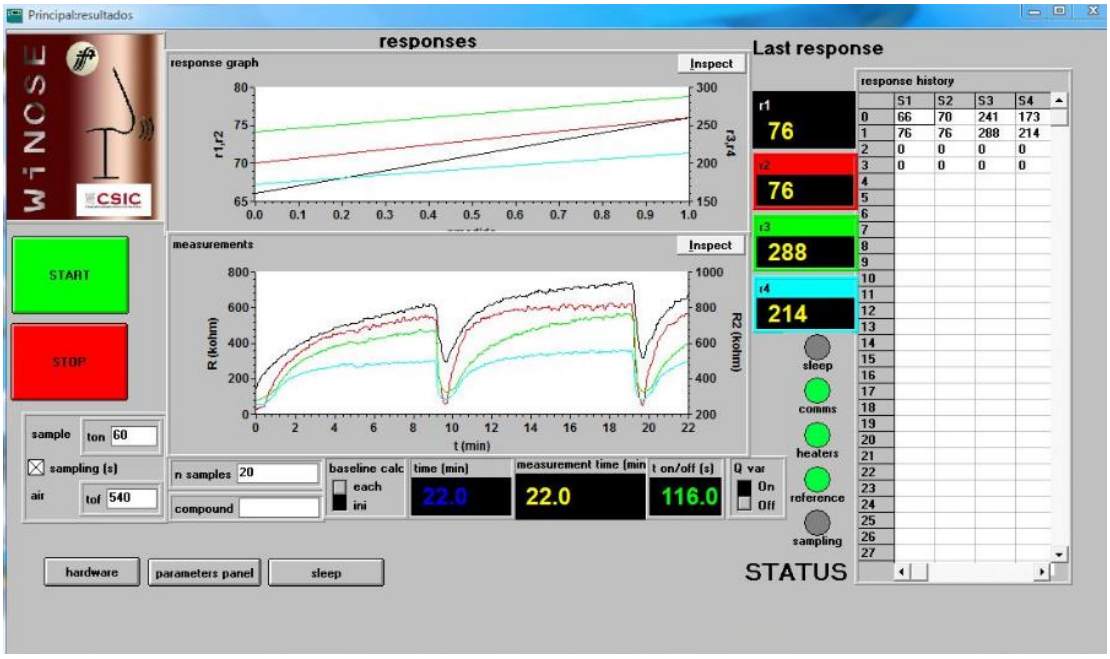

Figura 3. 78 – Programa desarrollado en Testpoint para la adquisición con WiNOSE.

4.3 Módulo para dispositivos inteligentes a través de Bluetooth

El siguiente dispositivo presentado se trata de un módulo de medición de gases con la capacidad de comunicación, vía Bluetooth, con terminales inteligentes haciendo uso de una aplicación. A continuación se describe la estructura del módulo y el protocolo de comunicación con otros dispositivos.

4.3.1 Estructura del sistema

El sistema cuenta con seis sensores: uno para la humedad, uno para la temperatura y cuatro para la detección de gas. El circuito integrado SHT21 de *Sensirion* se ha utilizado para medir la humedad y la temperatura. Para la detección de gases se han utilizado los sensores MOS MiCS-4514, MiCS-5526 y MiCS-5914 de *Sensortech* (descritos en la sección 3.2).

El diagrama de bloques del módulo se representa en la Figura 3. 78. El núcleo del sistema es un microcontrolador de alto rendimiento de 8 bits, modelo PIC18F46K80, de *Microchip*. Consta de hasta 11 canales de entradas analógico/digital (A / D) de 12 bits, 64 kB de memoria de programa, 3648 bytes de RAM, 1024 bytes de EEPROM de datos, 4 módulos de Captura-Comparación-PWM (CCP), 1 módulo de puerto serie síncrono maestro (MSSP), 2 módulos de receptor/transmisor síncrono/asíncrono universal (USART) y una velocidad máxima de operación de 64 MHz.

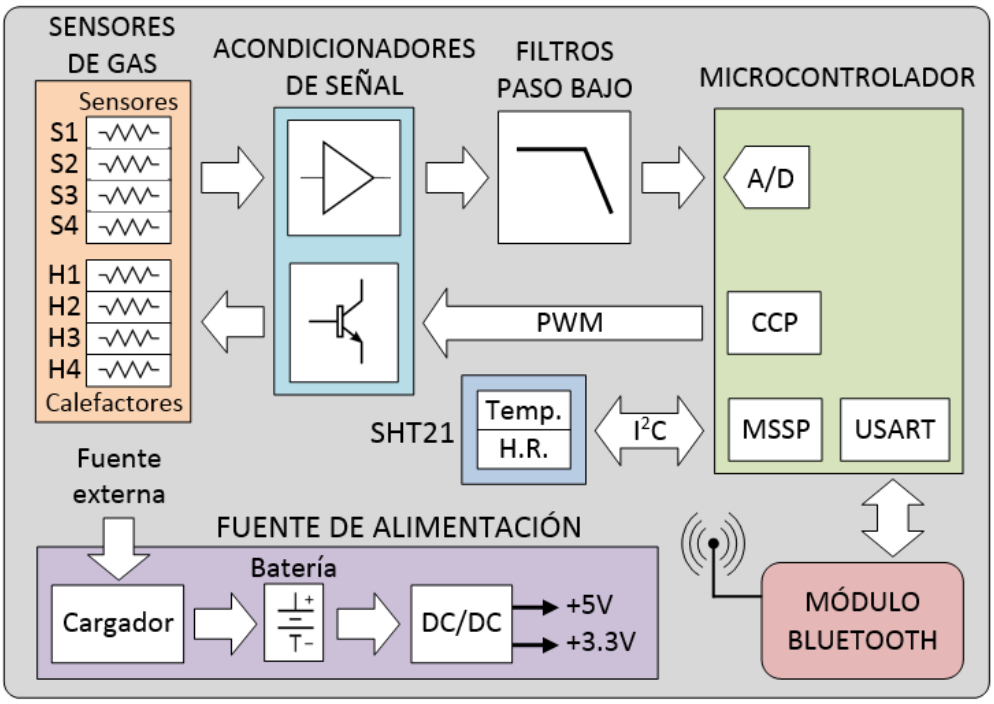

Figura 3. 78 – Diagrama de bloques del módulo diseñado para conexión con teléfonos móviles por Bluetooth.

Los acondicionadores de señales y filtros de paso bajo basados en amplificadores operacionales se utilizan para adaptar las señales analógicas de los sensores de gas a las entradas del microcontrolador. Los módulos CCP generan cuatro señales PWM para controlar los elementos calentadores de los sensores de gas a través de transistores bipolares NPN. Las lecturas de humedad y temperatura (en forma digital) se realizan a través de un bus I2C que se controla desde el módulo MSSP. La información de las lecturas de los sensores y otros datos de interés se envían a través del USART a un módulo Bluetooth, modelo RN42VX de Microchip, que se comunica con la aplicación del teléfono inteligente. El sistema está alimentado por una batería de litio recargable externa de 3.7V y una capacidad 600 mAh. El voltaje de la batería se convierte en 3.3 Vdc y 5.0 Vdc por medio de dos convertidores DC / DC de alta eficiencia. Por último, un controlador de gestión de la carga de la batería también ha incluido en el diseño. En la Figura 3. 79 se muestra el prototipo real fabricado.

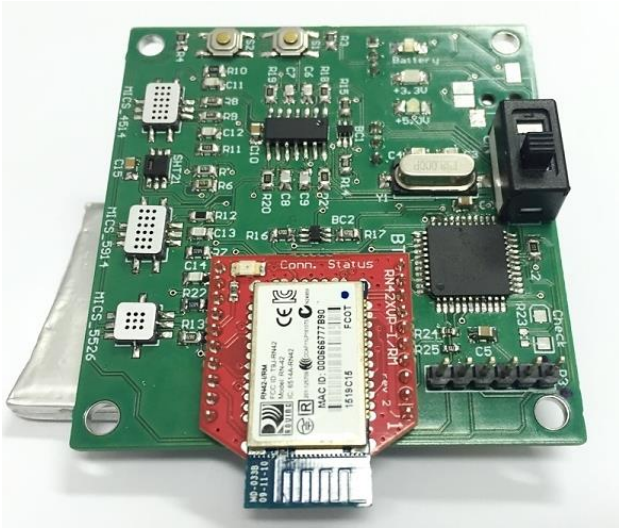

Figura 3. 79 – Módulo para medición de gases con comunicación Bluetooth.

4.3.2 Protocolo de comunicación

La aplicación del teléfono inteligente, encargada de establecer comunicación con el módulo bluetooth con el fin de recoger datos, inicia cualquier transacción con el módulo del sensor, que tiene una función de esclavo. Para establecer la comunicación, algunos comandos son enviados al módulo sensor para recuperar información (lecturas de sensores individuales o globales), o para establecer ciertas acciones (controlar las calefacciones de los sensores, detener el envío de datos o activar algunas pruebas internas). En respuesta, el módulo sensor envía una trama al dispositivo inteligente. Esta trama está compuesta de campos de datos separados por un carácter ASCII ("tabulación horizontal") y terminados con dos caracteres ASCII ("retorno de carro" y "nueva línea"). La información del ciclo de trabajo de la señal PWM utilizada para controlar los elementos calefactores, las lecturas del sensor de gas (con resolución de 12 bits) y la temperatura y la humedad se encapsulan en los campos de datos. En la Tabla 3. 10 se muestra la trama y los campos de datos mencionados.

Tabla 3. 10 – Trama enviada desde el módulo sensor y descripción de cada campo de datos.

H1	\t	H2	\t	H3	\t	H4	\t	TP	\t	RH	\t	S1	\t	S2	\t	S3	\t	S4	\r	\n

Campo	***Descripción***	***Rango***
H1 … H4	Valor de calefacción (PWM duty cycle)	0 – 100 %
S1 … S4	Valor del sensor de gas	0 – 4095 (12 bits)
TP	Temperatura	-45 to +125 degC
RH	Humedad relativa	0 – 100 %
\t	Tabulación horizontal (separador de datos)	
\r\n	Retorno de carro y nueva línea (fin de trama)	

Por último, cabe destacar que el software utilizado en los dispositivos inteligentes es la aplicación "*Bluetooth SPP Tools Pro*", la cual se encuentra disponible de forma gratuita en la Play Store de Android. Desde él se pueden enviar comandos por Bluetooth a la nariz electrónica.

4.4 Adquisición con Multímetro Digital

El multímetro digital modelo Keithley 2700 [51] (mostrado en la figura Figura 3.80) también se ha utilizado para la adquisición de los datos medidos por los sensores de gas. En concreto, se ha combinado con la técnica de micro-extracción en fase sólida.

Figura 3.80 - Multímetro digital Keithley 2700.

Se trata de un multímetro digital con escáner provisto de interfaz GPIB para su conexión al PC, con una resolución de 6 ½ dígitos, y con la capacidad de medir tensión, corriente (continua y alterna), frecuencia, temperatura, y resistencia a 2 y 4 puntas.

Además, es compatible con módulos insertables de la serie Integra de Keithley. Estos módulos de entrada proveen gran flexibilidad con canales de entrada desde 20 hasta 200 (a dos polos), permitiendo enrutar señales, controlar componentes del sistema, y hacer mediciones de precisión con hasta 14 funciones. En este caso, se ha incorporado una tarjeta de relés, en concreto el modelo 7702 (mostrada en la Figura 3.81), con la que se pueden medir hasta 40 canales a la vez.

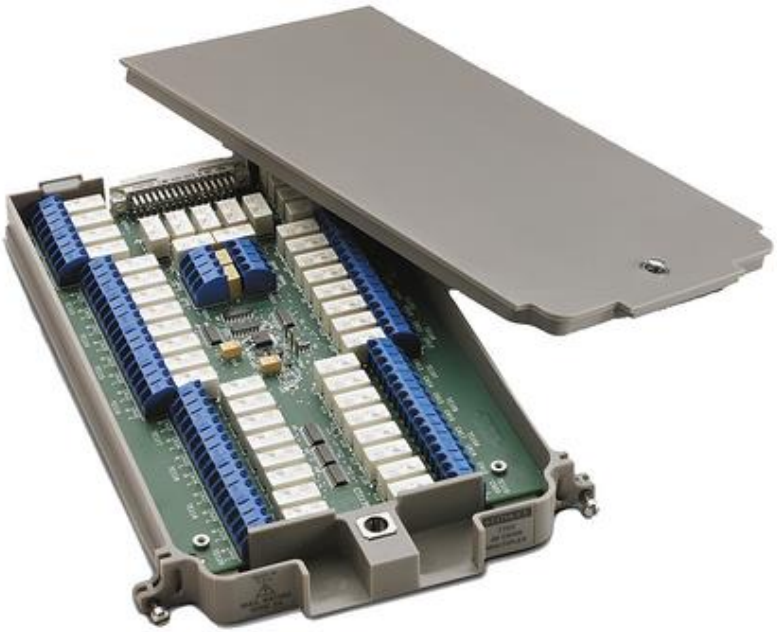

Figura 3.81. Tarjeta multiplexora Keithley 7702

En conclusión, el multímetro 2700 junto con la tarjeta multiplexora 7702 permite medir la resistencia de los sensores de gas utilizados para realizar las mediciones de compuestos contaminantes. El control del sistema se realiza a través de un programa, diseñado en LabVIEW, que mide las resistencias de forma automática esperando pequeños retardos entre la conmutación y la medida de la resistencia para evitar rebotes que causen una lectura errónea. Para ello, el multímetro se conecta al ordenador mediante el cable GPIB-USB. El programa diseñado es presentado brevemente a continuación.

4.4.1 Software de adquisición en LabVIEW

El panel frontal del programa permite al usuario controlar las tensiones de calefacción y comprobar las respuestas de los sensores a través de las gráficas de resultado. Además la interfaz incluye la opción de salvar los datos, comenzar o parar las mediciones, y el retardo entre medidas. Por último, a través de dos deslizadores, se puede controlar las tensiones de calefacción de los sensores.

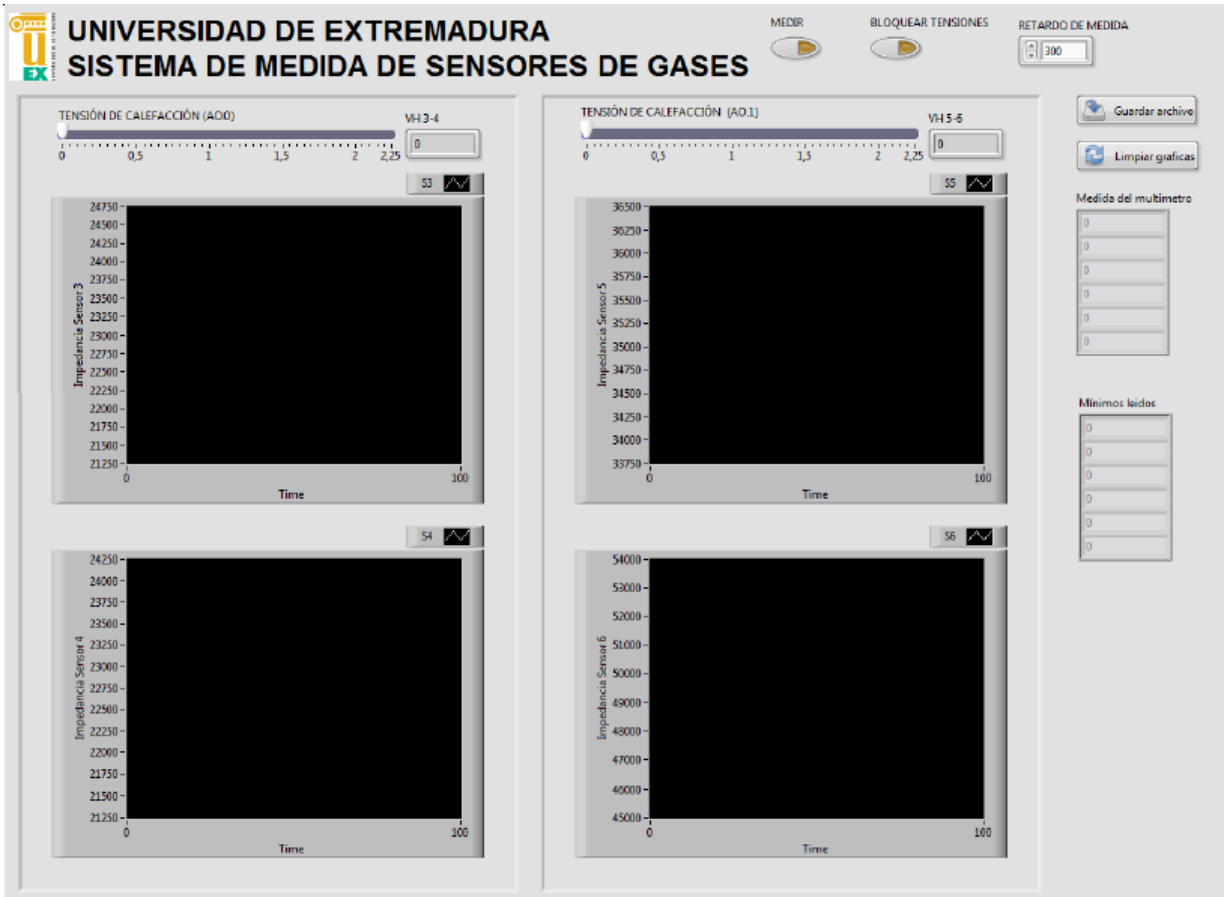

Figura 3. 82 – Panel frontal del programa de control diseñado.

En resumen, el software diseñado tiene dos objetivos principales: la generación de tensiones de polarización para los sensores, y lectura de los valores de impedancias de los sensores.

5 Procesado de Datos

Como se ha descrito anteriormente, los sistemas de detección de contaminantes desarrollados están conformados por varias partes, donde la última se corresponde con el procesamiento de los datos recogidos por los dispositivos de medición y almacenados.

Estos datos se almacenan en formato de texto (.txt, .csv o .xls, dependiendo del dispositivo utilizado) para su posterior tratamiento. Éste, como se estableció en el capítulo 2 (Figura 2.25), se divide en cuatro etapas: pre-procesamiento de la señal, reducción del número de variables, predicción, y toma de decisión (o validación). Se ha diseñado un programa en Matlab, cuyo entorno permite llevar a cabo cada una de estas fases mostrando, a su vez, los resultados obtenidos. En la Figura 3. 83 se muestra el menú inicial mostrado, el cual permite elegir entre las distintas opciones. A lo largo de este apartado se describen cada una de las funciones que permite realizar dicho programa.

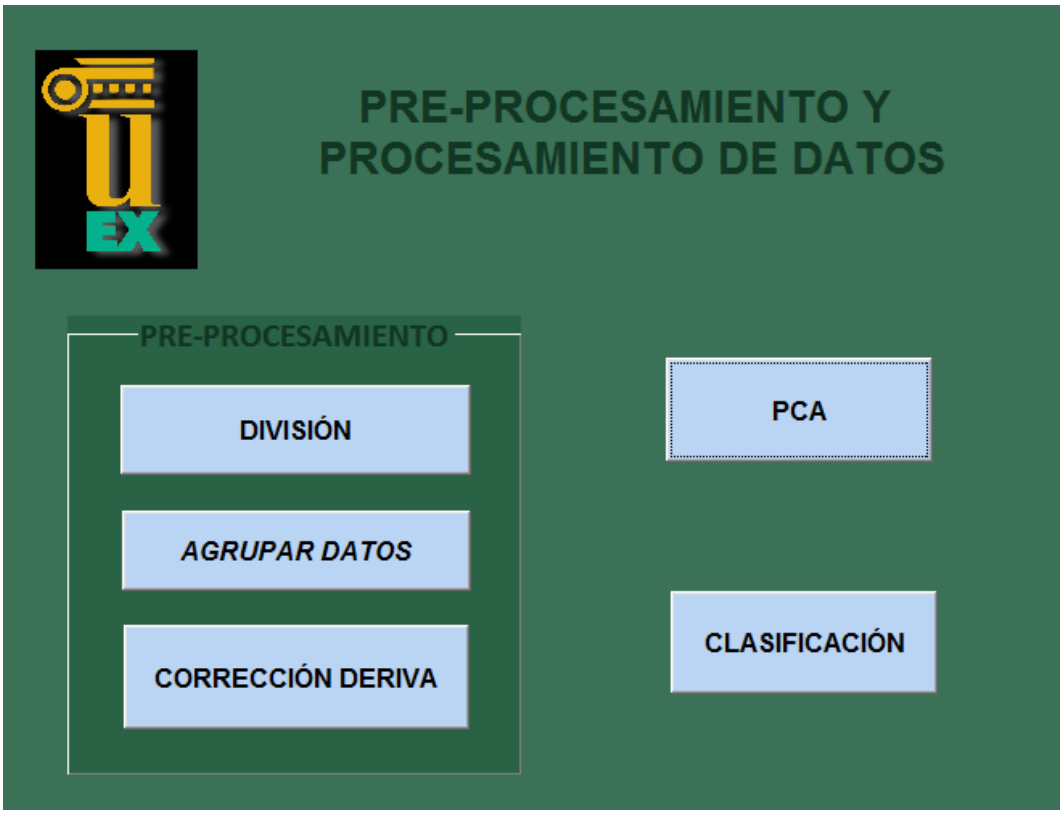

Figura 3. 83 – Menú principal del programa de pre-procesamiento y procesamiento de datos diseñado en Matlab.

Por otro lado, también se han hecho uso de técnicas "fuzzy" y tareas de clasificación remota, al margen del programa, que también son descritas en los siguientes apartados.

5.1 Pre-procesado de la señal.

Esta primera fase es la encargada de extraer la información principal de los datos recogidos en cada una de las mediciones realizadas para poder realizar su posterior procesamiento. En concreto, las funciones que se pueden llevar a cabo en este caso son: eliminación del posible ruido existente en los datos y separación de cada medición en el conjunto de datos, extracción de la características haciendo uso del algoritmo de resistencia relativa [52], compensación de la deriva que puede aparecer en las mediciones, y preparación del vector de características para su uso en posteriores etapas del procesamiento.

5.1.1 Eliminación de ruido, separación, y extracción de característica

La ventana que aparece al pulsar el botón "División" permite importar datos recogidos por los distintos dispositivos de medida utilizados: módulo bluetooth, WiNOSE, o la red inalámbrica de sensores. En primer lugar, ofrece la posibilidad de aplicar un filtro de ruido (especificando la frecuencia de corte y natural). Por otro lado, permite la división de la señal completa de las distintas mediciones realizadas a un mismo compuesto. Para ello, se buscan los puntos de inflexión de las señales, que indican el cambio de gas conducido. Los parámetros "Tolerancia" y "Salto" permiten el ajuste de la sensibilidad a cambios de pendiente, mientras que el parámetro "Muestra de referencia" permite decidir qué sensor se utiliza de referencia para realizar la división. En la Figura 3. 84 se observa una captura de pantalla.

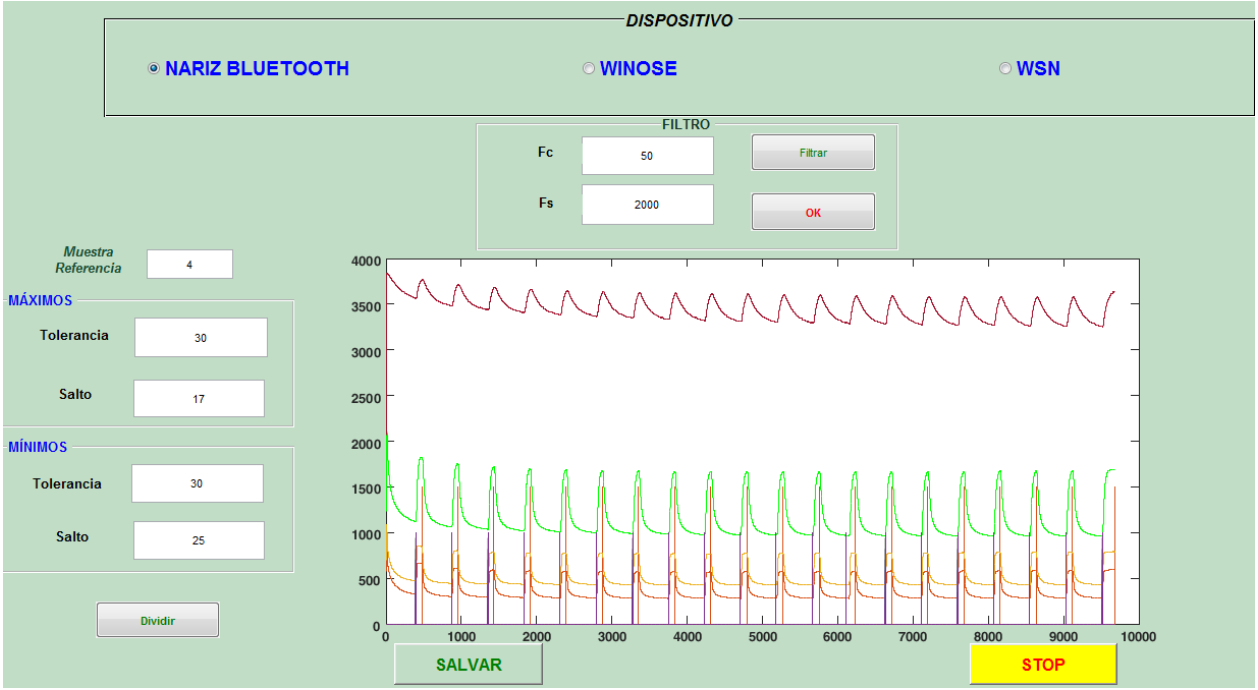

Figura 3. 84 – Panel de filtro y división de señales procedentes de los distintos dispositivos utilizados.

La función de división de la señal es necesaria en el caso de las pruebas realizadas con el generador de vapores o la línea de gases en conjunción con el conmutador, ya que, en estos casos, no se reciben datos temporales del estado de las electroválvulas que permiten conducir el gas de referencia o el contaminante.

Por último, la opción de guardar se encarga de almacenar los puntos característicos de cada medición para cada sensor (línea base y valor del sensor en presencia del gas objetivo).

5.1.2 Corrección de deriva.

En algunos casos existe la posibilidad de que aparezca el efecto de deriva en los resultados obtenidos, el cual que puede derivar en una lenta y aleatoria variación temporal de la respuesta del sensor. A grandes rasgos, esta deriva puede ser aditiva o multiplicativa [53]. En los resultados obtenidos en diferentes mediciones realizadas en el seno de esta tesis, se ha observado que habitualmente se encuentran problemas de deriva de tipo aditiva.

Para corregir esta deriva de los sensores, se modela el efecto del tiempo sobre la medida arrojada por el sensor a través de la ecuación (3. 5).

$$S_X = \alpha_1 t + \alpha_0 + \varepsilon \qquad (3.\ 5)$$

Donde S_X se corresponde con la respuesta del sensor X, t es el tiempo que transcurre desde la primera medida, α_0 es el valor de la primera medida correcta, α_1 es la variación de la respuesta del sensor por unidad de tiempo y ε es la variabilidad entre muestras por causas no asignables, la cual sigue una distribución normal de media 0 y varianza σ ($\varepsilon \sim N(0, \sigma)$).

Mediante una regresión lineal de primer orden, se ajustan los resultados obtenidos a una recta cuya expresión matemática se presenta en la expresión (3. 6).

$$S'_X = \alpha_1 t + \alpha_0 \qquad (3.\ 6)$$

Una vez obtenidos los coeficientes de la regresión lineal simple, se corrige la deriva de los sensores realizando la operación mostrada en la ecuación (3. 7).

$$S_{X,corr} = (S_X - (S'_X - \alpha_0)) = +\alpha_0 + \varepsilon \qquad (3.\ 7)$$

$S_{X,corr}$ corresponde a la respuesta del sensor X corregida mediante una regresión lineal simple, puesto que su expresión se reduce a la salida del sensor en la primera medida más la variabilidad no asignable.

En caso de que siga existiendo problemas de alta deriva, los datos, ya corregidos, son reordenados de menor a mayor valor y se vuelve a aplicar la misma metodología de corrección.

En la Figura 3. 85 se muestra un ejemplo la ventana que permite realizar los trabajos de corrección de deriva en los datos de las mediciones. Al cargar los datos deseados, se muestran los resultados del primer compuesto para su corrección. Entre las opciones que se ofrecen, se encuentra la de eliminar mediciones fuera de rango, realizar la primera corrección descrita anteriormente, y realizar la segunda corrección. Mediante los pulsadores "Anterior" y "Siguiente" se puede navegar a través de todos los compuestos existentes en las mediciones cargadas. Una vez llevadas a cabo las correcciones pertinentes, se ofrece la posibilidad de almacenar los nuevos datos en un archivo de tipo ".xls".

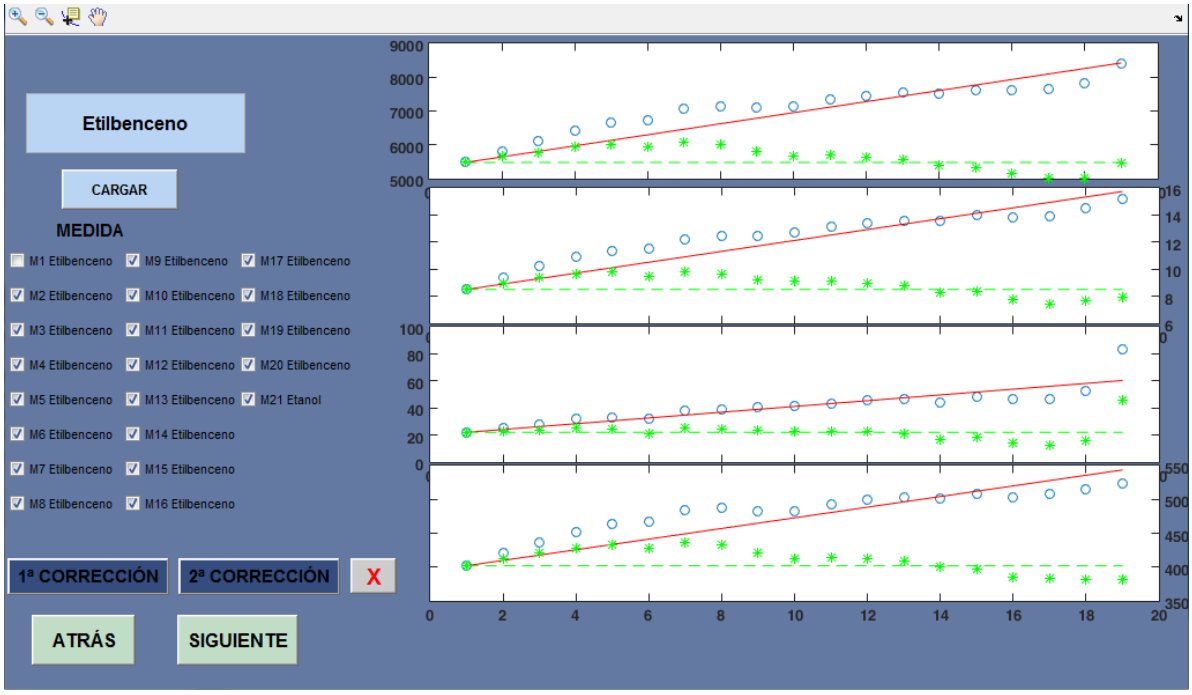

Figura 3. 85 – Ejemplo de corrección de deriva de datos pertenecientes a datos de Etilbenceno. Los puntos azules y línea de tendencia roja se corresponden a los datos originales; los puntos verdes pertenecen a los mismos tras realizar la primera corrección de deriva programada.

Cabe destacar que antes de llevar a cabo la corrección de esta deriva, se ha incluido la opción de unificación de los datos resultantes de cada componente en el apartado anterior en un único archivo descifrable por este programa de corrección de deriva. Además, en el caso de que los datos provengan del módulo "bluetooth" para teléfonos móviles, se encarga de transformar los valores a unidades de resistencia eléctrica. Por último, realiza la manipulación de la línea base para conseguir el vector definitivo de características. En este caso, el algoritmo utilizado para el cálculo de las respuestas es el de resistencia relativa (RR), que se trata de una relación entre el valor de la línea base y el valor de resistencia durante la exposición al gas contaminante. El panel del programa que permite realizar estas funciones se muestra en la Figura 3. 86.

Figura 3. 86 – Ventana de unificación de datos de distintos compuestos en un único archivo.

5.2 Reducción de variables

Debido a la alta dimensionalidad que pueden adquirir los vectores de características procedentes de la anterior fase, surge la necesidad de llevar a cabo una reducción de variables que reduzca el coste computacional del proceso y la redundancia de datos.

El programa de procesamiento diseñado en este trabajo incluye la técnica de análisis de componentes principales (PCA) [54] para llevar a cabo esta reducción de dimensión de los datos y consiguiendo mejores resultados de clasificación. La ventana correspondiente del programa diseñado con este fin es mostrada en la Figura 3. 87. Éste ofrece la posibilidad de cargar o guardar los datos, eliminar las mediciones o sensores no deseados en el proceso, y representar el PCA (en dos dimensiones o en tres dimensiones) tras la elección de las componentes que se desean utilizar. El porcentaje de varianza experimentado por cada variable es indicado en los ejes de las gráficas resultantes.

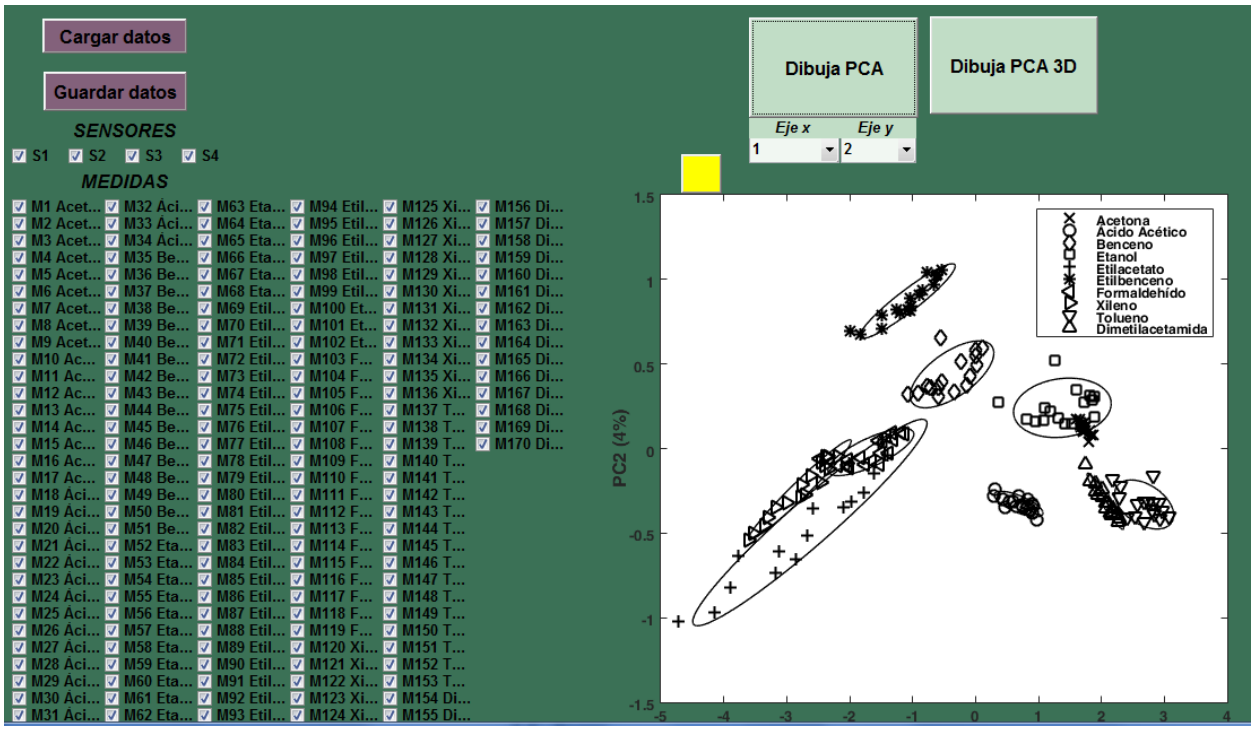

Figura 3. 87 – Ventana para la realización del Análisis de Componentes Principales (PCA) y su representación gráfica en 2D o 3D.

5.3 Predicción

La predicción se trata de la etapa clave del procesamiento de los datos, ya que es la encargada de resolver el problema original, ya sea de agrupamiento, regresión, o clasificación. Como se explica en el capítulo 2, el primero de ellos, *agrupamiento* o *clustering*, se centra en establecer relaciones estructurales entre distintos compuestos. Por otro lado, la *regresión* busca predecir alguna característica cuantitativa de un compuesto. Por último, la *clasificación* tiene como objetivo la etiquetación de una muestra desconocida en una clase aprendida anteriormente.

En este caso se llevan a cabo tareas de clasificación. Para ello, se hace uso de clasificadores basados en redes neuronales artificiales (ANN) basados en redes probabilísticas o en el perceptrón multicapa con algoritmo de aprendizaje con retropropagación, ya que se tratan de los más utilizados.

El programa diseñado (Figura 3. 88) permite elegir entre ambos tipos de clasificadores, permitiendo además la introducción del número de capas ocultas en el caso del perceptrón multicapa, la elección de la anterior realización del análisis de componentes principales y, en caso afirmativo, del número de componentes para dicho análisis. Una vez realizada la clasificación, se muestra la matriz de confusión y la tasa de éxito obtenido en el proceso de clasificación.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	18	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	17	0	0	0	1	0	0	0
4	0	0	0	19	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	17	0	1	0	0	0
6	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	15	3	0	0
8	0	0	0	0	0	0	1	17	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	17	1
10	0	0	0	1	0	0	0	0	1	16

Figura 3. 88 – Panel del programa para la realización de la clasificación de los datos utilizando redes neuronales artificiales.

5.3.1 Redes Neuronales Probabilísticas (PNN):

Las Redes Neuronales Probabilísticas (PNN) es un tipo de red neuronal de feedforward, cuya estructura original [55] se trata de una implementación de red neuronal directa de la estimación de la densidad de probabilidad de probabilidad de Parzen (PDF) y la regla de clasificación de Bayes (REF).

En este trabajo se han formado redes neuronales probabilísticas (PNN) con los datos recogido para realizar clasificaciones. En general, estas redes se han compuesto por cuatro capas. En la capa de entrada se corresponde con los componentes del PCA utilizados. La siguiente capa es la capa de patrón. Esta capa tiene un número de neuronas igual a los vectores patrón de entrenamiento, agrupados por clases, donde se evalúa la distancia entre el vector de prueba y un patrón de aprendizaje. El propósito de esta capa es medir y pesar, con una función radial, la distancia del vector de capa de entrada con cada elemento de conjunto de entrenamiento. La tercera capa, la capa de suma, contiene una neurona para cada clase. Esta capa añade las salidas de las neuronas patrón pertenecientes a la misma clase. Finalmente, la capa de salida es simplemente un “limitador” que busca el valor máximo de la capa de suma. Entonces, el valor más alto es seleccionado y toma el valor 1 como resultado, mientras que el resto de salidas toman el valor 0.

5.3.2 Perceptrón Multicapa

En concreto, el algoritmo utilizado se trata del perceptrón multicapa con algoritmo de aprendizaje de retropropagación.

Como se explica en el apartado 6.5.3.1.2 del capítulo 2, un perceptrón multicapa (MLP) es un modelo de red neuronal artificial de feedforward que asigna conjuntos de datos de entrada a un conjunto de salidas apropiadas. Un MLP consiste en múltiples capas de nodos en un gráfico dirigido, con cada capa completamente conectada al siguiente. Excepto para los nodos de entrada, cada nodo es una neurona (o elemento de procesamiento) con una función de activación no lineal. El algoritmo de retropropagación es la regla de aprendizaje más adecuada para MLP. Se trata de dos fases: en primer lugar, una etapa de avance directo en la que la información de entrada exterior sobre los nodos de entrada se propaga hacia delante para calcular los indicadores de información de salida en la unidad de salida y, en segundo lugar, una fase inversa en la que las alteraciones de los pesos de conexión se ajustan basándose en las diferencias entre las indicaciones calculadas y las reales en las unidades de salida.

5.3.3 Clasificación Borrosa (Fuzzy)

La clasificación de los datos también puede ser llevada a cabo haciendo uso de técnicas de lógica difusa o "fuzzy". Ésta se trata de una extensión matemática de la lógica clásica más restrictiva.

En la lógica clásica, un conjunto se define como una lista desordenada de elementos, A = {aj}, donde cada elemento aj pertenece al conjunto, y por lo tanto no pertenece a ningún conjunto fuera de A. Sin embargo, en la lógica difusa, un elemento puede pertenecer solo parcialmente a un conjunto dado. Para determinar el grado de pertenencia de cada elemento a un conjunto, se asigna un valor μ al objeto entre 0 (fuera del conjunto) y 1 (completamente dentro del conjunto).

Se ha diseñado un clasificador difuso para realizar la clasificación de cada contaminante como una tupla <μ, L>, donde L es una etiqueta lingüística que identifica un compuesto (por ejemplo, etilbenceno o tolueno) y μ es el grado numérico de pertenencia a L. Habitualmente, μ se implementa para un sensor particular como una función sobre los posibles valores detectados, x, de manera que la función de pertenencia, μ (x), se puede modelar de acuerdo con los valores reales proporcionados por los sensores individuales en situaciones prácticas.

Las reglas en lógica difusa pueden ser formadas como resultado de una operación lógica entre los conjuntos asociados a sensores individuales. Para propósitos de clasificación, normalmente se calcula una regla de clasificación a través de una operación "AND" difusa sobre varias funciones de pertenencia aplicadas a variables. A medida que cada regla trata de seleccionar una respuesta característica de los sensores a un compuesto en particular, se construye una regla para cada sustancia destinada a ser clasificada [56].

El módulo difuso genera la clase en la que un contaminante tiene el grado más alto de pertenencia ($L_{MÁX}$). Esta respuesta puede ser almacenada en una base de datos de conocimiento, la cual puede ser utilizada para optimizar la respuesta del clasificador en la etapa de entrenamiento. Una vez que se ha modelado y verificado esta respuesta, la base de datos de conocimiento puede utilizarse todavía para fines de registro o puede adaptarse para ajustarse a posibles derivaciones de sensores cuando se solicite.

5.4 Toma de decisión. Validación

Por último, la validación se trata de un paso importante que permite evaluar la estimación de errores del sistema de predicción diseñado y entrenado.

El método de validación utilizado en este trabajo es "crossvalidation" o validación cruzada, debido a que los mismos datos son utilizados para entrenamiento y validación de los sistemas, consiguiendo de esta manera reducir el número de medidas. De esta forma se consigue optimizar del rendimiento de la evaluación de los dispositivos diseñados.

En concreto, y debido a la baja cantidad de mediciones realizadas como consecuencia del elevado coste de su realización, la validación cruzada "Leave-One-Out" o de orden 1 [57] es el método más adecuado. Éste consiste en entrenar una serie de redes distintas (en este caso, tantas como el número de mediciones) usando vectores de entrenamiento, mientras que la validación de la red entrenada se lleva a cabo utilizando el vector restante, excluido del conjunto de entrenamiento. Este procedimiento se repite hasta que todos los vectores son validados. Los resultados de esta validación se muestran en una matriz de confusión (también llamada tabla de contingencia o matriz de error). Esta matriz permite la visualización del rendimiento de los algoritmos propuestos, donde cada columna representa las instancias de una clase predicha, mientras que cada fila representa las instancias de una clase real (valores reales).

Este paso es realizado en el programa correspondiente a la clasificación, descrito en el apartado 5.3.

5.5 Clasificación Remota

Por último, también se propone en este trabajo un software para adquirir, clasificar y proporcionar los datos relativos a los contaminantes a través de un servicio web RESTful [58] haciendo uso de los métodos de clasificación descritos anteriormente. Los datos y servicios de accesibilidad son las características más importantes a ser abordadas, y por lo tanto, ofrecer una aplicación fácil de usar con bajos requerimientos, accesible desde lugares remotos y disponibles utilizando diferentes tipos de dispositivos (PC, tabletas y teléfonos celulares), son las principales causas del desarrollo de este sistema.

5.5.1 Metodología

Se plantea una metodología (Figura 3. 89) enfocada en definir los niveles principales que deben ser tomados en cuenta en el proceso de desarrollo de un sistema clasificador de contaminantes. Además, esta metodología está dividida en dos secciones (redes neuronales y "fuzzy".

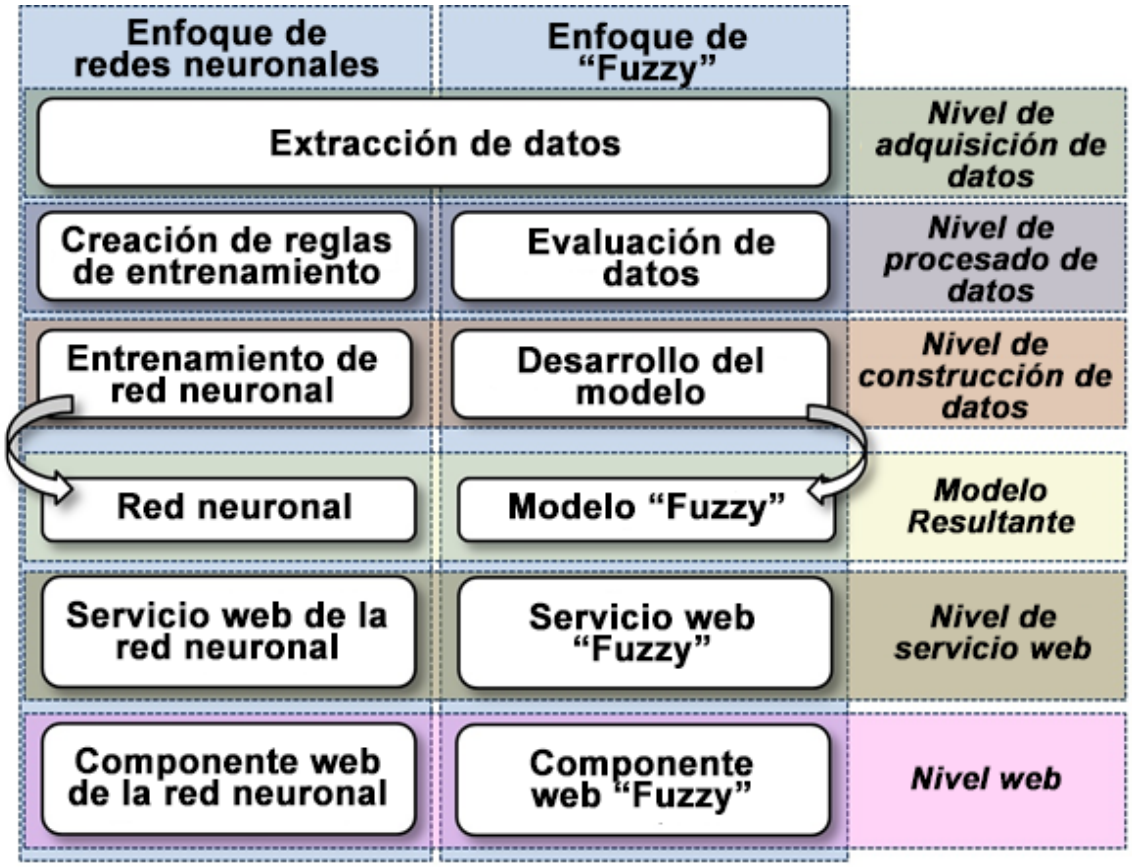

Figura 3. 89 – Metodología de desarrollo de la estructura.

El objetivo del primer nivel de esta metodología es componer un conjunto de datos que se utilizará para construir modelos de clasificación de contaminantes. Este conjunto de datos se extrae de una variedad de experimentos utilizando dispositivos de medición y varios tipos de contaminantes. En el caso de la red neuronal, la información adquirida se transforma en reglas de entrenamiento que se aplicarán al entrenar una red neuronal. Por otro lado, en el caso de clasificación difusa, el conjunto de datos es estudiado, evaluado y analizado con el objetivo de extraer propiedades y relaciones relevantes entre los datos. El resultado de ambas alternativas son dos modelos (red neuronal o modelo difuso) para clasificar los contaminantes. A continuación, el nivel de servicio web conecta el sistema con usuarios y aplicaciones externos. Para apoyar los accesos remotos, el marco propuesto se basa en el enfoque del servicio Web RESTful, el cual ha aparecido como una alternativa rentable para la construcción de servicios web, basada en exponer un sistema a través de "recursos". Es decir, los sistemas remotos ofrecen acceso a la aplicación cliente a los recursos confiando en un conjunto reducido de acciones como obtener, publicar, añadir y eliminar operaciones. Por último, el nivel web define una aplicación web de alto rendimiento que admite solicitudes en línea y permite a los usuarios conectarse con los servicios.

5.5.2 Estructura

Siguiendo la metodología propuesta, se ha desarrollado una nueva plataforma para clasificar contaminantes en la que se integran las siguientes tecnologías:

- Servicios web de tipo REST, que proporcionan un nuevo enfoque para poder acceder a los servicios utilizando un mecanismo de conexión simple y rápido.
- AJAX (Asynchronous JavaScript y XML) permite a las aplicaciones realizar peticiones y continuar realizando sus operaciones mientras que la respuesta está siendo procesada por el servidor.
- Aplicaciones dinámicas de Internet (RIA), que son una novedosa tendencia que permite desarrollar aplicaciones con las mismas características y funciones que las ofrecidas por las aplicaciones de escritorio, y en las que la parte del interfaz se localiza en el lado del usuario junto con algunas acciones simples, mientras que manipulación de datos y operación complejas quedan del lado del servidor.
- La plataforma de componentes web, que proporciona una infraestructura para la construcción de aplicaciones web de alto rendimiento.

La estructura de la plataforma propuesta junto con los diferentes niveles que integran la plataforma se muestra en la Figura 3. 90.

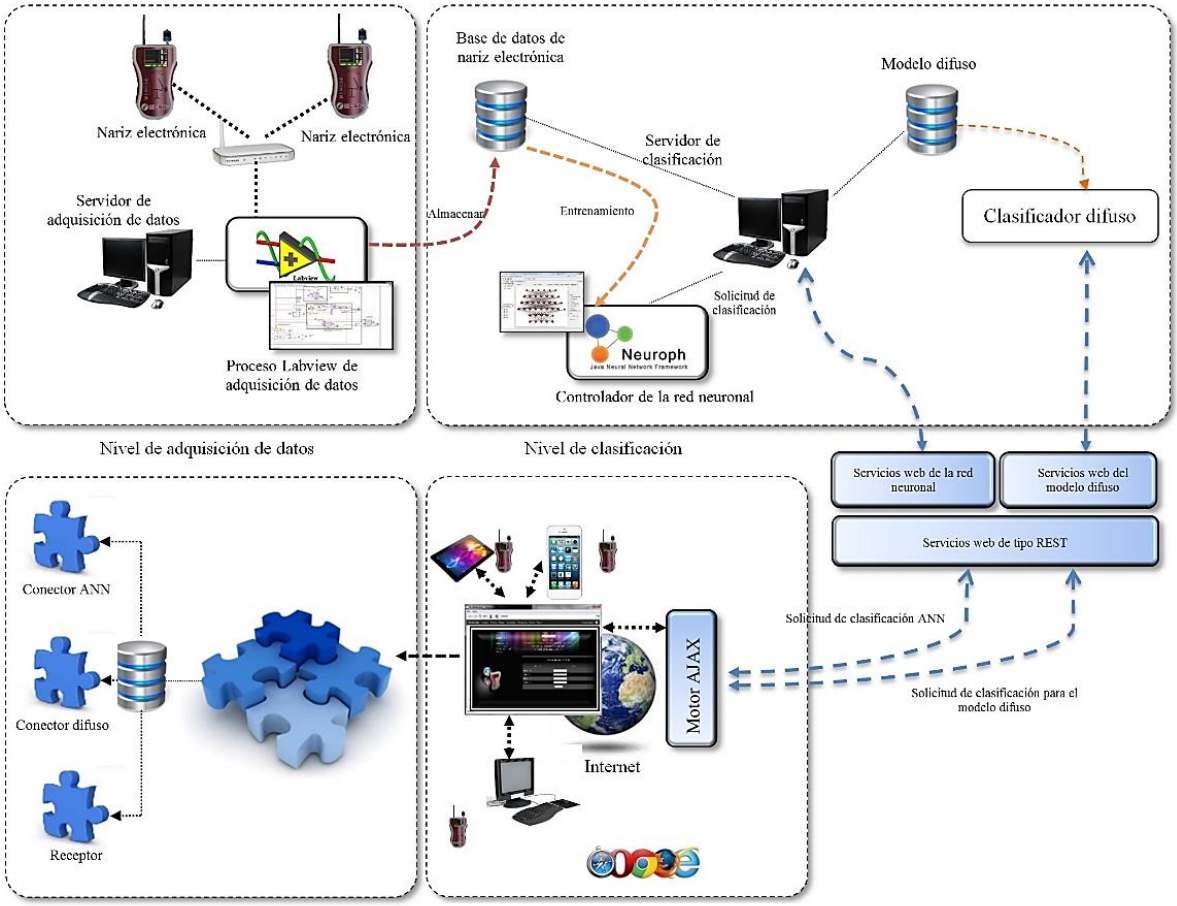

Figura 3. 90 – Plataforma orientada a servicios para la detección de contaminantes.

La capa de adquisición de datos implementa el nivel de adquisición de datos definido en la metodología propuesta, además desarrolla un algoritmo para extraer información de los dispositivos de nariz electrónica y almacenar los datos en una base de datos. La capa de clasificación de datos está relacionada con aquellos niveles que gestionan las técnicas de

clasificación, mientras que los servicios web de tipo REST ofrecen servicios para conectar el sistema con usuarios externos. Por último, las capas de interfaz de usuario y la plataforma de componentes web se combinan para ofrecer una aplicación web que permita la clasificación de los contaminantes.

La Figura 3. 91 muestra una captura de pantalla de la aplicación web, a la cual se puede acceder a través de la dirección http://terminair.unex.es. En esta plataforma, el usuario debe introducir cuatro valores exactos correspondientes a la medida de cada sensor y seleccionar el tipo de clasificación. Dependiendo de la elección realizada, diferentes tipos de componentes web son automáticamente descargados y activados. Finalmente, el servicio web correspondiente se activa y se muestra el resultado de la clasificación.

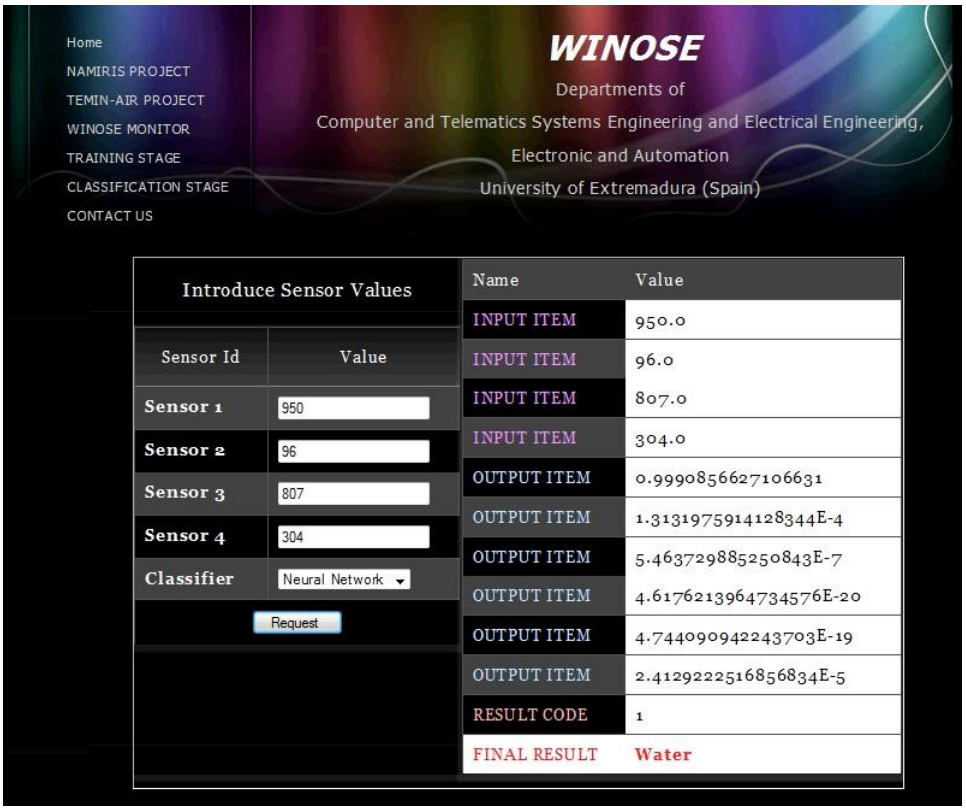

Figura 3. 91 – Captura de pantalla de la aplicación web diseñada.

6 Referencias

[1] G. Vas y K. Vékey, «Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis,» *Journal of Mass Spectrometry,* vol. 39, pp. 233-254, 2004.

[2] S. Ulrich, «Solid-phase microextraction in biomedical analysis,» *Journal of Chromatography A,* vol. 902, pp. 167-194, 2000.

[3] J. A. Koziel, J. Noah y J. Pawliszyn, «Field sampling and determination of formaldehyde in indoor air with solid-phase microextraction and on-fiber derivatization.,» *Environmental*

Science & Technology, vol. 35, nº 7, pp. 1481-1486, 2001.

[4] J. Pawliszyn, Applications of Solid Phase Microextraction, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999.

[5] K. A. Maruya, W. L. Lao, D. Tsukada y D. W. Diehl, «A passive sampler based on solid phase microextraction (SPME) for sediment-associated organic pollutants: Comparing freely-dissolved concentration with bioaccumulation,» *Chemosphere,* vol. 137, pp. 192-197, 2015.

[6] H. Chen, P. Cao, B. Li, D. Sun, Y. Wang, J. Li y Y. Liu, «Effect of water content on thermal oxidation of oleic acid investigated by combination of EPR spectroscopy and SPME-GC-MS/MS,» *Food Chemistry,* vol. 221, pp. 1434-1441, 2017.

[7] W. Laopongsit, G. Srzednicki y J. Craske, «Preliminary study of solid phase micro-extraction (SPME) as a method for detecting insect infestation in wheat grain,» *Journal of Stored Products Research,* vol. 59, pp. 88-95, 2014.

[8] K.-P. Chao, P. Wang y B.-H. Wang, «Determining the permeability of organic solvents through PVC pipes using a direct SPME model,» *Polymer Testing,* vol. 56, pp. 110-114, 2016.

[9] A. Aresta y C. Zambonin, «Simultaneous determination of salicylic, 3-methyl salicylic, 4-methyl salicylic, acetylsalicylic and benzoic acids in fruit, vegetables and derived beverages by SPME–LC–UV/DAD,» *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,* vol. 121, pp. 63-68, 2016.

[10] N. H. Snow y G. C. Slack, «Head-space analysis in modern gas chromatography,» *Trends in Analytical Chemistry,* vol. 21, nº 9-10, pp. 608-617, 2002.

[11] P. Mielle y F. Marquis, «An alternative way to improve the sensitivity of electronic olfactometers,» *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 58, nº 1-3, pp. 526-535, 1999.

[12] A. C. Soria, M. J. García-Sarrió y M. L. Sanz, «Volatile sampling by headspace techniques,» *Trends in Analytical Chemistry,* vol. 71, pp. 85-99, 2015.

[13] B. Kolb y L. S. Ettre, Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice. Second Edition., Wiley - Interscience, 2006.

[14] B. Boyle, «The Complete Guide to Testing Chemical Sensors,» Owlstone NanoTech Inc..

[15] J. A. Galiano y F. Palomares, «TUBOS DE PERMEACION . Su empleo en la preparación atmósferas controladas de gases.,» Junta de Energía Nuclear, Madrid, 1981.

[16] Owlstone Ltd, «GEN-SYS User Manual,» 2008. [En línea]. Available: www.owlstonenanotech.com.

[17] K. Instruments, «Easidew Online Dew Point Hygrometer. User Manual.,» 2014.

[18] N. Instruments, «User Guide NI USB-6008/6009. Bus-Powered Multifunction DAQ USB Device,» 2015. [En línea]. Available: ni.com/manuals.

[19] N. Instruments, «Device Specifications NI USB-6009. Bus-Powered Multifunction DAQ USB Device.,» 2015. [En línea]. Available: ni.com/manuals.

[20] L. Brooks Instrument, «Installation and Operation Manual. Brooks® Smart-Series Digital Mass Flow Meters and Controllers,» 2008.

[21] Unitronics, «Visilogics Software Manual - V230-21-G23.,» 2004.

[22] J. Ford, «"E2v to sell non-core businesses to Baird for £14.7m.",» *The Engineer,* 16 05 2012.

[23] S. SensorTech, «Metaloxide (MICS),» [En línea]. Available: https://sgx.cdistore.com/Manufacturers/e2v/FP/Gas_Sensor/?type=528&manf=364&cate=364:5&NavType=2&sd=true#null.

[24] «FIGARO Engineering inc,» [En línea]. Available: http://www.figaro.co.jp.

[25] N. Taguchi, «Gas detecting device». U.S. Patente 3631436, 3 Octubre 1972.

[26] P. Clarke, «AMS buys Cambridge sensor startup,» *EE Times Europe,* 16 06 2016.

[27] «ZigBee Alliance,» [En línea]. Available: http://www.zigbee.org/.

[28] I. Institute of Electrical and Electronics Engineers, «IEEE Std.802.12.4: Wireless Medium Access Control (MAC) and Physical Layer (PHY) Specifications for Low Rate Wireless Personal Area Networks (LR-WPANs),» IEEE Press, New York, 2003.

[29] Z. Alliance, «ZigBee Specification Document 053474r20,» 10 September 2012. [En línea]. Available: http://www.zigbee.org/download/standards-zigbee-specification/.

[30] «International Organization for Standardization,» [En línea]. Available: https://www.iso.org/.

[31] I. S. Asociation, «802®. IEEE Standard for Local and Metropolitan Area Networks: Overview and Architecture,» LAN/MAN Standards Committee, 2014.

[32] F. Eady, Hands-On ZigBee: Implementing 802.15.4 with Microcontrollers, Newnes, 2007.

[33] S. Farahani, ZigBee Wireless Networks and Transceivers, Newnes, 2008.

[34] D. Gislason, Zigbee Wireless Networking, Newnes, 2007.

[35] P. Baronti, P. Pillai, V. W. Chook, S. Chessa, A. Gotta y Y. F. Hu, «Wireless sensor networks: a survey on the state of the art and the 802.15.4 and ZigBee standards,» *Computer Communications,* vol. 30, nº 7, pp. 1655-1695, 2007.

[36] W. D. Online, «MaxStream Acquired By Digi International In $38.5 Million Deal,» 31 July 2006. [En línea]. Available: http://www.wirelessdesignonline.com/doc/maxstream-acquired-by-digi-international-in-3-0001.

[37] «NXP® Semiconductors,» [En línea]. Available: http://www.nxp.com.

[38] «Silicon Labs,» [En línea]. Available: http://www.silabs.com.

[39] M. Inc, «XBee™/XBee-PRO™ OEM RF Modules. Product Manual v1.xAx - 802.15.4 Protocol For OEM RF Module Part Numbers: XB24-...-001, XBP24-...-001.,» 2006.

[40] «Digi International,» [En línea]. Available: http://www.digi.com/es/.

[41] «XCTU. Next Generation Configuration Platform for XBee/RF Solutions,» Digi International, Inc., [En línea]. Available: https://www.digi.com/products/xbee-rf-solutions/xctu-software/xctu.

[42] «XCTU User Guide, 90001458-13. Configuration and Test Utility Software,» Digi International Inc., 2016.

[43] «ConnectPort® X4 Getting Started Guide,» Digi International Inc., 2014.

[44] «ConnectPort™ X Family User's Guide,» Digi International Inc., 2011.

[45] «Digi Device Cloud,» Digi International Inc., [En línea]. Available:

https://www.digi.com/products/cloud/digi-device-cloud.

[46] J. P. Santos, M. Aleixandre y C. Cruz, «Hand Held Electronic Nose for VOC Detection,» *Chemical Engineering Transactions,* vol. 30, pp. 181-186, 2012.

[47] D. Palomeque, S. González, J. Á. Fernández, J. P. Santos y J. Lozano, «Identificación de diferentes zumos mediante nariz electrónica portátil,» de *XXXVII Jornadas de Automática*, Madrid, 2016.

[48] J. P. Santos, M. Aleixadre y M. C. Horrillo, «WiNOSE: wireless electronic nose for outdoors applications,» *Chemical Engineering Transactions,* vol. 23, pp. 159-164, 2010.

[49] J. P. Santos, J. M. Cabellos, T. Arroyo y M. C. Horrillo, «Portable Electronic Nose to Discriminate Artificial Aged Wine from Barrel-Aged Wine.,» *Proceedings of the 14th International Symposium on Olfaction and Electronic nose. DOI:10.1063/1.3626347,* vol. 1362, pp. 171-173, 2011.

[50] J. P. Santos y J. Lozano, «Real time detection of beer defects with a hand held electronic nose.,» de *10th Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*, Aranjuez, 2015.

[51] Keithley, «Model 2700. Multimeter/Switch System. User's Manual.,» Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, U.S.A., 2001.

[52] K. Takahata, «Tin Dioxide Sensors—Development and Applications,» *Chemical Sensor Technology,* vol. 1, pp. 39-55, 1988.

[53] M. Holmberg, «Drift compensation,» de *NOSE 2nd Int.Workshop*, Lloret del Mar, Spain, 2000.

[54] K. Esbensen y P. Geladi, «Principal Component Analysis (PCA): Concept, geometrical intrepretation, mathematical background, algorithms, history,» de *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, Oxford, Elsevier Science, 2009, pp. 211-226.

[55] D. F. Specht, «Probabilistic Neural Networks,» *Neural Networks,* vol. 3, pp. 109-118, 1990.

[56] B. Kosko, Fuzzy Engineering, Pearson Education, 1996.

[57] R. O. Duda, P. E. Hart y D. G. Stork, «9.4 Resampling for estimating statistics,» de *Pattern classification. Second Edition.*, Wiley-Interscience, 2001, pp. 471-475.

[58] L. Richardson y S. Ruby, RESTful Web Services, O'Reilly Media, 2007.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS, PRUEBAS, Y MEDIDAS EXPERIMENTALES

1 Introducción

Este capítulo tiene como objetivo la descripción de todas las mediciones y experimentos que se han llevado a cabo con los distintos sistemas desarrollados a lo largo del trabajo y algunos ya existentes anteriormente, como es el caso de la WiNOSE.

En primer lugar, se describe el protocolo de mediciones seguido con cada una de las técnicas y dispositivos utilizados.

A continuación, se describen los ensayos realizados con el propósito de evaluar las técnicas de extracción que han sido utilizadas, los sensores probados a lo largo del trabajo, y las técnicas de procesamiento de los datos resultantes de las mediciones. Al final de cada apartado, referente a cada una de las evaluaciones, se incluye un sub-apartado que contiene un resumen de los resultados que se han obtenido para facilitar la lectura de los datos.

La siguiente sección encierra el detalle de todas las pruebas llevadas a cabo con los sistemas diseñados para detectar distintos compuestos contaminantes presentes en el aire o su concentración. Al igual que en el caso anterior, existe al final un resumen de todos los datos y de todas las conclusiones obtenidas.

Por último, se incluyen unas pruebas llevadas a cabo para estudiar el efecto de la humedad en la respuesta de los sensores. Además, se encuentran acompañadas de la iniciación de un posible estudio que podría derivar en la compensación del mismo en futuros trabajos.

2 Parámetros y protocolo de mediciones

En este apartado se describe la configuración y se detallan los principales parámetros que han sido seleccionados para la realización de las distintas pruebas que se han llevado a cabo. Entre ellos destacan la temperatura o tensión de calefacción de los sensores o el tiempo de conexión y desconexión de las electroválvulas.

En concreto se van a especificar los valores utilizados en las mediciones con microextracción en fase sólida, con espacio de cabeza estático en viales, con el sistema de generación de vapor GEN-SYS, y con los distintos dispositivos de medición utilizados.

2.1 Medidas con SPME

Se ha contado con dos fibras en la realización de este trabajo, ambas suministradas por *Sigma-Aldrich*:

- 85 µm Poliacrilato – Fibra blanca.
- 75 µm Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) – Fibra negra.

En primer lugar, las fibras deben ser acondicionadas antes de su uso, siguiendo las instrucciones de funcionamiento dadas por el fabricante y mostradas en la Tabla 4. 1.

Tabla 4. 1 – Recomendaciones de temperatura y acondicionamiento para recubrimientos de fibras SPME.

Tipo de fibra	*Grosor película*	*Tª de operación recomendada*	*Tª de acondicionamiento*	*Tiempo de acondicionamiento*
Poliacrilato	85 µm	220-300 ºC	280 ºC	1
Carboxen/PDMS	75 µm	250-310 ºC	300 ºC	1

A continuación, tras la fase de acondicionamento, las condiciones con las que se han realizado las medidas en las que se ha hecho uso de este sistema de extracción, haciendo tenido en cuenta la experimentación de distintos valores y la consulta de otras experiencias similares [1] [2], siguen las siguientes directrices:

- Muestras de 10 ml en viales de 20 ml.
- Baño térmico de las muestras a 30ºC.
- Fase de adsorción: 10 minutos en fase gaseosa del vial por medición.
- Fase de desorción: 10 minutos en el inyector a 300ºC por medición.
- Caudal del Nitrógeno: 450 ml/min.

Por último, la temperatura de calefacción correspondiente a los sensores con los que se ha utilizado esta técnica (Microsens MSGS 4000) es del orden de 400ºC. En concreto, las tensiones utilizadas son 1,7 V para los sensores 1 y 2, y 1,8V para los sensores 3 y 4 del multisensor.

2.2 Medidas con espacio de cabeza en viales

A continuación, se describen las condiciones principales con respecto a las mediciones cuya técnica de extracción es el espacio de cabeza estático generado en viales.

- Volumen de la muestra: 10ml en viales de 20ml.
- Temperatura del baño térmico: 30ºC.
- Tiempo de generación del espacio de cabeza: 15 minutos.

2.3 Medidas con línea de gases

En el caso de las mediciones realizadas con la línea de gases el único parámetro característico relevante a definir es el tiempo durante el cual las electroválvulas permiten pasar el gas de referencia (aire comprimido) y el tiempo durante el cual se permite circular el gas objetivo.

Los tiempos programados son:

- Tiempo gas de referencia: 8 minutos.
- Tiempo gas objetivo: 1 minuto.

Estos tiempos han sido elegidos en base a que se consigue alcanzar estabilidad en la respuesta de los sensores.

2.4 Medidas con tubos de permeación

Los parámetros configurables en las mediciones llevadas a cabo con el generador de vapor GEN-SYS de *Owlstone* son:

- Caudal "Split"
- Caudal de la Muestra
- Temperatura de la línea de gas
- Caudal del flujo Humedad
- Humedad

Todos ellos (excepto la humedad) determinarán el valor de la concentración del compuesto en el flujo generado. Además, existen otros dos parámetros que influyen en este valor: el peso molar del compuesto, y el índice de permeación. Estos dos valores son dependientes del compuesto generado, por lo que se ha creado un programa (Figura 4. 1) que facilita el cálculo del valor de concentración (en ppm y ppb) que se transmite hacia el dispositivo de medición a partir de todos estos parámetros.

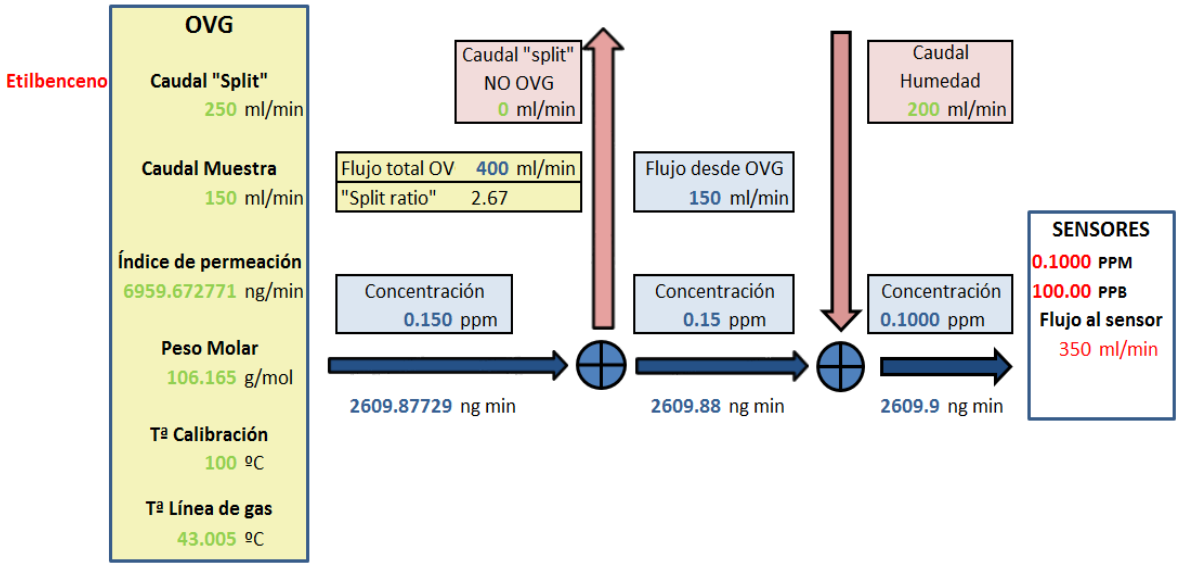

Figura 4. 1 – Programa de cálculo de concentración en función de los parámetros del generador de vapor.

Concretamente, la ecuación que define la concentración se describe en la ecuación (4. 1), donde C es la concentración (ppm), q_d es el índice de permeación a la temperatura de funcionamiento (ng/min), M es el peso molecular del compuesto (g/mol), y Q es el caudal total (caudal muestra + caudal "Split" + caudal humedad) en ml/min [3].

$$C = \frac{24{,}45 \cdot q_d}{M \cdot Q} \qquad \textit{(4.1)}$$

Debido a que q_d es dependiente de la temperatura, en el caso de que la temperatura de trabajo es distinta a la temperatura de calibración, se debe realizar la conversión mostrada en la ecuación (4. 2).

$$q_d = q_{d,calibración} \cdot e^{-6794 \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{calibración}})} \quad \textbf{(4.2)}$$

Cabe destacar que el índice de permeación, debido a que los tubos han sido elaborados en el laboratorio, ser calcula a partir de la realización de una calibración. El proceso seguido es descrito a continuación.

Por otro lado, los valores de configuración del conmutador utilizado en conjunción con este sistema son:

- Tiempo gas de referencia: 8 minutos.
- Tiempo gas objetivo: 1 minuto.
- Flujo del gas de referencia: 350 ml/min.

Por último, destacar que los valores del caudal de la muestra y del caudal de humedad se han mantenido fijos, para que el flujo que llegue a los sensores sea siempre constante (350 ml/min):

- Caudal de la muestra: 150 ml/min
- Caudal de humedad: 200 ml/min

2.4.1 Calibración de los tubos de permeación

Los tubos de permeación son calibrados gravimétricamente. El primer paso para llevar a cabo el proceso de calibración [4], consiste en pesar el tubo después de su construcción en una balanza de precisión. A continuación, es introducido en el horno del generador de vapor "OVG-4" a la temperatura seleccionada como Tª de calibración. A partir de entonces, el tubo es pesado periódicamente hasta conseguir suficientes puntos para proporcionar una buena calibración. Dependiendo de la velocidad de permeación este proceso puede tomar entre días y meses. Una vez obtenidos los puntos, la pendiente de la línea ajustada es igual a la velocidad de permeación en ng/min.

En la Figura 4. 2 se muestran los índices de permeación calculados después de realizar la calibración de los tubos fabricados.

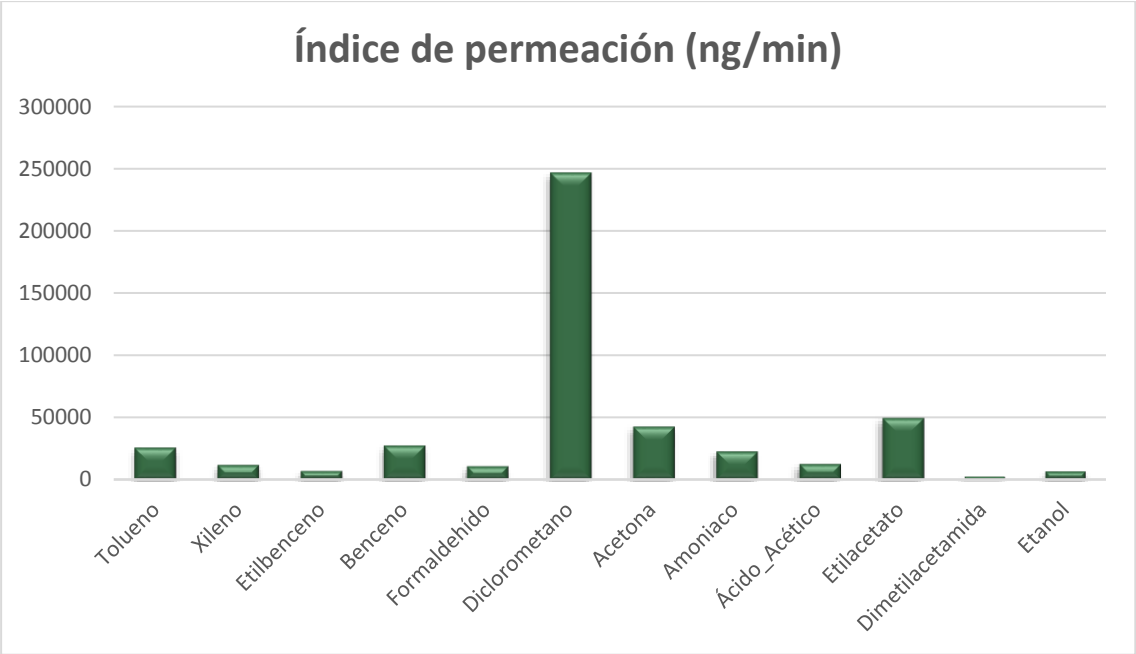

Figura 4. 2 – Índices de permeación obtenidos de los tubos fabricados.

2.5 Medidas con WiNOSE

En todos los experimentos que se han llevado a cabo haciendo uso del sistema WiNOSE, y teniendo en cuenta otras mediciones realizadas con este dispositivo [5] [6], se han configurado los siguientes datos:

- Caudal con gas de referencia: 260 ml/min (potencia de la bomba al 40%).
- Caudal con gas objetivo: 150 ml/min (potencia de la bomba al 60%).
- Tiempo gas de referencia: 540 segundos.
- Tiempo gas objetivo: 60 segundos.

Los sensores con los que se han realizado pruebas en este trabajo, y las respectivas tensiones o temperaturas de calefacción a las que se han configurado son:

- Microsens MSGS 4000: aproximadamente 350 ºC.
- MiCS 5524: aproximadamente 300ºC.
- MiCS 5914: 350ºC aproximadamente.
- MiCS 5526: 300ºC aproximadamente.
- TGS2600: 2,37 V y 2,67 V.
- TGS2620: 3,23 V y 3,45 V.
- CCS 801: 1,6 V y 1,5 V.
- CCS 803: 1,37 V y 1,29 V.

2.6 Medidas con WSN

A continuación, se detallan los parámetros más importantes en cada una de las versiones de la red inalámbrica de sensores utilizadas.

2.6.1 Versión 3

En el caso de la tercera versión diseñada de la red inalámbrica de sensores, se han establecido las siguientes condiciones:

- Caudal con gas de referencia: 400 ml/min (potencia de la bomba al 100%).
- Caudal con gas objetivo: 310 ml/min (potencia de la bomba al 75%).
- Tiempo gas de referencia: 540 segundos.
- Tiempo gas objetivo: 60 segundos.

Los únicos sensores cuyas pruebas se han expuesto en este trabajo son los del fabricante *Fígaro*, cuyas tensiones de calefacciones son:

- TGS2600: 3,3 V.
- TGS2620: 3,8 V.

2.6.2 Versión 4

Por otro lado, los parámetros de medición establecidos en el caso de la versión 4 de la red inalámbrica de sensores, se tratan de:

- Caudal con gas de referencia: 260 ml/min (potencia de la bomba al 60%).
- Caudal con gas objetivo: 150 ml/min (potencia de la bomba al 40%).
- Tiempo gas de referencia: 525 segundos.
- Tiempo gas objetivo: 75 segundos.

Los modelos de sensores utilizados con este dispositivo y sus tensiones de calefacción suministradas se indican a continuación:

- CS801: 1,62 V.
- CS803: 1,62 V.
- TGS8100: 1.62 V.

2.7 Medidas con módulo sensor Bluetooth

Por último, las únicas características destacables en referencia a las pruebas realizadas con el dispositivo de medición de gases con capacidad de comunicación con dispositivos inteligentes a través de Bluetooth, son las tensiones de calefacción de los sensores incluidos:

- MiCS 4514: 5 V.
- MiCS 5914: 5 V.
- MiCS 5526: 5 V.

3 Evaluación de las técnicas de extracción de gases contaminantes

En este apartado se realiza una comparación de las distintas técnicas de extracción de contaminantes que se han empleado en el desarrollo del trabajo. Concretamente estos sistemas son la microextracción en fase sólida, y el espacio de cabeza en viales. Para su

evaluación se han realizado medidas en las mismas condiciones, y con los sensores del fabricante *Microsens* modelo MSGS 4000 (multisensor). Los compuestos medidos son:

- Agua
- Acetona
- Tolueno
- Formaldehído
- Etanol

Estos compuestos, entre los que se encuentran contaminantes e interferentes, han sido utilizados en los dos casos con el fin de poder realizar una comparación entre ambas técnicas.

A continuación, se muestran las respuestas de los sensores y la capacidad de discriminación obtenidas con cada técnica de extracción y, finalmente, se realiza un resumen de los resultados obtenidos.

3.1 SPME

En la Figura 4. 3 se muestra la respuesta de los cuatro sensores *Microsens* MSGS 4000 a los compuestos medidos a través de un diagrama radial. En ella se observa que las respuestas relativas son bastante altas en general, siendo las más bajas las correspondientes al tolueno y el agua.

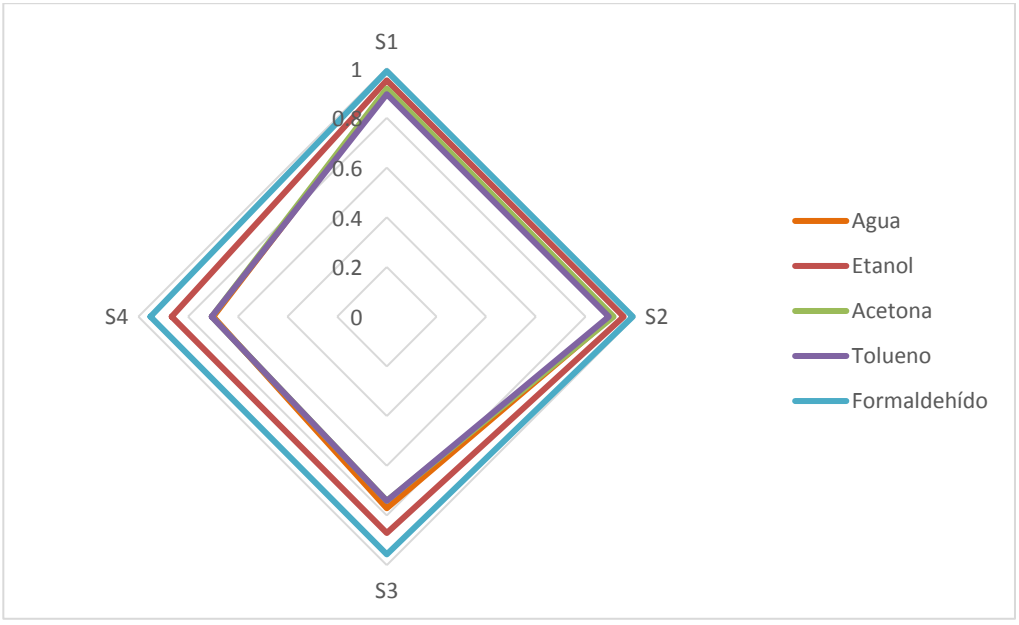

Figura 4. 3 – Diagrama polar de las respuestas del sensor Microsens a los distintos compuestos utilizando la técnica de extracción SPME.

A continuación, se ha llevado a cabo el análisis de componentes principales, en cuya representación (Figura 4. 4) se observa que existe un separación completa de los cinco compuestos.

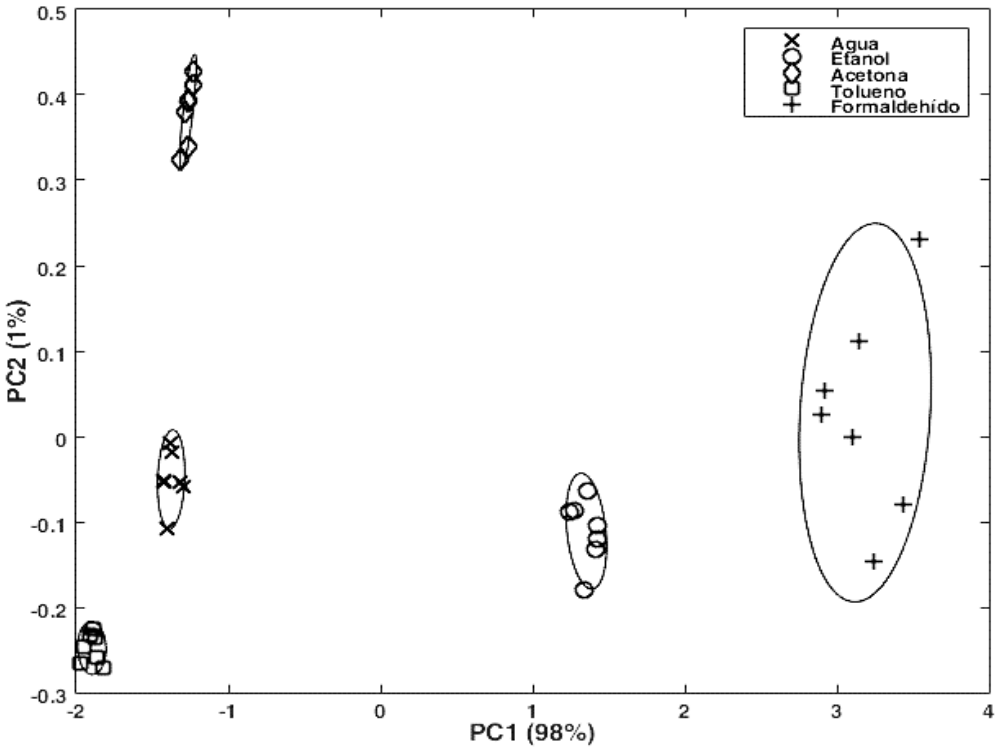

Figura 4. 4 – Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con la técnica de extracción SPME.

Por último, también se ha creado una red neuronal probabilística para realizar una clasificación. El resultado de la validación cruzada de orden 1 es mostrada en la Tabla 4. 2, en la matriz de confusión, donde se observa que tan sólo existe un fallo en la clasificación. En esta matriz, como se explica en el apartado 5.4 del capítulo 4, cada columna representa las clases predichas, y cada fila representa las clases reales. En conclusión, todas las mediciones que se encuentren en la diagonal de la matriz se corresponden con clasificaciones correctas, mientras que, todas las que se encuentren fuera de la misma, son errores de clasificación. En este caso, existe un fallo en el cual, una muestra de tolueno es clasificada como agua.

Tabla 4. 2 – Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con la técnica de extracción SPME.

	Agua	Etanol	Acetona	Tolueno	Formaldehído
Agua	8	0	0	0	0
Etanol	0	8	0	0	0
Acetona	0	0	8	0	0
Tolueno	1	0	0	7	0
Formaldehído	0	0	0	0	8

En consecuencia, se consigue una tasa de éxito en la clasificación del 97,5%.

3.2 Espacio de cabeza en viales

En el caso de la técnica de extracción a través del espacio de cabeza en viales, las respuestas de los sensores a los distintos compuestos (Figura 4. 5) son menores (excepto en el caso del

etanol, ya que es el compuesto al cual los sensores son más sensibles) que las obtenidas con la técnica de microextracción en fase sólida. Además, existe alta variación entre las respuestas de los distintos compuestos.

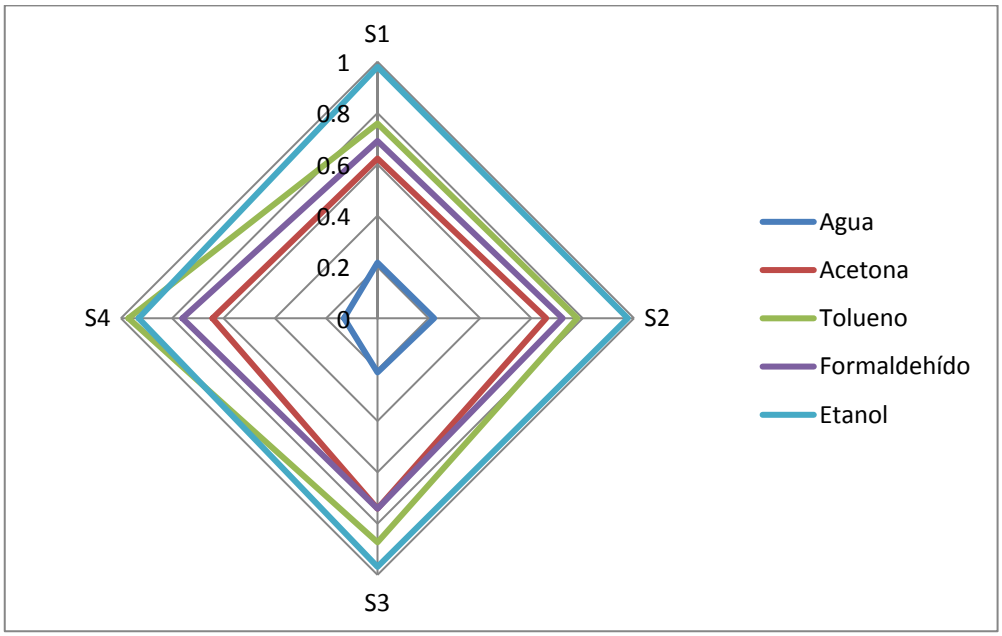

Figura 4. 5 - Diagrama polar de las respuestas del sensor Microsens a los distintos compuestos utilizando la técnica de extracción de espacio de cabeza en viales.

Por otro lado, el análisis de componentes principales, representado en la Figura 4. 6, consigue una separación completa, e incluso más pronunciada que en el caso de la microextracción en fase sólida.

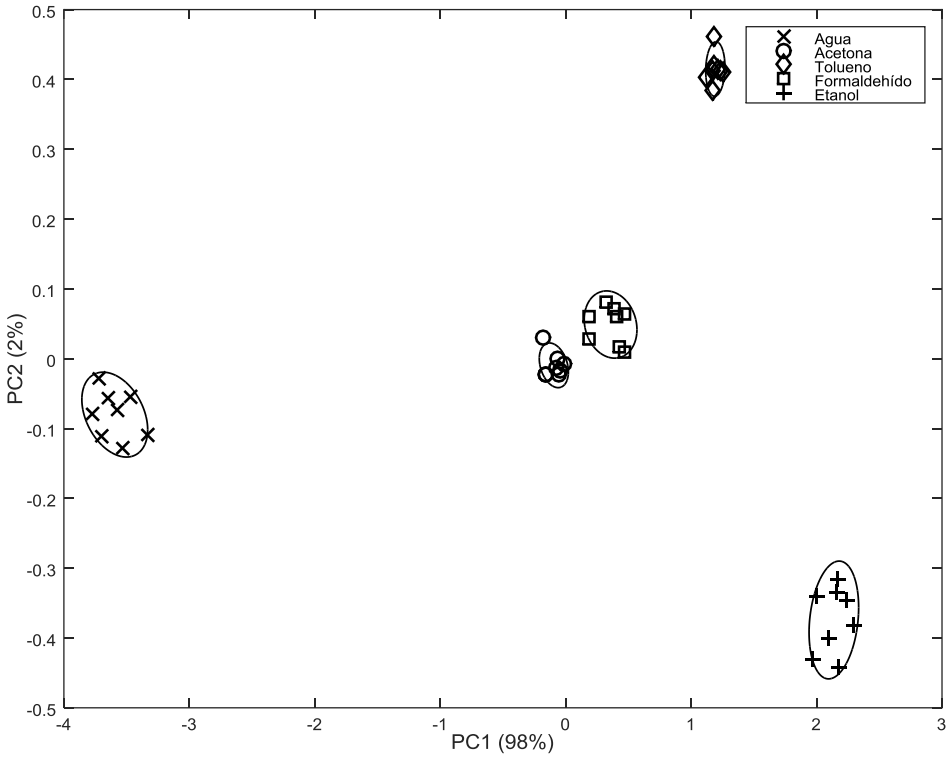

Figura 4. 6 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con la técnica de extracción espacio de cabeza en viales.

Al igual que en el caso anterior, se realiza la clasificación con una red neuronal probabilística cuya validación se muestra en la Tabla 4. 3.

Tabla 4. 3 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con la técnica de extracción de espacio de cabeza en viales.

	Agua	Acetona	Tolueno	Formaldehído	Etanol
Agua	8	0	0	0	0
Acetona	0	8	0	0	0
Tolueno	0	0	8	0	0
Formaldehído	0	0	0	8	0
Etanol	0	0	0	0	8

En este caso, la tasa de éxito conseguida en la clasificación es del 100%.

3.3 Resumen de los resultados

En resumen, aunque en el caso de la extracción haciendo uso de la técnica de microextracción en fase sólida, se consiguen respuestas más altas, se consiguen mejores resultados de discriminación haciendo uso de la técnica de extracción de espacio de cabeza estático en viales. Aun así, los resultados de clasificación obtenidos con la técnica SPME, también son bastantes aceptables y, posiblemente, mejorables haciendo uso de técnicas de pre-procesamiento.

4 Evaluación de los sensores

Para realizar la evaluación de los distintos sensores utilizados en este trabajo, se han realizado mediciones de los siguientes compuestos:

- Benceno
- Tolueno
- Xileno
- Agua

La instrumentación utilizada en estas medidas es la WiNOSE 3.0, descrita en el capítulo 3, y la técnica de extracción de los compuestos elegida es el espacio de cabeza estático en viales. Con respecto a los sensores evaluados en este apartado, se han divido en secciones según los fabricantes, y son:

- Microsens:
  - 4 x MSGS 4000.
- SGX Sensortech:
  - 2 x MiCS 5524.
  - MiCS 5526.
  - MiCS 5914.
- Figaro:
  - 2 x TGS2600.
  - 2 x TGS2620.
- ams AG (Cambridge):
  - 2 x CCS801B.
  - 2 x CCS803A.

4.1 Microsens

En el diagrama radial mostrado en la Figura 4. 7 se observa que las respuestas de estos sensores son distintas para cada compuesto, siendo la más alta para Tolueno y la más baja, lógicamente, para el agua. Por otro lado, aunque los sensores funcionan a diferentes temperaturas, sus respuestas relativas son similares, a grandes rasgos, para cada compuesto.

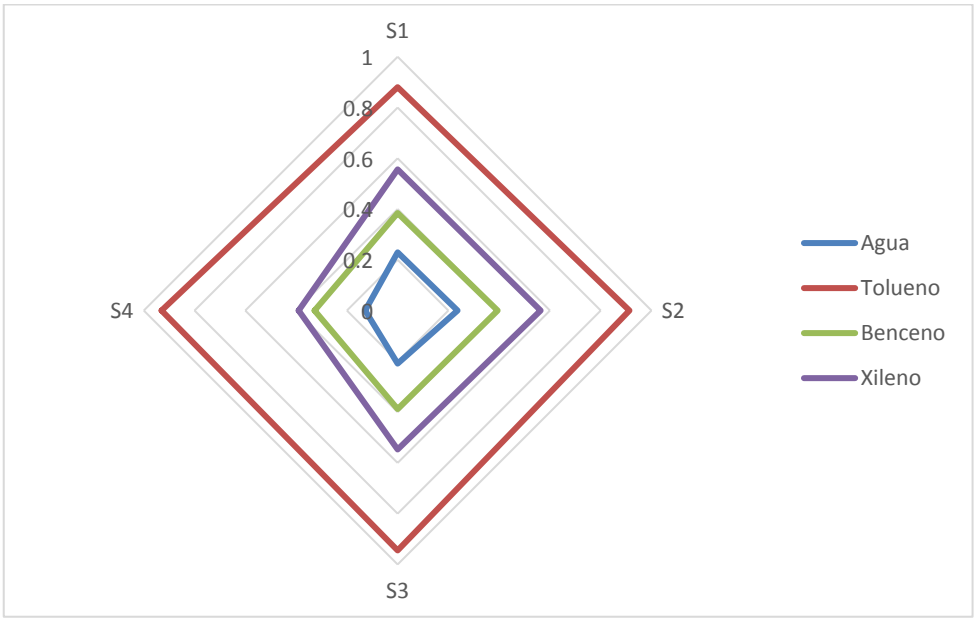

Figura 4. 7 – Diagrama polar de las respuestas del sensor Microsens MSGS 4000.

A continuación, se realiza el análisis de componentes principales para poder comprobar la capacidad de discriminación de los compuestos medidos por estos sensores. El diagrama

resultante es mostrado en la Figura 4. 8, donde se observa que se consigue una separación completa de los compuestos. Además, en la Tabla 4. 4 se muestra la matriz de confusión obtenida en la validación cruzada tras la aplicación de una red neuronal probabilística, con el fin de observar la capacidad de clasificación de los sensores. Los resultados obtenidos revelan una tasa de éxito de la clasificación del 98,61 %.

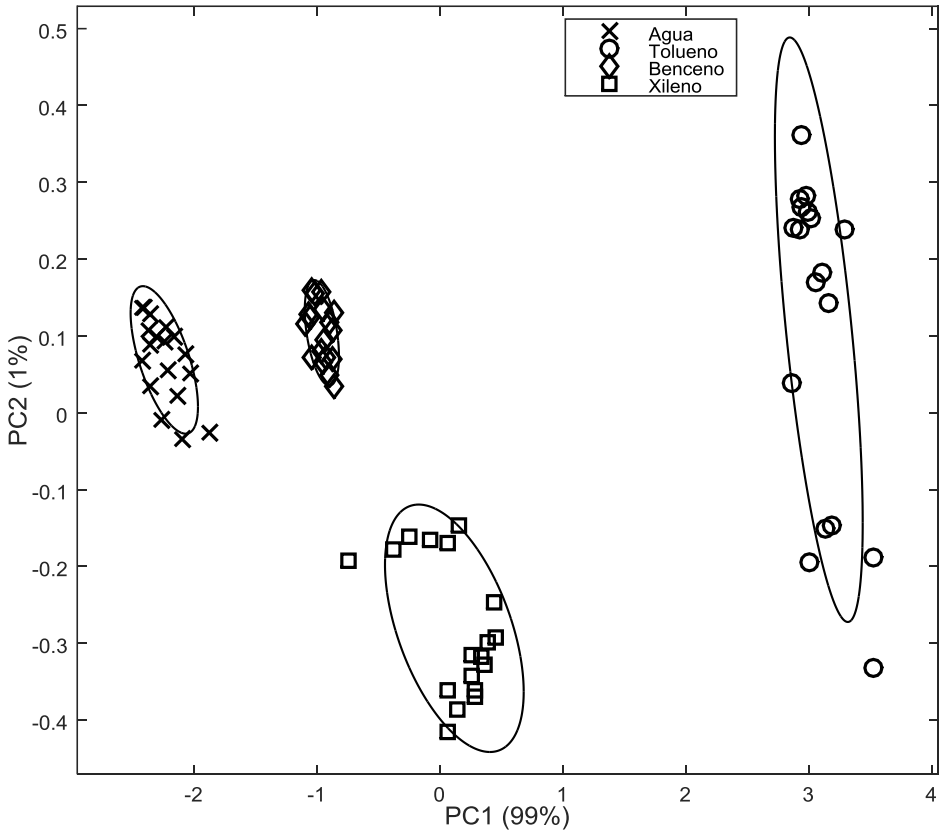

Figura 4. 8 – Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores Microsens MSGS 4000.

Tabla 4. 4 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores Microsens MSGS 4000.

	Agua	Tolueno	Benceno	Xileno
Agua	18	0	0	0
Tolueno	0	18	0	0
Benceno	0	0	18	0
Xileno	0	0	1	17

4.2 SGX Sensortech

En la Figura 4. 9 es mostrada la respuesta, a los mismos compuestos anteriores, en el caso de los sensores del fabricante *SGX Sensortech*. Los sensores 1 y 4 corresponden al modelo MiCS 5524, el sensor 2 al modelo MiCS 5526 y, por último, el sensor 3 es del modelo MiCS 5914. Se observa que el sensor 2 (MiCS 5526) ofrece una respuesta muy similar a los compuestos

tolueno, benceno, y xileno. Además, debido a que cada sensor obtiene una respuesta distinta a cada compuesto, se obtienen patrones distintos en cada caso.

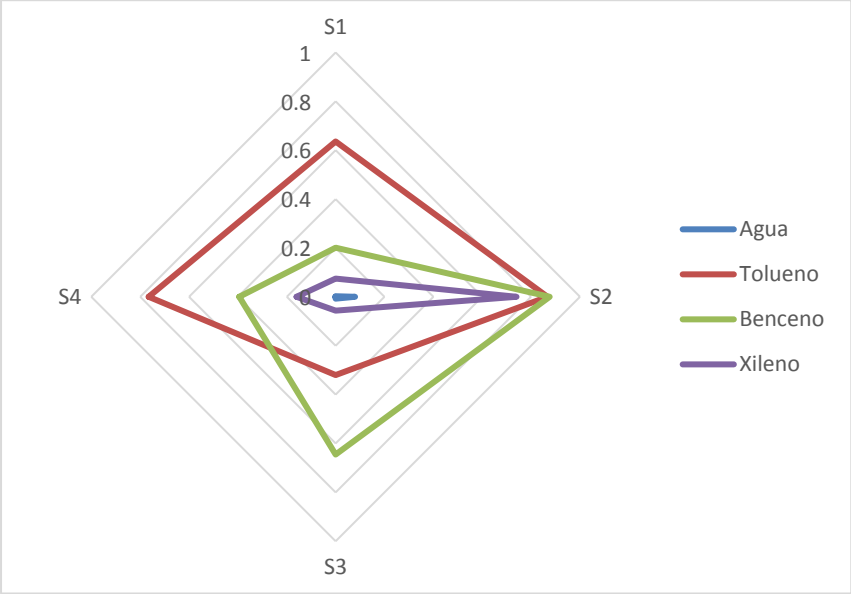

Figura 4. 9 - Diagrama polar de las respuestas de los sensores MiCS 5524 , MiCS 5526, y MiCS 5914.

En el diagrama del análisis de componentes principales (Figura 4. 10) en este caso, también se consigue una separación completa de los compuestos, aunque existe mucha proximidad entre las medidas del tolueno, del benceno y del xileno.

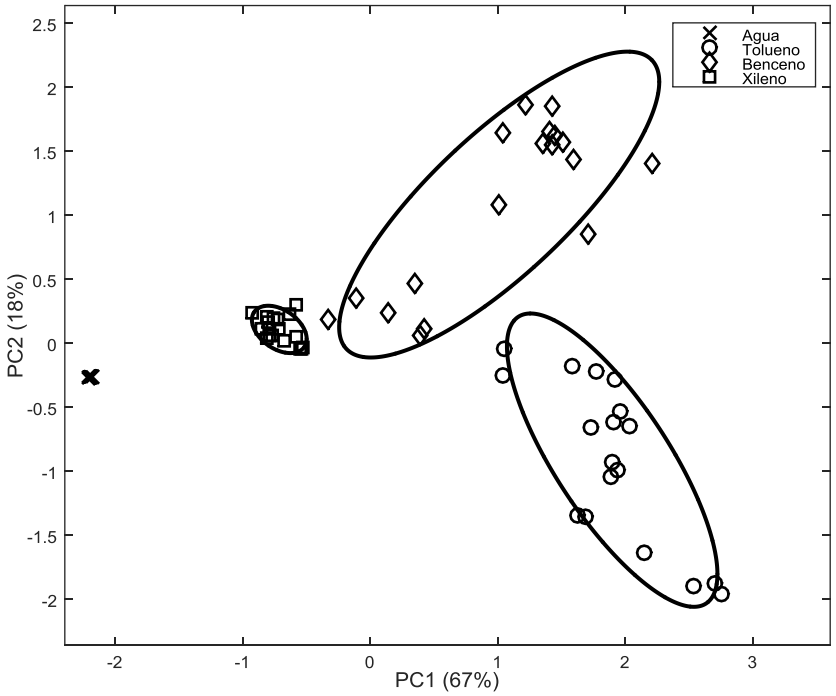

Figura 4. 10 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores MiCS.

Por último, la capacidad de clasificación de estos sensores con la red PNN es del 97,22 %, ya que se han llevado a cabo dos clasificaciones erróneas (Tabla 4. 5).

Tabla 4. 5 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores MiCS.

	Agua	Tolueno	Benceno	Xileno
Agua	18	0	0	0
Tolueno	0	17	1	0
Benceno	0	0	17	1
Xileno	0	0	0	18

4.3 Figaro

En este caso, los sensores utilizados son los correspondientes al fabricante Figaro, en concreto los modelos TGS2600 (sensores 1 y 2) y TGS2602 (sensores 3 y 4). Las respuestas de los mismos, son mostradas en la Figura 4. 11, donde cabe destacar que el sensor 3 tiene baja respuesta para el xileno y el agua. Además, se observa que en el caso de los sensores 3 y 4, las respuestas varían en mayor medida que para los sensores 1 y 2. De ello se deduce que la variación de temperatura de trabajo afecta más en los sensores TGS2620 que en los sensores de modelo TGS2600.

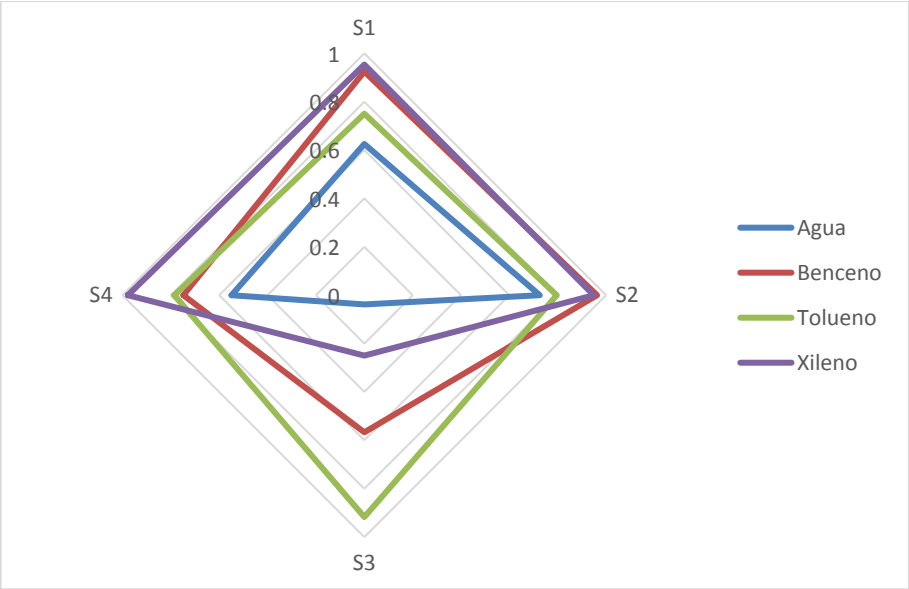

Figura 4. 11 – Diagrama polar de las respuestas de los sensores Figaro.

La Figura 4. 12 muestra que, al igual que en casos anteriores, la discriminación en el análisis de componentes principales es completa.

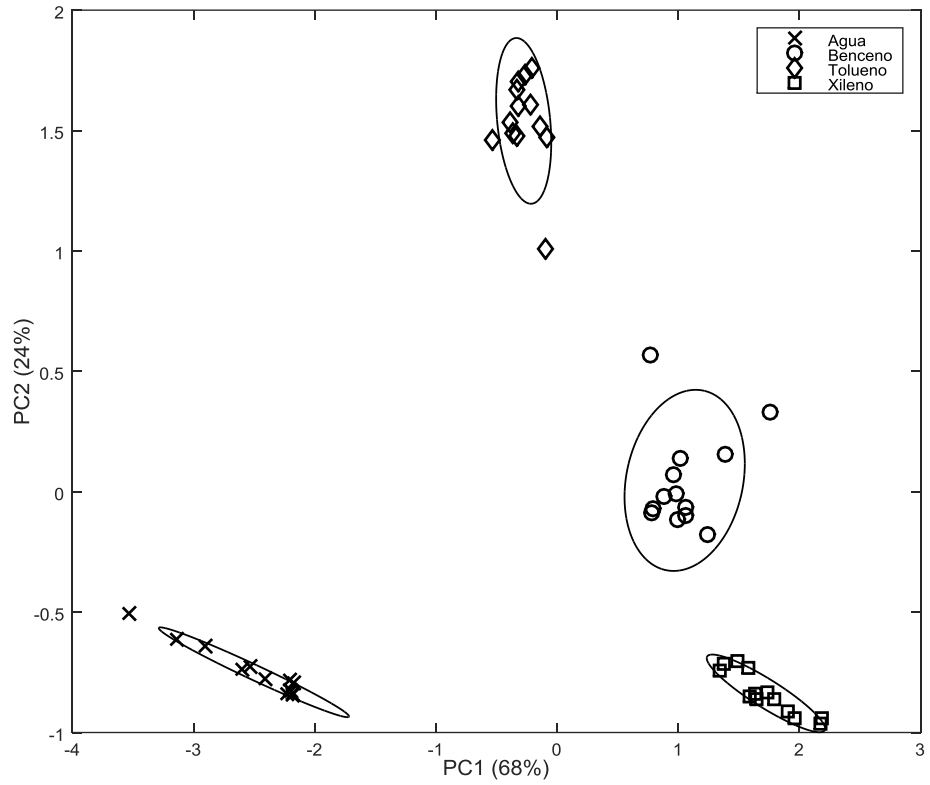

Figura 4. 12 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores Figaro.

En este caso, tras realizar la clasificación con las redes neuronales PNN, la validación cruzada de orden uno resulta en una tasa de éxito del 100 %. La matriz de confusión resultante es mostrada en la Tabla 4. 6.

Tabla 4. 6 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores Figaro.

	Agua	Benceno	Tolueno	Xileno
Agua	13	0	0	0
Benceno	0	13	0	0
Tolueno	0	0	13	0
Xileno	0	0	0	13

4.4 ams AG (Cambridge)

Los sensores CCMOS fabricados en Cambridge utilizados son los modelos CS801 (sensores 1 y 2) y CS803 (sensores 3 y 4). En este caso, el diagrama de respuestas de los sensores a los compuestos (Figura 4. 13) son distintas, consiguiendo así patrones diferentes en cada caso.

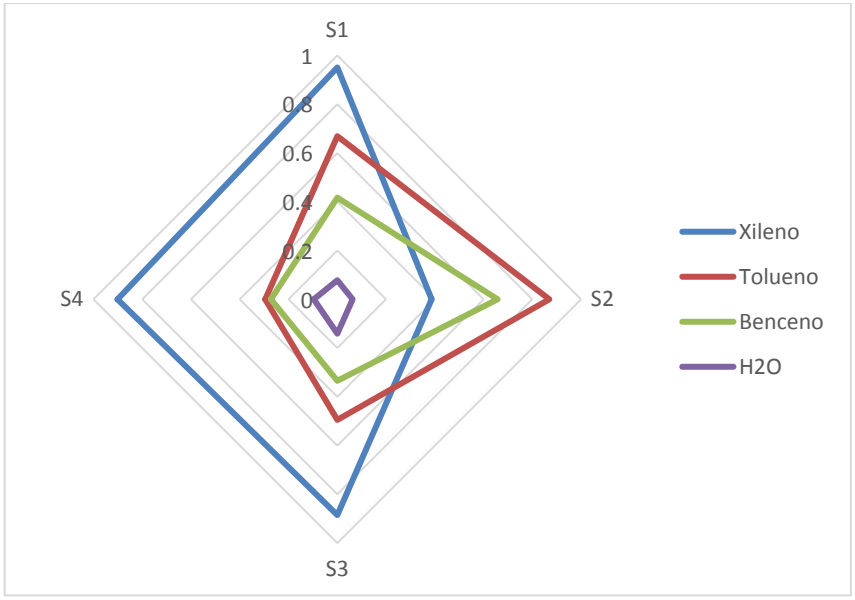

Figura 4. 13 - Diagrama polar de las respuestas de los sensores CCMOS de Cambridge.

El gráfico resultante del análisis de componentes principales (Figura 4. 14) muestra, una vez más, una separación completa de los distintos compuestos contaminantes medidos.

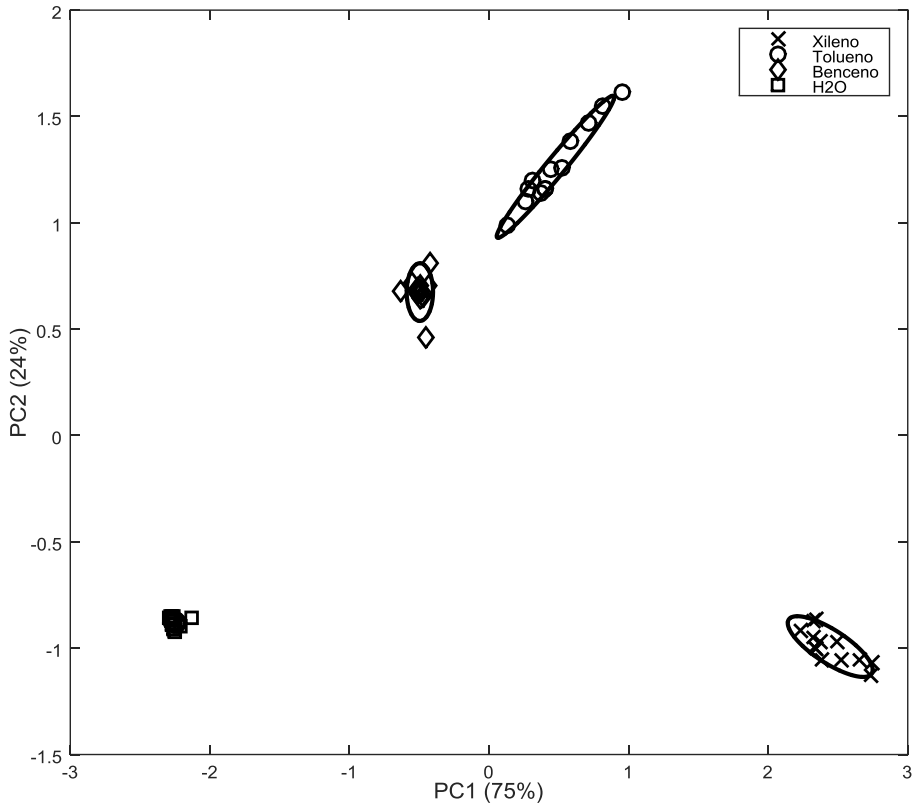

Figura 4. 14 - Análisis de componentes principales de las medidas realizadas con los sensores CCMOS de Cambridge.

Por último, aplicando una vez más redes neuronales probabilísticas, se consigue una tasa de éxito de clasificación del 100%, como se puede deducir de la observación de la matriz de confusión resultante mostrada en la Tabla 4. 7.

Tabla 4. 7 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones realizadas con los sensores CCMOS de Cambridge.

	Xileno	Tolueno	Benceno	Agua
Xileno	13	0	0	0
Tolueno	0	13	0	0
Benceno	0	0	13	0
Agua	0	0	0	13

4.5 Resumen de resultados obtenidos

Se concluye que, en el caso de la discriminación de los compuestos tolueno, benceno, xileno y agua, los sensores utilizados que mejor trabajan son los suministrados por *Figaro*(TGS2600 y TGS2620) y *ams AG* (CC801 y CC803). En la Tabla 4. 8 se ofrece una visión general de los resultados de clasificación obtenidos en cada caso.

Tabla 4. 8 – Comparativa entre los sensores evaluados en esta sección.

	Microsens	***SGX Sensortech***	***Figaro***	***ams AG***
PCA	Separación completa	Separación casi completa	Separación completa	Separación completa
Tasa de éxito (PNN)	98,61%	97,22%	100%	100%

5 Evaluación de técnicas de procesado de datos

Este apartado describe las pruebas realizadas con distintas técnicas de procesado de datos con el objetivo de evaluar cuales obtienen mayor rendimiento.

Las mediciones seleccionadas para este propósito son de difícil clasificación, con el fin de que permitan apreciar las diferencias de los resultados de cada técnica. En concreto, las medidas han sido realizadas con la técnica de microextracción en fase sólida, y medidas con los sensores Microsens MSGS 4000, y adquiridas con un multímetro digital. Los compuestos utilizados son:

- Agua
- Etanol
- Acetona
- Tolueno
- Amoníaco
- Peróxido de hidrógeno
- Formaldehído

Al igual que en los casos anteriores, al final del apartado se incluye un resumen de los resultados obtenidos en cada caso.

En primer lugar, se ha realizado el análisis de componentes principales, donde se observa que existe un alto solapamiento entre las mediciones del agua y el peróxido de hidrógeno, tanto en el caso de las 2 primeras componentes (Figura 4. 15), como en el de las 3 primeras componentes (Figura 4. 16).

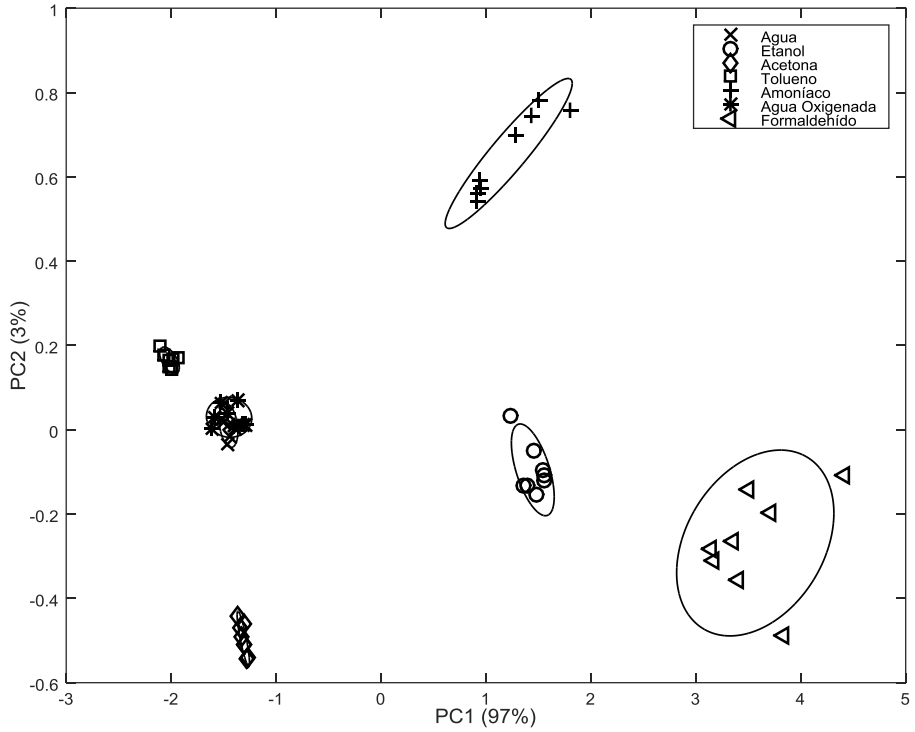

Figura 4. 15 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas para la evaluación de técnicas de procesamiento.

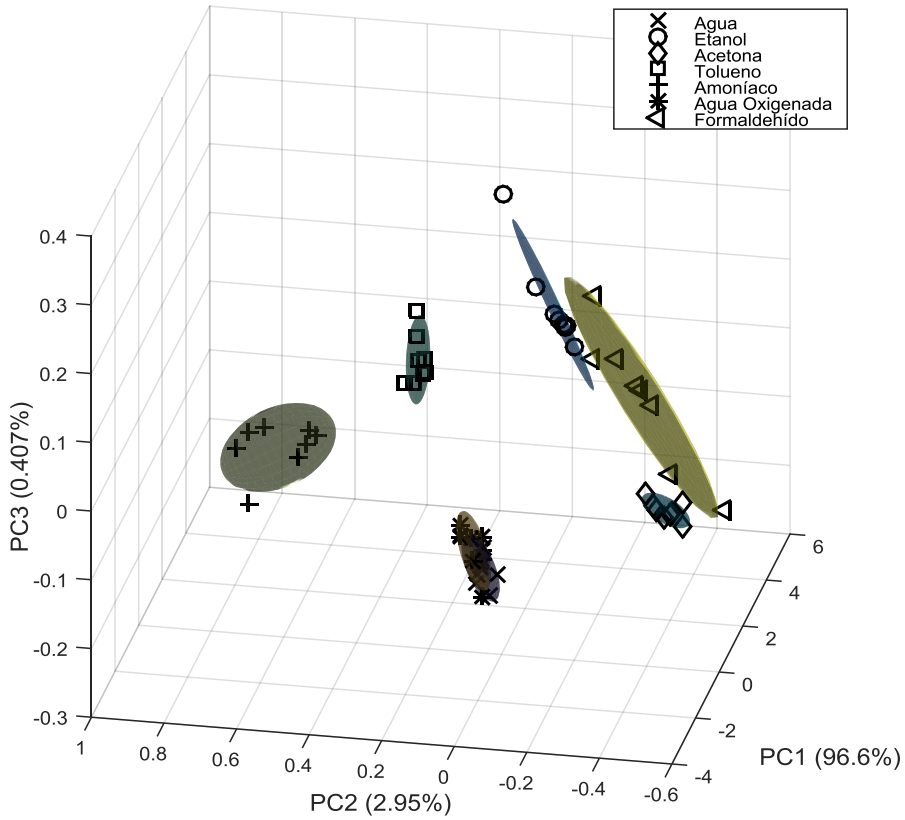

Figura 4. 16 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas para la evaluación de técnicas de procesamiento.

5.1 Redes Probabilísticas

La primera técnica evaluada es la red neuronal artificial basada en redes probabilísticas. Para ello se han introducido en el clasificador los datos sin previo análisis de componentes principales, y con previo análisis de componentes principales (las 2 primeras componentes y las 3 primeras componentes).

Los resultados obtenidos en la clasificación en el primer caso son los mostrados en la matriz de confusión de la Figura 4. 17, con una tasa de éxito del 87,5%.

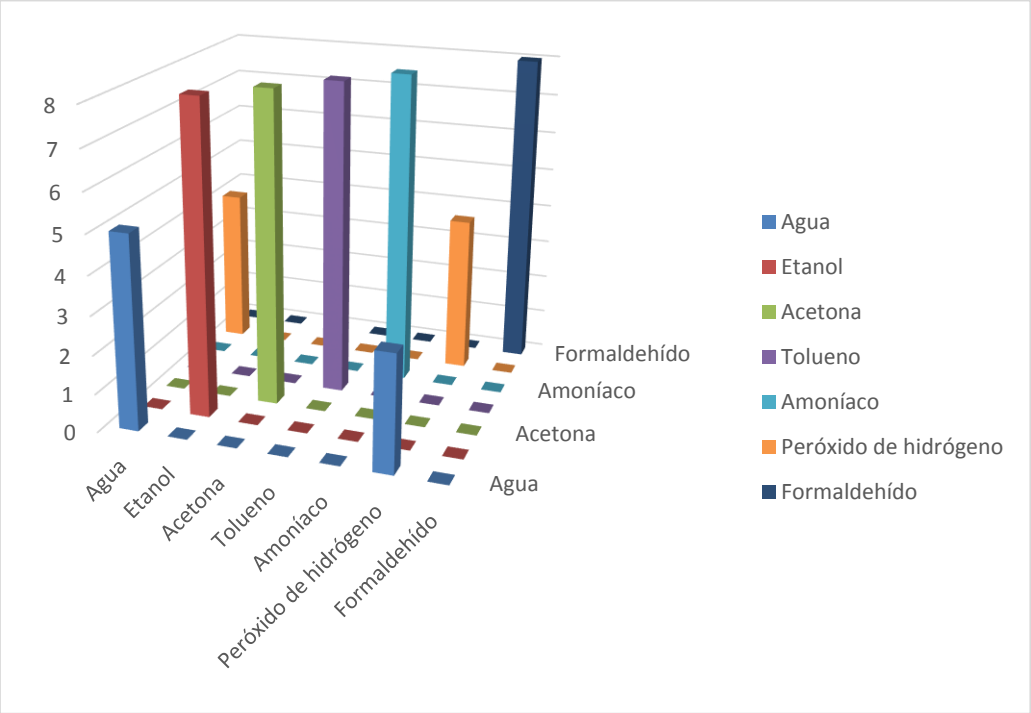

Figura 4. 17 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (sin PCA).

Por otro lado, en la Figura 4. 18 y la Figura 4. 19 se muestran las matrices de confusión obtenidas en el caso del uso del clasificador probabilístico tras realizar el análisis de componentes principales con 2 componentes y con 3 componentes. Las tasas de éxito adquiridas son del 89,29% en ambos casos.

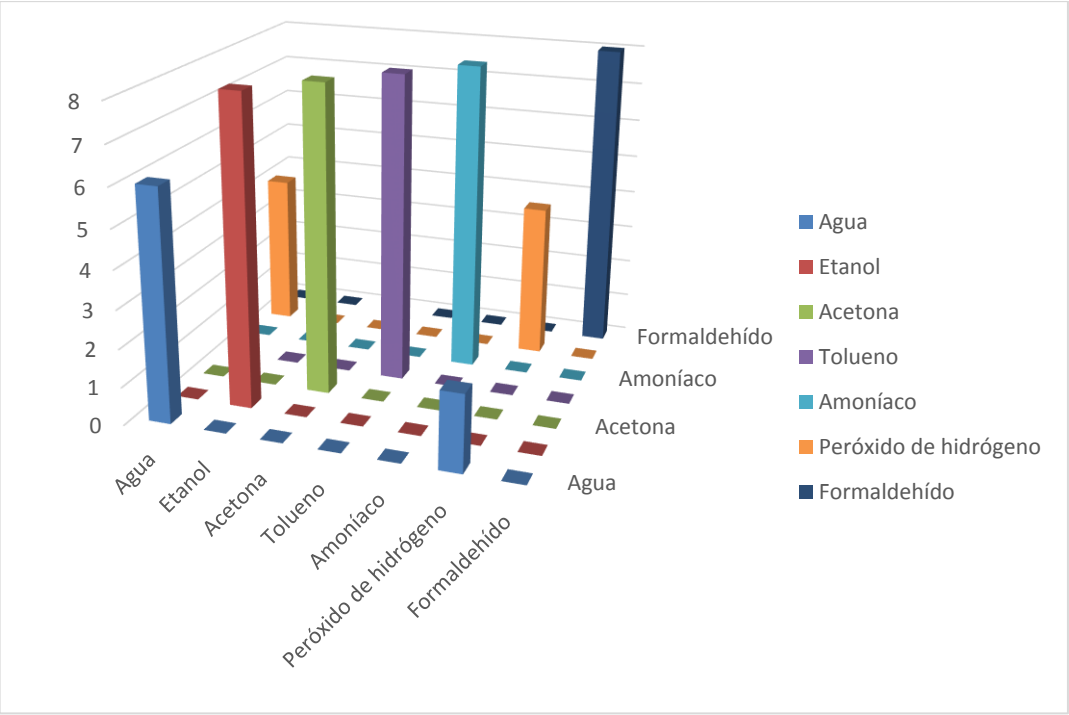

Figura 4. 18 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 2 componentes).

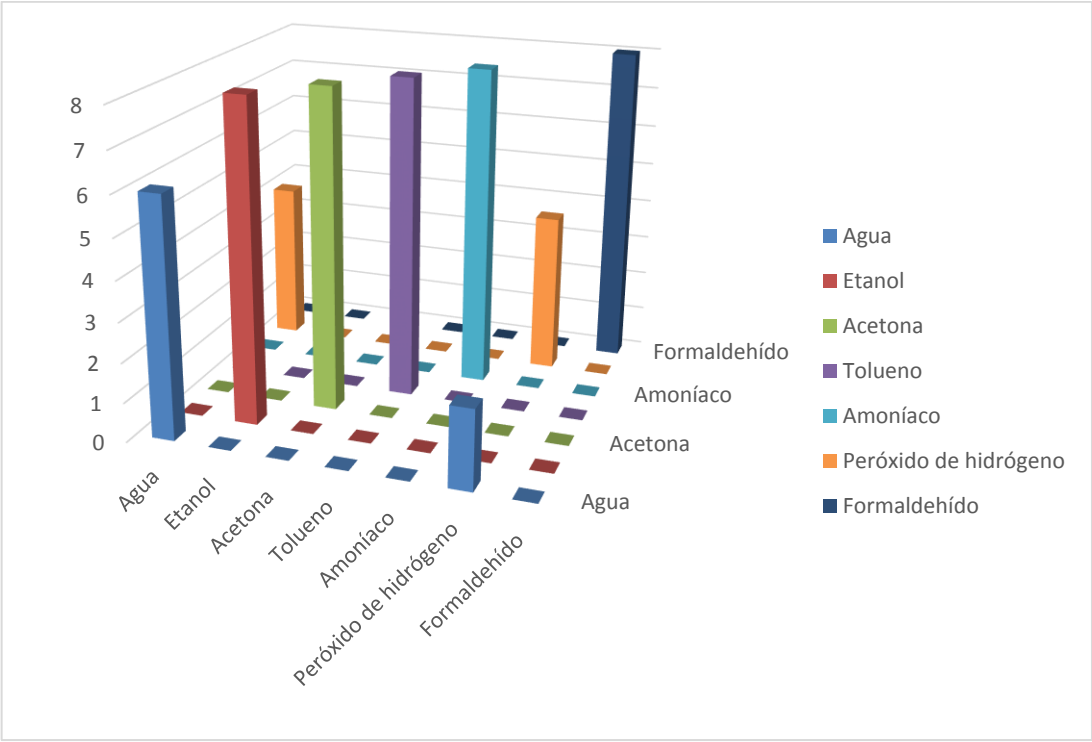

Figura 4. 19 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 3 componentes).

5.2 Redes con Retropropagación

En segundo lugar, se ha evaluado, con las mismas mediciones, el perceptrón multicapa con algoritmo de aprendizaje de retropropagación. Al igual que en el caso anterior, en primer lugar

se han clasificado sin realizar el análisis de componentes principales, obteniendo una tasa de éxito del 89,29%. Para la decisión del número de neuronas de la capa oculta, se ha hecho uso de la opción programada en para encontrar el número óptimo entre 5 y 30. En la Figura 4. 20 se muestra que el máximo se alcanza con 13 y con 19 neuronas en la capa oculta. La matriz de confusión se representa en la Figura 4. 21.

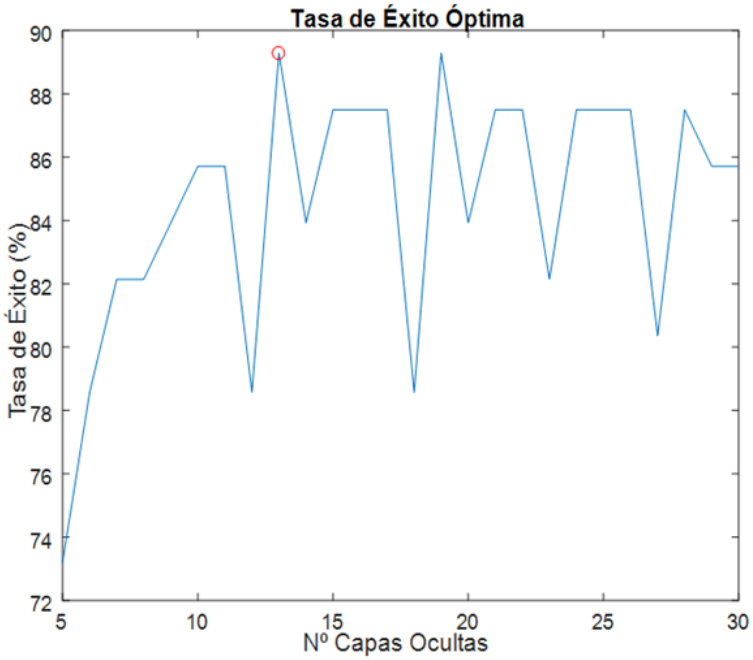

Figura 4. 20 – Curva para la optimización del número de neuronas en la capa oculta

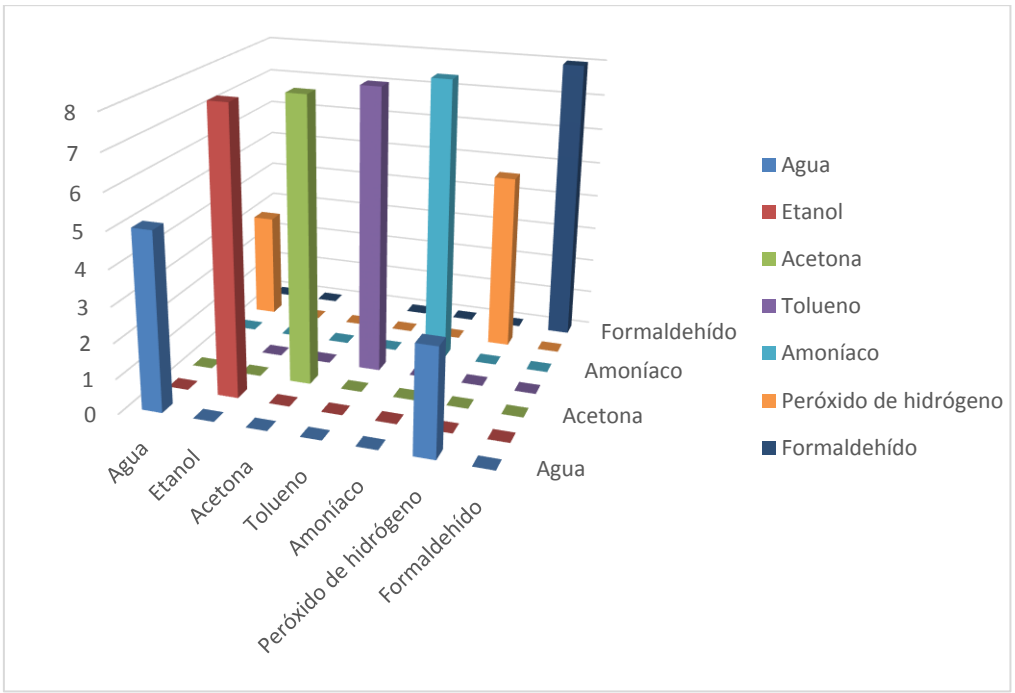

Figura 4. 21 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes con retropropagación (sin PCA).

Las neuronas de la capa oculta óptimas en el caso de la clasificación con dos componentes principales, son 20 y la tasa de éxito obtenida es del 91,07%. Por otro lado, al utilizar 3 componentes principales para la clasificación, se consigue una tasa de aciertos del 92,86% (con 18 neuronas en la capa oculta). La Figura 4. 22 y la Figura 4. 23 muestran la matriz de confusión de ambos casos, donde se observa que todos los errores de clasificación se llevan a cabo entre el agua y el peróxido de hidrógeno.

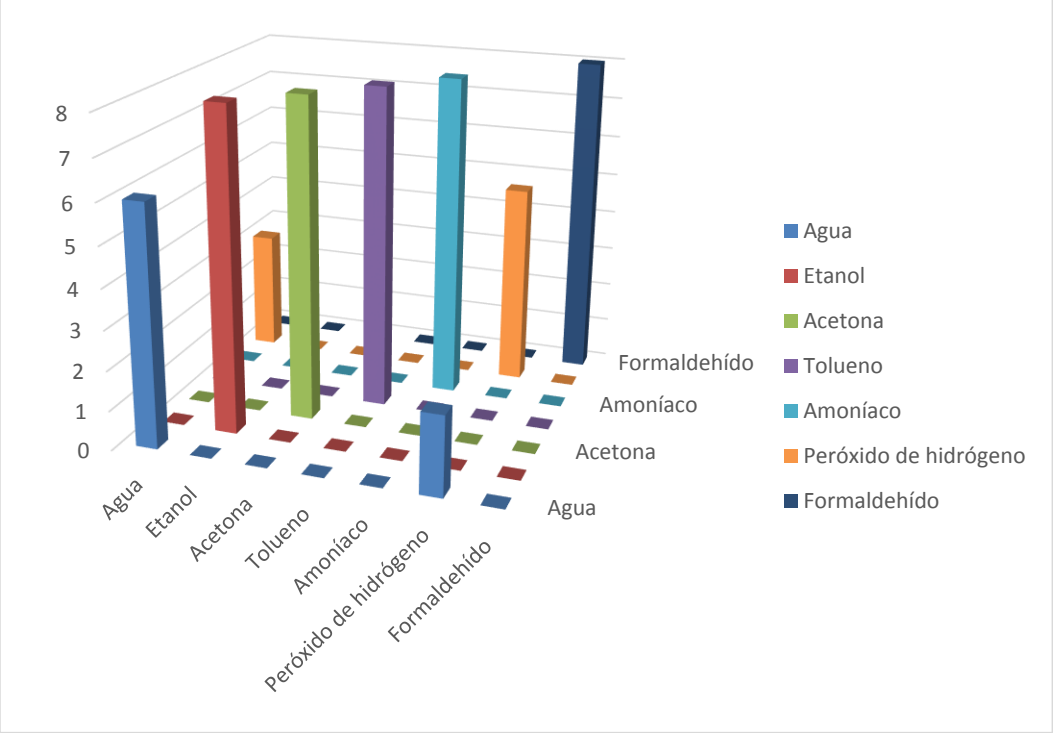

Figura 4. 22 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 2 componentes).

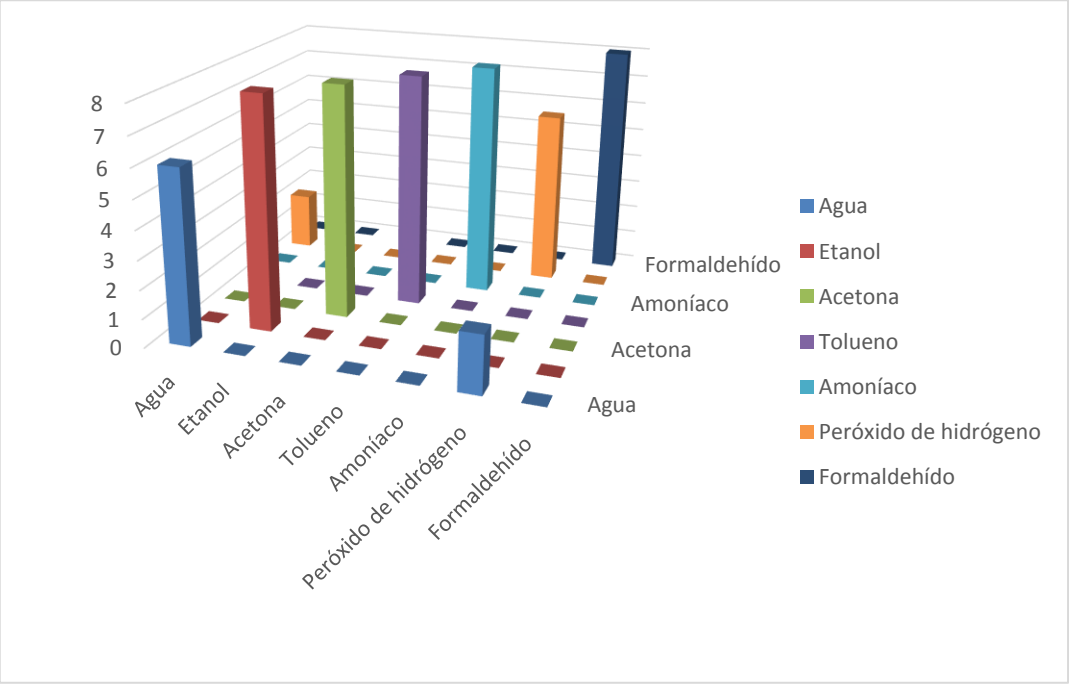

Figura 4. 23 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la evaluación de las redes probabilísticas (PCA, 3 componentes).

5.3 Resumen de resultados obtenidos

Como se observa en la Tabla 4. 9, el máximo de aciertos obtenidos con las distintas técnicas se ha conseguido con la técnica del perceptrón multicapa con algoritmo de aprendizaje de retropropagación (MLP) y el uso de las 3 componentes principales obtenidas en el PCA. Sin embargo no es irrefutable que posea mayor rendimiento frente al resto, ya que esta técnica requiere un alto consumo temporal en el entrenamiento y en la optimización del número de neuronas mucho mayor que en el uso de las redes neuronales probabilísticas.

Tabla 4. 9 - Comparativa entre las técnicas de clasificación evaluados en esta sección.

	PNN	***MLP***
Tasa de Éxito	87,5%	89,29%
Tasa de Éxito (PCA 2)	89,29%	91,07%
Tasa de Éxito (PCA 3)	89,29%	92,86%

6 Aplicaciones de los dispositivos diseñados

A lo largo de este apartado se describen distintas pruebas realizadas con los dispositivos presentados en este trabajo. La mayor parte de estas pruebas se tratan de aplicaciones de detección y discriminación de distintos contaminantes del aire, así como sus concentraciones.

6.1 Discriminación de BTEX

Estas pruebas se han realizado con el fin de la discriminación de los compuestos orgánicos volátiles BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, y Xileno), que se encuentran en los derivados del petróleo, y son frecuentes en el aire debido a la contaminación del suelo y de las aguas subterráneas. Para ello se ha hecho uso de dispositivos tales como la WiNOSE, y de dos nodos de la red inalámbrica de sensores (en su tercera versión). Además, el método de extracción de compuestos utilizado en ambos casos es el espacio de cabeza estático en viales.

6.1.1 WiNOSE

En el caso del uso del dispositivo portátil de medición WiNOSE, se ha realizado esta prueba con los sensores suministrados por *ams AG* y los sensores suministrados por *Figaro*.

6.1.1.1 ams AG

Se han realizado dos tipos de mediciones, unas con el fin de determinar la concentración mínima que los sistemas son capaces de detectar y otras, por otro lado, con el de discriminar los distintos compuestos BTEX. Los sensores utilizados en este caso son CS801 y CS803. Se han preparado muestras en viales con 5 concentraciones distintas: al 10%, 5%, 2,5%, 1%, y 0,5%.

6.1.1.1.1 Diferenciación de concentraciones

Los resultados que se describen en este apartado permiten evaluar la capacidad del dispositivo para la diferenciación de la concentración existente de los compuestos contaminantes BTEX.

Los gráficos correspondientes a las 3 primeras componentes principales de cada uno de los cuatros compuestos (benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno) se muestran en la Figura 4. 24, Figura 4. 25, Figura 4. 26, y Figura 4. 27 respectivamente. En ellas, se observa que la mejor separación se consigue en el caso del etilbenceno, seguida por el caso del tolueno. Sin embargo, en los gráficos del benceno y xileno se manifiestan superposiciones entre los datos correspondientes a las concentraciones menores.

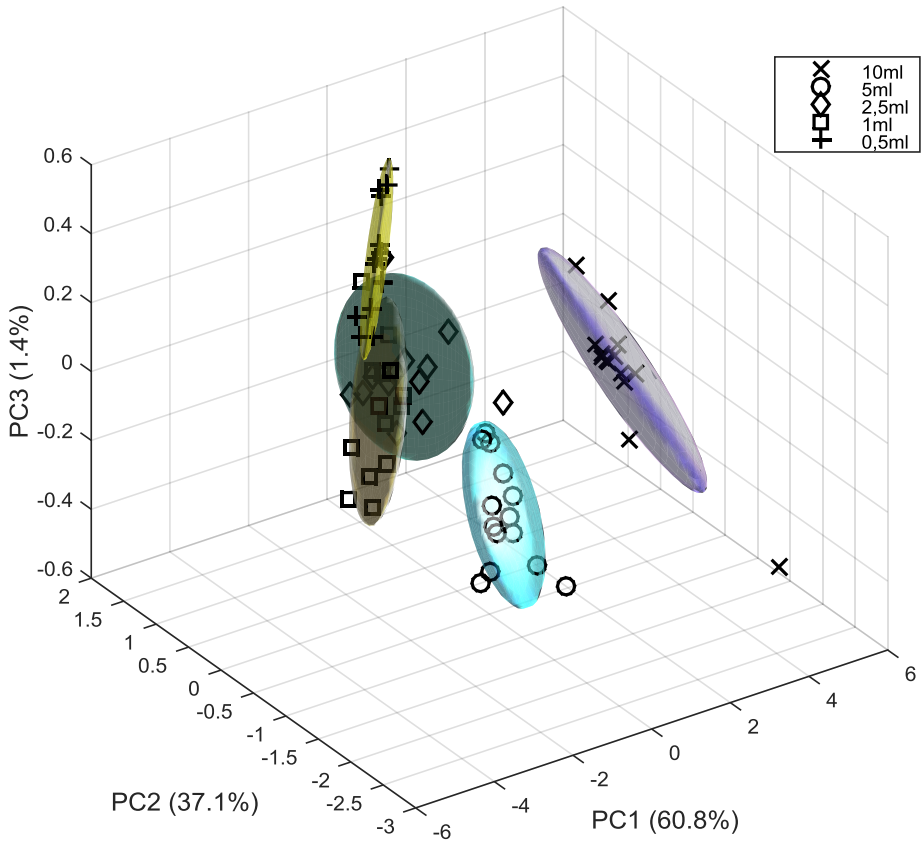

Figura 4. 24 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Benceno.

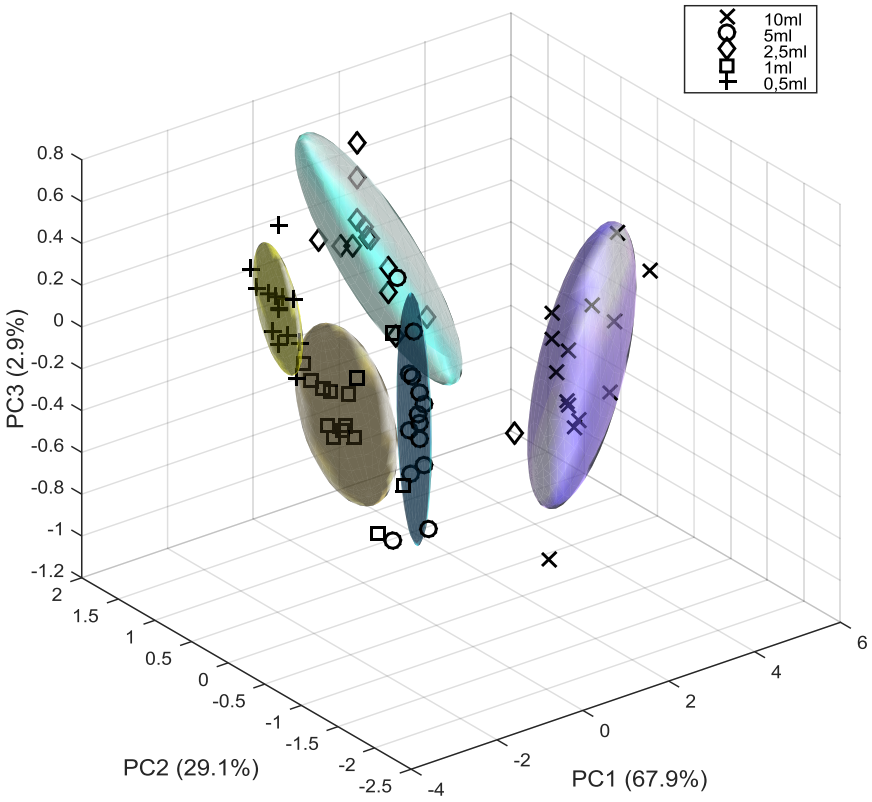

Figura 4. 25 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Tolueno.

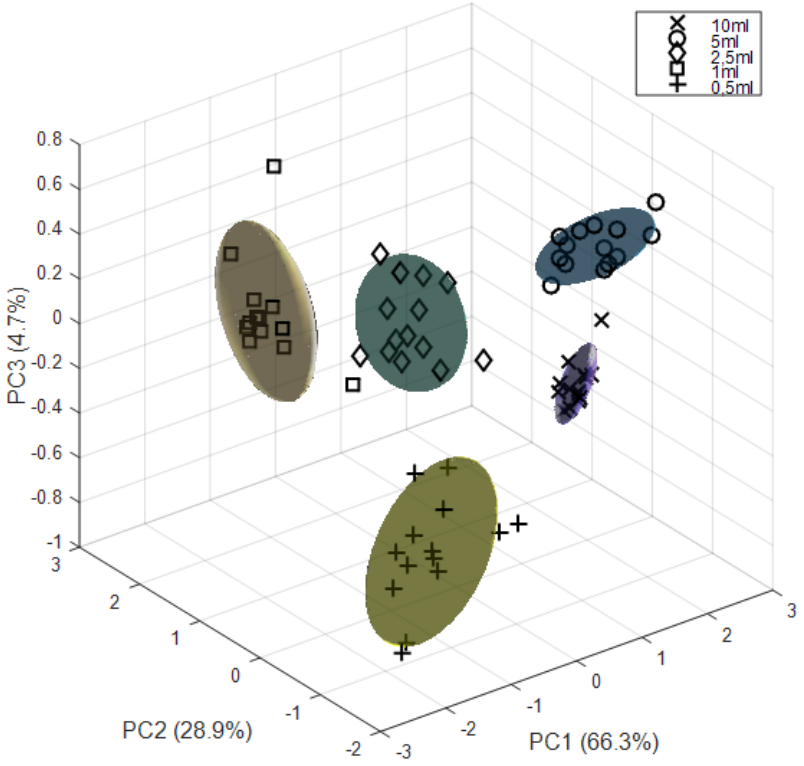

Figura 4. 26 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Etilbenceno.

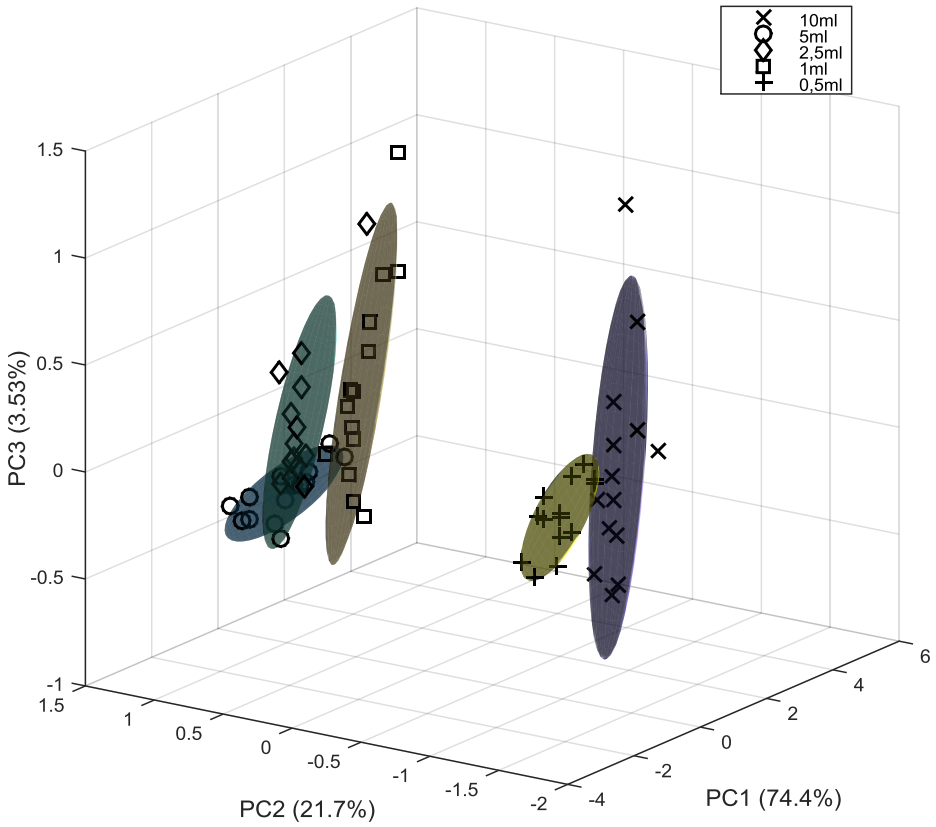

Figura 4. 27 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las mediciones para diferenciación de concentraciones de Xileno.

La tasa de éxito obtenida en la clasificación de las concentraciones de benceno mediante el uso de redes neuronales probabilísticas tras la realización de la validación cruzada de orden 1, es del 88,57%. En la matriz de confusión (Tabla 4. 10), se observa que los errores de clasificación se obtienen, en su totalidad, en las concentraciones bajas (2,5%, 1%, y 0,5%).

Tabla 4. 10 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Benceno. PNN.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	14	0	0	0	0
5%	0	14	0	0	0
2,5%	0	0	9	3	2
1%	0	0	2	12	0
0,5%	0	0	1	0	13

Por otro lado, en el caso de los datos correspondientes al tolueno, se obtiene un 97,14% de clasificaciones correctas, resultado bastante aceptable junto al 98,57% obtenido en los datos del etilbenceno (Tabla 4. 11 y Tabla 4. 12).

Tabla 4. 11 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Tolueno. PNN.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	14	0	0	0	0
5%	0	14	0	0	0
2,5%	0	0	14	0	0
1%	0	2	0	12	0
0,5%	0	0	0	0	14

Tabla 4. 12 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Etilbenceno. PNN.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	14	0	0	0	0
5%	0	14	0	0	0
2,5%	0	0	14	0	0
1%	0	0	1	13	0
0,5%	0	0	0	0	14

Con respecto a la matriz de confusión referida a las mediciones de xileno (Tabla 4. 13), revela un 92,86% de éxito en la discriminación de las distintas concentraciones estudiadas.

Tabla 4. 13 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de Xileno. PNN.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	14	0	0	0	0
5%	0	12	1	1	0
2,5%	0	0	13	1	0
1%	0	1	1	12	0
0,5%	0	0	0	0	14

Por último, se han llevado a cabo las mismas clasificaciones haciendo uso del perceptrón multicapa con algoritmo de aprendizaje de retropropagación, mejorando los resultados hasta un 91,43% en el caso del benceno (27 neuronas, Tabla 4. 14), un 100% para el tolueno (8 neuronas, Tabla 4. 15), y un 100% en el caso del etilbenceno (8 neuronas, Tabla 4. 16). La tasa de éxito, por otra parte, se mantiene en un 92,86% para el xileno (26 neuronas, Tabla 4. 17).

Tabla 4. 14 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de benceno. MLP.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	13	0	1	0	0
5%	0	14	0	0	0
2,5%	0	0	13	0	1
1%	0	0	4	10	0
0,5%	0	0	0	0	14

Tabla 4. 15 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de tolueno. MLP.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	14	0	0	0	0
5%	0	14	0	0	0
2,5%	0	0	14	0	0
1%	0	0	0	14	0
0,5%	0	0	0	0	14

Tabla 4. 16 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de etilbenceno. MLP.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	14	0	0	0	0
5%	0	14	0	0	0
2,5%	0	0	14	0	0
1%	0	0	0	14	0
0,5%	0	0	0	0	14

Tabla 4. 17 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones utilizadas en la diferenciación de concentraciones de xileno. MLP.

	10%	5%	2,5%	1%	0,5%
10%	14	0	0	0	0
5%	0	12	0	2	0
2,5%	0	1	12	1	0
1%	0	0	1	3	0
0,5%	0	0	0	0	14

6.1.1.1.2 Clasificación a distintas concentraciones

Se tratan de mediciones con el fin de clasificar, a distintas concentraciones, los compuestos contaminantes: benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y agua. Desde la Figura 4. 28 hasta la Figura 4. 32 se representan los resultados de la reducción de componentes a través del análisis de componentes principales en las distintas concentraciones.

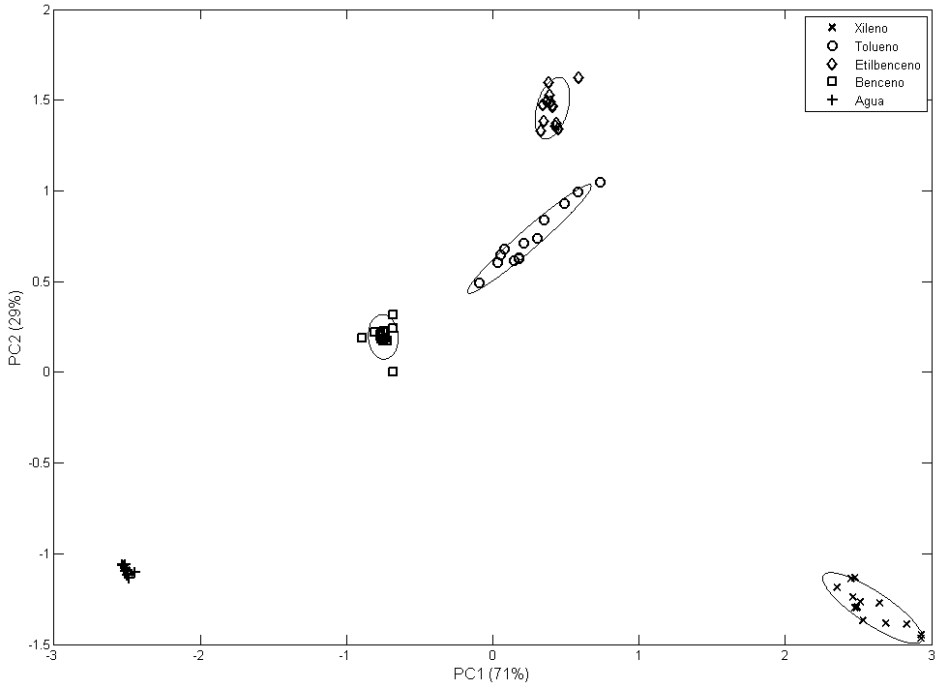

Figura 4. 28 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 10% de concentración

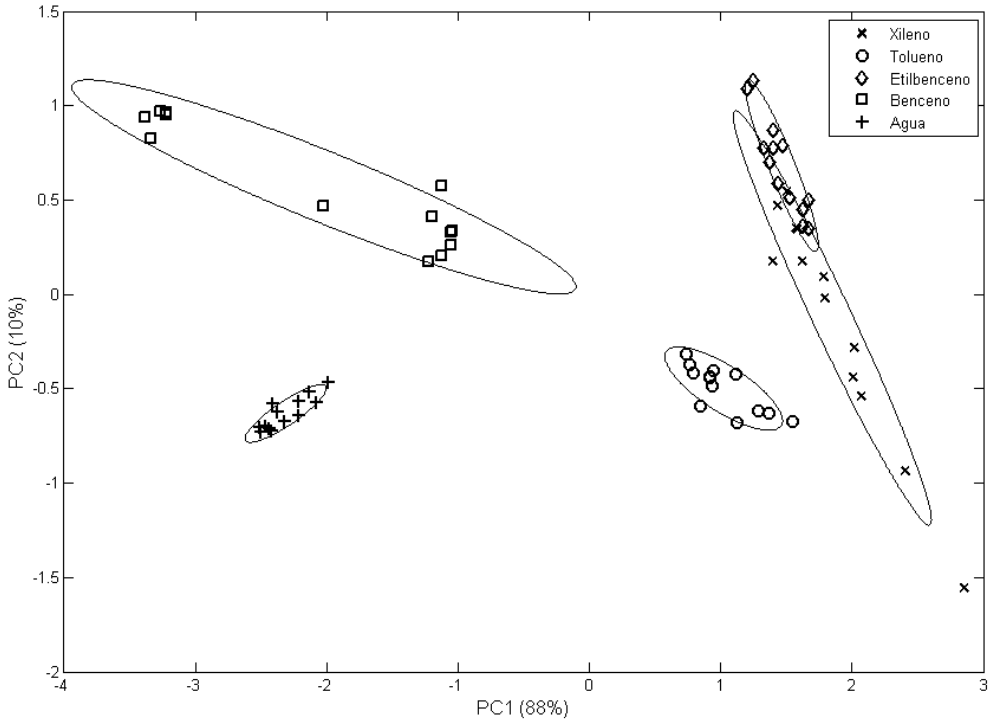

Figura 4. 29 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 5% de concentración.

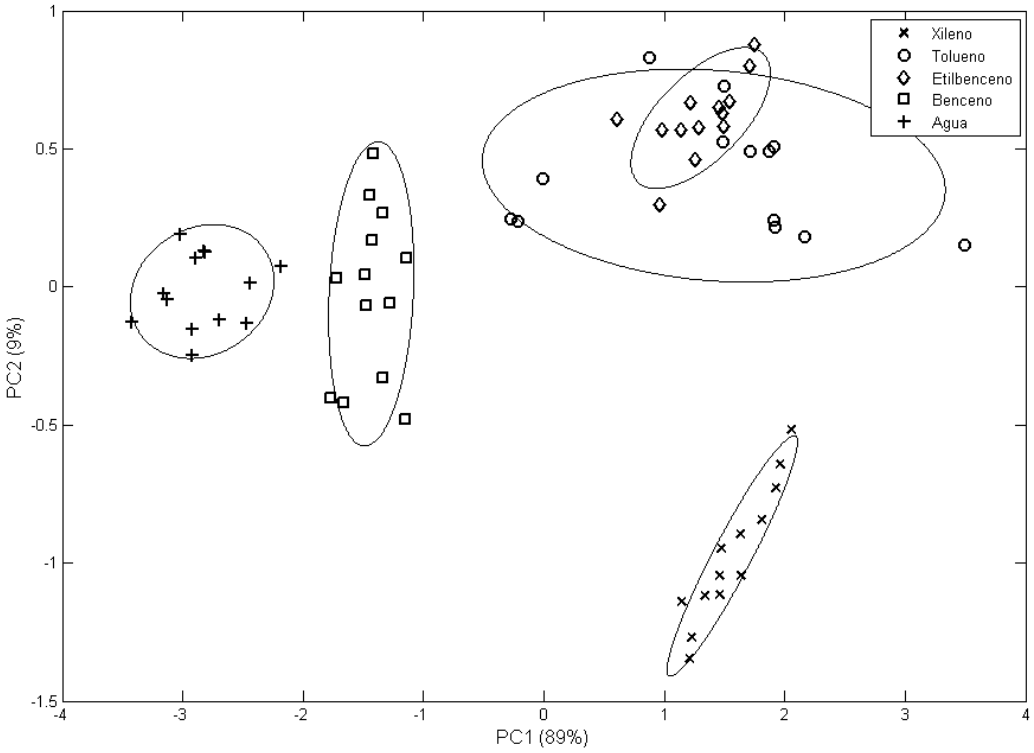

Figura 4. 30 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 2,5% de concentración

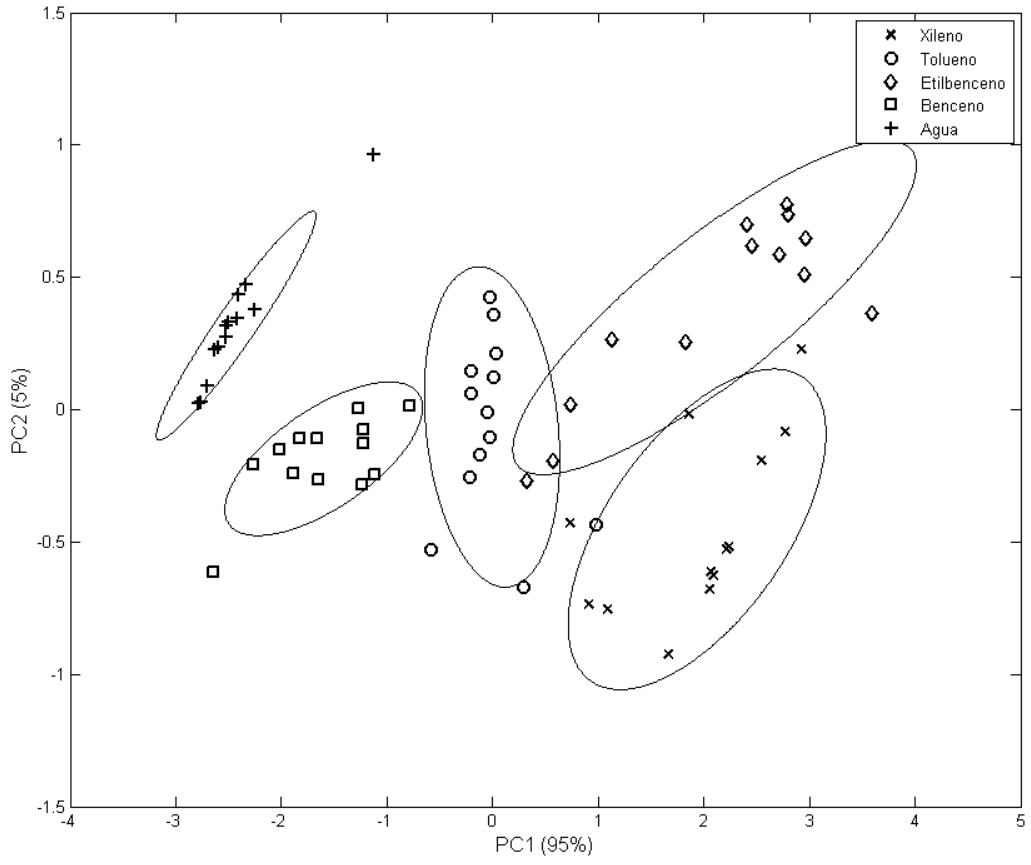

Figura 4. 31 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 1% de concentración

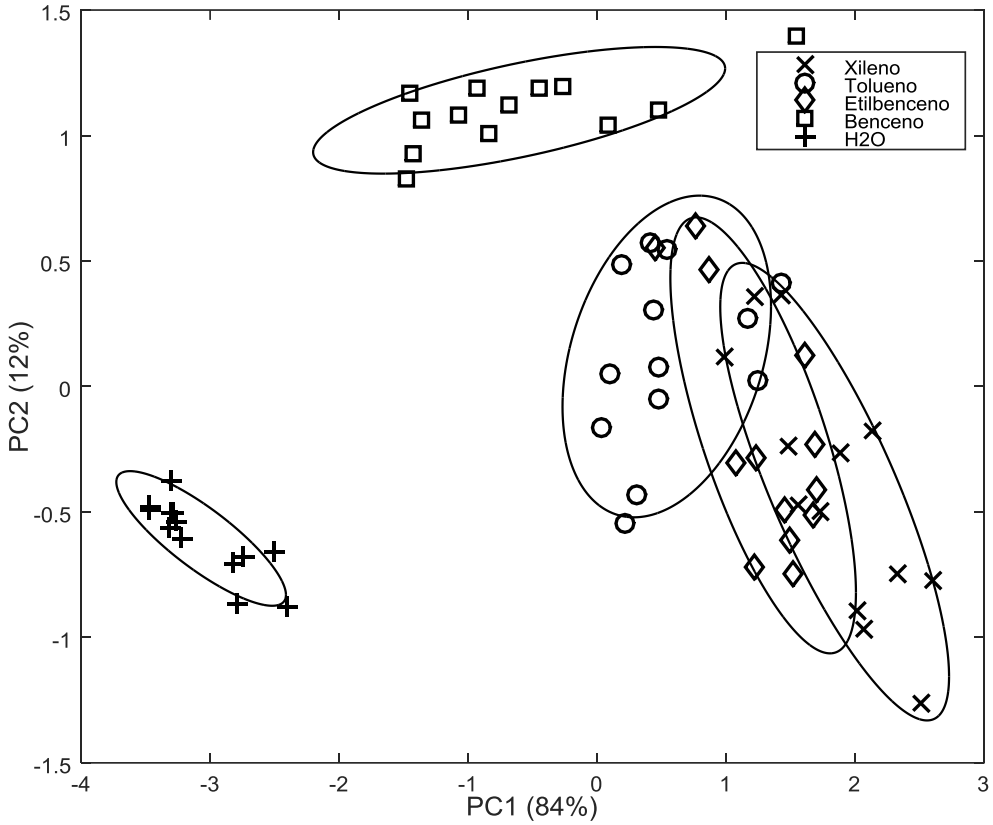

Figura 4. 32 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de discriminación BTEX al 0,5% de concentración

Se puede observar que en el caso de la concentración al 10% se consigue una separación completa, pero según va disminuyendo dicha concentración, va aumentando el solapamiento de los datos.

Con respecto a los resultados de las clasificaciones, realizadas con una red neuronal probabilística, son mostrados desde la Tabla 4. 18 hasta la Tabla 4. 22 en las correspondientes matrices de confusión. Las tasas de aciertos obtenidas son del 100% en el caso de las dos máximas concentraciones medidas (10% y 5%), del 96,92% con una concentración del 2,5%, 89,23% en las mediciones realizadas al 1%, y por último, del 73,84% con la concentración mínima (0,5%). Como es esperado, la clasificación va empeorando a medida que disminuye la concentración de los compuestos de manera que en los últimos casos, los resultados no son muy aceptables.

Tabla 4. 18 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 10% de concentración

	Xileno	Tolueno	Etilbenceno	Benceno	Agua
Xileno	13	0	0	0	0
Tolueno	0	13	0	0	0
Etilbenceno	0	0	13	0	0
Benceno	0	0	0	13	0
Agua	0	0	0	0	13

Tabla 4. 19 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 5% de concentración

	Xileno	Tolueno	Etilbenceno	Benceno	Agua
Xileno	13	0	0	0	0
Tolueno	0	13	0	0	0
Etilbenceno	0	0	13	0	0
Benceno	0	0	0	13	0
Agua	0	0	0	0	13

Tabla 4. 20 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 2,5% de concentración

	Xileno	Tolueno	Etilbenceno	Benceno	Agua
Xileno	13	0	0	0	0
Tolueno	0	11	2	0	0
Etilbenceno	0	0	13	0	0
Benceno	0	0	0	13	0
Agua	0	0	0	0	13

Tabla 4. 21 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 1% de concentración

	Xileno	Tolueno	Etilbenceno	Benceno	Agua
Xileno	10	1	2	0	0
Tolueno	1	11	1	0	0
Etilbenceno	1	0	12	0	0
Benceno	0	0	0	13	0
Agua	0	0	0	1	12

Tabla 4. 22 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones para discriminación BTEX al 0,5% de concentración

	Xileno	Tolueno	Etilbenceno	Benceno	Agua
Xileno	6	3	4	0	0
Tolueno	2	9	2	0	0
Etilbenceno	4	1	8	0	0
Benceno	0	1	0	12	0
Agua	0	0	0	0	13

6.1.1.2 Figaro

Dos sensores del modelo TGS 2600 y otros dos sensores del TGS 2620, fabricados por *Figaro*, se han utilizado también para la discriminación de los compuestos BTEX. En este caso, se han

preparado muestras de los distintos contaminantes, a una concentración del 10%, disueltos en agua.

La representación gráfica de las dos primeras componentes principales resultantes del análisis de componentes principales (Figura 4. 33), presenta un solapamiento parcial entre las zonas correspondientes xileno y etilbenceno.

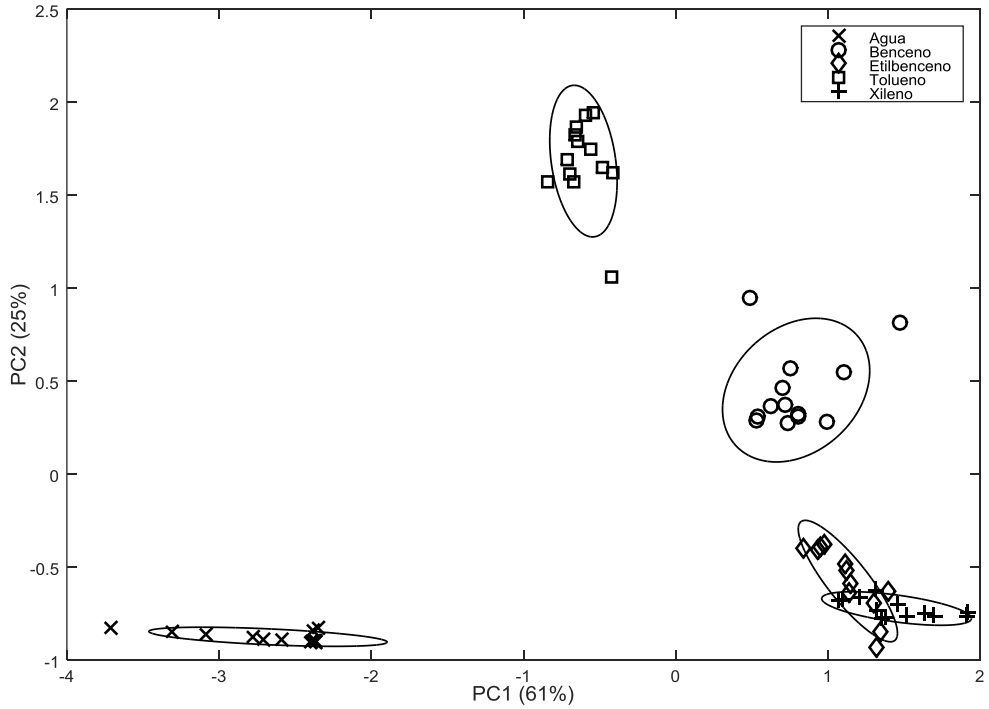

Figura 4. 33 - Análisis de componentes principales de las medidas de BTEX realizadas con WiNOSE.

Ese solapamiento descrito anteriormente deriva en 6 errores de clasificación entre esos dos compuestos, como es mostrado en la matriz de confusión de la Tabla 4. 23. De esta forma se consigue una clasificación exitosa del 90,63% de los datos.

Tabla 4. 23 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones de BTEX realizadas con WiNOSE.

	Agua	Benceno	Etilbenceno	Tolueno	Xileno
Agua	13	0	0	0	0
Benceno	0	13	0	0	0
Etilbenceno	0	0	8	0	4
Tolueno	0	0	0	13	0
Xileno	0	0	2	0	11

Sin embargo, al utilizar las 3 primeras componentes principales, se consiguen separar las clases correspondientes a etilbenceno y xileno. Este hecho es observable en la Figura 4. 34.

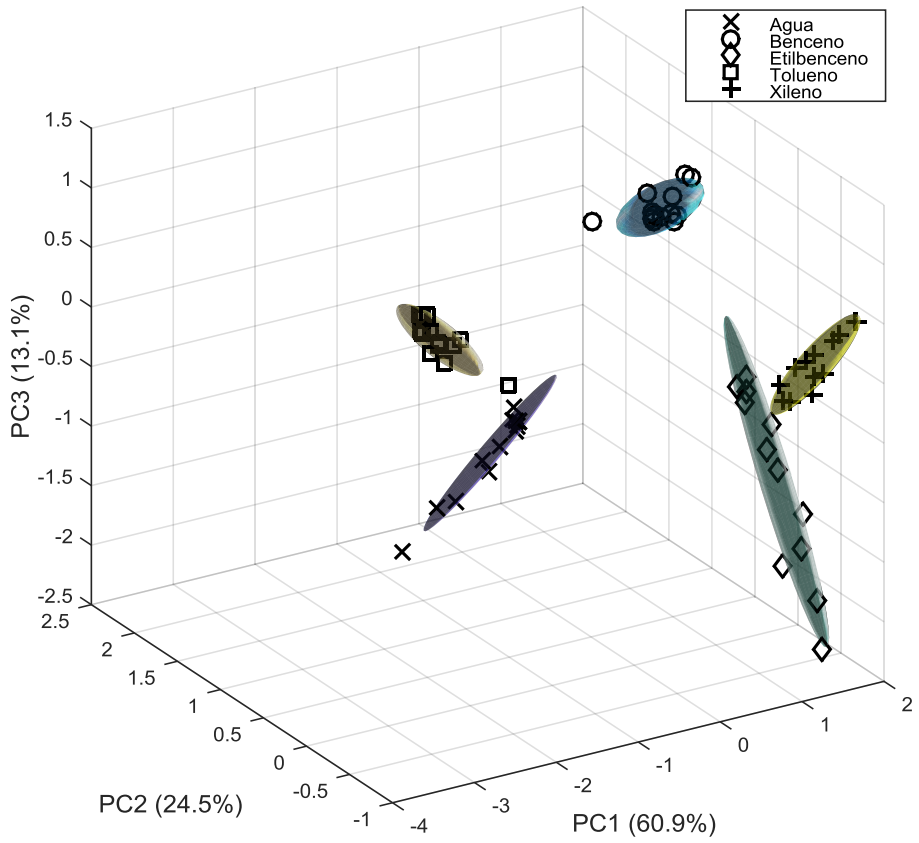

Figura 4. 34 – Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de BTEX realizadas con WiNOSE.

De esta forma, se mejoran los resultados de la clasificación considerablemente, obteniendo una tasa de aciertos del 100% (Tabla 4. 24).

Tabla 4. 24 - Matriz de confusión de la validación de la red neuronal probabilística para las mediciones a BTEX realizadas con WiNOSE (3 componentes principales).

	Agua	Benceno	Etilbenceno	Tolueno	Xileno
Agua	13	0	0	0	0
Benceno	0	13	0	0	0
Etilbenceno	0	0	13	0	0
Tolueno	0	0	0	13	0
Xileno	0	0	0	0	13

6.1.2 Red inalámbrica de sensores (v3)

Por último, la misma prueba realizada en el apartado anterior, se ha llevado a cabo con dos nodos de la red inalámbrica de sensores (3ª versión). Los sensores utilizados también se tratan de los mismos, es decir, dos TGS 2600 y dos TGS 2620 (*Figaro*). Se han realizado 13 mediciones de cada uno de los 5 compuestos.

6.1.2.1 Nodo 1

El resultado del análisis de componentes principales de los datos recibidos por el nodo 1 (Figura 4. 35) muestra que mientras que la clase xileno está completamente separada, las

demás se encuentras solapadas o muy cercanas entre ellas consecutivamente: el benceno con el tolueno, el tolueno con el etilbenceno, y el etilbenceno con el agua.

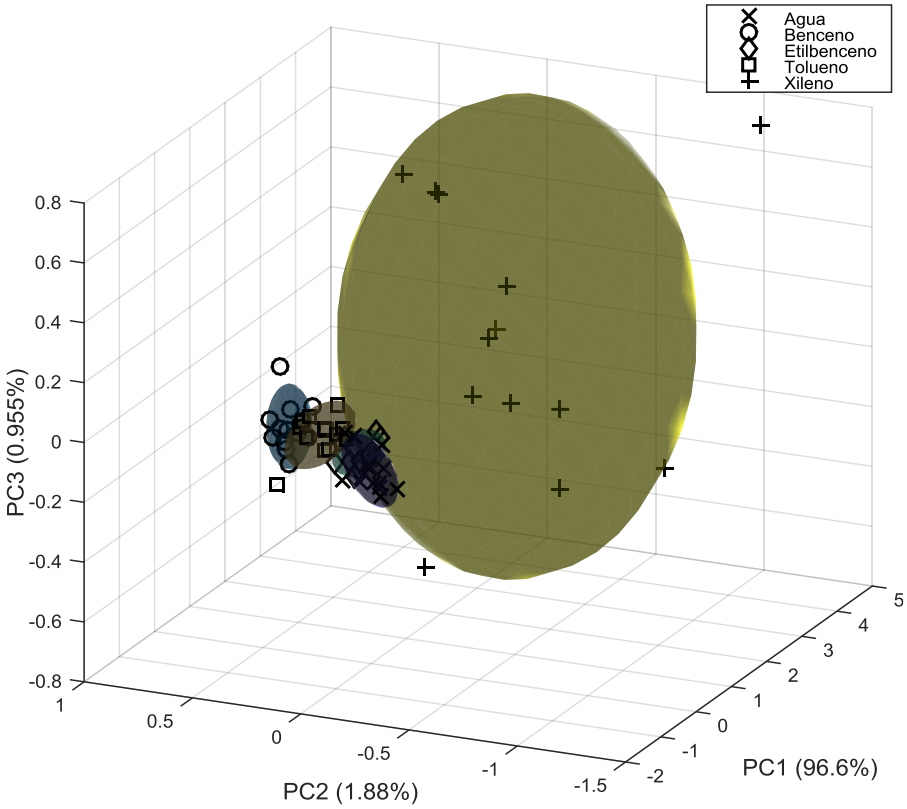

Figura 4. 35 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3. Nodo 1.

La tasa de éxito alcanzada en la clasificación con redes probabilísticas es del 93,85%, con 5 errores como puede observarse en la Tabla 4. 25.

Tabla 4. 25 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3 (previo PCA con 3 componentes principales). Nodo 1.

	Agua	Benceno	Etilbenceno	Tolueno	Xileno
Agua	12	0	1	0	0
Benceno	0	13	0	0	0
Etilbenceno	0	0	11	2	0
Tolueno	0	1	0	12	0
Xileno	0	0	0	0	13

6.1.2.2 Nodo 2

En la Figura 4. 36 se representan las 3 componentes principales de las mediciones realizadas por el nodo 2. Al igual que con el nodo 1, la zona del xileno se encuentra alejada de las demás, y el resto de compuestos se encuentran solapados o muy cercanos en la misma relación que con el nodo 2. Cabe resaltar que en este caso los datos se encuentran más separados que en el anterior.

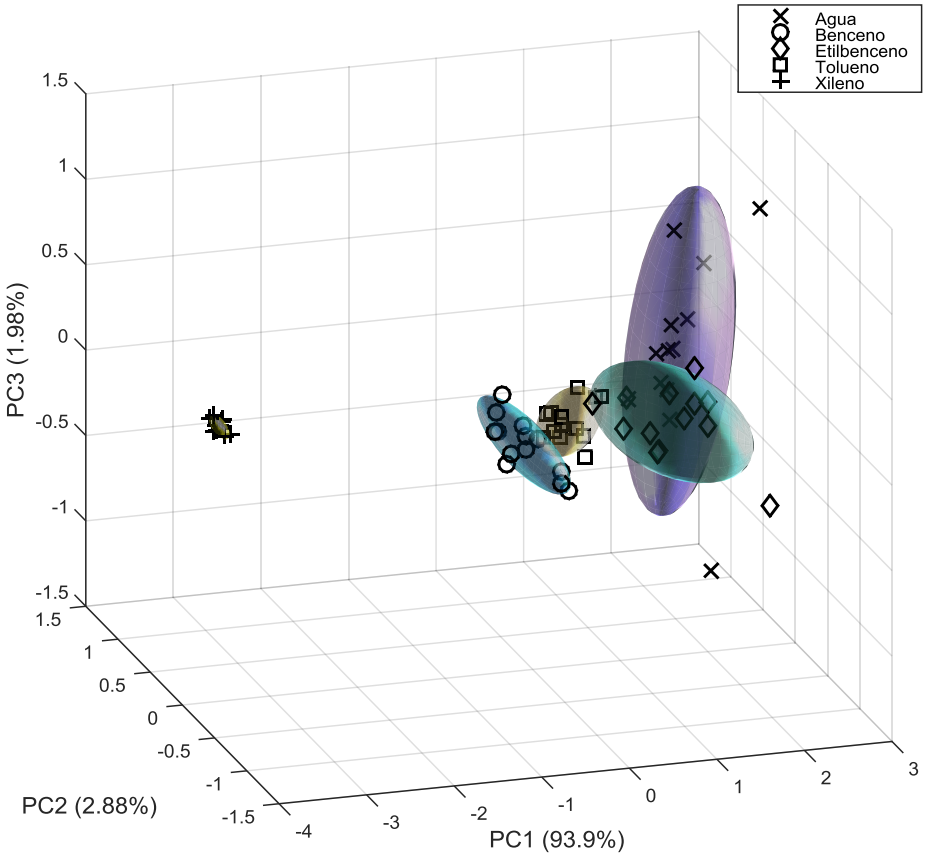

Figura 4. 36 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3. Nodo 2.

En la matriz de confusión resultante en este caso, se manifiesta que tan sólo se comete un error en la clasificación, de forma que se consigue una tasa de aciertos del 98,46%.

Tabla 4. 26 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a BTEX realizadas con la red inalámbrica de sensores v3 (previo PCA con 3 componentes principales). Nodo 2.

	Agua	Benceno	Etilbenceno	Tolueno	Xileno
Agua	13	0	0	0	0
Benceno	0	13	0	0	0
Etilbenceno	0	0	12	1	0
Tolueno	0	0	0	13	0
Xileno	0	0	0	0	13

6.2 Discriminación de contaminantes

Este apartado describe los resultados de tres pruebas realizadas con el objetivo de discriminar un alto número de contaminantes presentes en el aire con distintos sistemas de medición.

En las dos primeras pruebas se ha utilizado el generador de vapores y humedad, suministrado por *Owlstone*, descrito en el capítulo 3 de esta tesis. En la primera de ellas se ha hecho uso del módulo sensor diseñado para la comunicación con dispositivos inteligentes por bluetooth, y en la segunda con la WiNOSE. Por otro lado, en la tercera prueba, la técnica de extracción de los

contaminantes utilizada es el espacio de cabeza estático en viales, y el dispositivo utilizado es una vez más la WiNOSE con dos tipos de sensores: *Microsens* y MiCS de *SGX Sensortech*.

Los compuestos contaminantes medidos en cada uno de los casos y las condiciones de medición, se especifican en los correspondientes apartados.

6.2.1 Módulo sensor Bluetooth y generador de vapor

Se han realizado 18 mediciones para cada uno de los compuestos enumerados a continuación:

- Acetona
- Ácido Acético
- Benceno
- Etanol
- Etilacetato
- Etilbenceno
- Formaldehído
- Xileno
- Tolueno
- Dimetilacetamida

Se ha hecho uso del generador de vapor "OVG-4" y de humedad "OHG-4" para crear los flujos de gases contaminantes. Se han configurado las condiciones oportunas para cada tubo de permeación con el fin de conseguir concentraciones de 100 ppb, y se ha generado una humedad relativa del 60%. Además, con el fin de poder conmutar entre el gas de referencia y el gas objetivo, se ha hecho uso del conmutador diseñado. El número de muestras recogidas para cada compuesto es de 18 en estas mediciones. En la Figura 4. 37 se muestra un esquema del sistema utilizado para la realización de estas pruebas.

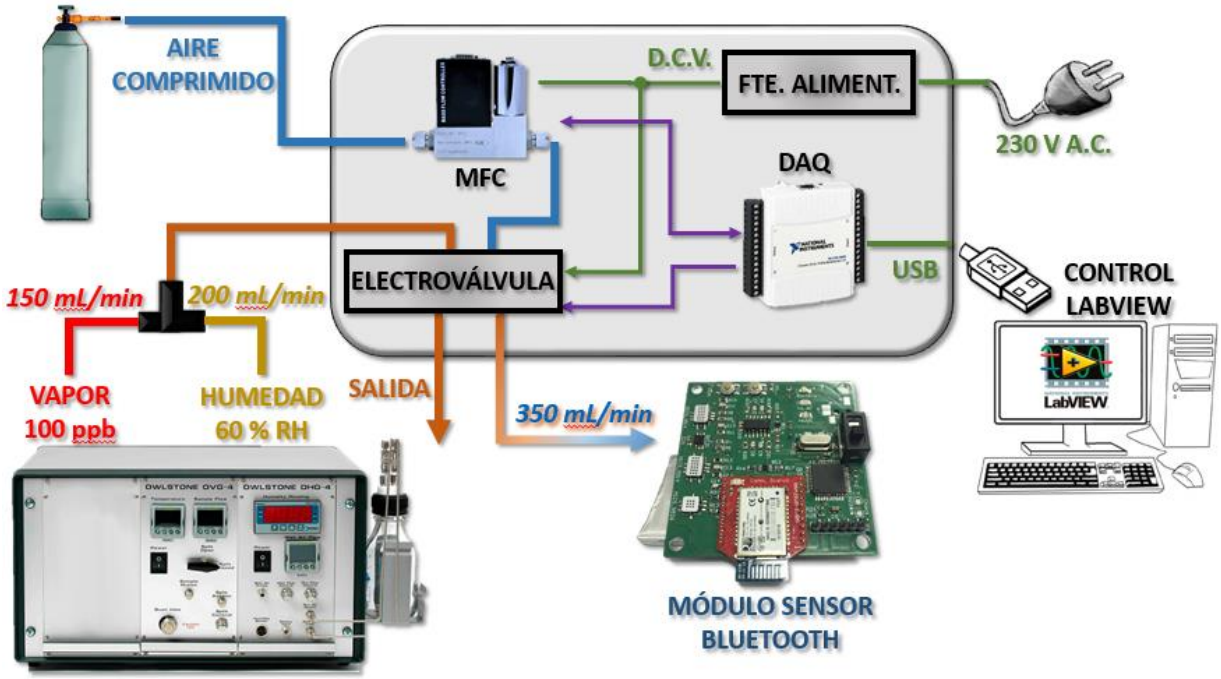

Figura 4. 37 – Esquema del sistema utilizado para las mediciones de contaminantes con el módulo sensor Bluetooth.

Los primeros resultados obtenidos, mostrados en la representación de los 3 primeros componentes principales en la Figura 4. 38, no son óptimos, ya que presentan alta deriva y solapamiento entre clases. Por ello, se realiza la primera corrección de datos programada, cuyo PCA se representa en la Figura 4. 39. En ella se observa una notable mejora de los datos,

aunque siguen existiendo solapamiento, principalmente entre los compuestos formaldehído, xileno, y etanol por una parte, y entre el ácido acético, y el tolueno por otra parte.

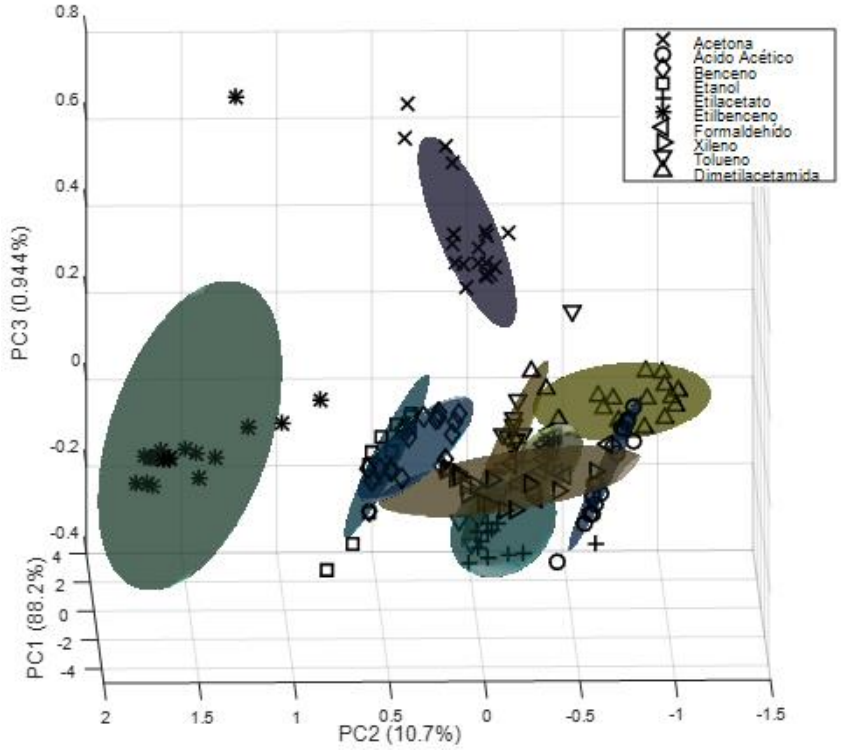

Figura 4. 38 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de contaminantes realizadas con el módulo sensor Bluetooth.

Se consigue de esta manera una clasificación exitosa en un 98,33% de los casos, un número bastante óptimo en comparación con el 75% aproximado que se habría obtenido sin la corrección de los datos. En la Figura 4. 40 se incorpora la matriz de confusión obtenida, donde se observa que tan solo se realizan 3 fallos de clasificación.

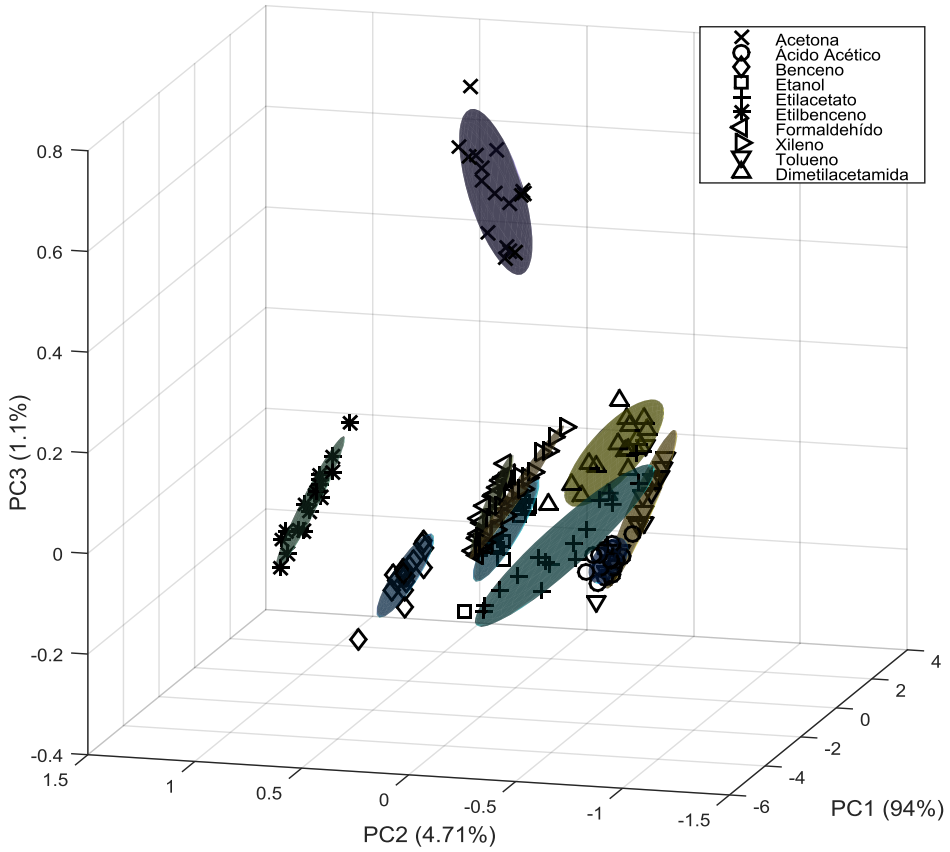

Figura 4. 39 - Gráfico de análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas de contaminantes realizadas con el módulo sensor Bluetooth. Primera corrección.

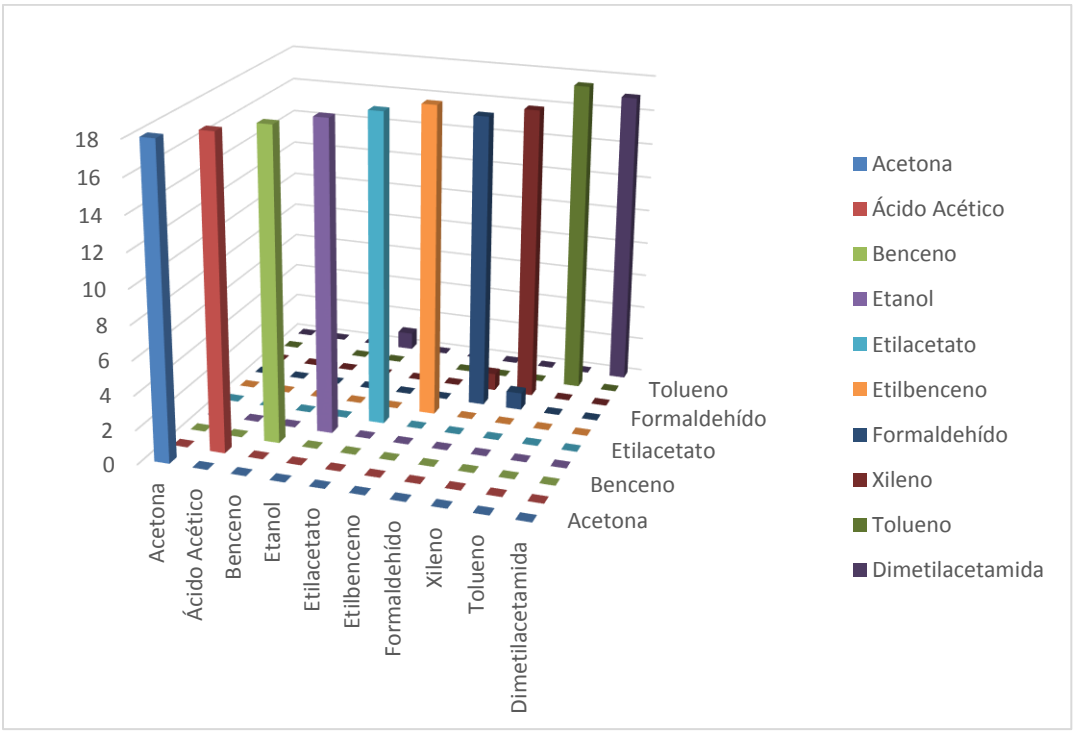

Figura 4. 40 – Matriz de confusión de las medidas de contaminantes realizadas con el módulo sensor Bluetooth. Primera corrección.

6.2.2 WiNOSE y generador de vapor

En este caso, se han realizado las mediciones en las mismas condiciones, generalmente, que el apartado anterior, pero haciendo uso del dispositivo de medición WiNOSE. Por lo tanto, el esquema mostrado anteriormente en la Figura 4. 37 responde también a las condiciones de medida utilizadas en este caso. El número de compuestos evaluados en este caso es de 12 (se han incluido dos más en comparación a las pruebas anteriores), y estos son:

- Acetona
- Ácido Acético
- Amoníaco
- Benceno
- Etanol
- Etilacetato
- Etilbenceno
- Formaldehído
- Xileno
- Tolueno
- Dimetilacetamida
- Diclorometano

Las pruebas han sido realizadas con un flujo al 60% de humedad relativa y con un flujo al 0% de humedad relativa, con el fin de estudiar si la presencia de humedad repercute en la clasificación de estos compuestos contaminantes.

6.2.2.1 60% Humedad Relativa

Al representar las dos componentes principales de las mediciones (Figura 4. 41), se pone de manifiesto que no existe separación completa de los datos, si no que existe alto solapamiento entre algunas de las distintas clases.

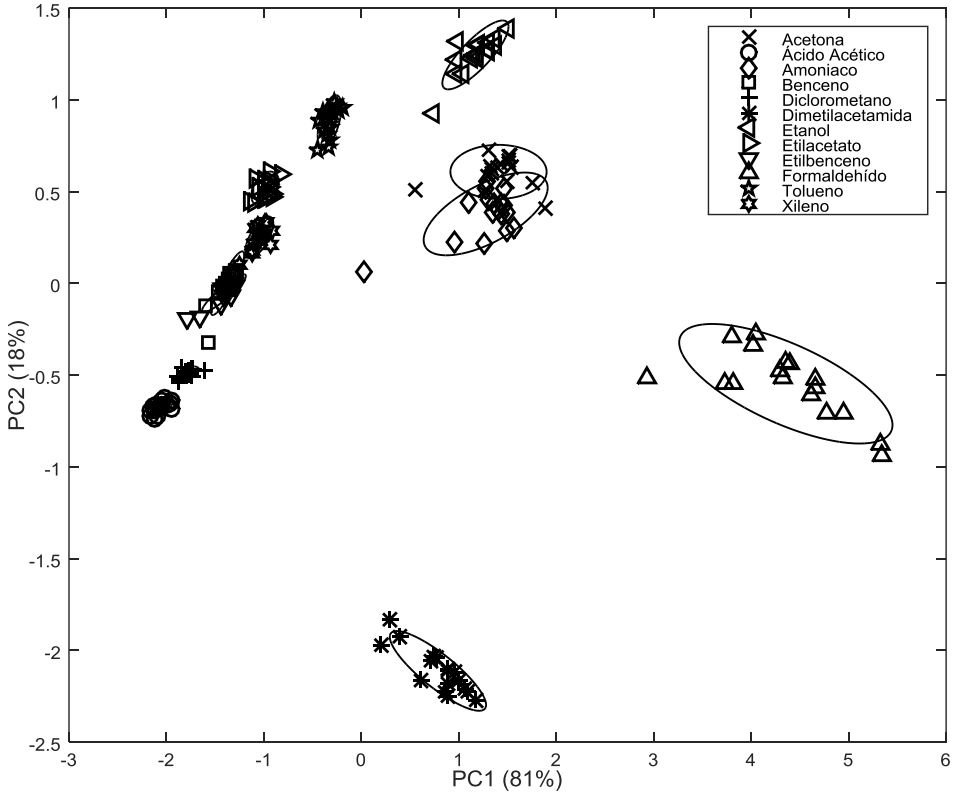

Figura 4. 41 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (con humedad).

La tasa de éxito conseguida en la discriminación de compuestos haciendo uso de redes neuronales probabilísticas es del 92.65%, con un número notable de errores (Figura 4. 42).

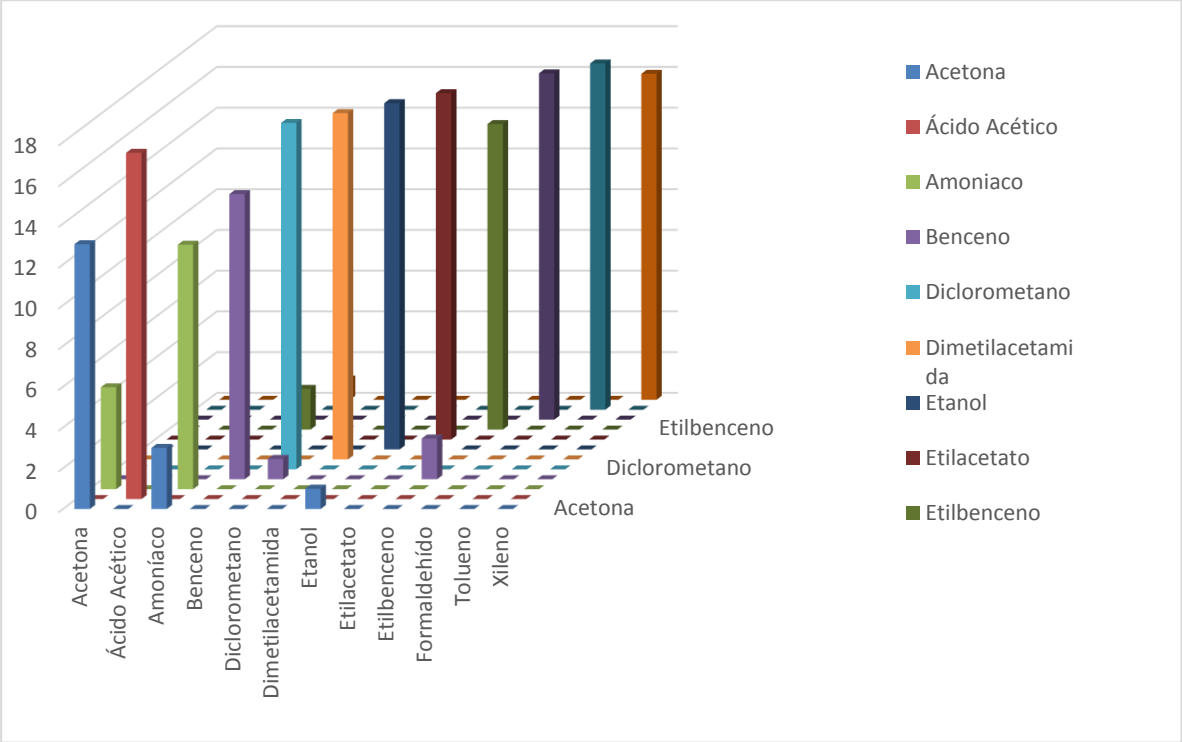

Figura 4. 42 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (con humedad).

Para intentar mejorar este porcentaje, se hace uso de tres componentes principales. En la Figura 4. 43 se muestra el gráfico donde, la tercera dimensión, consigue reducir el número de superposiciones. Esto se refleja en los resultados obtenidos en la clasificación, ya que se aumenta la tasa de aciertos a 97.55% y se reducen los fallos cometidos en un 75%.

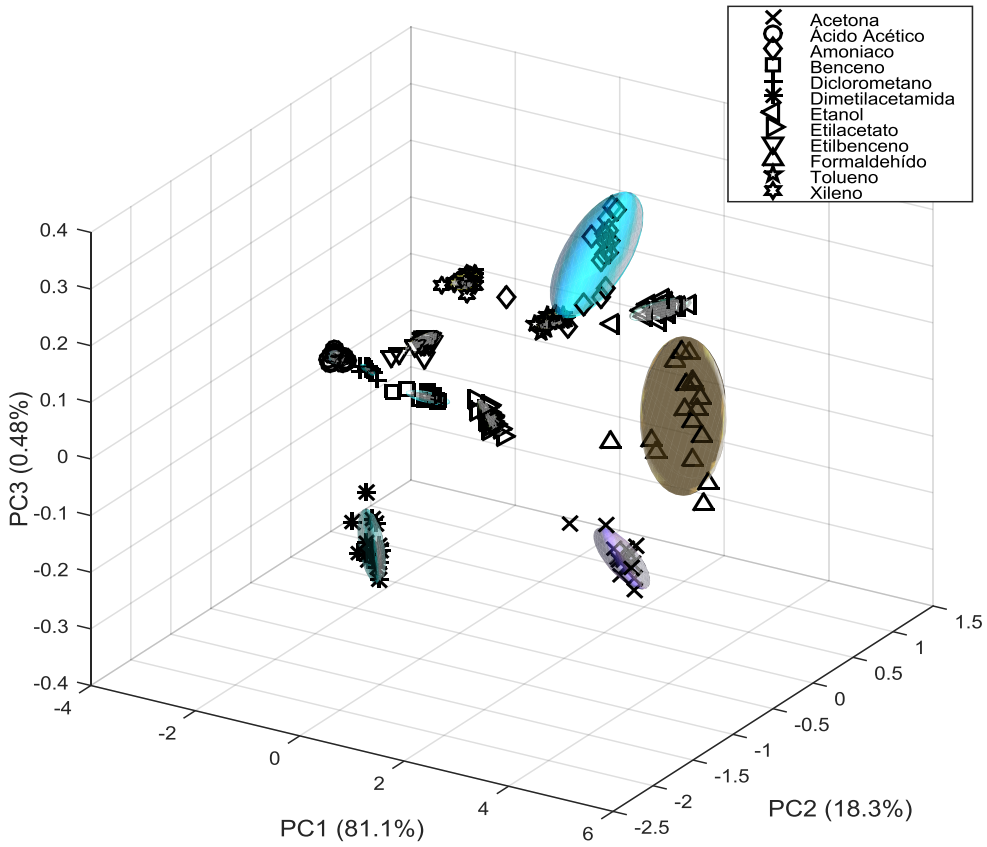

Figura 4. 43 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (con humedad).

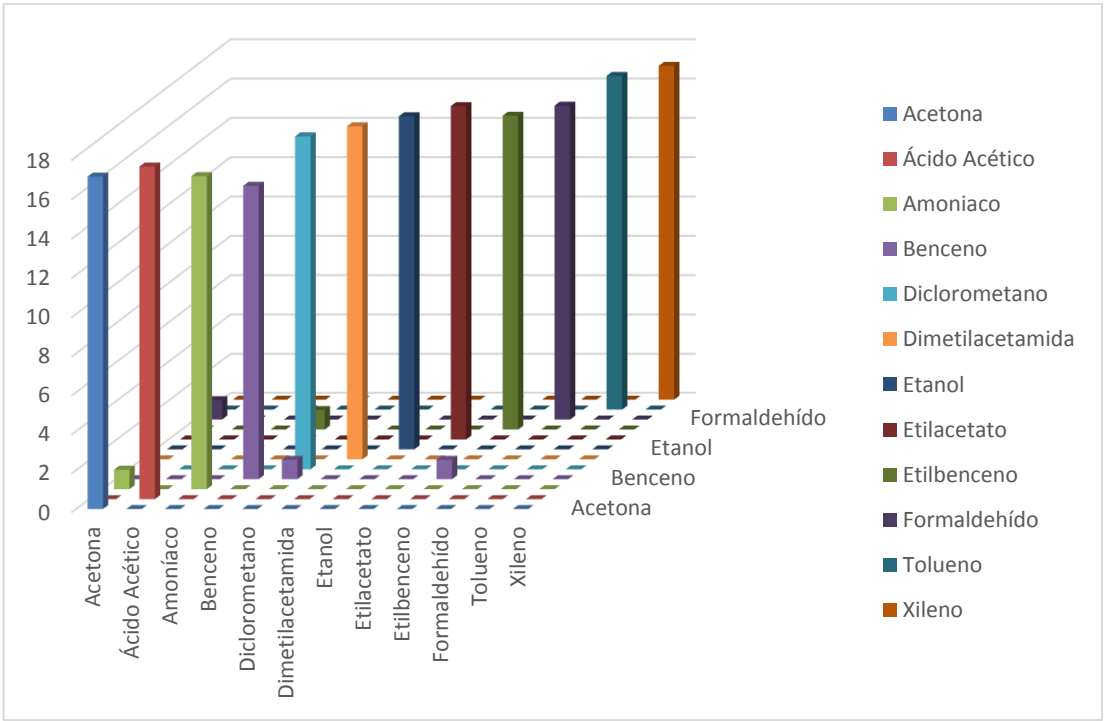

Figura 4. 44 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones (3 componentes) a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (al 60% de humedad).

Por último, se someten los datos a las correcciones diseñadas y descritas en el capítulo 3 con el fin de comprobar en qué medida mejorarían los resultados. En la Figura 4. 45 se muestra que se consigue una separación completa de los datos haciendo uso de las primeras componentes principales. De esta manera, se consigue un 99,51% de aciertos en la clasificación y un error único, en el que se clasifica una muestra de etanol en la categoría de dimetilacetamida, como se comprueba en la Figura 4. 46.

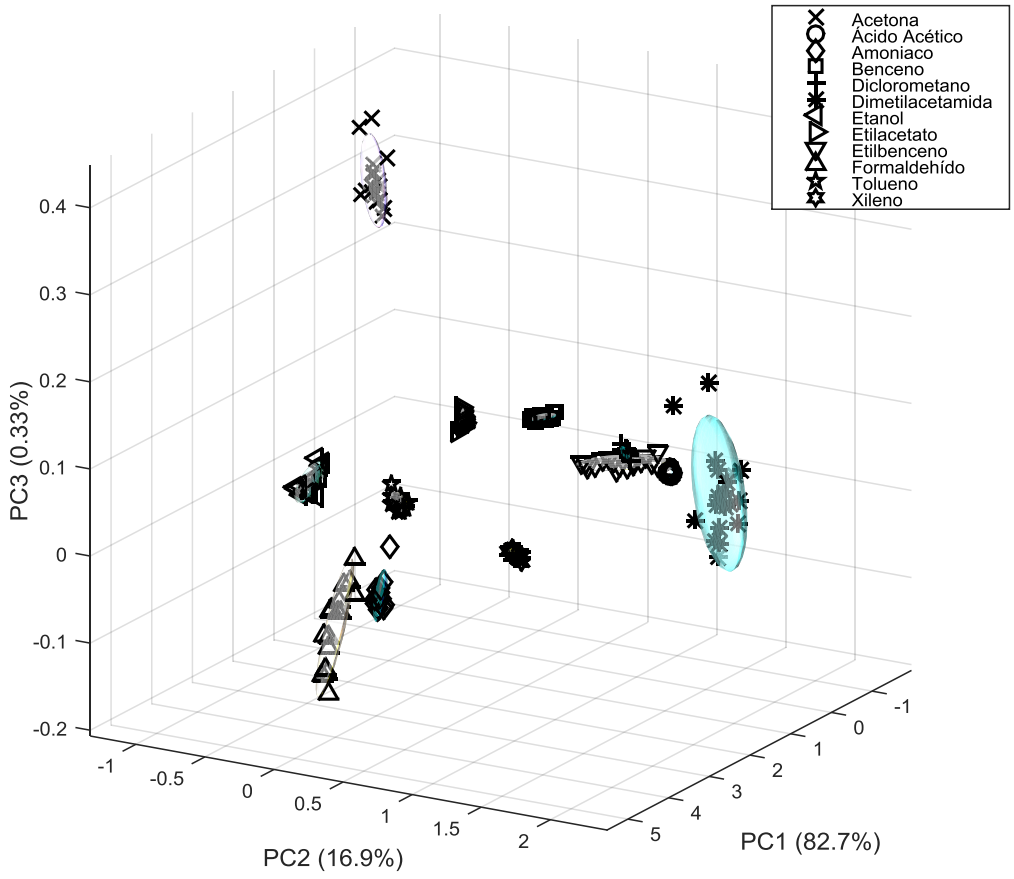

Figura 4. 45 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (60% HR). Datos corregidos.

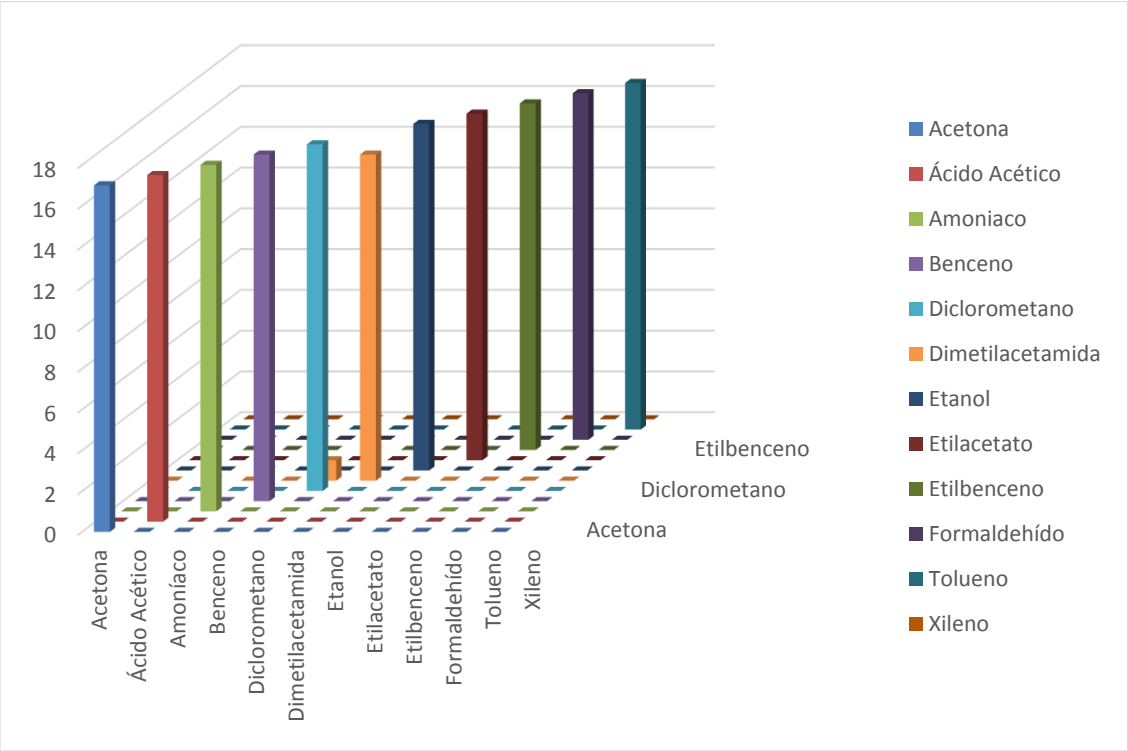

Figura 4. 46 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (con 60% de humedad relativa). Datos corregidos.

6.2.2.2 0% Humedad Relativa

Se han realizado las mismas mediciones pero configurando el flujo de humedad al 0% de HR. Los resultados obtenidos en el análisis de componentes principales guardan gran similitud con el obtenido en el caso anterior, obteniendo superposiciones de las mismas clases a grandes rasgos (Figura 4. 47). La tasa de aciertos obtenida en la clasificación con redes probabilísticas es del 94.12% (Figura 4. 48).

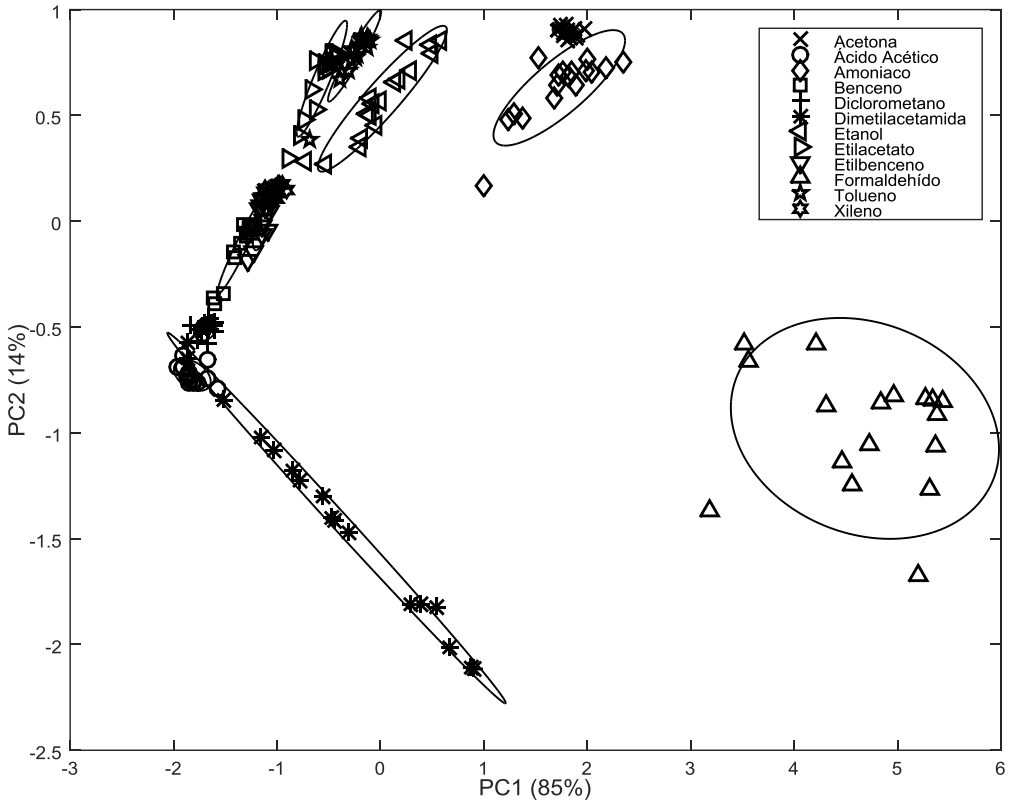

Figura 4. 47 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (sin humedad).

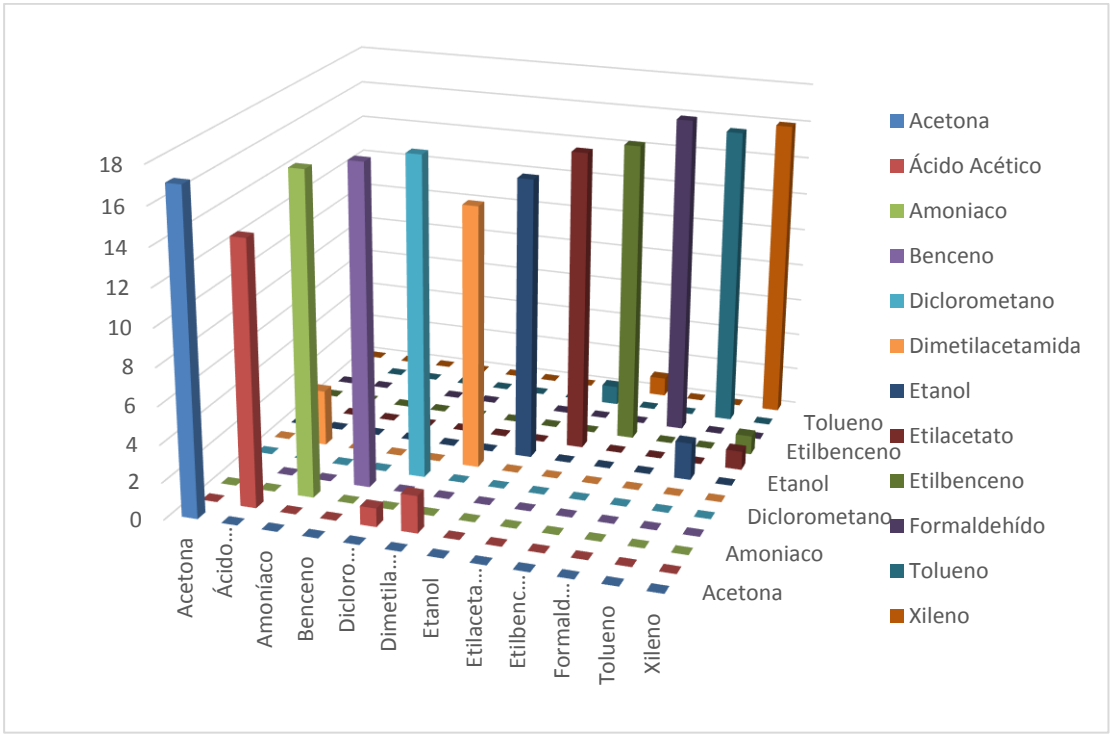

Figura 4. 48 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (sin humedad).

Al igual que en el caso anterior, se han intentado mejorar los resultados utilizando las tres primeras componentes principales (Figura 4. 49). De esta forma, se consigue un 97,06% de aciertos, con tan sólo 5 fallos. En la Figura 4. 50 se muestra la matriz de confusión resultante.

Por último se realiza la corrección de los datos para estudiar su capacidad de clasificación. Una vez más, se consigue una separación completa de las distintas zonas correspondientes a los distintos compuestos medidos (Figura 4. 51), lo cual se traduce en una clasificación con tan sólo 1 error de clasificación, entre el tolueno y el etanol, (Figura 4. 52) y un 99,51% de aciertos.

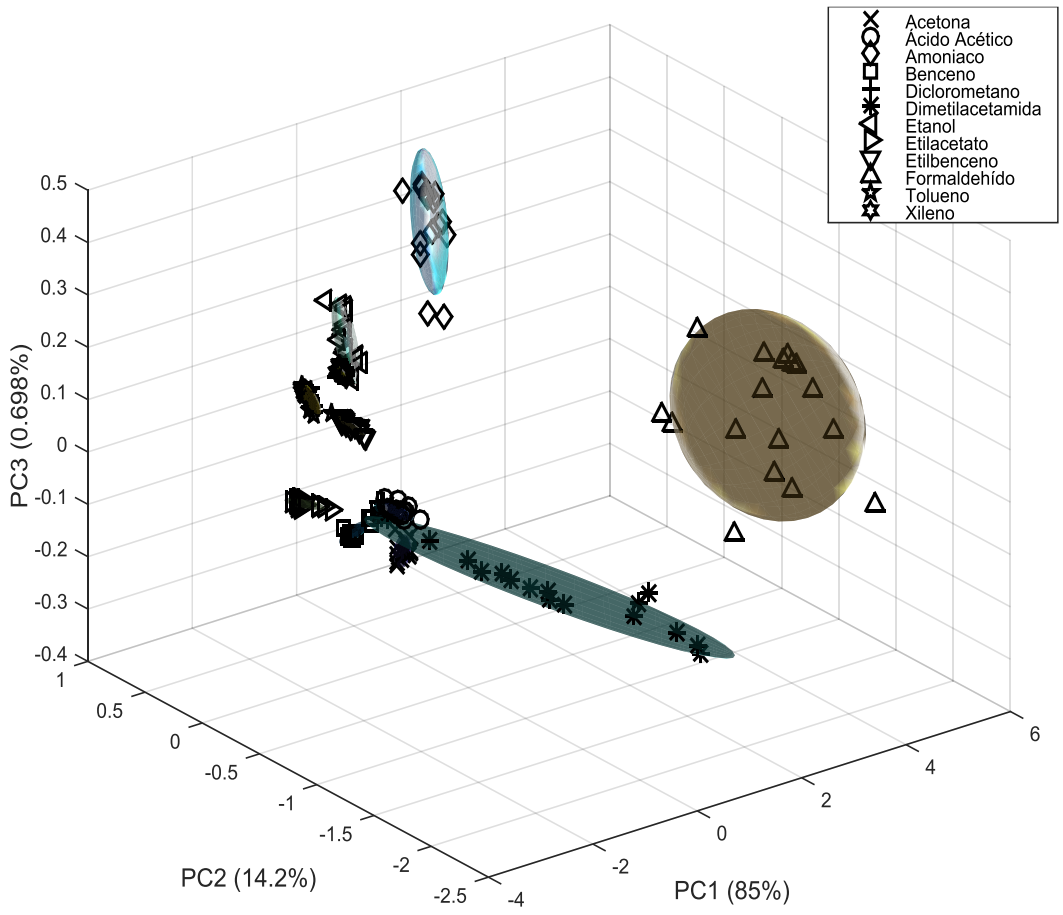

Figura 4. 49 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (0% de humedad).

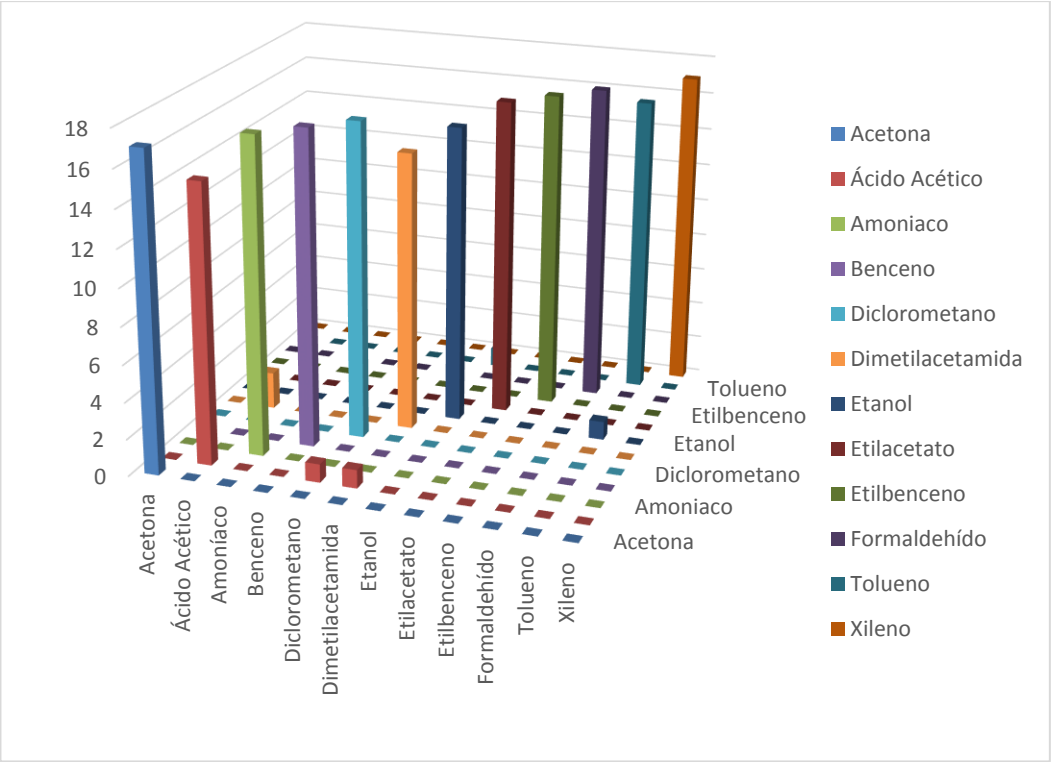

Figura 4. 50 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones (3 componentes) a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (al 0% de humedad).

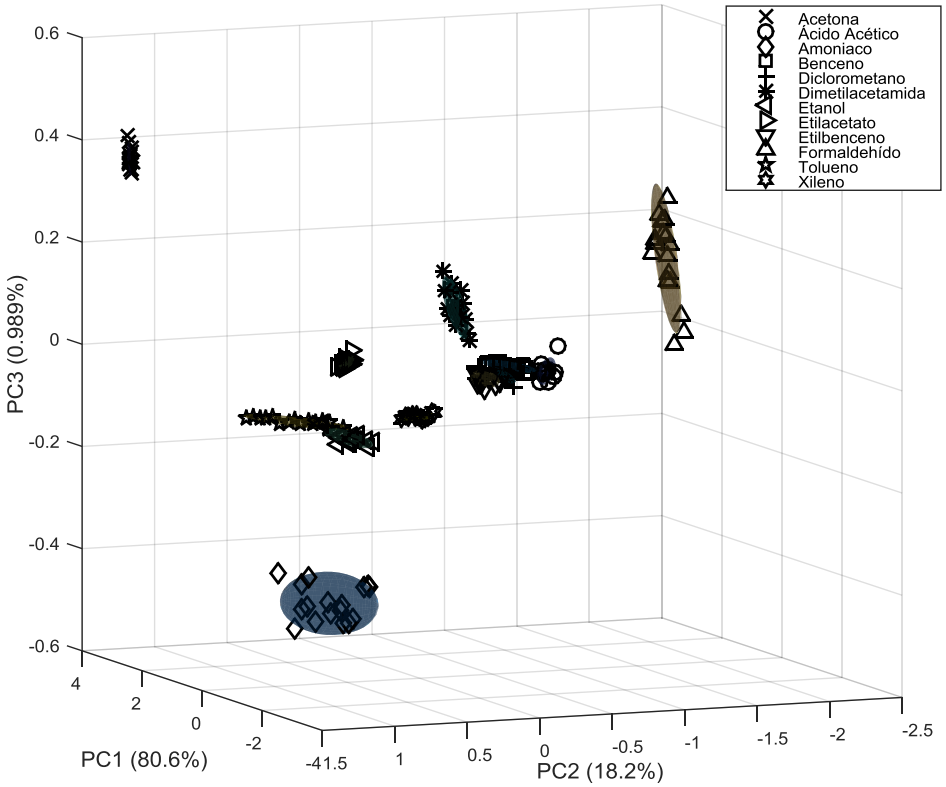

Figura 4. 51 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas a contaminantes atmosféricos realizados con WiNOSE (0% HR). Datos corregidos.

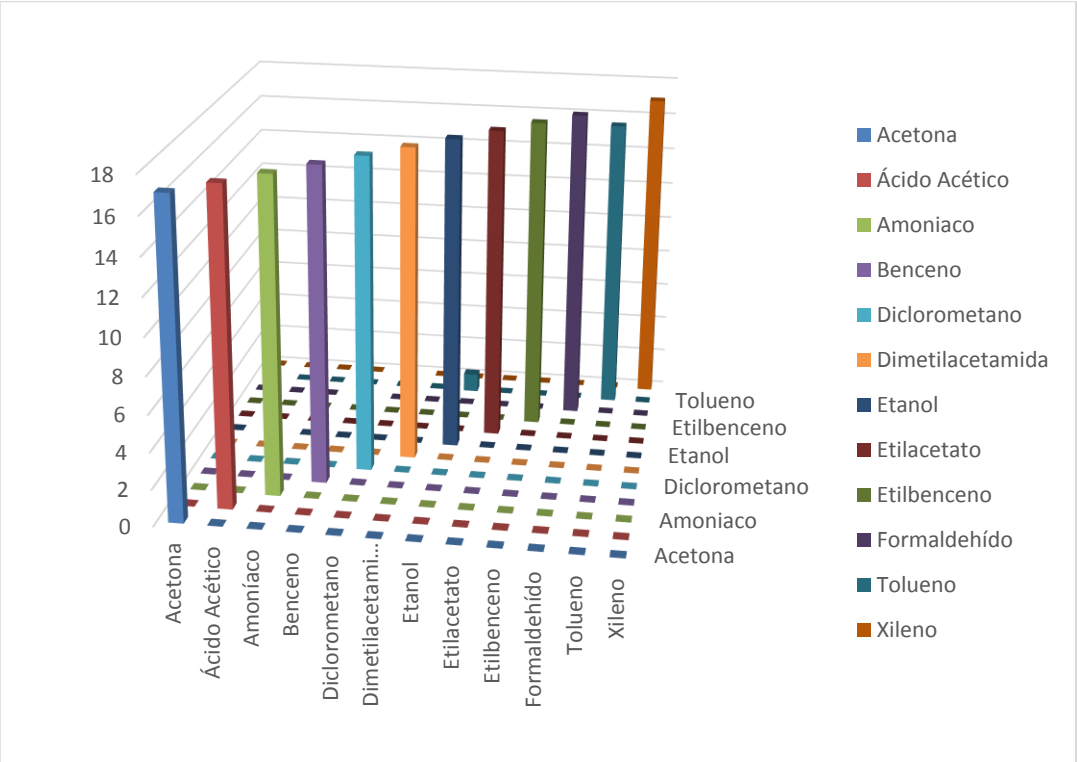

Figura 4. 52 - Matriz de confusión de la validación (PCA con 3 componentes principales) para las mediciones a contaminantes atmosféricos realizadas con WiNOSE (sin humedad).

Finalmente, se concluye que el efecto de la humedad no parece afectar en la capacidad de discriminación de este dispositivo.

6.2.3 WiNOSE y espacio de cabeza estático en viales

Por otro lado, se han llevado a cabo las mismas pruebas con la WiNOSE, pero en este caso utilizando como técnica de extracción el espacio de cabeza estático en viales. Para ello se han preparado 10 disoluciones acuosas, en una concentración al 10%, de los siguientes compuestos:

- Agua
- Acetona
- Tolueno
- Amoníaco
- Formaldehído
- Benceno
- Diclorometano
- Ácido Acético
- Xileno
- Dimetilacetamida

Se han realizado dos pruebas con estas características, la primera con los sensores del fabricante *Microsens* (4 x MSGS 4000), y la segunda con los correspondientes a *SGX Sensortech* (2xMiCS5524, 1xMiCS 5526, y 1 x MiCS 5914).

6.2.3.1 Sensores Microsens

Se ha hecho uso de 18 muestras para el análisis de los resultados obtenidos en estas mediciones. En la gráfica de los tres primeros componentes principales, representada en la Figura 4. 53, se pone de manifiesto que existen solapamientos parciales entre las zonas correspondientes a los compuestos diclorometano, ácido acético, y xileno por un lado, y entre las correspondientes al benceno y dimetilacetamida por otro.

A continuación, una vez más, se ha hecho uso de las redes neuronales probabilísticas para realizar la etapa de clasificación del sistema. En la Figura 4. 54, la matriz de confusión obtenida en el proceso de validación cruzada de orden 1, revela que se realizan 9 fallos de etiquetación, alcanzando una tasa de éxito del 95,45%.

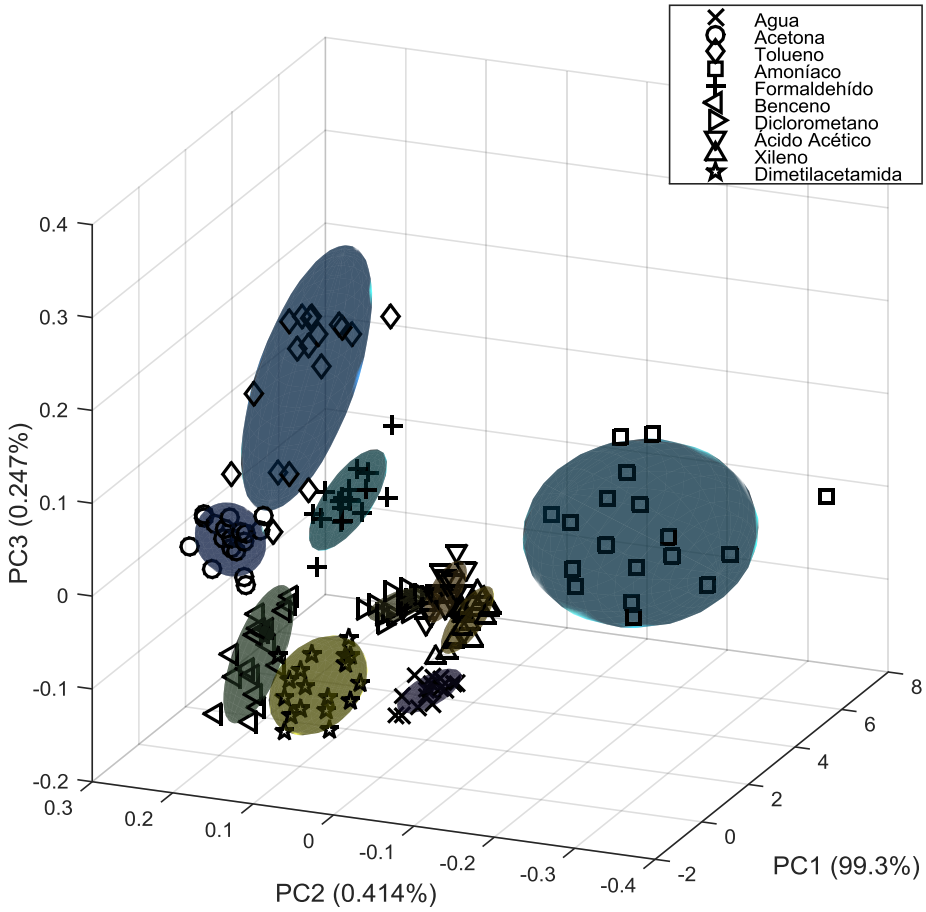

Figura 4. 53 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores Microsens.

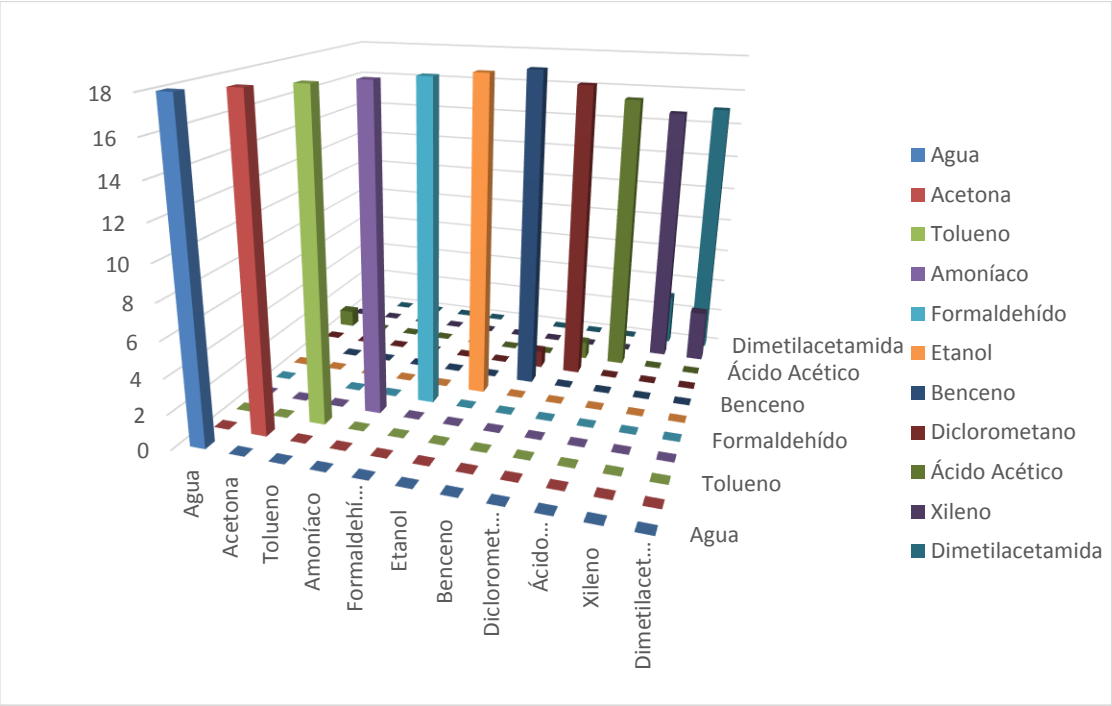

Figura 4. 54 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores Microsens.

Al igual que en caso anteriores, se ha optado por intentar mejorar este resultado realizando la corrección del efecto de deriva presente en los datos. Posteriormente, como se muestra en la Figura 4. 55, se representan las tres primeras componentes principales y se comprueba que se ha conseguido alcanzar una separación total de las distintas clases estudiadas.

Finalmente, se consigue una clasificación exitosa en un 100% de los casos como puede comprobarse en la matriz de confusión resultante del proceso de validación (Figura 4. 56).

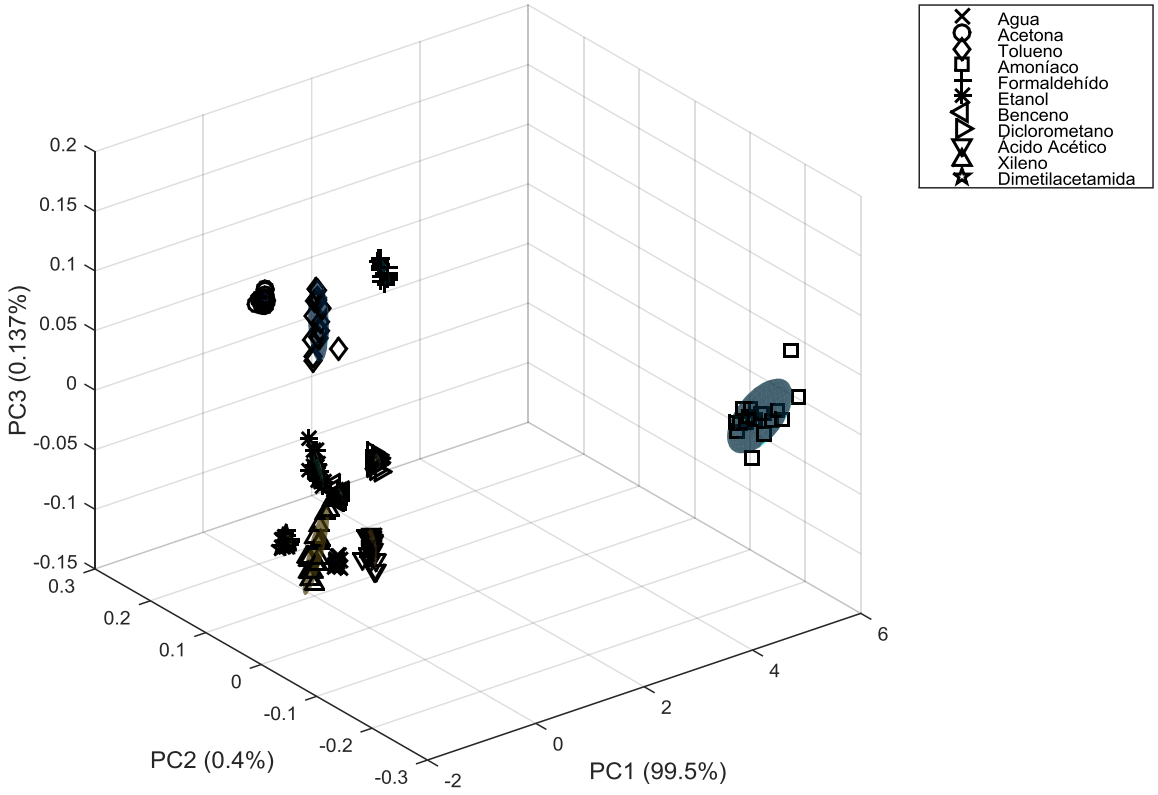

Figura 4. 55 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores Microsens. Datos corregidos.

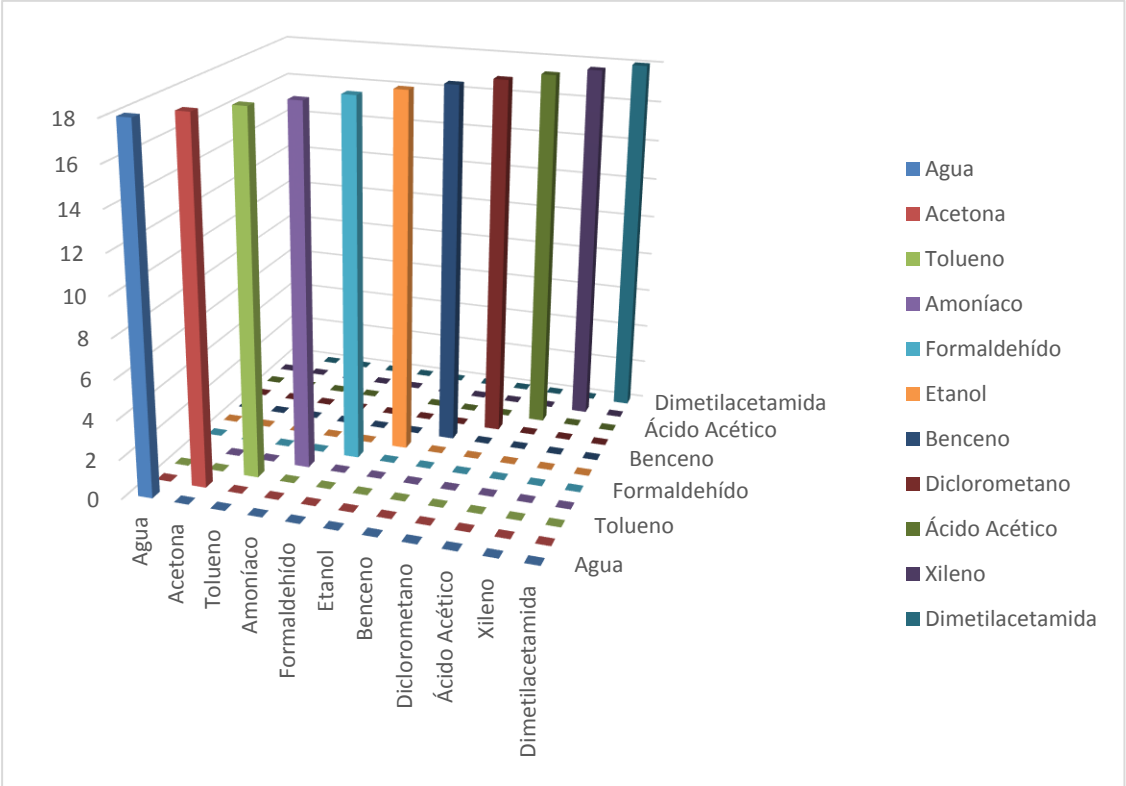

Figura 4. 56 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores Microsens. Datos corregidos.

6.2.3.2 Sensores SGX Sensortech

Se ha llevado a cabo exactamente el mismo proceso para los sensores MiCS suministrados por *SGX Sensortech*. En este caso, el número de muestras utilizadas para cada compuesto es de 17.

En primer lugar, la Figura 4. 57 representa el resultado del análisis de componentes principales en este caso. Si se observa con detalle, se concluye que no existe superposición entre los distintos compuestos, pero sí presentan mucha cercanía entre algunos de ellos (agua, diclorometano, xileno,…).

La matriz obtenida en el proceso de validación cruzada (Figura 4. 58), tras la realización de clasificación con redes neuronales probabilísticas, pone de manifiesto que se consiguen el 97,86% de aciertos.

Aunque se consiguen unos resultados bastante aceptables, por mantener similitud con las pruebas realizadas con los sensores *Microsens*, también se ha estudiado el resultado obtenido tras la corrección de los datos.

De esta forma, en la gráfica de las tres primeras componentes principales (Figura 4. 59) se observa que se logra alcanzar una separación completa y más clara de las zonas correspondientes a cada compuesto. Aun así, no se consigue una clasificación perfecta, ya que se cometen 2 errores obteniendo una tasa de aciertos del 98,99%. En la Figura 4. 60 se muestra la matriz de confusión resultante en este caso.

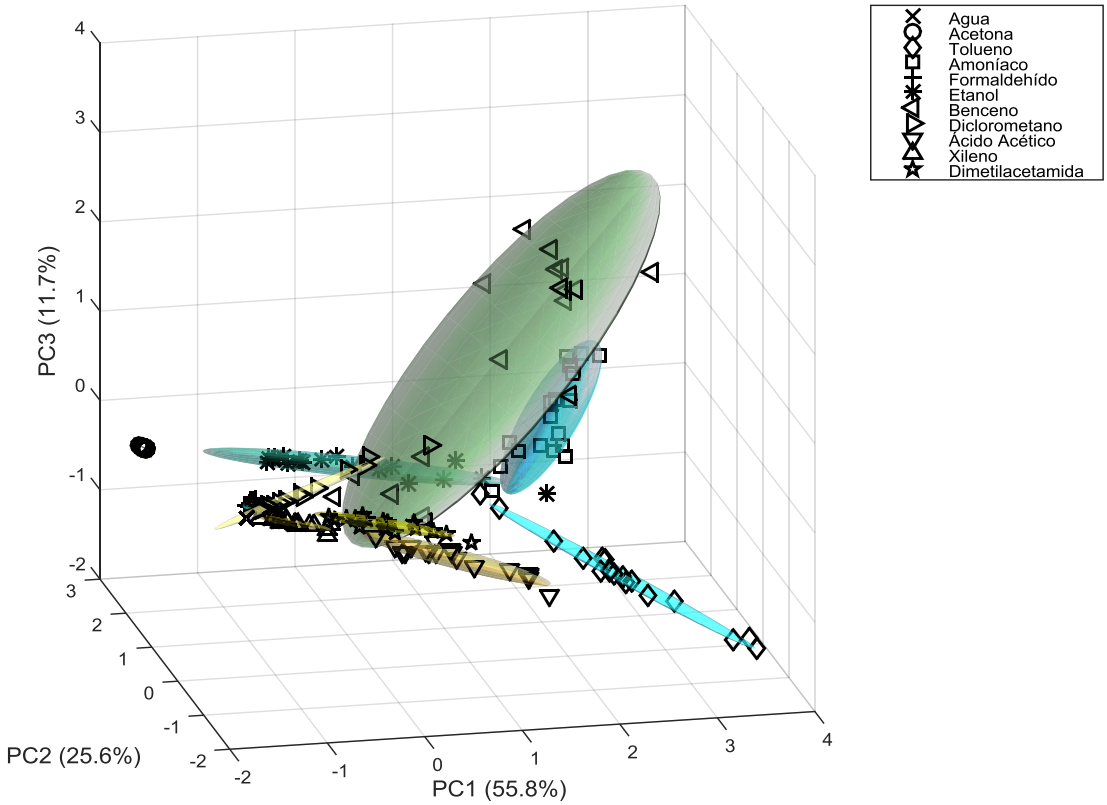

Figura 4. 57 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech.

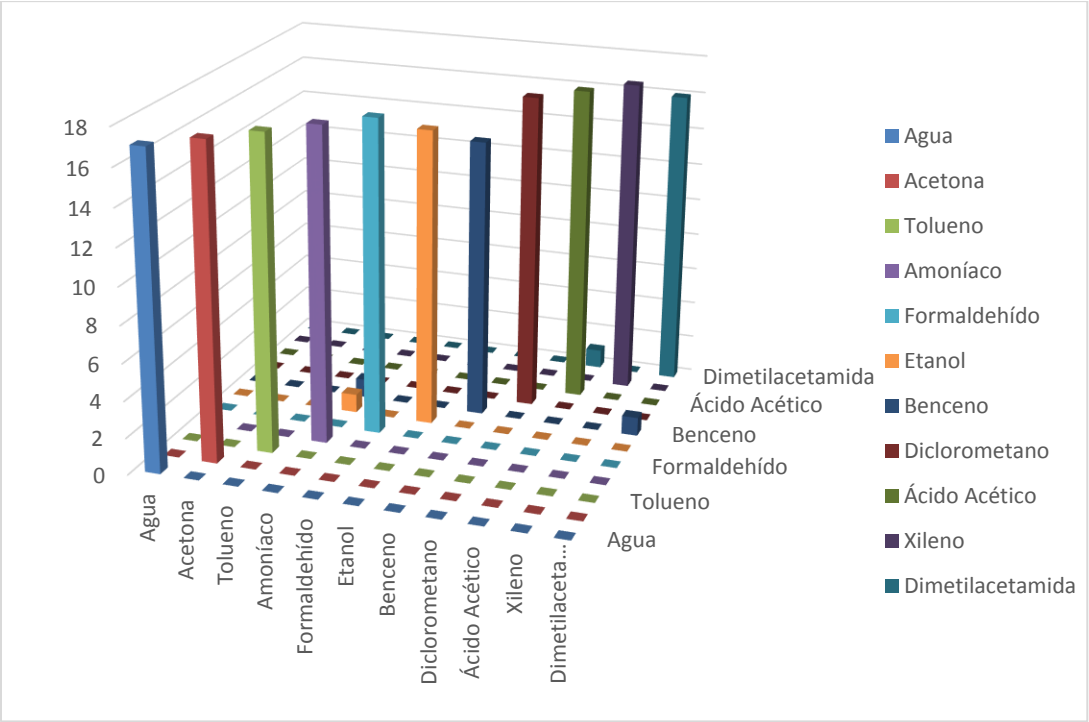

Figura 4. 58 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech.

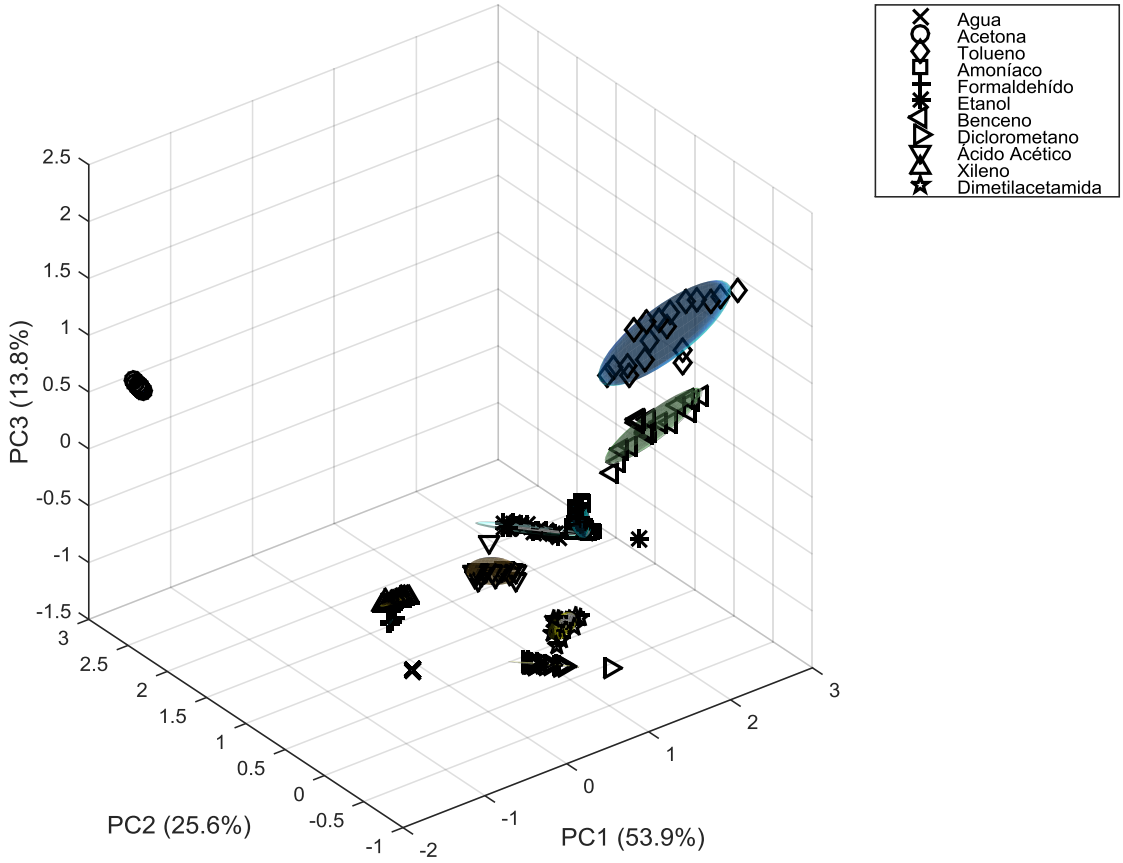

Figura 4. 59 - Gráfico del análisis de componentes principales (3 componentes) de las medidas realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech. Datos corregidos.

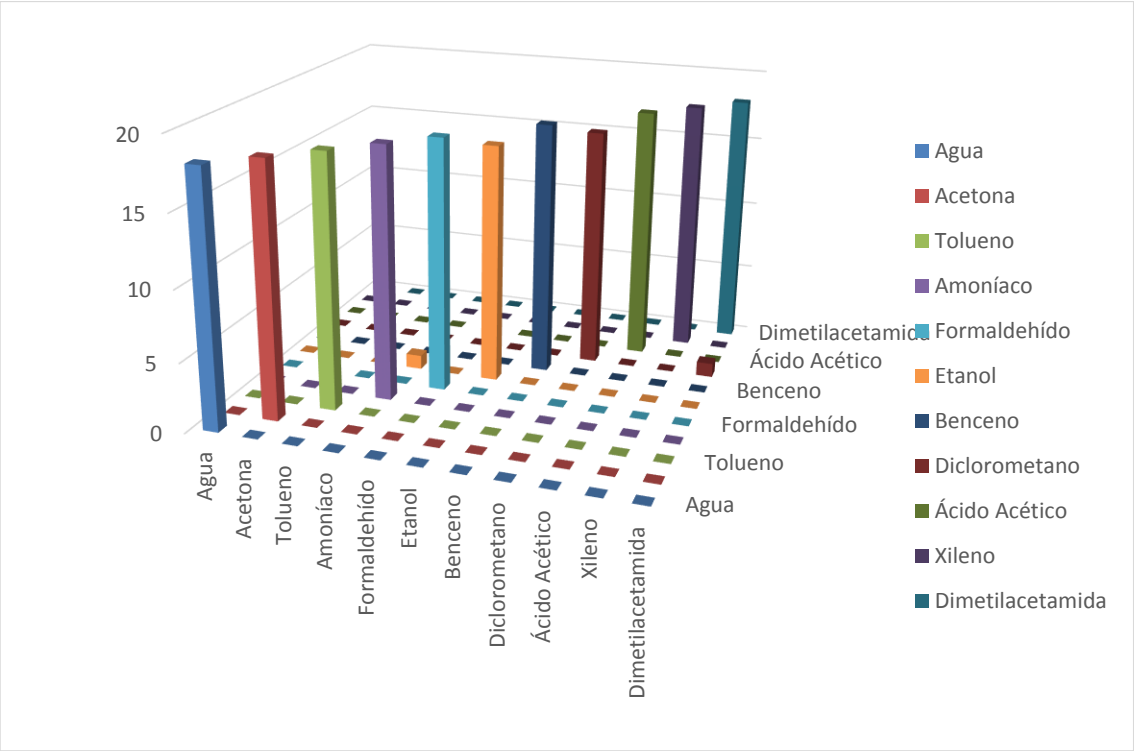

Figura 4. 60 - Matriz de confusión de la validación (3 componentes principales) para las mediciones realizadas con WiNOSE y sensores SGX Sensortech. Datos corregidos.

6.3 Medidas con línea de gases

Las medidas de este apartado se han realizado utilizando la línea de gases diseñada en este trabajo. Como se detalló en el capítulo 3 de esta tesis, se trata de un sistema automatizado que permite la mezcla de hasta cuatro gases procedentes de cilindros.

Se han realizado dos pruebas distintas con este sistema. La primera de ellas consiste en la generación y medición de distintas concentraciones de benceno en aire seco. Para ello se ha utilizado la última versión de la red inalámbrica de sensores diseñada. En segundo lugar, se han generado benceno, monóxido de carbono, y dióxido de nitrógeno en distintas concentraciones y se ha estudiado la capacidad de discriminación de los tres componentes en distintas concentraciones. Esta vez, el dispositivo de medición utilizado es el módulo sensor con capacidad de comunicación con dispositivos inteligentes vía Bluetooth.

6.3.1 WSN v4

El array de sensores utilizado en este caso, está compuesto por un sensor modelo CCS 801, un sensor modelo CCS 803, y dos sensores de modelo TGS 8100. Las concentraciones de benceno generadas son 5ml, 7ml, 10ml y 15ml en 100ml de disolución en aire seco. Se han utilizado 15 muestras de cada concentración para el estudio de los resultados.

En el resultado inicial del análisis de componentes principales, mostrado en la Figura 4. 61, existe un grado bajo de separación de clases. Tanto es así, que el resultado de la validación cruzada, tras el uso del clasificador de redes probabilísticas, es tan solo del 88,33% de aciertos (Tabla 4. 27). Utilizando tres componentes principales en vez de dos, se consigue mejorar

hasta el 91,67% la tasa de éxito. Por ello, se decide hacer uso, una vez más, de la expresión de corrección de los datos.

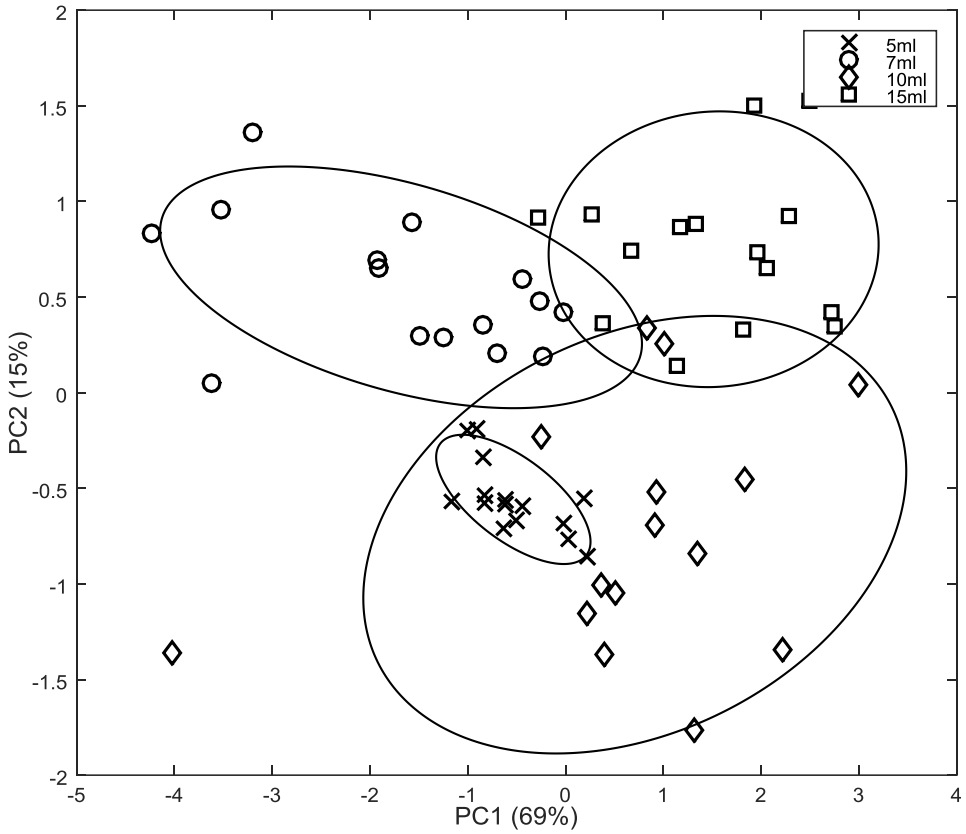

Figura 4. 61 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4.

Tabla 4. 27 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4.

	5ml	7ml	10ml	15ml
5ml	15	0	0	0
7ml	0	15	0	0
10ml	1	1	11	2
15ml	0	2	1	12

En la Figura 4. 62, se observa que la corrección de deriva de los datos consigue una separación completa de los datos en el gráfico de las dos primeras componentes principales. La Tabla 4. 28 contiene la matriz de confusión obtenida en el proceso de validación cruzada de orden uno, después de la clasificación haciendo uso de redes neuronales probabilísticas. En ella se observa que se consigue una discriminación completa de las distintas concentraciones, sin la comisión de error alguno.

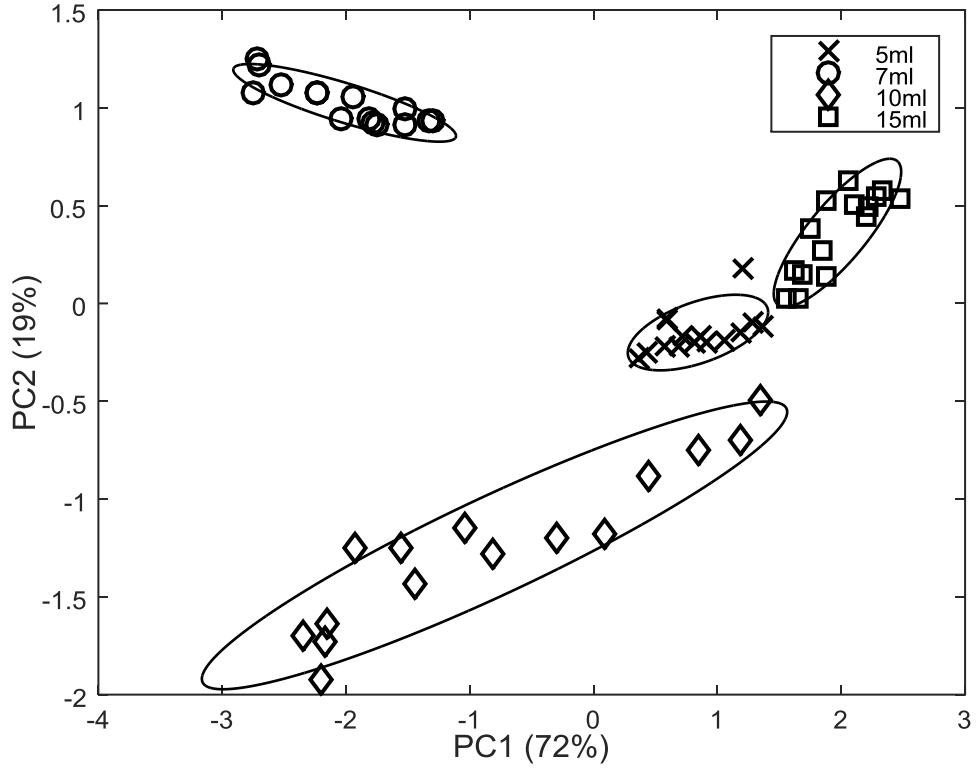

Figura 4. 62 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4. Datos corregidos.

Tabla 4. 28 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones de benceno realizadas con la línea de gases y la red inalámbrica de sensores v4. Datos corregidos.

	5ml	7ml	10ml	15ml
5ml	15	0	0	0
7ml	0	15	0	0
10ml	0	0	15	0
15ml	0	0	0	15

6.3.2 Módulo sensor Bluetooth

Se han llevado a cabo dos tipos de pruebas, al igual que se realizó para la discriminación de los BTEX con la WiNOSE y los sensores de *ams AG*. En primer lugar, se ha estudiado la capacidad de discriminación del dispositivo de las distintas concentraciones de benceno, monóxido de carbono, y dióxido de nitrógeno, todas generadas con la línea de gases. En segundo lugar, se ha estudiado la capacidad de discriminación de los distintos contaminantes en dependencia de la concentración.

Como siempre, los sensores integrados en el módulo sensor de comunicación Bluetooth son los modelos MiCS 4514, MiCS 5914, y MiCS 5526 (*SGX Sensortech*).

6.3.2.1 Diferenciación de concentraciones

Se han realizado 20 mediciones de con cada concentración de monóxido de carbono (CO), de benceno, y de dióxido de nitrógeno (NO_2). En todos los casos se han eliminado la primera

medición realizada con el fin de mejorar los resultados. Las concentraciones generadas con cada compuestos contaminante son de 5 ml, 10 ml, 15 ml y 20 ml en 100 ml, con aire seco.

Tras realizar el pre-procesado de los datos (localización de máximos y mínimos, cálculo de la resistencia relativa, y corrección de deriva), se lleva a cabo el análisis de componentes principales.

En primer lugar, se estudia el caso del monóxido de carbono. En la Figura 4. 63 se representan las dos primeras componentes principales y se observa que existe superposición entre los datos referentes a las concentraciones más bajas (5 ml y 10 ml). Al realizar la validación de la clasificación con redes probabilísticas, se cometen 5 fallos (Tabla 4. 29), obteniendo una tasa de aciertos del 93,42 %.

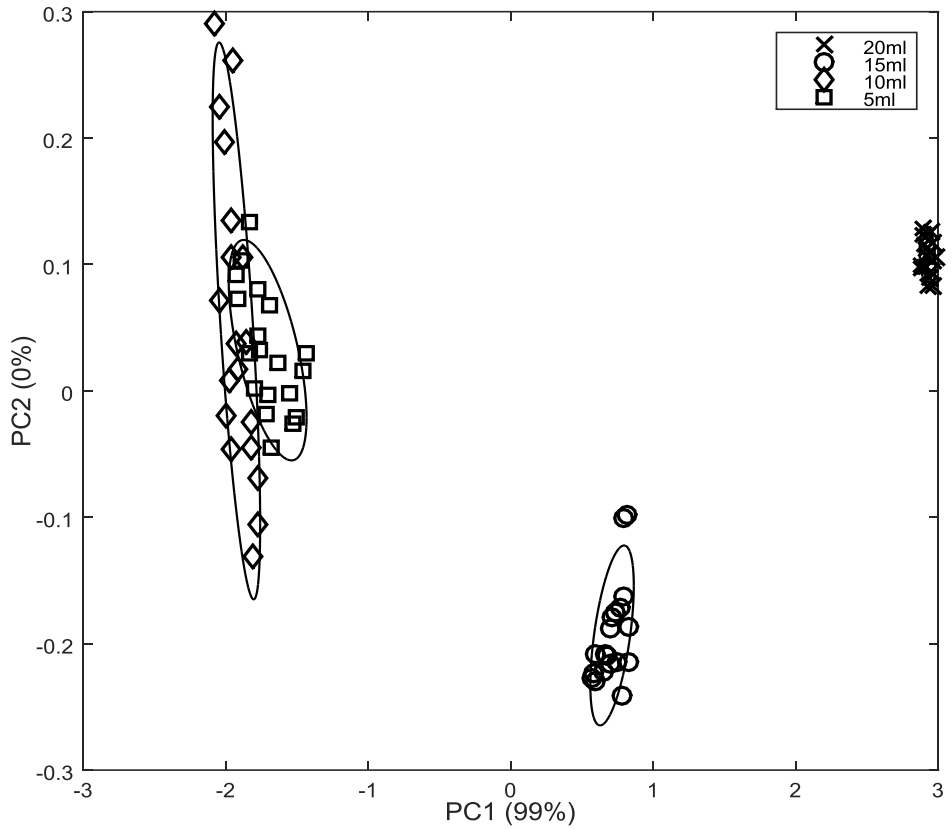

Figura 4. 63 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas con la línea de gases de concentraciones de CO.

Tabla 4. 29 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones con la línea de gases de concentraciones de CO.

	20ml	15ml	10ml	5ml
20ml	19	0	0	0
15ml	0	19	0	0
10ml	0	0	17	2
5ml	0	0	3	16

Por otro lado, la Figura 4. 64 muestra las dos componentes principales de las distintas concentraciones medidas de benceno. En ella, se pone de manifiesto que se diferencian las distintas zonas correspondientes a las distintas concentraciones, aunque existe un solapamiento parcial entre los puntos de 5 ml y los de 20 ml. Tres fallos se cometen en la clasificación con red probabilística con la habitual validación, como se muestra en la Tabla 4. 30 (96,05% de aciertos).

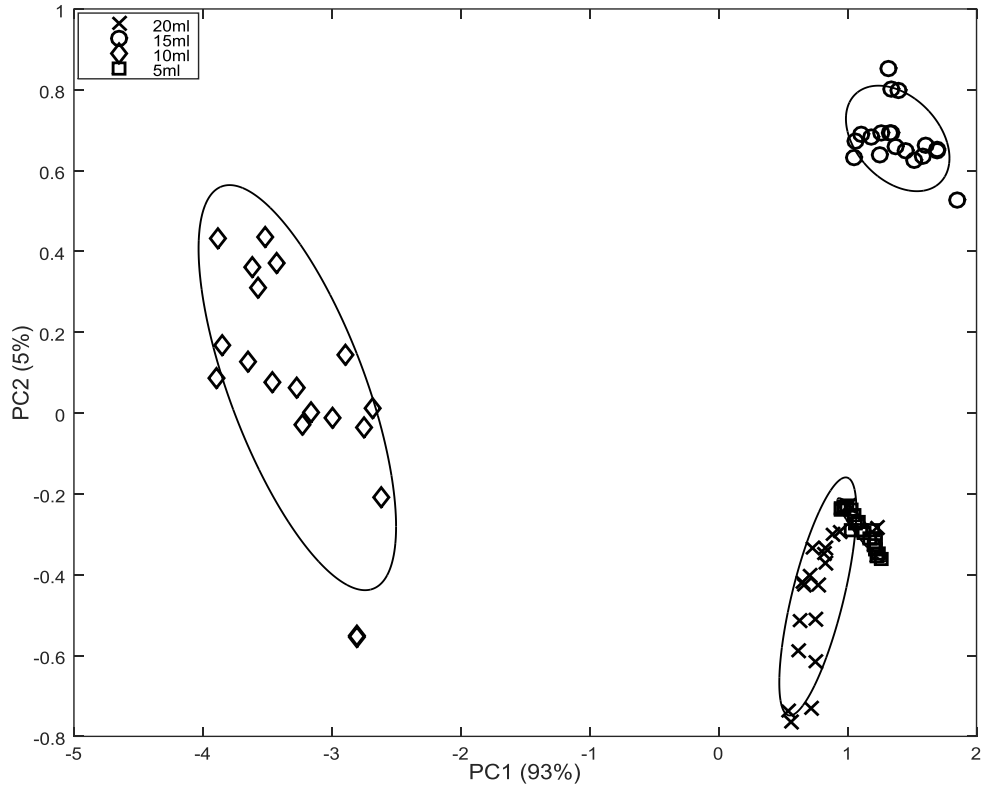

Figura 4. 64 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas con la línea de gases de concentraciones de Benceno.

Tabla 4. 30 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones con la línea de gases de concentraciones de Benceno.

	20ml	15ml	10ml	5ml
20ml	16	0	0	3
15ml	0	19	0	0
10ml	0	0	19	0
5ml	0	0	0	19

Por último, la mejor separación de clases se obtiene en el caso del dióxido de nitrógeno (Figura 4. 65). La tasa de éxito obtenida a través de la validación cruzada de orden 1 es del 100%. Una vez más, puede observarse la matriz de confusión resultante en la Tabla 4. 31.

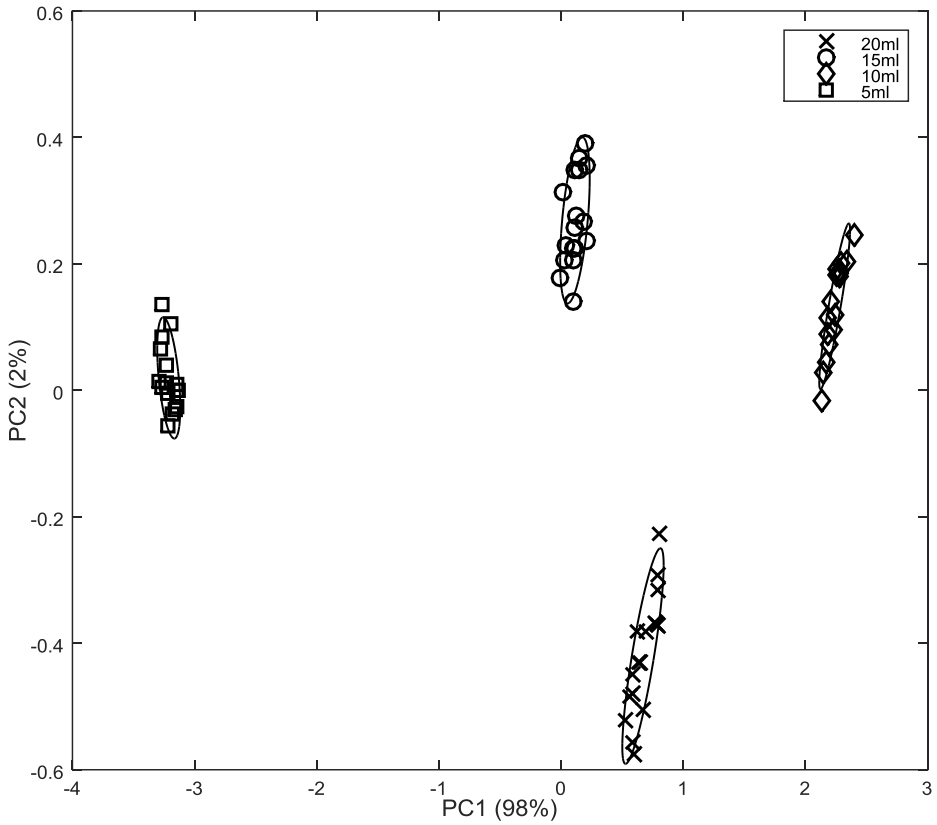

Figura 4. 65 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas con la línea de gases de concentraciones de NO_2.

Tabla 4. 31 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones con la línea de gases de concentraciones de NO_2.

	20 ml	15 ml	10 ml	5 ml
20 ml	19	0	0	0
15 ml	0	19	0	0
10 ml	0	0	19	0
5 ml	0	0	0	19

Cabe destacar que las mismas pruebas han sido llevadas a cabo con las 3 primeras componentes principales de cada caso, obteniendo como resultado un 100% de clasificaciones correctas en todos los casos.

6.3.2.2 Discriminación a distintas concentraciones

Para el estudio de esta prueba se ha hecho uso de las mismas mediciones utilizadas en el apartado anterior. Por lo tanto, el mismo pre-procesamiento de los datos ha sido llevado a cabo.

En primer lugar se observan los resultados obtenidos en el caso del 20% de concentración de los compuestos contaminantes. En la gráfica correspondiente a las dos primeras componentes principales se observa una clara disociación de las distintas clases (Figura 4. 66). A

continuación, haciendo uso de redes neuronales probabilísticas y la validación cruzada de orden 1, se consigue un 100% de aciertos en la clasificación (Tabla 4. 32)

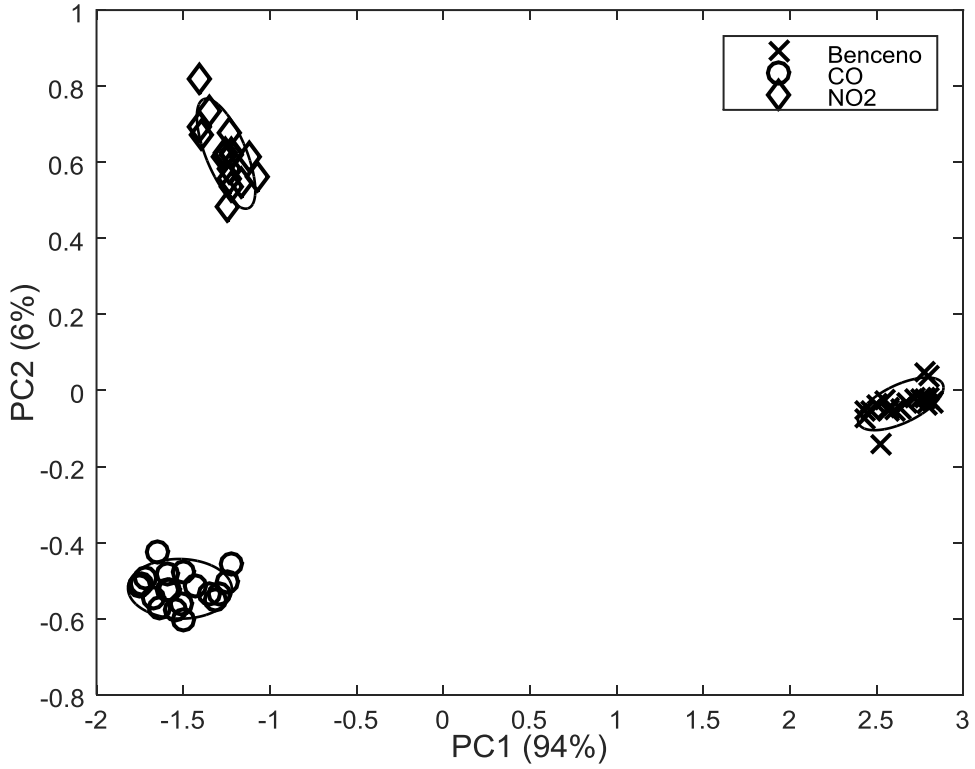

Figura 4. 66 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 20 ml de concentración.

Tabla 4. 32 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 20 ml de concentración.

Benceno	19	0	0
CO	0	19	0
NO2	0	0	19

Los mismos resultados son obtenidos en el caso de las concentraciones al 15% y al 10%: una separación completa de las distintas zonas correspondientes a los distintos compuestos (Figura 4. 67, Figura 4. 68), y un 100% de aciertos en la clasificación con validación realizada (Tabla 4. 33, Tabla 4. 34).

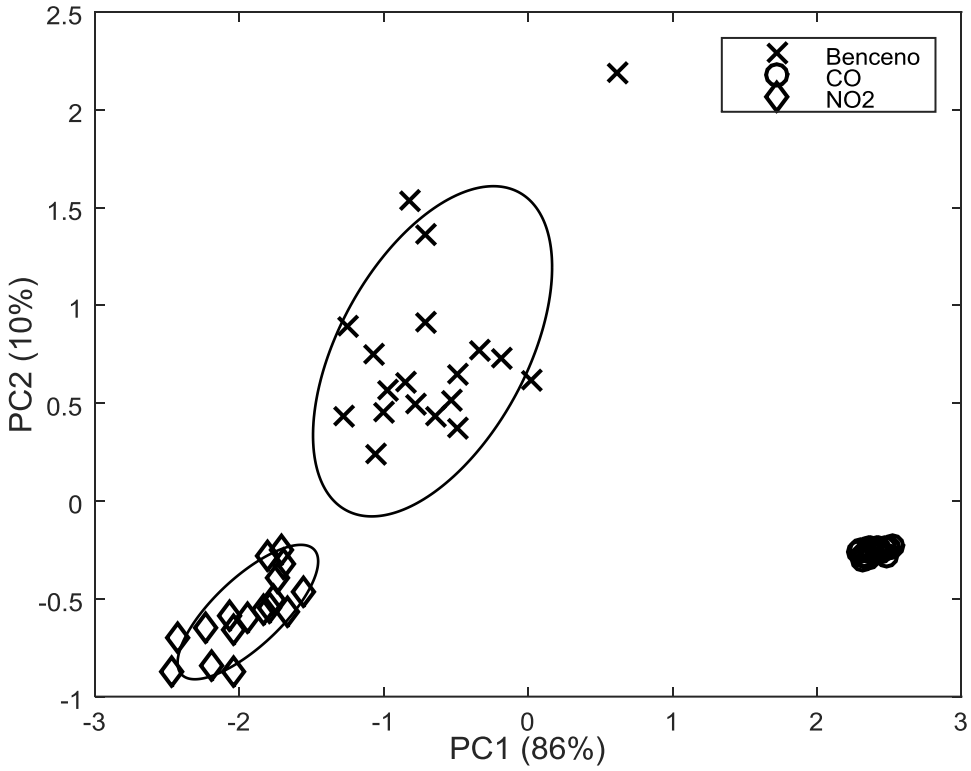

Figura 4. 67 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 15 ml de concentración.

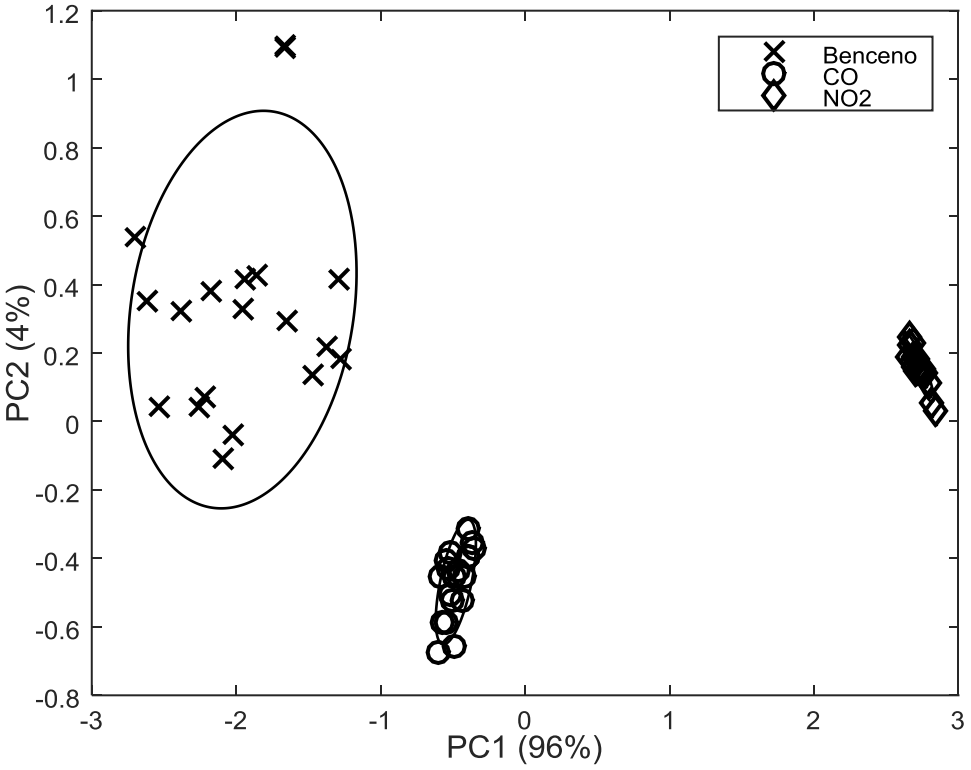

Figura 4. 68 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 10 ml de concentración.

Tabla 4. 33 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 15 ml de concentración.

Benceno	19	0	0
CO	0	19	0
NO2	0	0	19

Tabla 4. 34 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 10 ml de concentración.

	Benceno	CO	NO_2
Benceno	19	0	0
CO	0	19	0
NO_2	0	0	19

Por último, en el caso de la concentración de 5 ml en 100 ml de disolución, los resultados obtenidos son peores. La representación de las dos primeras componentes principales (Figura 4. 69) muestra que las zonas correspondientes al monóxido de carbono y al dióxido de nitrógeno se encuentran parcialmente sobrepuestas.

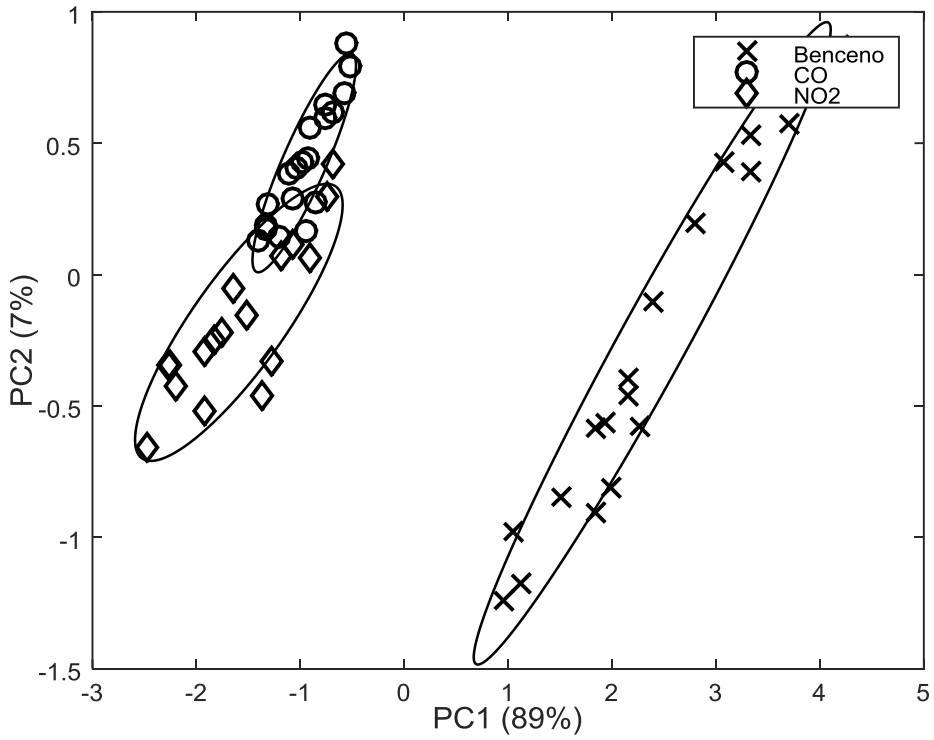

Figura 4. 69 - Gráfico del análisis de componentes principales de las medidas, con deriva corregida, con la línea de gases a 5ml de concentración.

La matriz de confusión obtenida en el proceso de validación (Tabla 4. 35) muestra que se realizan 6 fallos en la clasificación, resultando en una tasa de éxito del 89,09%.

Tabla 4. 35 - Matriz de confusión de la validación para las mediciones, con deriva corregida, con la línea de gases a 5ml de concentración.

	Benceno	CO	NO_2
Benceno	19	0	0
CO	0	16	3
NO_2	0	3	14

6.4 Resumen de resultados obtenidos

En este apartado, a través del uso de tablas comparativas, se resumen y comentan los distintos resultados obtenidos en cada una de las pruebas realizadas y detalladas anteriormente.

6.4.1 Discriminación de BTEX

En este apartado se han realizado pruebas de diferenciación de concentraciones generadas de los distintos compuestos BTEX y, por otro lado, de discriminación en sí de los compuestos BTEX.

En la Tabla 4. 36, se observa que la diferenciación de concentraciones con la WiNOSE, sensores de *ams AG*, y haciendo uso de redes neuronales probabilísticas, es aceptable, aunque no completa. Los mejores resultados en la clasificación de concentraciones de etilbenceno y los peores en concentraciones de benceno. Por otro lado, en general, las el perceptrón multicapa con aprendizaje con retropropagación, los resultados son mejorados. Sin embargo, el tiempo de entrenamiento de la red es triplicado o cuadriplicado en estos casos (entre 14 y 19 minutos frente al rango comprendido entre 3 y 6 minutos en el caso de redes probabilísticas).

Tabla 4. 36 – Resultados en las pruebas de diferenciación de concentraciones de BTEX.

Concentración	***Benceno***	***Tolueno***	***Etilbenceno***	***Xileno***
PCA (3 componentes)	Superposición alta	Separación media	Separación media	Superposición media
Tasa de Éxito (PNN)	88,57%	97,14%	98,57%	92,86%
Tasa de Éxito (MLP)	91,43%	100%	100%	92,86%

Por otro lado, con respecto a la discriminación de los distintos compuestos BTEX (Tabla 4. 37), los mejores resultados son obtenidos con los sensores ams AG y la WiNOSE, en concreto a partir de concentraciones del 2,5%. La red inalámbrica de sensores también obtiene resultados aceptables, pero con el uso de tres componentes principales. Cabe destacar que con el nodo 2 se obtienen mejores clasificaciones que con el nodo 1, a pesar de que los resultados deberían ser similares. Esto puede ser debido a los problemas de diseño encontrados en la versión 3 de la red inalámbrica de sensores, entre los que destaca la aparición de señales de ruido y el mal funcionamiento de las tensiones de calefacción. Por último, los sensores Figaro aunque consiguen una clasificación completa con el uso de tres componentes principales, con el uso de dos, los resultados son bastantes inferiores que con los otros sensores utilizados.

Tabla 4. 37 - Resultados en las pruebas de discriminación de compuestos BTEX.

Dispositivo	***WiNOSE***						***WSN v3***	
Sensores	***ams AG***					***Figaro***	***Nodo 1***	***Nodo 2***
Concentr.	***10%***	***5%***	***2,5%***	***1%***	***0,5%***	***10%***	***10%***	***10%***
PCA (2 comp.)	Separación alta	Superp. baja	Superp. media	Superp. media	Superp. alta	Superp. media	-	-
PCA (3 comp.)	-	-	-	-	-	Separación media	Superp. alta	Superp. media
Tasa Éxito (PNN)	100%	100%	96,62%	89,23%	73,84%	90,63%	-	-
Tasa Éxito (PNN, 3 comp.)	-	-	-	-	-	100%	93,85%	98,46%

6.4.2 Discriminación de contaminantes aéreos

De los experimentos llevados a cabo con el fin de discriminar un alto número de compuestos y contaminantes en el aire, cuyos resultados generales son mostrados en la Tabla 4. 38, se concluye que para obtener resultados del 100% o cercano, es generalmente necesario realizar previamente una corrección de los datos recibidos.

Tabla 4. 38 - Resultados en las pruebas de discriminación de contaminantes en el aire.

Dispositivo	***Módulo Bluetooth***	***WiNOSE***			
Generación	***Generador Vapor***	***Generador Vapor***		***Espacio de cabeza***	
Humedad Relativa	***60%***	***60%***	***0%***	***-***	
Sensores	***SGX***	***ams AG***		***Microsens***	***SGX***
PCA (2 comp.)	-	Superp. alta	Superp. alta	-	-
PCA (3 comp.)	Superp. baja	Superp. media	Superp. media	Superp. baja	Separación baja
PCA (3 comp.) Datos corregidos	-	Separación media	Separación media	Separación media	Separación media
Tasa Éxito (PNN)	-	92,65%	94,12%	-	-
Tasa Éxito (PNN, 3 comp.)	98,33%	97,55%	97,06%	95,45%	97,86%
Tasa Éxito (PNN, 3 comp.) Datos corregidos	-	99,51%	99,51%	100%	98,99%

Por otro lado, el dispositivo y los sensores parecen no influir de una forma importante en los resultados obtenidos. Sin embargo, el uso del generador de gases o espacio de cabeza no pueden ser comparados debido a que las concentraciones generadas no son similares.

Por último, la humedad tampoco parece afecta a la capacidad de discriminación del sistema de detección con los sensores CMOS del fabricante *ams AG*.

6.4.3 Medidas con línea de gases

Al igual que en caso de los ensayos realizados con los compuestos BTEX, en las pruebas llevadas a cabo con la línea de gases se han elaborado dos tipos de experimentos: los primeros con el fin de distinguir concentraciones de un mismo compuesto, y los segundos para calcular la capacidad de distinción de los tres posibles compuestos generados con la línea de gases (monóxido de carbono, benceno, o dióxido de nitrógeno).

Los primeros resultados, obtenidos a partir de pruebas con la red inalámbrica de sensores en su cuarta versión y el módulo de detección de gases con capacidad de comunicación con dispositivos inteligentes vía Bluetooth, son mostrados en la Tabla 4. 39. En ella se muestra que en todos los casos la tasa de aciertos, haciendo uso de redes neuronales probabilísticas, es bastante aceptable. Aunque para ello, los datos han tenido que ser corregidos previamente debido a que las primeras pruebas realizadas ponían de manifiesto resultados poco tolerables. Las componentes principales necesarias para conseguir estos resultados son sólo 2, consiguiendo realizar el procesamiento de los datos en tiempos menores que los que habrían sido precisos en otro caso.

Tabla 4. 39 - Resultados en las pruebas de diferenciación de concentraciones con línea de gases.

Dispositivo	***WSN v4***	***Módulo Bluetooth***		
Compuesto	***Benceno***	***CO***	***Benceno***	***NO_2***
PCA (2 comp.)	Superp. alta	-	-	-
PCA (2 comp.) Datos corregidos	Separación media	Superp. media	Superp. media	Separación alta
PCA (3 comp.)	Superp. alta	-	-	-
Tasa Éxito (PNN)	88,33%	-	-	-
Tasa Éxito (PNN) Datos corregidos	100%	93,42%	96,05%	100%
Tasa Éxito (PNN, 3 comp.)	91,67%	-	-	-

Por último, la discriminación de los tres compuestos generados llevada a cabo haciendo uso de las dos primeras componentes principales de los resultados recogidos por el módulo sensor con capacidad de comunicación Bluetooth, y redes neuronales probabilísticas, es óptima para concentraciones superiores al 5%. Estos resultados son mostrados en la Tabla 4. 40.

Tabla 4. 40 - Resultados en las pruebas de discriminación de compuestos generados con la línea de gases.

Concentración	***20%***	***15%***	***10%***	***5%***
PCA (2 comp.) Datos corregidos	Separación alta	Separación alta	Separación alta	Superp. media
Tasa Éxito (PNN) Datos corregidos	100%	100%	100%	89,09%

7 Caracterización de humedad

Por último, se han llevado a cabo 18 mediciones de dimetilacetamida con distintas humedades relativas (0%, 30%, 60%, 75%, y 90%) con el fin de estimar qué repercusiones tiene la presencia de humedad en la respuesta de los sensores.

Para ello, se ha hecho uso de los módulos "OVG-4" y "OHG-4" del generador de vapor de *Owlstone*, y del módulo de medición de gases con comunicación Bluetooth con dispositivos inteligentes. El esquema del sistema es el mismo que el mostrado en la Figura 4. 37.

Desde la Figura 4. 70 a la Figura 4. 73 se representa la media de las respuestas de los sensores 1, 2, 3 y 4 al dimetilacetamida frente a la humedad relativa. A continuación, se ha calculado una línea de aproximación a la curva de los datos, también representadas en las figuras anteriormente citadas.

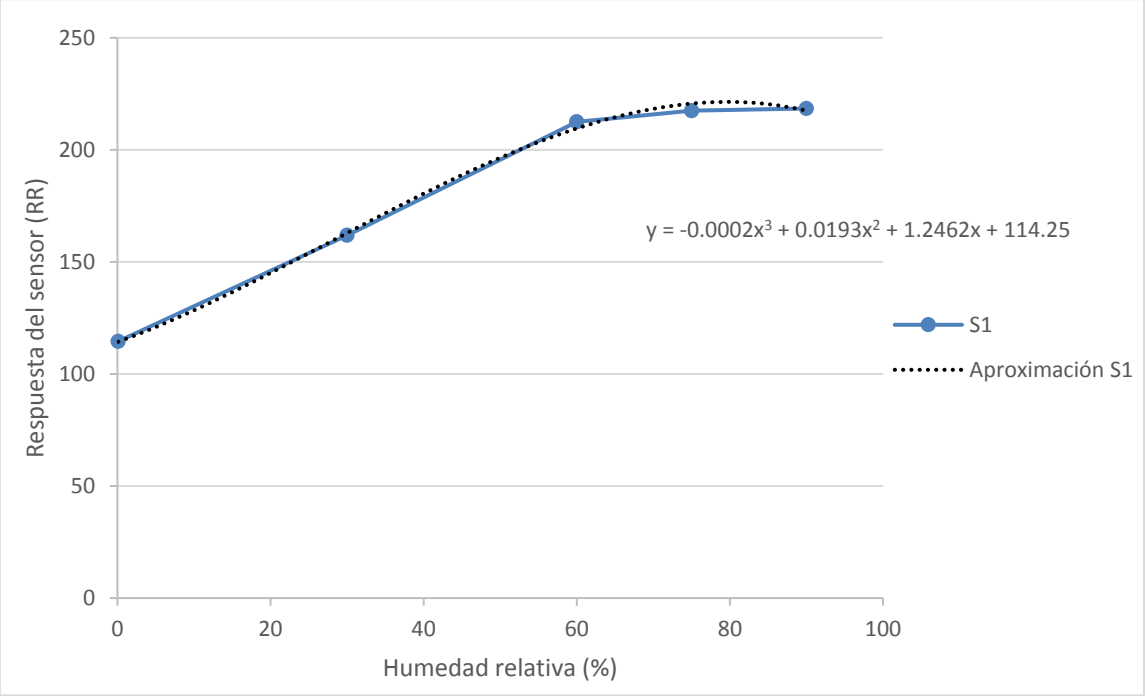

Figura 4. 70 – Respuesta del sensor 1 (MiCS 4514, RED) frente a la humedad relativa.

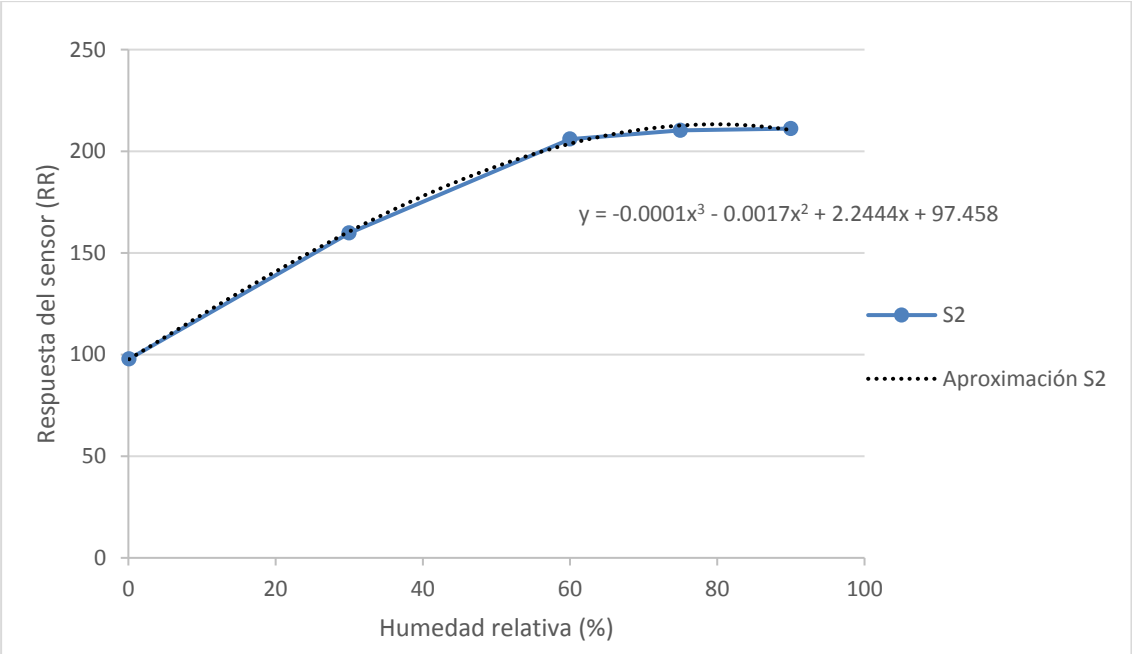

Figura 4. 71 - Respuesta del sensor 2 (MiCS 4514, OX) frente a la humedad relativa.

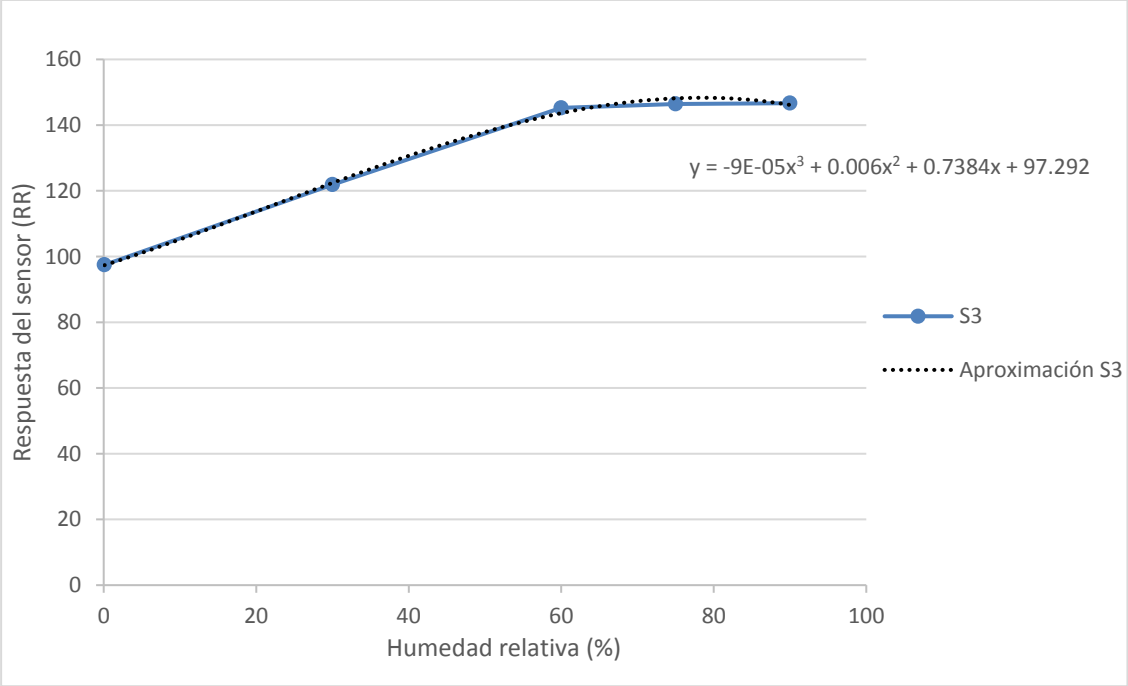

Figura 4. 72 - Respuesta del sensor 3 (MiCS 5914) frente a la humedad relativa.

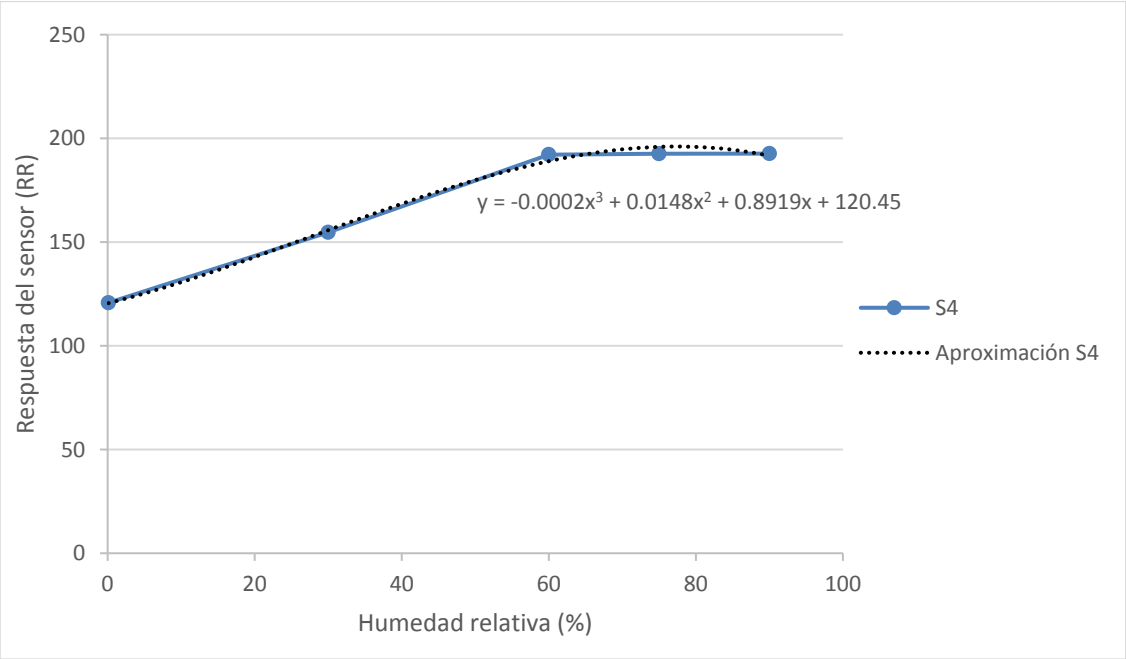

Figura 4. 73 - Respuesta del sensor 4 (MiCS 5526) frente a la humedad relativa.

En las ecuaciones (4. 3), (4. 4), (4. 5), y (4. 6), se ha calculado la ecuación que rige las distintas aproximaciones a los datos de cada sensor respectivamente, las cuales responden a una línea polinómica de orden 3. De esta forma, en futuras medidas, se puede realizar una corrección en la respuesta sensorial con el fin de eliminar el efecto de la humedad en las mediciones.

$$S1 = -0{,}0002\ HR^3 + 0{,}0193\ HR^2 + 1{,}2462\ HR + 114.25 \quad (4.\ 3)$$

$$S2 = -0{,}0001\ HR^3 - 0{,}0017\ HR^2 + 2{,}2444\ HR + 97.458 \quad (4.\ 4)$$

$$S3 = -9E\text{-}05\ HR^3 + 0{,}006\ HR^2 + 0{,}7384\ HR + 97.292 \quad (4.\ 5)$$

$$S4 = -0{,}0002\ HR^3 + 0{,}0148\ HR^2 + 0{,}8919\ HR + 120.45 \quad (4.\ 6)$$

8 Referencias

[1] M. Tankiewicz, C. Morrison y M. Biziuk, «Application and optimization of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography–flame-ionization detector (GC–FID) to determine products of the petroleum industry in aqueous samples,» *Microchemical Journal,* vol. 108, p. 117–123, 2013.

[2] S. Holopainen, V. Luukkonen, M. Nousiainen y M. Sillanpää, «Determination of chlorophenols in water by headspace solid phase microextraction ion mobility spectrometry (HS-SPME-IMS),» *Talanta,* vol. 114, p. 176–182, 2013.

[3] B. Boyle, «The Complete Guide to Testing Chemical Sensors,» Owlstone Whitepaper, pp. 5-7.

[4] «Permeation Source MPI,» Ltd, Owlstone, 2009.

[5] J. P. Santos, M. Aleixandre y C. Cruz, «Hand Held Electronic Nose for VOC Detection,» *Chemical Engineering Transactions,* vol. 30, pp. 181-186, 2012.

[6] J. P. Santos y J. Lozano, «Real time detection of beer defects with a hand held electronic nose.,» de *10th Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*, Aranjuez, 2015.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

1 Introducción

Esta tesis presenta una descripción detallada sobre el desarrollo de distintos dispositivos de medición de calidad del aire atmosférico, además de los distintos sistemas automatizados para la medición de distintos compuestos contaminantes de aire. Por otro lado, también pone de manifiesto el correcto funcionamiento de los mismos haciendo uso de distintos sensores y técnicas de procesado de datos.

En el desarrollo de este capítulo, se citan las conclusiones importantes derivadas de la implementación y de la aplicación de estos sistemas electrónicos de evaluación del aire. Además, también se estudian los posibles futuros desarrollos derivados de este trabajo que se contemplan.

2 Conclusiones de la investigación

Las principales conclusiones obtenidas en el desarrollo de esta investigación son:

- Se ha diseñado y desarrollado una red de bajo consumo inalámbrica de sensores de calidad de aire haciendo uso del protocolo de comunicación ZigBee, que permite la distribución de nodos sensores que envían la información recibida de forma directa a un nodo coordinador de la red. El sistema se controla mediante un programa desarrollado que, a través del nodo coordinador, también se encarga de recibir y almacenar los datos recibidos de los nodos sensores inalámbricos.
- Se ha sustituido el nodo coordinador de la red inalámbrica de sensores por una puerta de enlace programable. Ésta se encarga del control de la red y se encuentra conectada a través ethernet a una nube de datos donde se almacenan las mediciones.
- Se ha programado dicha red inalámbrica para poder realizar mediciones en el laboratorio a través del uso de una bomba, electroválvulas, y celdas que permitan conducir los compuestos directamente hacia los sensores desde el espacio de cabeza estático creado en viales.
- Se ha diseñado y desarrollado un dispositivo de medición de gases con la capacidad de comunicación con dispositivos inteligentes (tabletas, smartphones, …) haciendo uso del protocolo de comunicación inalámbrica Bluetooth. Este módulo está pensado para ser un terminal personal portátil que permita la medición de gases instantánea en cualquier momento y lugar.
- Se ha diseñado y construido una línea de gases que, a partir de bombonas de gases, permiten la mezcla a distintas concentraciones de hasta 4 compuestos distintos de forma automatizada. Su manejo se realiza a través de la pantalla táctil del autómata y permite la programación de ciclos de generación de distintas concentraciones y caudales de gases.
- Se han fabricado distintos tubos de permeación que, a partir de un generador de vapor y humedad, permiten la generación de caudales de compuestos gaseosos calibrados.
- Se ha desarrollado en Matlab un programa, el cual permite pre-procesar los datos recibidos desde los distintos dispositivos utilizados, realizar una reducción de variables a partir del análisis de componentes principales, y llevar a cabo clasificaciones haciendo uso de redes neuronales artificiales (probabilísticas y con aprendizaje con

retropropagación), y la validación cruzada de orden 1 de los resultados. Todas estas funcionas se encuentran incluidas dentro del mismo entorno.

- Se han realizado mediciones con dos técnicas de extracción de compuestos contaminantes distintas: espacio de cabeza y microextracción en fase sólida. Se concluye que se obtienen mejores resultados de discriminación de compuestos haciendo uso de la técnica de espacio de cabeza estática en viales.
- Se han realizado pruebas de medición y clasificación con distintos modelos de sensores resistivos comercializados por distintos fabricantes: *Microsens*, *SGX Sensortech*, *Figaro*, y *ams AG*. Se determina que los que mejor trabajan con este propósito son los modelos TGS2600 y TGS2620 de *Figaro*, y los modelos CC801 y CC803 de *ams AG*.
- Se concluye que la técnica de reconocimiento de patrones que mejor funciona es el perceptrón multicapa con algoritmo de aprendizaje de retropropagación haciendo uso de las tres primeras componentes principales. Sin embargo, el tiempo empleado para el entrenamiento del sistema es más alto que el utilizado en las redes neuronales probabilísticas es del orden de tres veces inferior.
- Se han realizado distintas experiencias con un dispositivo portátil ya existente (WiNOSE v3), con el fin de tener una referencia desde un sistema cuyo correcto funcionamiento ya está consolidado.
- Se comprueba que tanto el módulo sensor con comunicación Bluetooth, así como la red inalámbrica de sensores (versión 4) y la WiNOSE, tienen capacidad de determinación de concentraciones de distintos compuestos.
- Se comprueba que todos los dispositivos utilizados obtienen resultados satisfactorios de discriminación de contaminantes con los distintos sistemas de generación y extracción de gases. Los resultados óptimos son conseguidos con el módulo sensor Bluetooth con la línea de gases, y la WiNOSE con espacio de cabeza en viales y los sensores de *Microsens* (MSGS 4000).
- Se calculan curvas de correlación entre humedad y respuestas de los sensores contenidos en el dispositivo de medición de sensores con comunicación Bluetooth para dispositivos inteligentes para una posible corrección futura.

3 Trabajos Futuros

Las aplicaciones futuras que se desarrollarán derivadas de esta investigación se exponen a continuación:

- Realización de más medidas con los dispositivos desarrollados y con un gran número de distintos compuestos contaminantes y mezclas de ellos. De esta manera se conseguirá ampliar la base de datos.
- Implementación de microsensores avanzados de nanoestructuras, desarrollados en otros centros de investigación, en los dispositivos desarrollados.
- Realización de pruebas y experiencias en estaciones de medición de contaminantes ya existentes y correlación con técnicas tradicionales actualmente implementadas.
- Estudio y corrección del efecto de humedad en la respuesta de todos los sensores utilizados.

- Mejora y perfeccionamiento de las técnicas de corrección de las distintas derivas que aparecen en las respuestas de los sensores en las aplicaciones diseñadas.
- Implementación del procesamiento completo de datos (pre-procesado, reducción de variables, predicción, y validación) en una nube de datos.
- Desarrollo de una aplicación que permita el control personal del módulo sensor desarrollado para su comunicación con dispositivos inteligentes.

4 Contribuciones y publicaciones generadas

4.1 Artículos de revista

- Arroyo P., Lozano J., Suárez J.I., Herrero J.L., Carmona P., 2016, Wireless sensor network for air quality monitoring and control, Chemical Engineering Transactions, 54, 217-222 DOI: 10.3303/CET1654037.
- Lozano J., Suárez J.I., Arroyo P., Ordiales J.M. and Alvarez F., 2012, Wireless sensor network for indoor air quality monitoring, Chemical Engineering Transactions, 30, 319-324 DOI: 10.3303/CET1230054

4.2 Contribuciones a congresos

- Lozano J., Suárez J.I., Arroyo P., Herrero J.L., Carmona P., Fernández J.A., Wireless electronic-nose + Smartphone as a personal device for digital olfaction, 3rd World Congress of the Digital Olfaction Society, Diciembre 2016, Tokyo, Japan.
- Díaz-Pajuelo J., Lozano J., Suárez J.I., Arroyo P., Calderón A.J., Desarrollo de un generador de gases automático controlado por PLC, XXXVII Jornadas de Automática, Septiembre 2016, Madrid.
- Arroyo P., Lozano J., Suárez J.I., Herrero J.L., Carmona P., Detección de contaminantes mediante una red inalámbrica de sensores y reconocimiento de patrones, XXXVII Jornadas de Automática, Septiembre 2016, Madrid.
- Lozano J., Arroyo P., Suárez J.I., Herrero J.L., Carmona P., Red inalámbrica de sensores de gas para la detección de calidad de aire, Encuentro Anual IBERNAM, Diciembre 2015, Zaragoza.
- Arroyo P., Lozano J., Suárez J.I., Herrero J.L., Carmona P., Detección de contaminantes en aire mediante redes inalámbricas de sensores combinado con técnicas de Inteligencia Artificial, XI Simposio CEA de Control Inteligente, Junio 2015, Badajoz.
- Lozano J., Arroyo P., Suárez J.I., Herrero J.L., Carmona P., Wireless electronic nose network for air quality detection, 16th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, 2015, Dijon, France.
- Lozano J., Suárez J.I., Santos J.P., Arroyo P., Herrero J.L., Martín A., Detection of pollutants in water samples with a wireless hand-held e-nose, Eurosensors 2014, September 2014 Brescia, Italy.
- Suárez J.I., Lozano J., Maldonado J., Arroyo P., A compact electronic nose with USB connection, VII Jornadas Hispano Francesas en Microsistemas y Nanotecnología, Noviembre 2014, Bilbao.

- Arroyo P., Suárez J.I., Ordiales J.M., Lozano J., Red inalámbrica de sensores para la medición de calidad del aire, Workshop en Microsistemas y Nanotecnología IBERNAM, Junio 2013, Badajoz.
- Lozano J., Suárez J.I., Arroyo P., Ordiales J.M., Moreno M.D., Fernández J.A., Álvarez F.J., SPME based e-nose for the detection of TATP precursors, Workshop en Microsistemas y Nanotecnología IBERNAM, Junio 2013, Badajoz.