

Jesus Eduardo Ortiz Sandoval

**DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS (ORGANOCOLORADOS)
EN ALIMENTOS FRESCOS (FRUTAS) USANDO UNA
NARIZ ELECTRONICA**

TESIS DE MAESTRIA

Dirigida por
PhD Oscar Eduardo Gualdron Guerrero
PhD Cristhian Manuel Duran Acevedo

Maestría en Controles Industriales
Facultad de Ingenierías y Arquitectura



Pamplona
2016

Inteligencia es la habilidad de adaptarse a los cambios.

Stephen Hawking

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	5
TABLA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	11
DEDICATORIA.....	13
PRESENTACION.....	15
INTRODUCCION	16
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
OBJETIVO GENERAL.....	21
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	21
MARCO TEORICO	23
Nariz Electrónica	23
Plaguicidas en frutas y su detección.....	27
Sensores	28
Inteligencia Artificial	30
ANALISIS FISICO-QUIMICO Y RESPUESTA DE LOS SENSORES ³⁴	
Prueba con fruta normal (FRESA, MORA, UCHUVA)	34
Fresa.....	34
Mora.....	37
Uchuva	38
Análisis de primera etapa	40
Pruebas con pesticidas laboratorio de alimentos.....	44
Procesamiento de datos, análisis estadístico de componentes principales.....	48
Red Neuronal.....	50
RESULTADOS	53
Electrónica de potencia y circuito neumático.....	53
Cámara de Sensores	56
Diseño elementos en 3D	59
Arquitectura física E-nose 2.0	60
Adquisición de datos y control	63
Funcionamiento de la E-nose 2.0	67

Prueba E-Nose v2.0 con Plaguicida	70
CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFIA	83

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general B-Nose-----	24
Figura 2. Analogía entre olfato humano y nariz electrónica -----	25
Figura 3. Nariz electrónica para análisis del aliento[8]-----	26
Figura 4. Arquitectura de una Red Neuronal -----	30
Figura 5. Primera prueba con Fresa-----	35
Figura 6. Fresa segunda muestra -----	36
Figura 7. Tercera muestra de las fresas -----	36
Figura 8. Mora primera muestra-----	37
Figura 9. Mora segunda muestra -----	38
Figura 10. Mora tercera muestra-----	38
Figura 11. Uchuva primera muestra -----	39
Figura 12. B-nose con muestra de Uchuva -----	40
Figura 13. Análisis de componentes principales total -----	40
Figura 14. PCA de la Fresa-----	41
Figura 15. PCA de la Mora-----	42
Figura 16. PCA de la Uchuva -----	43
Figura 17. Enose de la Universidad de Pamplona -----	44
Figura 18. Plaguicidas utilizados en los cultivos de fresa -----	45
Figura 19. Preparación del plaguicida -----	46
Figura 20. Fresa en diferentes estados de madurez -----	46
Figura 21. Sumergir la fresa para simular la aspersion del plaguicida-----	47
Figura 22. Captura de datos en la Nariz Electrónica -----	48
Figura 23. Análisis de componentes principales de las muestras con plaguicida	49
Figura 24. Análisis de los componentes principales en 3D -----	50
Figura 25. Red neuronal clasificadora para las pruebas -----	51
Figura 26. Circuito neumático -----	53
Figura 27. Electroválvula 110V 1/4 de rosca-----	54
Figura 28. Diseño placa de electrónica de potencia con relés.-----	55
Figura 29. PCB control de circuito neumático -----	55
Figura 30. Sensor de Hidrogeno FIGARO -----	56
Figura 31. Circuito de sensor MOS -----	57
Figura 32. Diseño circuito de sensores-----	58
Figura 33. PCB de sensores-----	59
Figura 34. Diseño en SolidWorks de la cámara de sensores y cámara de concentración	59
Figura 35. Cámaras terminadas-----	60
Figura 36. Plano superior, lados e inferior del instrumento Bnose 2.0-----	61
Figura 37. Tapa trasera-----	62
Figura 38. Vista lateral izquierda -----	62
Figura 39. Vista de frente-----	62
Figura 40. Vista superior-----	63

Figura 41.Arduino MEGA -----	64
Figura 42.DAQ 6009 -----	65
Figura 43. Características técnicas relevantes 6009[21] -----	66
Figura 44.GTFT Arduino 160x128-----	67
Figura 45. Bnose 1.0 pantalla inicial -----	68
Figura 46. Bnose 1.0 módulo de adquisición -----	69
Figura 47. Bnose 2.0 pantalla inicial -----	69
Figura 48. Bnose 2.0 módulo de adquisición -----	70
Figura 49. Plaguicida utilizado-----	71
Figura 50. Nariz electrónica instalada -----	71
Figura 51. Configuración parámetros básicos -----	72
Figura 52. Preparación de las muestras-----	73
Figura 53. Fresa ubicada en la nariz electrónica -----	74
Figura 54. Comportamiento de los sensores primera prueba-----	74
Figura 55. Fresa con contaminante -----	75
Figura 56. Resultado plaguicida 3 ppm-----	75
Figura 57. Resultado plaguicida 4 ppm-----	75
Figura 58. Resultado prueba fresa 3 ppm -----	76
Figura 59. Resultado prueba fresa 4 ppm -----	76
Figura 60. Resultado prueba fresa 5 ppm -----	77
Figura 61. Análisis componentes principales finalización pruebas-----	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Narices electrónicas comerciales y sus sensores	29
Tabla 2. Resultados red neuronal	51
Tabla 3. Sensores E-Nose 2.0	57
Tabla 4. Muestras de la segunda clase	73
Tabla 5. Resultado Red Neuronal.....	78

DEDICATORIA

El tiempo es algo efímero, hace unos pocos años me encontraba finalizando mi trabajo de grado para obtener mi título de pregrado, y hoy me encuentro finalizando un escalón más que espero no sea el último de mi desarrollo como profesional. No puedo encontrar palabras para expresar la felicidad que me embarga en este momento, un sentimiento de deber cumplido, una responsabilidad de buscar el siguiente reto, son muchas de las emociones que transcurren por mi mente mientras termino de ajustar lo que debe reflejar el trabajo arduo de tres años de mi vida.

Es tarea difícil nombrar a todas las personas que hicieron posible este logro, pero es una tarea que intentare realizar, si paso alguien por alto solo puedo asegurar que no fue con intención, en la siguiente dedicatoria téngalo por seguro estará en primera plana.

A mi madre Carmen Esther Sandoval, la persona más importante de mi vida, quien me llevo por el camino y me enseñó a andar, que orgulloso me siente de poder llamarte madre, sin su apoyo, sin su formación, sin su exigencia en búsqueda de la excelencia de seguro nunca hubiere logrado las metas que he alcanzado en el transcurso de mi vida, su cariño, afecto, apoyo en los momentos difíciles crearon en mí el sentido de la responsabilidad y la mejora constante, gracias por toda madre mía, te amo.

A mi tutor Oscar, es más que un orgullo una gran responsabilidad poder trabajar a su lado, me dio la oportunidad en pregrado, y desde entonces ha sido un apoyo constante, mis éxitos profesionales van de la mano de su apoyo y formación.

A Maryuri no puedo encontrar palabras más exactas que detrás de un gran hombre hay una gran mujer, en mi caso dos, y ella es una, me ha dado apoyo cuando he intentado desfallecer, me ha acompañado en los momentos felices y en los más duros, sentir que nunca estoy solo y que tengo a otra persona que estará conmigo en todo momento solo me podía dar la felicidad y la inspiración que necesitaba para lograr a la meta

No puedo dejar de nombrar a mi compañero de traspasos y desvelos, Mateo, un cachorrito que se ganó un espacio en mi vida y que día tras día como un amigo fiel me acompañaba mientras intentaba terminar este gran reto que me trace hace unos años atrás.

A mi papa Reinaldo Ortiz, quien, aunque no estuvo de manera presente en gran parte de mi vida, si fue una voz de apoyo ante los inconvenientes.

Mis amigos incondicionales Heber, Julio, Miguel, Edwin, Sandro, Daniel, Frangel, Walter y otros más que tal vez olvido en este preciso momento, gracias por hacer parte de mi entorno profesional.

A mis familiares y conocidos, solo puedo decir gracias, detrás de cada logro siempre se encuentra el apoyo constante.

PRESENTACION

En el siguiente libro presento mi disertación para obtener el título de Magister en Controles Industriales desarrollado en la Universidad de Pamplona.

El área de control es muy extensa, pero he decidido enfocarme en el control inteligente, más concretamente con las redes neuronales aplicadas al campo de la percepción artificial. Utilizando un arreglo de sensores o nariz artificial se desarrolla un proyecto en el que se pretende ofrecer una técnica diferente de análisis químico para detectar pesticidas en frutas colombianas de exportación.

Aparte de la investigación el proyecto entrega como resultado una nariz electrónica, basada en la E-nose con la que se desarrolla la primera parte de la investigación, luego de la construcción del nuevo prototipo se hacen pruebas de validación.

INTRODUCCION

La producción de alimentos en Colombia, tanto vegetales como animales, está afectada por la aplicación indiscriminada de productos químicos. Desde su introducción alrededor de 1950 el empleo de plaguicidas de origen orgánico ha permitido obtener mejores calidades y mayores cosechas con respecto a la época en que se usaban solamente plaguicidas de origen inorgánico; sin embargo, los productos orgánicos son más difíciles de eliminar de los alimentos que las sales inorgánicas y por lo tanto han creado el problema potencial de residuos de plaguicidas altamente tóxicos para el ser humano y medio ambiente [1]. La alta demanda en el uso de plaguicidas genera consecuencias que afectan los ecosistemas generando desequilibrios; no sólo afecta a los agricultores, sino también a los consumidores; esto se debe a la residualidad que se genera en los alimentos [2]. Esta problemática a nivel del país ha dificultado el acceso a mercados internacionales, donde las normas son altamente restrictivas con respecto a la presencia de trazas de organoclorados, organofosforados y carbamatos en alimentos frescos o procesados.

Lo anterior ha generado que sea necesario realizar estudios para detectar presencia de estos compuestos en diversos alimentos, especialmente en frutas, pero dado que los métodos analíticos son costosos y demorados la industria requiere de métodos alternos que, de manera indirecta, pero en corto tiempo puedan identificar dichos compuestos antes que el producto llegue al consumidor.

El uso de plaguicidas coincide con la "era química", que ha transformado la sociedad desde el decenio de 1950. En lugares donde se practica el monocultivo intensivo, los plaguicidas constituyen el método habitual de lucha contra las plagas. La industria colombiana de plaguicidas se inició en el año 1962 con el proceso de formulación de productos, en 1964, se inició la síntesis de algunos ingredientes activos como los fungicidas mancozeb y cimoxanil, los herbicidas diuron y propanil y el desinfectante de suelos metam sodio. El consumo en 2003 fue casi cinco veces mayor que en 1980 y 3 veces mayor que en 1995.

La historia de los plaguicidas se puede resumir y dividir en tres grandes etapas: la primera a principios del siglo XIX, cuando se descubrió accidentalmente la acción plaguicida de algunos elementos naturales como el azufre, cobre, arsénico, piretrinas y fósforo. La segunda etapa en 1922, cuando se emplearon diferentes aceites insecticidas y poco más tarde los primeros productos sintéticos. La tercera etapa, en la que Müller, en 1940 descubre las propiedades insecticidas del dicloro-difenil-tricloroetano, mejor conocido como DDT (Estrada, 1999). A partir de esa fecha ese nuevo compuesto se utilizó para la eliminación de algunos parásitos como el piojo que transmitían enfermedades como el tifo; es así como se origina La industria de los plaguicidas organosintéticos. (<http://www.biociencias.org/odisea/plaguicidas>).

En Colombia, la industria de plaguicidas se inicia hacia el año de 1962, con base en la importación de ingredientes activos. En 1964, se amplía la tecnología de la industria hacia la síntesis de algunos ingredientes activos. La síntesis a nivel nacional se inicia en 1985 con la producción de herbicidas y 1995 con fungicidas.

La industria cuenta con una capacidad instalada de unas 34.800 toneladas para obtener productos sólidos y de 55.800 litros para las presentaciones líquidas, por año. En términos generales, se estima que la tasa de utilización de la capacidad instalada para la formulación de plaguicidas en Colombia es del orden del 60%. Hasta el año 1997, se tenían registradas 98 empresas dedicadas a la producción y comercialización de plaguicidas. Algunos cultivadores de flores, tabaco, banano, palma, realizan importaciones directas de plaguicidas. La producción en Colombia para 1997 se componía de 300 ingredientes activos, 900 formulaciones comerciales de las cuales 254 corresponden a insecticidas, 206 a fungicidas, 325 a herbicidas y 133 para otras formulaciones (Ministerio del Medio Ambiente – Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 1998).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los plaguicidas organoclorados (POC's) y organofosforados (POF's) son los dos tipos de plaguicidas más utilizados en la actualidad para el control de plagas. El uso desmesurado de estos compuestos en los cultivos, no solo genera desequilibrios ambientales, también afecta los ecosistemas, a los agricultores, y a los consumidores, esto es debido a la residualidad de estos compuestos orgánicos presentes en nuestros alimentos. Por ello, es de vital importancia estudiar y monitorear la residualidad de plaguicidas en los alimentos de consumo masivo, para poder estimar el grado de exposición de una población determinada, con el fin de evaluar las posibles consecuencias toxicológicas y sus efectos en la salud a largo plazo, y de alguna manera informar a la población de la calidad de los alimentos que consumen, por otro lado, actualmente el interés de algunos países por la importación de productos agrícolas provenientes de Colombia se ha incrementado gracias a la variedad y calidad de los mismos. Interés presente en países del norte, Europa y especialmente Estados Unidos debido a los intercambios comerciales y el tratado de libre comercio existente entre los dos países, pero dicha apertura comercial conlleva unas condiciones primordiales y obligatorias exigidas por los países para realizar las exportaciones por parte de Colombia. Normativas como es en el caso de Estados Unidos controladas por la secretaria de agricultura (USDA) y la Food and Drug Administration (FDA), donde se regulan los niveles reglamentarios de presencia de productos plaguicidas en alimentos frescos que ingresan al país, por ello la importancia de poder tener un control rápido y eficiente de los niveles, especialmente los plaguicidas de la familia de los organoclorados, organofosforados y carbamatos.

Teniendo en cuenta la estricta normatividad existente, que limita el contenido de plaguicidas en los alimentos, se han venido desarrollando tecnologías como la cromatografía de gases para el análisis cualitativo y cuantitativo de este tipo de analitos; ésta tecnología representa un método eficaz de separación, identificación y control de estos tóxicos en diferentes matices de estudio.

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de separación ampliamente usada en el análisis de residuos de plaguicidas, debido a su sensibilidad y a su selectividad de detectores con los que cuenta, como el detector de captura de electrones (ECD), detector de nitrógeno fósforo (NPD), espectrometría de masas (SM) entre otros.[3]

Cualquier metodología analítica para determinación de plaguicidas debe ser rápida, económica y aplicable, además con pocas modificaciones cuando se decida cambiar de matriz, en la actualidad la cromatografía de gases cumple con los requerimientos necesarios y confiables para determinar y cuantificar la presencia de trazas de plaguicidas en los productos mencionados, sin embargo, esta técnica suele ser muy cara, de difícil puesta a punto, mantenimiento y operación. Además, el proceso de análisis

puede ser lento y complicado, lo que implica la contratación de operarios especializados y no suele permitir un análisis en tiempo real. Por eso la necesidad de explorar nuevas estrategias que permitan obtener resultados iguales o mejores que la cromatografía en tiempos rápidos y principalmente a bajo costo, una de esas técnicas son las llamadas narices electrónicas o sistema olfativos multisensoriales (Moreno 2009), que presentan cualidades o ventajas muy interesantes como son:

- Análisis no destructivo del producto.
- Obtención de resultados en tiempo real (en cuestión de minutos)
- Portabilidad, robustez y bajo precio.
- Adaptación a diferentes cantidades y variedades de productos.
- En la clasificación y detección de olores con seguridad, ya que se pueden exponer a sustancias tóxicas.
- Confiabilidad y precisión, porque los resultados que se han obtenido en diferentes investigaciones han sido eficientes.
- Requieren solamente un manipulador, inclusive algunas pueden ser manipuladas con una sola mano.

La propuesta consiste entonces en plantear una alternativa o método para la detección de plaguicidas de la familia de los organoclorados, organofosforados en alimentos frescos especialmente frutas usando narices electrónicas o sistemas multisensoriales. Siendo estos sistemas capaces de identificar y clasificar las trazas de diferentes plaguicidas presentes en los alimentos frescos sin necesidad de utilizar instrumentos o métodos convencionales como es la cromatografía de gases.

Acotando que para la realización de la propuesta es necesario definir algunas pautas de trabajo como son

- La recolección de población de muestreo (frutas con y sin presencia de los principales plaguicidas existentes en los alimentos, según normativa colombiana y que tengan prioridad de exportación).
- Definición de criterios de inclusión y exclusión de las muestras
- Análisis físico químico previo que permita parametrizar los diferentes grupos o clases a identificar y clasificar según presencia de trazas de plaguicidas.
- Determinación del grupo de sensores discriminatorios adecuados para los análisis respectivos, en función a los niveles de concentración a ser detectados (partes por millón ppm, partes por billón ppb)

PROBLEMA

- Definición de las diferentes técnicas de procesamiento inteligente de la información (PCA, redes neuronales, PLS, DFA, SVM, entre otros) acorde y que proporcione los mejores resultados de identificación y clasificación.

OBJETIVO GENERAL

Detectar e identificar plaguicidas de la familia de los organoclorados en alimentos frescos (frutas) usando una nariz electrónica.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Detección de concentraciones máximas de pesticidas organoclorados en frutas.

Diseño e implementación del sistema multisensorial o nariz electrónica para la detección de los plaguicidas

Desarrollar e implementar las técnicas inteligentes de clasificación que mejor se adapten al procesado (selección y clasificación) de los datos, dada la respuesta de los sensores.

Evaluar la detección de concentraciones máximas de pesticidas organoclorados en frutas por medio del sistema multisensorial o nariz electrónica desarrollado.

PROBLEMA

MARCO TEORICO

En el siguiente capítulo se presenta el contenido teórico que le da sustento al trabajo de investigación, conocimiento que es de suma importancia teniendo como referencia que el desarrollo de un nuevo modelo debe ser muy exacto y poder contar con referentes que den validez a lo planteado.

Nariz Electrónica

Los sistemas multisensoriales son una investigación que data ya de aproximadamente 30 años pero que ha tenido un gran auge en los últimos años desarrollando nuevos productos y encontrando aplicaciones que en otro momento no sería posible realizarlas. Un sistema multisensorial está basado en sensores, los cuales pueden intentar imitar el comportamiento de los sentidos en el ser humano, el olfato y el gusto.

Durante los años 80 los investigadores se centraron en una máquina olfativa que sería llamada nariz electrónica, un instrumento compuesto de un arreglo de sensores que permitían reconocer algunos olores o compuestos físicos, una gran variedad de sensores ha sido desarrollada teniendo como base 3 materiales muy usados, metal-óxido, polímeros y sensores enzimáticos. Estos sistemas constantemente se están comparando con los espectrómetros o cromatógrafos, como en estos instrumentos una vez que se adquiere la información que podemos denominar datos, esta es analizada y procesada por diferentes técnicas:

- Análisis de componentes principales
- PLS
- Análisis de discriminación funcional
- Análisis de clúster
- Lógica difusa
- Redes neuronales

Desde 1993 se han publicado aproximadamente 12000 artículos de las aplicaciones de las narices electrónicas en la industria alimenticia, los trabajos realizados tienen que ver con el pescado, la carne, la leche, el vino, café y té, donde las investigaciones buscan en muchos momentos determinar variedades de alimentos, frescura, adulteración, olor y detección de bacterias uno de los procesos más complejos existentes.[4]

Es correcto decir que el aroma de los alimentos se compone normalmente de mezclas complejas de compuestos orgánicos volátiles[5], este tipo de elementos pueden ser detectados por varios tipos de sensores, químicos, resistivos, inductivos, dando como resultado una o varias señales que permiten por medio de técnicas de procesamiento

encontrar patrones o comportamientos que puedan identificar al alimento, o un estado orgánico más preciso.

En términos generales la nariz electrónica es un dispositivo compuesto por cuatro etapas funcionales[6]

- Concentración de los volátiles
- Captura de los volátiles
- Electrónica de control
- Procesamiento de la información

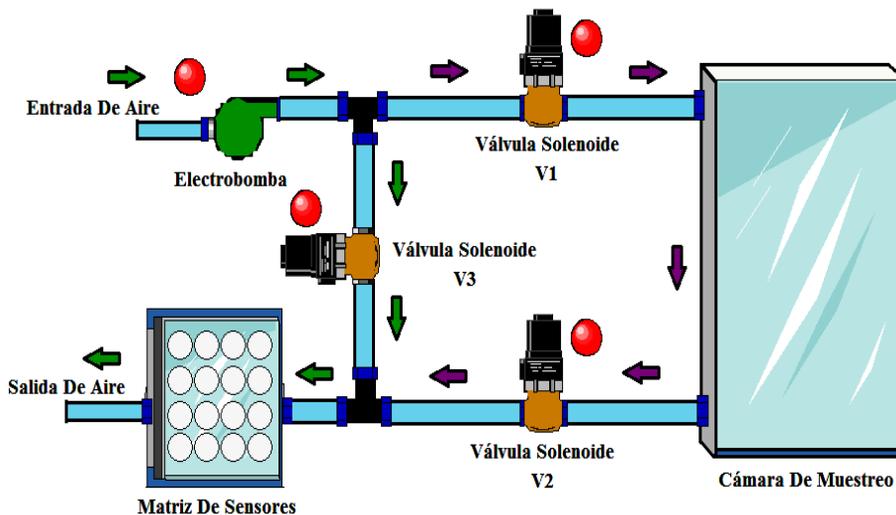


Figura 1. Esquema general B-Nose

En resumen, este módulo está basado en la generación y control de un flujo de aire que dirige los volátiles desde la cámara de concentración hacia la de medida como es ilustrado en la figura 1 por medio de las flechas de color violeta. Por este motivo, el sistema de muestreo consta de las tradicionales cámaras de concentración y medida más cuatro electroválvulas y una bomba de aire.

El procedimiento de medida en el módulo consta de tres fases bien diferenciadas: La fase de concentración, la fase de medida y la fase de reposo. En todas ellas el flujo de aire que atraviesa la cámara de medida (donde están ubicados los sensores) permanece constante. La figura 1 muestra un esquema del módulo de muestreo en el que se pueden distinguir claramente los diferentes caminos que sigue el flujo de aire en cada una de las fases.

Cuando el sistema se encuentra en la fase de concentración, la bomba toma el aire del laboratorio y las electroválvulas lo conducen a través de la cámara de medida. El flujo de aire abandona el sistema y es devuelto al exterior sin circular a través de la cámara de concentración, ya que las electroválvulas han cerrado dicho camino con la finalidad de

que se acumulen volátiles en su interior, esto se observa en la figura 1 siguiendo las flechas verdes. Esta fase puede durar unos 15 a 30 minutos, tiempo suficiente para acumular una gran concentración de volátiles y así obtener una buena señal de los sensores.

Durante la fase de medida, la bomba de aire empuja los volátiles a través de un circuito cerrado desde la cámara de concentración a las de medida. Durante dicha etapa el aire del exterior circula a través de la cámara de muestreo y por la de medida la cual contiene la matriz de sensores terminando de esta manera el recorrido saliendo expulsados fuera del circuito y del laboratorio esto se muestra mediante flechas violetas en la figura 1. Para esta fase un tiempo total de 10 minutos es considerado adecuado, ya que este intervalo de tiempo permite que los sensores alcancen un valor estable.

Cuando la medida ha finalizado, el sistema pasa a la fase de limpieza y reposo. En esta etapa se pretende limpiar todo el circuito de medida y restablecer la respuesta de los sensores a su resistencia de reposo. El aire es tomado del laboratorio, circula en primer lugar a través de las cámaras de medida, seguidamente pasa al exterior, y empuja los volátiles que hayan podido quedar fuera del circuito. Una duración apropiada para esta fase puede ser de 15 a 20 minutos dependiendo del volátil y del número de muestras a tomar.

Los grandes avances en los campos de la electrónica, bioquímica, inteligencia artificial y tecnología sensoria han creado un camino para implementar la nariz electrónica como un gran instrumento. Esto permite aplicar los conocimientos en áreas como la agricultura, la industria cosmética, desarrollo ambiental, transporte aéreo, investigación, etc. [7]

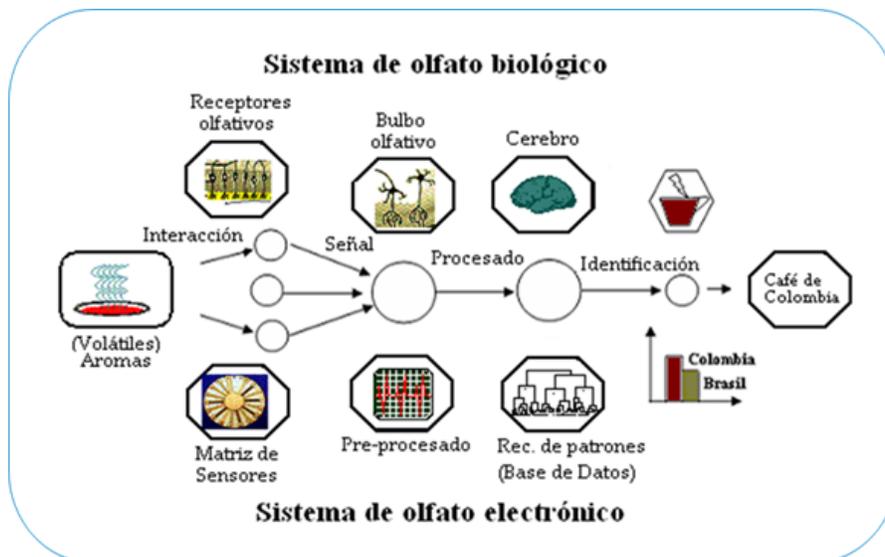


Figura 2. Analogía entre olfato humano y nariz electrónica

El concepto de nariz electrónica nace en una idea de recrear uno de los sentidos más complejos que tiene el humano, el olfato, donde el bulbo olfativo trabaja de la mano con el cerebro para poder identificar fácilmente olores, y en una parte su concentración química, este paralelo se puede observar en la figura 2 junto con las partes de una nariz electrónica que parte desde el muestreo de la concentración que debe pasar por un arreglo de sensores, esa información es capturada por un sistema de adquisición de datos para luego ser procesada en un equipo o dispositivo y tener una salida que puede ser cuantitativa o cualitativa, dependiendo de la cantidad de información obtenida se puede determinar qué tipo de volátil es el que se está examinando, un análisis cualitativo, o extraer por completo la información de cuál es su concentración donde se expresa de un análisis cuantitativo, este último va de la mano junto con la capacidad de los sensores que estén instalados en el sistema electrónico, pues si su umbral máximo de detección es un ejemplo 3ppm, sería imposible cuantificar concentraciones que se encuentren en el orden de los ppb, o ppt.

Una tendencia que le ha permitido a la nariz electrónica situarse en orbitas de informativos a nivel mundial es una investigación que se está realizando en varias Universidades e incluso en la cual está presente la Universidad de Pamplona, es la detección de diferentes enfermedades mediante el aliento de una persona, esta metodología que es bastante novedosa ha sido desarrollada de una manera organizada y metódica que ha permitido en el tiempo que se lleva desarrollando tener grandes avances y plantear nuevos estudios que permitan generar nuevo conocimiento. La tecnología de la E-nose estableció un procedimiento que permite detectar componentes orgánicos volátiles (VOC) en el aliento[8], estos pueden ser aplicados para varios propósitos industriales, como el desarrollo sostenible, detección de pesticida y diagnóstico de enfermedades sin exámenes invasivos.



Figura 3. Nariz electrónica para análisis del aliento[8]

El dispositivo observado en la figura 2 tiene como nombre DiagNose y consiste en tres diferentes tipos de sensores híbridos de metal oxido semiconductor:

- AS-MLN
- AS-MLK
- AS-MLV

Este equipo analiza la composición del aliento cada 20 segundos usando modulación de tipo sinusoidal aplicadas directamente a la temperatura del sensor en un rango entre 200 grados centígrados y 320 grados centígrados, la oxidación en los sensores y la temperatura junto con los volátiles producen cambios en la conductividad, cuyas muestras son las examinadas y procesadas para encontrar patrones que resulten útiles para la investigación.

La intoxicación y envenenamiento alimenticio ha causado más de 76 millones de malestares, 325.000 hospitalizaciones y aproximadamente 5000 muertos en los estados Unidos cada año, entre los malestares encontramos la diarrea, náusea, dolor abdominal y muchos más, en los países desarrollados se están empezando a implementar fuertes controles pues las estadísticas de enfermedades debido a su componente toxicológico asciende a que 1 de cada 6 ciudadanos americanos se enferma debido los alimentos que consume.

Plaguicidas en frutas y su detección

Hace muchos años antes de que se introdujeran en el mercado los plaguicidas los agricultores tenían que luchar con enfermedades en sus cultivos que en muchas ocasiones les representaban pérdidas totales de su inversión al encontrar el producto completamente dañado, producto de investigaciones se desarrollaron componentes químicos que atacan a las enfermedades directamente ayudando a controlar su crecimiento y reduciendo drásticamente las pérdidas que sentía este sector de la economía, pero sus beneficios tienen su contrapartida y en un gran número de proyectos se ha demostrado que el uso irresponsable de estos químicos traen consecuencias en algunos casos mortales o cancerígenas para la salud humana. Debido a este precedente muchos países para habilitar el consumo de alimentos provenientes de otros países tienen controles bastante fuertes buscando que los niveles de plaguicidas o pesticidas en los alimentos sea mínimo y no tenga mayor impacto en la salud.

El empleo de plaguicidas de origen orgánico ha permitido obtener mejores calidades y mayores cosechas con respecto a la época en que se usaban solamente plaguicidas de origen inorgánico; sin embargo, estos productos orgánicos tienen una tasa de eliminación mucho más lenta que las sales inorgánicas y por lo tanto se ha creado un problema de orden mayor con los residuos de estos componentes que han demostrado ser altamente tóxicos para el ser humano y el medio ambiente. [1]

Los pesticidas y plaguicidas más usados en general son los Organoclorados y organofosforados, ellos pueden llegar a generar un desbalance bastante fuerte en los ecosistemas y afectar directamente la salud de agricultores y consumidores. Actualmente los métodos analíticos que permiten conocer la concentración de estas sustancias en los alimentos es muy complejo y en muchos casos con un componente económico bastante alto[9], la industria necesita métodos alternos que permitan detectar estos componentes de una forma rápida antes que el producto llegue al mercado o a su lugar de envío.

El monitoreo de residuos de plaguicidas en alimentos con el fin de estudiar el grado de exposición de una población humana, es fundamental para determinar las posibles consecuencias toxicológicas a largo plazo. Los residuos de plaguicidas pueden aparecer en alimentos en concentraciones denominadas trazas. Estas trazas son generalmente del orden de partes por millón (ug de pesticida/grama de alimento).

Las mediciones de cantidades tan pequeñas de estos compuestos en presencia de enormes cantidades de otros compuestos propios de la naturaleza química de los alimentos convierten el análisis en un proceso bastante complejo. [2] La eficacia de estos se ha demostrado muy fuerte en contra de enfermedades, insectos, moscas de fruta, ácaros, etc. Su aplicación de una manera estructurada mediante roció, o sumergimiento completo eleva el poder de penetración en la fruta, donde empieza a hacer efecto la importancia toxicológica en el agua y en los alimentos.

El monitoreo de los pesticidas debe ser en el mismo sitio de extracción de la fruta y en lo posible realizarse en tiempo real, estos requerimientos unidos a lo expresado en el párrafo anterior de las condiciones extremas de las trazas demandan el desarrollo de nuevas técnicas que puedan proporcionar resultados rápidos sin importar si son muy bajos los niveles de concentración del producto, en este punto cobran gran importancia los sensores que sean usados, tenemos los químicos resistivos o también unos nuevos llamados biosensores enzimáticos[10], estos dispositivos son de un tamaño muy reducido, lo que permite que sean transportables de una manera fácil, y tienen una respuesta rápida generando matrices de información para analizarlos con técnicas de procesamiento adecuadas.

El modo de acción de los es basada en la inhibición irreversible y el mismo principio es utilizado para su análisis. Para esta tarea pueden seleccionarse un variedad bastante amplia de espectrómetros, fluorométricos, piezoeléctricos, potenciométricos y voltiampericos, pero en los últimos tiempos se han desarrollado proyectos con sensores amperométricos.[11]

Sensores

El diseño de los biosensores y la optimización de su desempeño puede mejorarse usando sistemas mono-enzimáticos basados en el hidrólisis del acetileno. En este caso la detección es basada en la oxidación de la tiocolina producida en un electrodo de

platino, usando como aproximación que el potencias aplicado es tan bajo que permite monitorear la oxidación del peróxido de hidrogeno.[11]

Podemos encontrar también los micro sensores de polímero, cuyas propiedades físicas y eléctricas son alteradas en presencias de ciertos volátiles, un arreglo de estos sensores podría detectar fácilmente por cambios en la conductancia diferente tipo de componentes además de que en sus ventajas podemos enumerar que pueden operar en temperatura ambiente, son muy estables, su rango de aplicación es bastante alto y posee también una alta sensibilidad.

También aparecen los sensores de metal-oxido (MOS), ellos están basados en elementos semiconductores que muestran un cambio de resistividad al exponerse a ciertos compuestos, las ventajas de estos sensores es que tienen una baja respuesta a los cambios humedad, un periodo muy largo de actividad sin daño y un gran rango de aplicaciones.

Se analizan también para este proyecto cuya investigación se centra en la posibilidad de detectar pesticidas en una nariz electrónica los sensores BAW (bulbo de onda acústica), son dispositivos piezoeléctricos basados en cristales osciladores unidos con diferentes materiales que permitan analizar los cambios de la frecuencia en presencia de diversos componentes, son capaces de manejar diferentes tipos de volátiles, estables en cambios de temperatura y baja sensibilidad a cambios de humedad. [12]

De estos tipos de sensores los más usados en los sistemas multisensoriales son los MOS y los CP, cada fabricante crea sensores de diferentes tipos, y la elección se realiza dependiendo del tipo de muestra que se vaya a analizar, en la tabla 1 extraída del artículo de investigación “Aplicación narices electrónicas para revisión de calidad en producción de plantas medicinales y aromáticas” podemos encontrar diferentes sistemas multisensoriales fabricados, los tipos de sensores que utilizan, su número y el país de fabricación.

Modelo	Numero de sensores	Tecnología	Fabricante	País
QCS	2	MOS	Gerstel	Alemania
Artinose	38	MOS	Sysca	Alemania
FOX 2000	6	MOS	Alpha MOS	Francia
Air Quality Module	2	MOS	Applied sensor	Suecia
Aromascan A32S	32	CP	Osmetech	USA
Cyranose 320	32	CP	Intelligen Optical System	USA

Tabla 1. Narices electrónicas comerciales y sus sensores

En algunas fábricas o universidades también se acostumbra en los sistemas de narices electrónicas emplear diferentes tipos de sensores lo que incluye diferente fabricante, tecnología, aplicaciones, etc., esto con el objetivo de tener una respuesta única ante la presencia de cada muestra y al momento de realizar el procesamiento de la información sea mucho más sencillo encontrar patrones que permitan consolidar la respuesta del sistema.[13]

Inteligencia Artificial

El procesamiento de la información es una de las partes más críticas de los sistemas multisensoriales, pues, aunque se tenga una buena respuesta de los sensores el resultado es producto de que se estructure una buena forma de reconocer los patrones productos de la extracción de datos.

Las redes neuronales (ANN) es una técnica de procesamiento de información inspirada en la habilidad del cerebro humano. La ANN requiere un entrenamiento para poder concebir las relaciones entre las entradas y salidas de la información, también tiene el poder de predecir comportamiento o estados de información. [14]

Una de las principales fortalezas de las redes neuronales es su capacidad de aproximar funciones no lineales, que puede ser explotado en los campos de control en el tiempo, o en optimización de problemas. Una de las elecciones más difíciles de realizar es decidir la arquitectura de la red que se va a implementar, en ellos encontramos capa única, o múltiples capas.

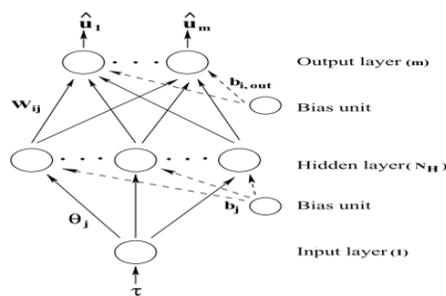


Figura 4. Arquitectura de una Red Neuronal

En la figura 3 podemos observar la arquitectura de una red neuronal partiendo de una entrada, una capa oculta, los umbrales y la capa de salida. Debido a que la red neuronal es un aproximación de funciones universal nos puede ayudar a hacer predicciones u otro tipo de clasificaciones que son de gran ayuda en este tipo de proyectos.[15]

Según sus arquitecturas se pueden encontrar redes Perceptron, Multicapa perceptron, PNN y RBF entre muchas otras, una muy interesante es la RBF pues en ella la capa de entrada está compuesta de nodos conectados a la segunda capa, donde se aplica una transformación espacial, y por último la capa de salida es lineal quien es la que produce la respuesta de la red a través de una función de activación. La función principal en este tipo de redes es la Kern el Gaussiana, y el número de nodos que se utilizan dependen directamente de la data adquirida, en el entrenamiento creamos las clases que son las que permiten la transformación dentro de la red neuronal.[16]

Las redes neuronales tipo Backpropagation es una herramienta muy usada para el modelado de complejos sistemas y se han utilizado en áreas de investigación e industrialmente. Su método de funcionamiento es el de ajustar los pesos de las neuronales elegidos aleatoriamente, que es un grupo de nodos organizados en sistemas de una o múltiples capas[17]. Esta característica permite aprovechar estas redes neuronales cuando sabemos que hay una relación directa entre la entrada y salida, a pesar de que existan parámetros desconocidos su arquitectura le permite predecir y tomar formas funcionales.

Este algoritmo de entrenamiento puede tomar muchas iteraciones de entrenamiento para encontrar los pesos adecuados dependiendo del tipo de datos, entradas y salidas que se están ajustando. También se identifica que existen métodos evolutivos que pueden ser aplicados para el entrenamiento de las redes neuronales, como la mutación de las capas, funciones de aplicación, uno de estos métodos muy utilizado es el Annealing, en este método el estado de un sistema es proporcionado por un valor hipotético de energía, basado en el rendimiento del sistema, el error calculado entre el valor predicho y el valor real.

Es posible encontrar el cruce entre varios tipos de inteligencia artificial, como lo es el control difuso y las redes neuronales llamado ANFIS, este tipo de técnica inteligente es un clasificador que puede ser utilizado con grandes cantidades de información usando la inferencia difusa, es muy fuerte debido que su estructura interna de membranas y pesos, pero muy susceptible a señales de ruido o en sistemas caóticos, también tiene la desventaja que su resultado es completamente proporcional a los parámetros definidos por el programador. [18]

En los sistemas multisensoriales es muy utilizada como herramienta de procesamiento la inteligencia artificial y proyectos en los que se ha demostrado su excelente comportamiento, uno de esos ejemplos puede ser la discriminación los volátiles emitidos por las plantas, donde incluso estas sustancias químicas son disparadas únicamente en respuesta a ataques de herbívoros, usando una nariz electrónica se busca encontrar la concentración de este tipo de componentes y para poder lograrlo se utilizada una red neuronal (BPNN), cuyo resultados indican que la nariz electrónica puede discriminar los tipos de plantas relacionados con el daño de las sustancias químicas.[19]

Como resumen de las redes neuronales se puede afirmar que son un algoritmo matemático con la capacidad de relacionar entradas y salidas, aprendiendo de ejemplos a través iteraciones y buscando relaciones entre las variables del proceso[20]. La red neuronal implementada en este proyecto es una multicapa perceptron, que utilizo el algoritmo antes mencionado Backpropagation.

DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS (ORGANOCORADOS) EN ALIMENTOS FRESCOS (FRUTAS) USANDO UNA NARIZ ELECTRONICA

ANALISIS FISICO-QUIMICO Y RESPUESTA DE LOS SENSORES

El primer paso del proyecto fue realizar un análisis físico-químicos de las frutas con las que se iban a realizar las pruebas, en primer lugar, se debe garantizar que los sensores puedan reaccionar ante los volátiles que emite cada alimento, y pueda ser fácilmente clasificable, pues si los sensores no están en capacidad de detectar estos olores, la siguiente opción es buscar unos nuevos y realizar de nuevo las pruebas.

En la metodología se toma como punto de partida la nariz electrónica B-nose con la que cuenta el grupo de investigación GISM, uno de los resultados del proyecto es crear un nuevo sistema multisensorial, pero partiendo de este con el que se han desarrollado un gran número de proyectos, buscando potenciar sus fortalezas y reducir sus debilidades.

Prueba con fruta normal (FRESA, MORA, UCHUVA)

La metodología de estas pruebas es muy sencilla, no se quiere todavía detectar alguna clase de pesticida, comenzando se toman tres frutas características de esta región y alterando su composición en tamaño tomamos diferentes muestras, todas con iguales características de tiempo de concentración, captura y limpieza. Posteriormente se une toda la data de las pruebas y realizamos un análisis de componentes principales donde el objetivo es ver cómo se comportan las muestras, si en un hipotético caso podría discriminar por tipo de fruta.

Fresa

Para la prueba con Fresa, se consigue un kilo de esta fruta en la plaza de mercado, se va a someter a diferentes condiciones y tiempos de concentración para determinar la manera ideal para la detección de volátiles en el sistema multisensorial.

Se determina para comenzar 5 minutos de tiempo de concentración, 2.5 minutos para tiempo de captura y 2 minutos para tiempo de limpieza en el dispositivo, se van a realizar 4 muestras por cada prueba.



Figura 5. Primera prueba con Fresa

En la primera prueba se toma la fruta completa, sin alterar, se realizara una prueba diaria para evitar mucha concentración en los sensores y se presenten errores, como primera medida se verifica el funcionamiento del sistema, una vez verificado se comienza el proceso a las 10:58 de la mañana, pero en la primera muestra no hay ninguna reacción de los sensores, se hace una prueba manual y los sensores responden cuando entre el aire externo, al parecer hay un problema con la bomba y no puede pasar automáticamente los volátiles de la cámara de concentración a la cámara de sensores, se para el proceso y se aseguran bien la cámara y las mangueras del sistema multisensorial, se vuelve a iniciar el proceso a las 11:14, en esta ocasión los sensores reaccionan de una manera impecable. El proceso termina a las 11:45. Se dará un descanso al sistema de 24 horas, para garantizar que los sensores se limpien de una manera adecuada, mientras tanto se realizara a las muestras adquiridas un pre-procesamiento adecuado utilizando el software B-Nose.

En la siguiente prueba, la fruta se corta en mitades para ver la reacción de los sensores, si aumenta o disminuye su respuesta, y también se aumenta el tiempo de concentración, el tiempo de captura debe ser el mismo pues la cantidad de muestras debe ser igual para cada prueba, los tiempos quedan configurados de la siguiente manera 7 minutos de concentración, 2.5 minutos de captura y 2 minutos de limpieza. Se programa el sistema para tomar cuatro capturas. Comienza el proceso a las 12 del mediodía y finaliza a las 12:46. Los sensores respondieron a los volátiles, aunque aún no se puede verificar que exista una diferencia con la muestra tomada anteriormente, se toma el mismo proceso de 24 horas de limpieza para el sistema.



Figura 6. Fresa segunda muestra

Para la siguiente prueba se divide la fruta en 4 partes de igual tamaño como se observa en la figura 6 y se agregan otros dos minutos al tiempo de concentración quedando de la siguiente manera 9 minutos de concentración, 2.5 minutos de captura y 2 minutos de limpieza también se realizaran cuatro capturas, el proceso comienza a las 11:00 y finaliza a las 11:55. De nuevo los sensores reaccionan de muy buena manera pero todavía tampoco se puede afirmar que las pruebas sean exitosas, hasta que se terminen las pruebas con la Mora y la Uchuva, las pruebas se retoman en 5 días, para realizar una limpieza adecuada del sistema multisensorial.



Figura 7. Tercera muestra de las fresas

Mora

Para la prueba con Mora, se consigue una libra de esta fruta en la plaza de mercado, se va a someter a diferentes condiciones y tiempos de concentración para determinar la manera ideal para la detección de volátiles en el sistema multisensorial.

Se determina para comenzar 5 minutos de tiempo de concentración, 2.5 minutos para tiempo de captura y 2 minutos para tiempo de limpieza en el dispositivo, se van a realizar 4 muestras por cada prueba.

En la primera prueba se toma la fruta completa observar figura 7, sin alterar, se realizara una prueba diaria para evitar mucha concentración en los sensores y se presenten errores, como primera medida se verifica el funcionamiento del sistema, una vez verificado se comienza el proceso a las 15:01 El proceso termina a las 15:44. Se dará un descanso al sistema de 24 horas, para garantizar que los sensores se limpien de una manera adecuada, mientras tanto se realizara a las muestras adquiridas un pre-procesamiento adecuado utilizando el software B-Nose.



Figura 8. Mora primera muestra

En la siguiente prueba, la fruta se corta en mitades para ver la reacción de los sensores, si aumenta o disminuye su respuesta, y también se aumenta el tiempo de concentración, el tiempo de captura debe ser el mismo pues la cantidad de muestras debe ser igual para cada prueba, los tiempos quedan configurados de la siguiente manera 7 minutos de concentración, 2.5 minutos de captura y 2 minutos de limpieza. Se programa el sistema para tomar cuatro capturas. Comienza el proceso a las 16:40 y finaliza a las 17:22, el estado de la fruta se puede observar en la figura 8. Los sensores respondieron a los volátiles, aunque aún no se puede verificar que exista una diferencia con la muestra tomada anteriormente, se toma el mismo proceso de 24 horas de limpieza para el sistema.



Figura 9. Mora segunda muestra

Para la siguiente prueba se divide la fruta en 4 partes de igual tamaño de la misma forma como se ha venido trabajando en las muestras anteriores, observar figura 9 y se agregan otros dos minutos al tiempo de concentración quedando de la siguiente manera 9 minutos de concentración, 2.5 minutos de captura y 2 minutos de limpieza también se realizarán cuatro capturas, el proceso comienza a las 09:00 y finaliza a las 09:55. De nuevo los sensores reaccionan de muy buena manera pero todavía tampoco se puede afirmar que las pruebas sean exitosas, hasta que se terminen las pruebas con la Uchuva, las pruebas se retomarán en 5 días, para realizar una limpieza adecuada del sistema multisensorial.



Figura 10. Mora tercera muestra

Uchuva

Para la prueba con Uchuva, se consiguen dos libras de esta fruta en la plaza de mercado, se va a someter a diferentes condiciones y tiempos de concentración para determinar la manera ideal para la detección de volátiles en el sistema multisensorial.

Se determina para comenzar 5 minutos de tiempo de concentración, 2.5 minutos para tiempo de captura y 2 minutos para tiempo de limpieza en el dispositivo, se van a realizar 4 muestras por cada prueba.

En la primera prueba se toma la fruta completa, sin alterar, se realizará una prueba diaria para evitar mucha concentración en los sensores y se presenten errores, como primera medida se verifica el funcionamiento del sistema, una vez verificado se comienza el

proceso a las 09:30 El proceso termina a las 10:14. Se dará un descanso al sistema de 24 horas, para garantizar que los sensores se limpien de una manera adecuada, mientras tanto se realizara a las muestras adquiridas un pre-procesamiento adecuado utilizando el software B-Nose.



Figura 11. Uchuva primera muestra

En la siguiente prueba, la fruta se corta en mitades para ver la reacción de los sensores, si aumenta o disminuye su respuesta, y también se aumenta el tiempo de concentración, el tiempo de captura debe ser el mismo pues la cantidad de muestras debe ser igual para cada prueba, los tiempos quedan configurados de la siguiente manera 7 minutos de concentración, 2.5 minutos de captura y 2 minutos de limpieza. Se programa el sistema para tomar cuatro capturas. Comienza el proceso a las 10:10 y finaliza a las 10:52. Los sensores respondieron a los volátiles, aunque aún no se puede verificar que exista una diferencia con la muestra tomada anteriormente, se toma el mismo proceso de 24 horas de limpieza para el sistema.



Figura 12. B-nose con muestra de Uchuva

Para la siguiente prueba se divide la fruta en 4 partes de igual tamaño y se agregan otros dos minutos al tiempo de concentración quedando de la siguiente manera 9 minutos de concentración, 2.5 minutos de captura y 2 minutos de limpieza también se realizan cuatro capturas, el proceso comienza a las 11:00 y finaliza a las 12 del mediodía.

Análisis de primera etapa

Con los datos obtenidos anteriormente se va a determinar si las frutas si tienen un patrón distinto cada una, o se encuentra un solapamiento que impida un correcto estudio e investigación. A cada muestra se le realiza un pre procesamiento tomando como referencia la conductancia máxima menos la conductancia mínima dividido en la conductancia máxima, este es uno de los patrones comunes con los que se trabaja en este sistema. Una vez hecho el procesamiento se cargan los datos y se realiza el análisis estadístico de componentes PCA. El resultado fue muy bueno, pues a pesar de que algunas muestras quedaron solas, la mayoría se agrupo, lo que nos indica que los sensores responden de muy buena manera a las frutas objeto de estudio. Se realizan también PCA individuales para ver el comportamiento de las muestras y determinar cuál puede ser la mejor manera de realizar la toma de muestras.

En la figura 12 se encuentran los resultados de realizar el análisis de componentes principales de todas las muestras realizadas, aunque encontramos un par de muestras un poco esparcidas, la gran mayoría se comportan hacia un mismo lugar, esto nos indica que la nariz está en la capacidad de discriminar el tipo de fruta tomando como punto de partida las muestras recolectadas.

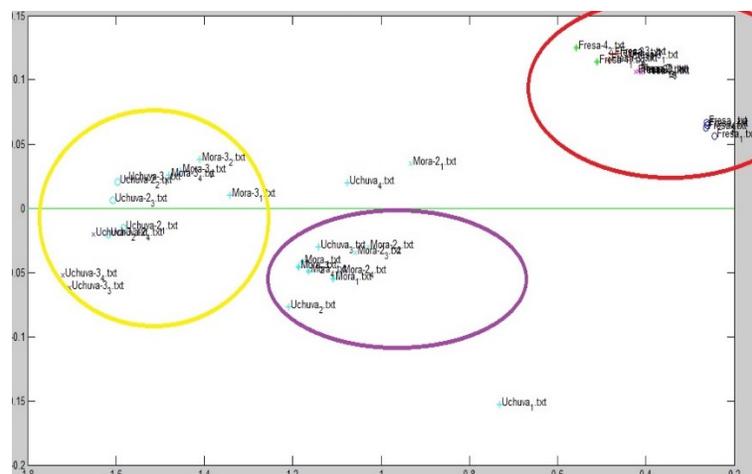


Figura 13. Análisis de componentes principales total

Un aspecto muy importante en esta primera parte investigativa aparte de determinar que los sensores MOS con los que contamos en la Universidad de Pamplona fueran de utilidad en el resto del proyecto, también se quería verificar si se afectaba de alguna manera tener la fruta completa, o cortada en pedazos, para poder determinar este factor se ejecuta un análisis de componentes principales en las muestras de la Fresa, Mora y Uchuva, partiendo de estos resultados se diseñó la siguiente parte de la investigación, donde se propende ya detectar pesticidas y poder clasificarlos contra la fruta completamente orgánica.

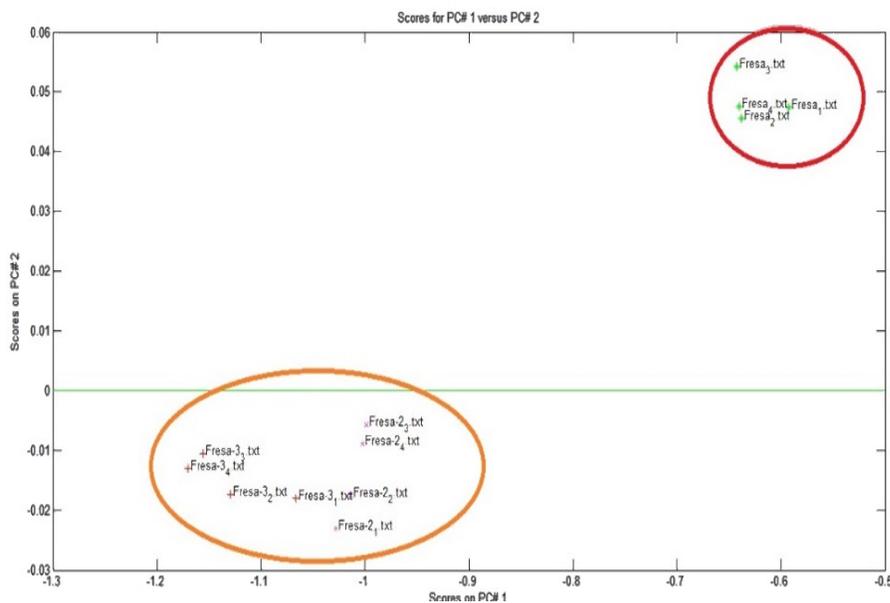


Figura 14. PCA de la Fresa

En la figura 13 se analizan los dos óvalos, en el de color rojo se observa cómo se agrupan las muestras de la fresa entera sin sufrir ningún corte, y en el ovalo naranja encontramos la fruta cortada a la mitad y en cuartas partes, una valiosa conclusión de esto es que la nariz puede determinar cuando la fruta está cortada, o cuando esta entera, pero determinar en cuantas partes está dividida si no se logra realizar, por esto se decide en la siguiente fase de la investigación trabajar con la fruta completa, si no se logran detectar muchos volátiles, entonces se puede buscar la forma de aumentar los tiempos de concentración y disminuir el tiempo de captura de datos.

En la figura 14 está presente el resultado de aplicar la misma técnica de análisis de componentes principales. De esta imagen se puede concluir que el resultado es bastante alentador pues al igual que en la fresa logramos separar dos clases de la fruta, aunque no con la misma separación de la fresa, pero igual los sensores responden de una manera óptima en esta situación.

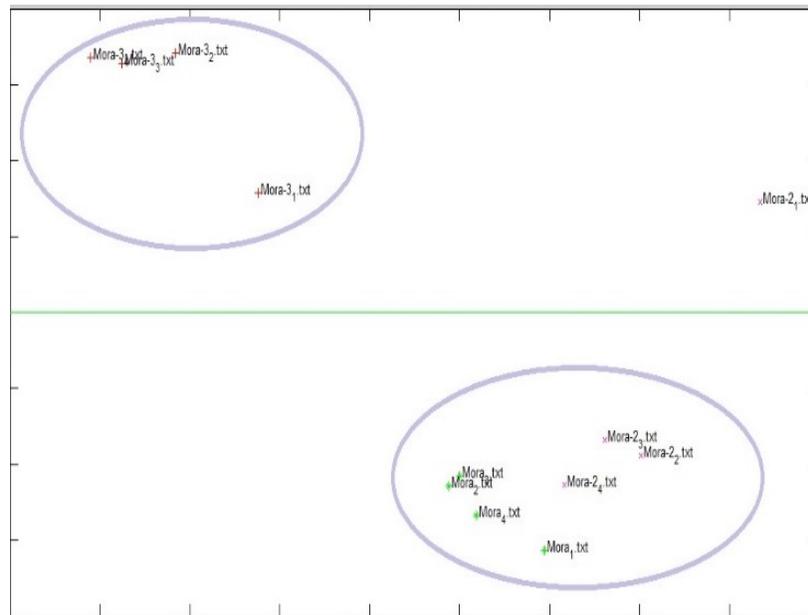


Figura 15. PCA de la Mora

Se encuentra una muestra aleatoria que está alejada de los dos componentes principales, esta muestra se puede inferir que estaba contaminada o que existió algún fallo del sensor por lo que puede ser descartada.

Aunque la investigación se concentra en la fresa, se observa que la Mora tiene un comportamiento muy parecido, por lo que los resultados que se encuentren pueden ser validados también con este alimento, dando estructura a una nueva investigación donde se pueda generalizar la metodología a cualquier tipo de alimento.

En la figura 15 se aplica el mismo procedimiento que en las dos pruebas anteriores con el mismo objetivo, encontrar un resultado parecido para poder determinar si el comportamiento es constante o existe algún cambio.

DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS (ORGANOCLORADOS) EN ALIMENTOS FRESCOS (FRUTAS) USANDO UNA NARIZ ELECTRONICA

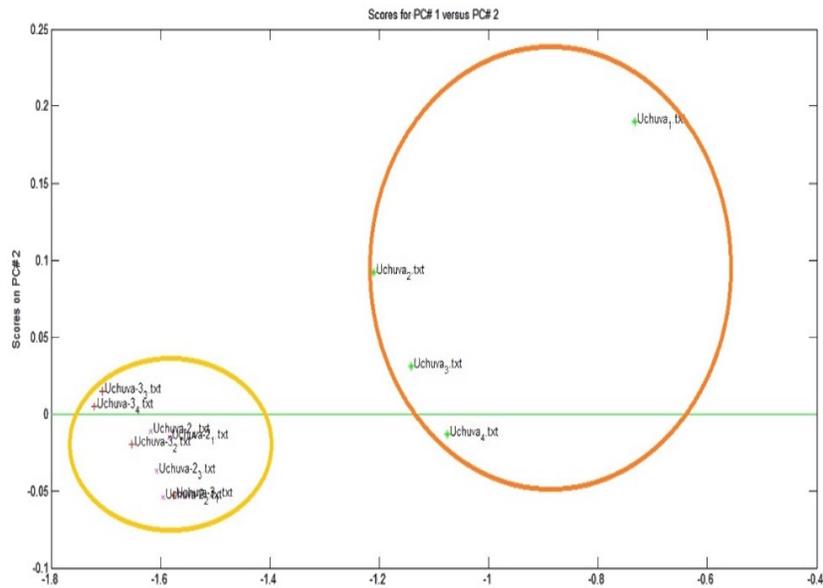


Figura 16. PCA de la Uchuva

En esta prueba se deduce un comportamiento igual, aunque el índice de separación es un poco más alto, no hay mezcla de muestras lo que nos permite asegurar que de igual manera la nariz puede separar dos clases de esta información.

Pruebas con plaguicidas laboratorio de alimentos.

En la figura 17 se ilustra la nariz electrónica de la Universidad de Pamplona producto de un proyecto de investigación del año 2009, con esta herramienta se sigue la investigación, esperando encontrar como resultado el diseño de un nuevo prototipo que mejore sus prestaciones en gran medida.

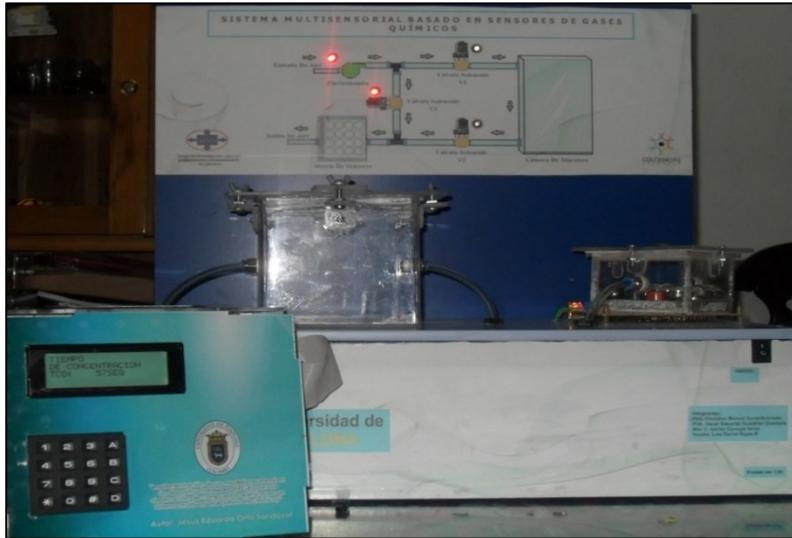


Figura 17. Enose de la Universidad de Pamplona

Se agradece al programa de Maestría de Ingeniería de Alimentos, quienes prestaron todo su apoyo para el desarrollo de la siguiente fase del proyecto, una vez determinado que los sensores MOS de la E-nose reconocen la fruta, ahora se quiere observar cuál es su respuesta ante la presencia del plaguicida, primero una muestra solo de volátiles del plaguicida 100ml, luego para simular de alguna manera la exposición que sufre la fresa ante los contaminantes se prepara una solución de 3ppm del plaguicida y luego la fruta será sumergida unos instante buscando que los contaminantes alcancen a penetrar en el corazón de la fruta. Esta práctica es diseñada por los Ingenieros de Alimentos, quienes expresan que algunos agricultores son irresponsables y exponen a los productos a una mala preparación del producto, entonces lo que se quiere lograr es emular un poco la situación extrema que la fruta llega a experimentar y que muchas veces llega directo a la mesa de los colombianos generando grandes inconvenientes toxicológicos de salud.



Figura 18. Plaguicidas utilizados en los cultivos de fresa

En la figura 18 están 3 de los plaguicidas más utilizados en los cultivos de las frutas típicas de la región de Norte de Santander, el que se prepara es el Pirestar 38 EC, la idea es lograr una concentración de 3 partes por millón, que aunque es bastante pequeña, significa un gran daño para la salud humana y el medio ambiente, el desafío en este primer momento de la práctica es que los sensores vienen diseñados para detectar sustancias desde 5 partes por millón, por lo que los resultados de esta práctica darán como resultado dos ítems muy importantes, el primero el visto bueno para continuar con la construcción de un nuevo instrumento E-Nose 2.0, con los mismos sensores MOS, y la segunda más importante la afirmación de que se puede crear una nueva metodología a partir de la nariz electrónica para la detección de plaguicidas en la fruta. El cronograma de trabajo es muy conciso y se puede explicar de la siguiente manera:

1. Preparación de la muestra con una concentración de 3ppm
2. Utilización de fruta orgánica (sin plaguicidas) clasificada por estado de madurez 1,2 y 3
3. Muestra con la nariz electrónica del plaguicida solo 100 ml
4. Muestra con la nariz electrónica de fresa orgánica (sin plaguicida)
5. Muestra con la nariz electrónica de fresa con índice de madurez 1, sumergida en la composición de plaguicida
6. Muestra con la nariz electrónica de fresa con índice de madurez 2, sumergida en la composición de plaguicida
7. Muestra con la nariz electrónica de fresa con índice de madurez 3, sumergida en la composición de plaguicida
8. Procesamiento de todos los resultados, análisis estadístico y red neuronal para clasificar 5 clases

Obviamente por razones técnicas de los sensores este cronograma se desarrolla en aproximadamente un lapso de un mes, pues se puede llegar a saturar los sensores y obtener datos falsos o mal funcionamiento de los sensores.

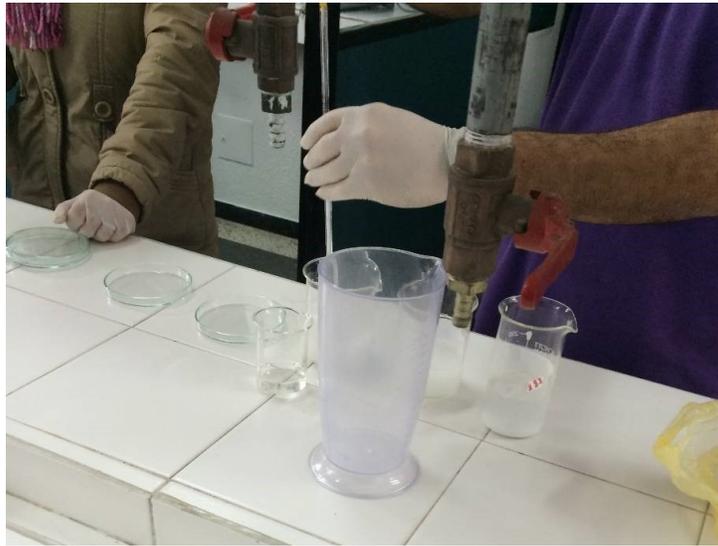


Figura 19. Preparación del plaguicida

En la figura 19 se observa la preparación del plaguicida, se preparan muestras iguales para cada tipo de índice de madurez, la primera muestra que se realiza es ingresando un vaso de precipitado en la cámara de concentración de la nariz electrónica con 100 ml del contaminante, los tiempos definidos para el proceso y que se repiten en todas las muestras son de 5 minutos de concentración, 2 minutos de captura y 5 minutos de recuperación o limpieza, si en algún momento estos datos se alteran pues tendríamos muestras diferentes y no se podría realizar el análisis de los resultados completo. Una vez que termina la primera muestra se dejan recuperar los sensores por 1 hora para proseguir con la siguiente toma de muestra.



Figura 20. Fresa en diferentes estados de madurez

Se escoge diferentes tipos de fresa variando su índice de madurez, luego en 100 ml de plaguicida con una concentración de 3 partes por millón se sumerge por 10 segundos, y

luego la fruta se ubica en la cámara de concentración, tomando como referencia los mismos datos de trabajo de la muestra realizada con solo el plaguicida se toman 2 muestras de este tipo de fresa, luego se volverán a tomar más muestras logrando un aproximado de 7 muestras por cada clase, ya que para el análisis de resultados se requiere tener una base de datos bastante grande que permita validar los resultados obtenidos con muestras diferentes a con las que se entrena la red neuronal, y poder garantizar una fiabilidad del 100% de la muestra. El proceso de inmersión de la fruta en el contaminante se puede observar en la figura 21, tomando todos los cuidados necesarios y pertinentes al estar trabajando con un componente altamente toxico.



Figura 21. Sumergir la fresa para simular la aspersión del plaguicida

En la figura 22 ya está la fresa ubicada en la cámara de concentración y el instrumento corriendo el análisis programado, aunque el análisis de los resultados se realiza una vez que se complete todo el cronograma de trabajo, acá lo que se puede ir observando en la interfaz hombre máquina del software Bnose, es que en el momento de captura de la información, en la señal de voltaje de los sensores se lograba percibir pequeños cambios en todos los sensores, no se espera un cambio muy grande al ser volátiles en muy pequeña concentración.

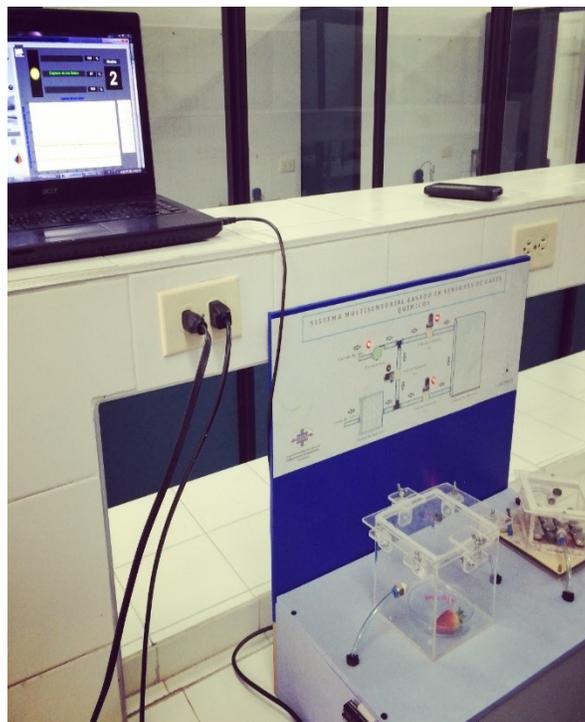


Figura 22. Captura de datos en la Nariz Electrónica

Una vez que finaliza el último periodo de recuperación de los sensores se deja descansar la nariz por un lapso de una hora, en un mismo día, se toman 6 muestras, variando solo el índice de madurez de la fruta y conservando los tiempos programados y la concentración del plaguicida.

Debido a las mismas restricciones expresadas un párrafo atrás se demora un tiempo en lograr adquirir las 30 muestras necesarias para poder realizar un procesamiento de toda la información y tener resultados concretos.

Procesamiento de datos, análisis estadístico de componentes principales

El primer procesamiento que se realiza es un análisis de componentes principales, esto con el objetivo de poder determinar si hay una separación de las muestras obtenidas, necesario para luego poder utilizar una técnica de clasificación inteligente, si por el contrario en la PCA encontramos que la información está completamente mezclada sería perder tiempo entrenar una red multilayer perceptron MLP, pues no estaría en capacidad de encontrar los parámetros de relación entre las entradas que sería la información proveniente de los sensores y la salida que para nuestro caso serían las 5 clases anteriormente definidas. Se debe tener en cuenta una información muy clara y es que lo que se busca determinar es un análisis cualitativo, solo presencia o ausencia de plaguicida en ningún momento entraremos a examinar la cantidad de contaminante presente en la fruta.

Se toma solo una muestra aleatoria de los datos obtenidos, esto se realiza para luego si hay necesidad de entrenar y validar un clasificador tipo red neuronal la información sea diferente y no estar realizando redundancia de datos, de esta manera se puede inferir que los resultados sin importar si son buenos o malos cumplen con los requisitos para contemplarse como válidos y extraer las conclusiones necesarias. El primer paso para realizar este procesamiento es cargar los datos al software, elegir un tipo de reprocesamiento para la información que en nuestro caso elegimos Gmax-Gmin/Gmax, siendo la metodología más común en este tipo de casos, pero no la única, luego ejecutamos el módulo de PCA y cargamos los resultados, estos se encuentran en la figura 23.

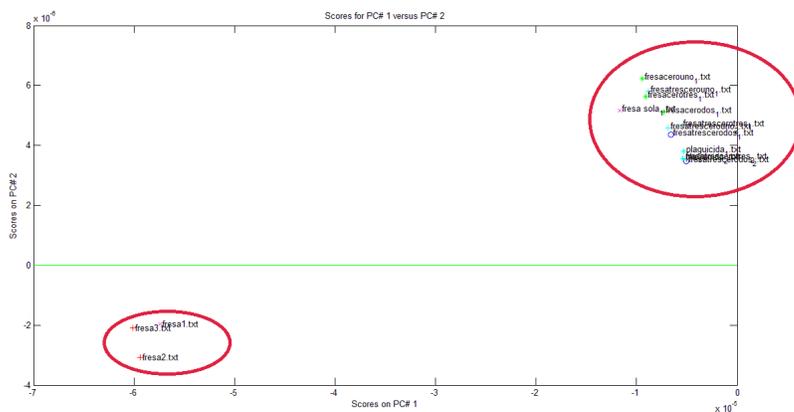
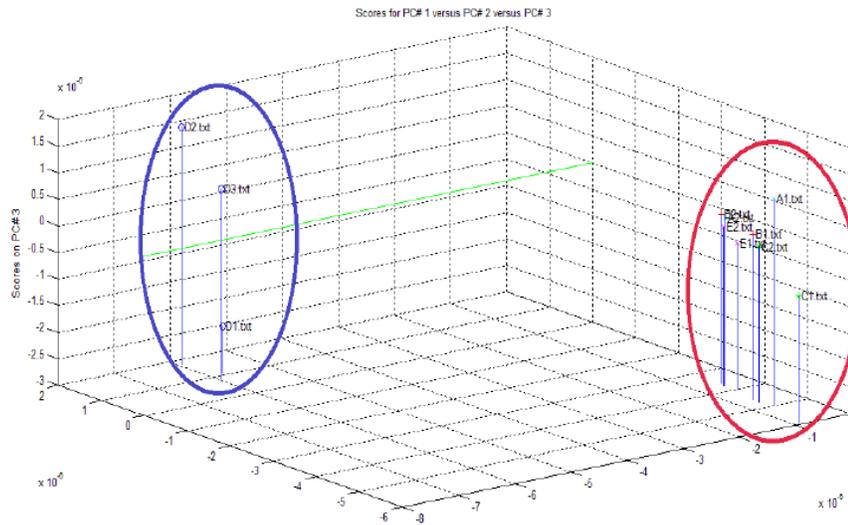


Figura 23. Análisis de componentes principales de las muestras con plaguicida

El primer resultado obtenido es completamente satisfactorio pues en la parte inferior izquierda encontramos las 3 muestras que se cargaron de la fresa sola sin ningún contaminante, y en la parte superior derecha podemos encontrar como se agrupan todas las otras muestras correspondientes a las cuatro clases restantes, plaguicida solo, y la fresa en sus tres índices de madurez sumergida en el plaguicida, esta información nos muestra claramente que va a ser posible clasificar la información de las clases, pero lo más importante que si buscamos un análisis cualitativo la nariz se encuentra completamente capacitada para diferenciar la fruta orgánica de la fruta contaminada, con solo este resultado no podemos asegurar que también podamos distinguir las otras cuatro clases, para tener un poco más de claridad respecto al comportamiento de todas las muestras se realiza el mismo análisis pero añadiendo un eje al resultado de los scores, para tener una PCA en 3D, que es la que se puede visualizar en la figura 24, donde en un círculo de color azul hacia la izquierda encontramos agrupadas de nuevo las mismas tres muestras correspondiente a la fresa sin ningún contaminante, y en la parte derecha en un círculo de color rojo encontramos las otras cuatro clases, pero encontrando la particularidad de que no se encuentran todas en una misma profundidad, lo que podría ser un buen indicio en el momento de programar un clasificador para identificar en un primer momento, la presencia o ausencia de plaguicida, y como segundo

componente poder determinar también el grado de madurez de la fruta que está siendo



valorada.

Figura 24. Análisis de los componentes principales en 3D

Red Neuronal

Se establece realizar el entrenamiento de una red neuronal MLP como clasificador para los datos obtenidos, pero que son diferentes a los utilizados en la PCA, el método de entrenamiento de la red neuronal será por partes, donde se entrena con una data, y se valida con otra completamente distinta para poner a prueba la robustez del algoritmo obtenido, definiendo como un primer ítem 5 neuronas en la capa oculta y 1 neurona en la capa de salida, con funciones de activación Tansig en la capa oculta y Purelin en la capa de salida, el número de iteraciones programadas antes de volver a correr el algoritmo sin encontrar unos buenos parámetros es de 100. Todos estos parámetros se pueden encontrar en la figura 25, una vez definidos por el usuario, se da la orden de comenzar a calcular la MLP, una vez finalizado el entrenamiento se encuentran los siguientes resultados.

Software de procesamiento de datos
Ver 1.1

MLP

Numero De Neuronas De La Capa Intermedia:

Numero De Neuronas De Salida:

Función De Transferencia De Las Capas l-esimas:

Entrada:

Salida:

Forma De Entrenamiento De Perceptron:

Función De Aprendizaje De Los Pesos Y Polarizaciones:

Función De Ejecución:

Net.Trainparam.Epochs:

Net.Trainparam.Goal = 1E-:

Calcular MLP

Yprueba	Vs	Yt	% Acierto
1		1	100
1		1	
2		2	
2		2	
3		3	
3		3	
4		4	
4		4	
5		5	
5		5	

Mostrar resultado

Figura 25. Red neuronal clasificadora para las pruebas

Se crean 5 clases que están preestablecidas desde un comienzo y se puede encontrar que la Y prueba es la clase que se esperaba encontrar y la Y es la clase determinada por el algoritmo, en la siguiente columna se muestra el acierto de la red neuronal y arroja que da un 100% en el momento de realizar la clasificación de la muestra, para poder validar estos datos se extraen los parámetros de pesos, umbrales, y bloque de Simulink, se vuelve a correr con datos completamente nuevos, el entrenamiento por partes y los resultados se plasman en la tabla 2, Resultados de Red Neuronal MLP.

RESULTADOS DE RED NEURONAL MLP			
Clases	Numero de muestras de entrenamiento	Numero de muestras de validación	Resultado de clasificacion
A	3	3	A-A-A
B	3	3	B-B-B
C	3	3	C-C-C
D	3	2	D-D
E	3	1	E

Tabla 2. Resultados red neuronal

Según la información de esta tabla y del procedimiento se llega a la conclusión que la nariz electrónica pudo determinar la presencia o no de plaguicida, y clasificar en 5 tipos diferentes según el estado de madurez de la fruta, el plaguicida solo y la fruta completamente orgánica, con estos resultados se prosigue a la siguiente parte del proyecto donde se construye un nuevo prototipo con base en el Bnose existente, y finalmente se ejecutan nuevas pruebas para validar todo estos resultados pero con la nueva nariz electrónica.

RESULTADOS

Con los resultados obtenidos de la primera fase de la investigación se determina que los sensores MOS están en la capacidad de detectar volátiles provenientes de plaguicidas, con este antecedente se procede a realizar el diseño de una nueva nariz electrónica, conservando las ventajas que tiene la Bnose, y buscando eliminar la mayor cantidad de puntos débiles.

Electrónica de potencia y circuito neumático

Como se expresó en el marco teórico la nariz electrónica tiene definidas unas partes que se deben mantener sin importar la variación del diseño, la primera se llama circuito neumático y es una conexión de mangueras número 6, racores y electroválvulas que permiten el flujo del aire por las cámaras, dependiendo de la función que se quiere ejecutar, si es por ejemplo concentración, captura o recuperación de los sensores, en la figura 26 podemos analizar la ubicación estratégica de las electroválvulas, la cámara de sensores y la cámara de concentración, también es importante mencionar que se tiene un suministro de aire externo, esta es la primera modificación que se realiza, pues la idea es plantear diferentes proyectos y en algunos se necesitaría generar un vacío total en todo el sistema, a tener la fuente de suministro del aire externa, puede ser remplazada fácilmente sin necesidad de manipular la nariz electrónica, y adecuar este elemento según las necesidades que se tengan en el proyecto.

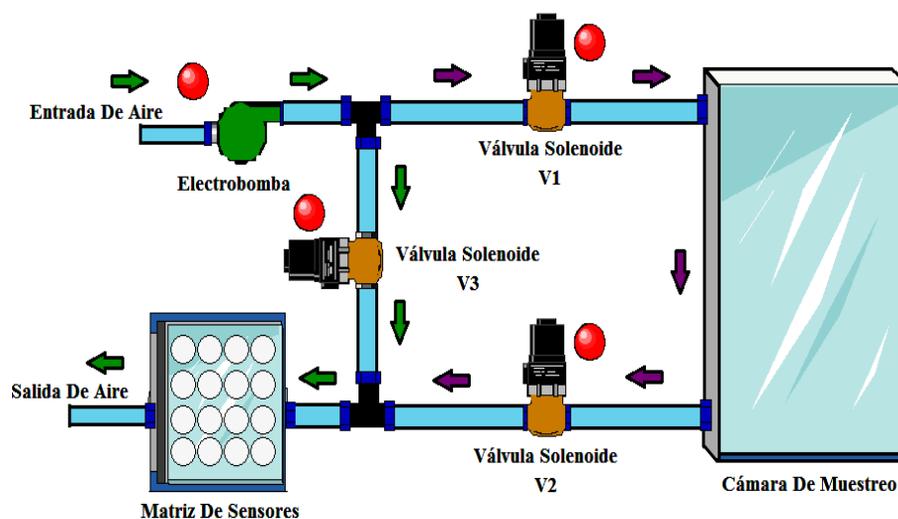


Figura 26. Circuito neumático

Este circuito neumático utiliza 3 electroválvulas, con la EV1 y EV2, generamos un cierre completamente hermético en la cámara de concentración, buscando que los volátiles no se escapen y queden todos retenidos en ese espacio, con la EV3 controlo el flujo de aire directo a la cámara de sensores que me permite realizar limpieza y recuperación de los sensores, una vez que termina el tiempo de concentración activo las dos electroválvulas permitiendo a la bomba de aire trasladar los volátiles desde la cámara de concentración hasta la cámara de los sensores. En este proyecto se utilizó electroválvulas de 110VA, con una rosca de $\frac{1}{4}$ de pulgada y acoplada con racor número 6, el más pequeño para manejar un diámetro de manguera reducido y tener una presión suficiente para el desplazamiento de las muestras y poder realizar una limpieza rápida y adecuada de los sensores MOS. En la figura 27 referenciamos la electroválvula instalada en el prototipo, esta tiene la gran ventaja de ser muy fuerte y poder soportar cambios constantes sin sufrir daños en el embolo de apertura.



Figura 27. Electroválvula 110V 1/4 de rosca

Al tener este tipo de elementos que trabajan con AC se hace necesario el diseño y construcción de un circuito que se acople a la parte de control que es ejecutada por un microcontrolador y pueda realizar la correcta activación y desactivación de estos dispositivos.

Esta placa se diseña teniendo varias consideraciones:

- Corriente en las electroválvulas
- Ruido electromagnético
- Cantidad de elementos a controlar
- Tamaño de pista que pueda soportar gran cantidad de corriente
- Consumo del microcontrolador

Tomando estas indicaciones se diseña una placa tipo ESCUDO de arduino el microcontrolador escogido para realizar el enlace entre el sistema DAQ y la parte de potencia y control del circuito neumático, la idea es disminuir el número de cables y tener una sincronización perfecta entre los elementos propios del circuito, el diseño se realiza en PROTEUS PROFESIONAL 8.3, en la figura 28 encontramos el diseño del

PCB, aunque el circuito neumático solo utiliza 3 electroválvulas en el diseño se implementan 5 relevos, esto por si llega a existir algún daño de un canal no represente mayor conflicto el cambio de canal y seguir trabajando de la misma manera, estos relevos cuentan con un voltaje de activación de la bobina de 5V y una capacidad en sus comunes y conectores de hasta 250V con una corriente máxima de flujo de 10A.

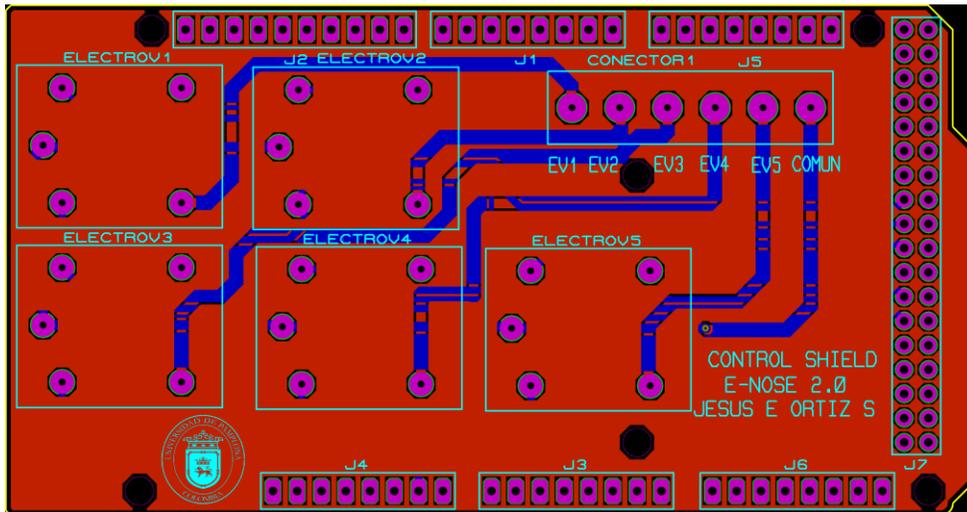


Figura 28. Diseño placa de electrónica de potencia con relés.

La elaboración del circuito siguiendo con los altos estándares que se llevan en este proyecto se encarga a la empresa COLCIRCUITOS ubicada en la ciudad de Medellín, pidiendo acabados de tipo profesional, con antisolder azul que combine con el Arduino Mega 2560 y leyenda de componentes blanca que haga resaltar la información de la tarjeta fácilmente, la duración de fabricación de este circuito es de 5 días hábiles.



Figura 29. PCB control de circuito neumático

En la figura 29 observamos el circuito finalizado y ubicado ya sobre la tarjeta arduino mega 2560 quien es la encargada de comunicarse con la DAQ y llevar el control del circuito neumático, además también se encarga de la visualización en la pantalla GTFT

que es una especie de interfaz hombre maquina donde el usuario del proyecto puede ir consultando el estado del proceso de adquisición de la muestra.

Cámara de Sensores

Los sensores elegidos son los mismos que están ubicados en el sistema original Bnose, son sensores de la empresa fabricante FIGARO de tipo MOS, estos circuitos requieren de la implementación de un circuito para realizar el correcto funcionamiento y adquisición de los datos. En la figura 30 podemos identificar un sensor de gas tipo MOS del fabricante FIGARO, los sensores varían dependiendo de su aplicación, también dependiendo de la forma se ubican en una o varias familias de sensores, la idea de un olfato electrónico no es tener un número igual de sensores, un ejemplo 8 sensores solo de amoniac, se pueden repetir un par de veces, pero la idea es que la mayoría sean diferentes para poder constituir una huella de volátiles que nos de muchas más herramientas para el momento de realizar el procesamiento de la información y tener resultados claros y concisos.



Figura 30. Sensor de Hidrogeno FIGARO

En la nariz electrónica original se encuentran 16 sensores, aunque por lo general hay dos sensores por cada referencia, por lo que en realidad solo están presentes 8 tipos de sensores, lo que deseamos en nuestro proyecto es solo tener 8 sensores, no perdemos información, pero estamos diseñando un producto de un tipo más específico orientado especialmente a la industria agrícola, pero con la facilidad de operar en cualquier situación que sea necesaria. En la tabla 3 se encuentran los 8 tipos de sensores que se instalan en la E- nose 2.0, y cuál es su aplicación específica expresada por el fabricante en la hoja de características.

SENSORES DE LA E-NOSE 2.0		
REFERENCIA SENSOR	USO ESPECIFICO	FABRICANTE
TGS-821	Hidrogeno	FIGARO
TGS-813	Gases combustibles	FIGARO
TGS-832	CFC	FIGARO
TGS-825	Sulfato de Hidrogeno	FIGARO
TGS-880	Olores de la comida	FIGARO
TGS-822	Vapores orgánicos	FIGARO
TGS-800	Contaminantes del aire	FIGARO

Tabla 3. Sensores E-Nose 2.0

En la figura 31 se encuentra el circuito de trabajo de los sensores MOS, ellos cuentan con un Heater, que es una especie de resistencia calefactora que eleva la temperatura de la superficie para que cuando se detecten volátiles cambie la resistencia y se produzcan cambios en el divisor de tensión diseñado junto con la resistencia de carga R_L , estos sensores pueden ser alimentados por VC hasta máximo 25V, pero debido a nuestro sistema de adquisición de datos se alimentan los sensores con 10V.

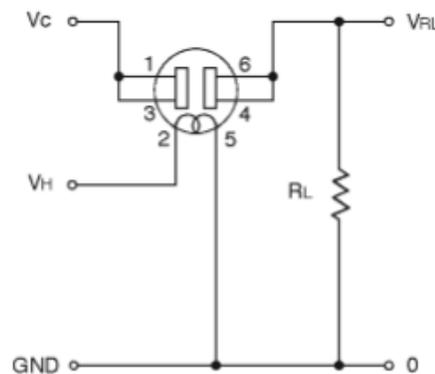


Figura 31. Circuito de sensor MOS

Al igual que en la PCB de potencia, se realiza el diseño de una báquela doble capa con interconexión TRUE HOLD para la implementación del circuito de sensores, se ubican a mano derecha las 8 bases de los sensores y en la parte inferior se conecta una bornera donde debe ir conectada la alimentación del Heather, VCC y tierra o neutro.

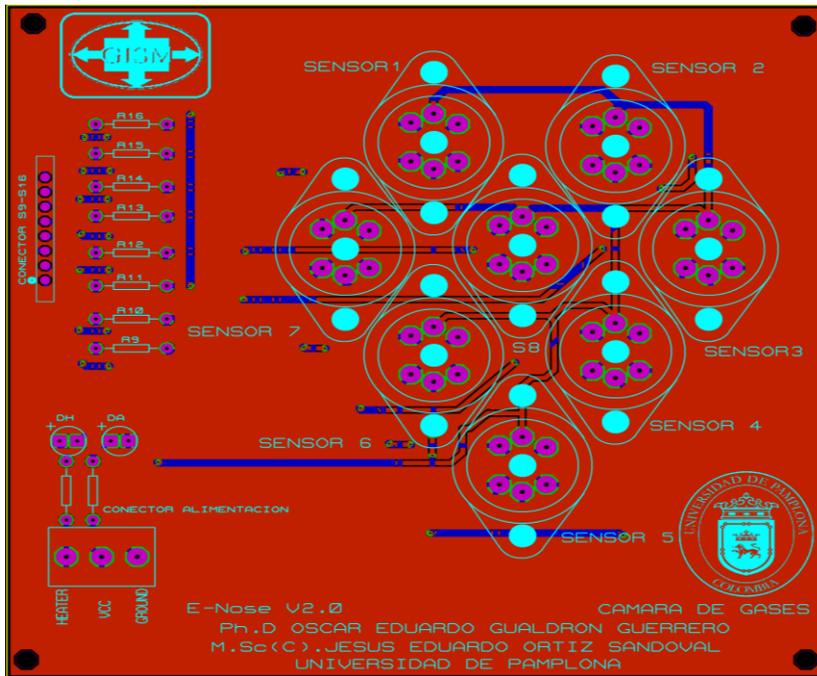


Figura 32. Diseño circuito de sensores

En la figura 32 vemos el diseño finalizado con la leyenda de componentes característica del proyecto y que sea de ayuda para el montaje del circuito, este también se envía a producción a la compañía COLCIRCUITOS, eligiendo el color de la máscara de soldadura negra con leyenda de componentes blanca para que tenga un contraste con el diseño en colores del nuevo instrumento.

Se puede observar la báquela lista en la figura 33, acabados profesionales interconexión por hueco deslizante entre las dos capas y pads de soldado superiores e inferiores para facilitar el trabajo.

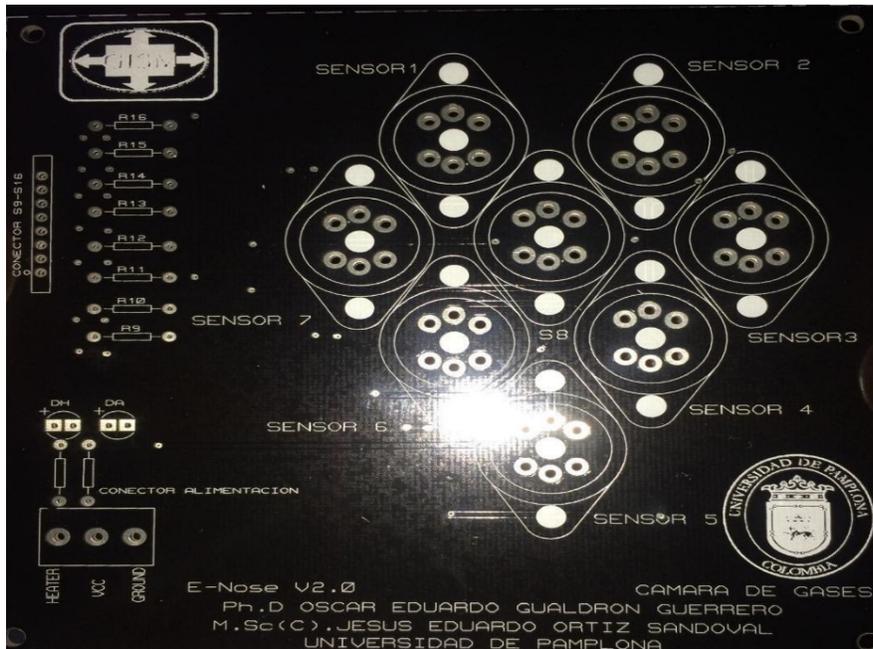


Figura 33. PCB de sensores

Diseño elementos en 3D

Una de las necesidades primordiales en la nariz electrónica es tener compartimientos completamente herméticos, esto que significa que de ninguna manera se puedan contaminar las muestras al ponerse en contacto con el exterior. En el proyecto anterior las dos cámaras anteriormente mencionadas se realizaron en acrílico y se les aplicó silicona líquida para crear como un tipo de vacío parcial, aunque con el paso del tiempo esta sustancia va cediendo y puede que se empiecen a crear pequeños agujeros por donde pueden entrar volátiles del exterior.



Figura 34. Diseño en SolidWorks de la cámara de sensores y cámara de concentración

En estos momentos la creación de prototipo ha dado un salto de calidad al poder implementar en nuestros diseños la impresión 3D con material plástico PLA, esta impresión permite llevar cualquiera que sea el diseño de la imaginación a la realidad, además que en sus modos de impresión cuenta con un relleno de 100% lo que permite crear dispositivos completamente herméticos sin ningún margen de error. En la figura 34 se encuentra el diseño en 3D de la cámara de sensores y la cámara de concentración, la cámara de sensores se intentó inspirar en la nariz humana, por eso tiene unos rasgos parecidos, pero por el tamaño y altura de los sensores pues se reajusto el diseño para su funcionalidad también. La cámara de concentración tiene un tamaño más grande, y con la funcionalidad de poder almacenar hasta 1 kilogramo de muestra, además tiene un diseño un poco más estilizado que va acorde con lo que se plantea en el nuevo prototipo.



Figura 35. Cámaras terminadas

Una vez terminada la impresión se hacen pruebas para verificar que el resultado sea completamente hermético, primero con agua, dejando ambos elementos llenos de agua por 12 horas, y si es hermético no debe existir ninguna fuga, también colocando los racores sellando uno y aplicando aire por otro de esta manera la presión del compresor debe subir drásticamente al no tener ninguna vía de escape el aire. La impresión de los dos elementos duro aproximadamente 30 horas, el resultado se puede ver en la figura 35.

Arquitectura física E-nose 2.0

El siguiente paso es diseñar e implementar la arquitectura física de la nariz, aunque se parte de la E-nose de la Universidad se quiere es tener algo completamente nuevo, primero comenzando por el material con el que se implementara, la primera idea es hacerlo en impresión 3D para tener un poco más de curvas y libertad de diseño, pero por las dimensiones mínimas que debe tener que serían 40 cm de largo y 20 cm de alto, las

impresoras que se encuentran en la ciudad no la podrían realizar y además se estimaría un trabajo de aproximadamente 200 horas lo que también la haría inviable financieramente, por este motivo se decide realizar en acrílico, la anterior es hecha en madera y ha sufrido bastante desgaste, con el acrílico podemos aparte de tener unas formas más interesantes que le brinden al usuario la sensación de tener un buen producto en sus manos, podemos aplicarle una textura que le de elegancia al diseño, además aplicando una técnica de corte pequeño en los laterales se puede hacer doblar el material para que tome formas de curvas y no tener un diseño cuadrado que es lo que se podría lograr primero en este tipo de producto.

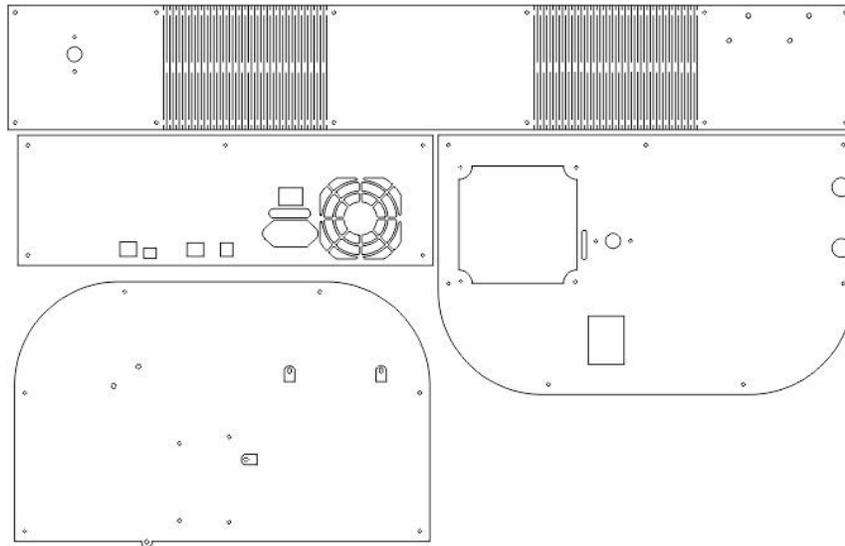


Figura 36. Plano superior, lados e inferior del instrumento Bnose 2.0

Aprovechando las ventajas del corte laser se diseña todo el prototipo a medida con la ubicación de los elementos, electroválvulas, pantalla, racores, fuente de alimentación, control y adquisición de datos, además se deja la tapa trasera removible para un fácil mantenimiento y remplazo si se presenta alguna avería, además para el montaje de las electroválvulas se aprovecha el máximo el espacio montándolas sobre el mismo esqueleto de la nariz sin necesidad de quitar espacio valioso para los otros elementos, en la figura 37 podemos ver los planos de todas las vistas y cortes que se realizan.



Figura 37. Tapa trasera



Figura 38. Vista lateral izquierda



Figura 39. Vista de frente



Figura 40. Vista superior

En las figuras 37,38,39,40 se puede observar la arquitectura del dispositivo ya finalizada e incluso el acoplamiento con todos los otros elementos, se logra el objetivo de tener un diseño sobrio, elegante y funcional, resulta ser un poco más liviana que la nariz actual, además por su tamaño fácilmente transportable de un lugar a otro para realizar análisis de compuestos in situ.

Adquisición de datos y control

Para realizar el control de todos los componentes de la nariz electrónica se debe utilizar un microcontrolador, tomando como base la tendencia mundial de open source, una opción barata, rápida y que puede prestar buenas prestaciones es la Arduino MEGA presente en la figura 41 este dispositivo a pesar de ser un microcontrolador de gama baja tiene las prestaciones necesarias para el funcionamiento del proyecto, pues los requerimientos no son muy altos, debe encargarse del control del circuito de potencia, y como complemento manipular la interfaz gráfica que es una LCD GTFT diseñada especialmente para arduino.

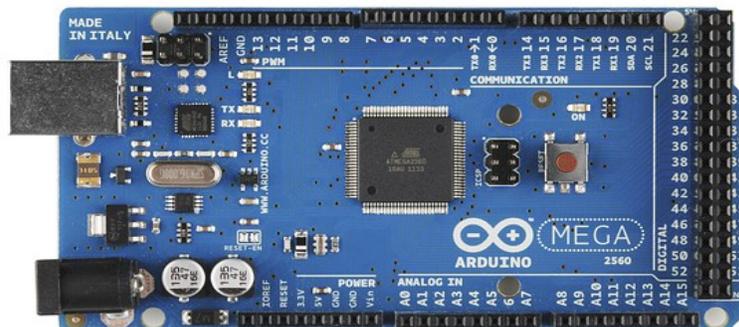


Figura 41.Arduino MEGA

Otra ventaja de este dispositivo es que tiene embebido su programador a diferencia de un ejemplo los microcontroladores Microchip que es el que tiene la antigua nariz electrónica, si en algún caso que puede suceder se borra el firmware del sistema en la E-nose primera versión se hacía necesario desarmar por completo el sistema, buscar un programador y volver a programar él .HEX, en este caso si la misma situación aconteciera la tarjeta tiene un puerto USB que queda accesible desde donde se podría reprogramar en cuestión de segundos, además se podrían hacer cambios en la visualización que serían fácilmente adaptables, esto da como resultado un mantenimiento más sencillo y un rendimiento personalizado y que lleva al máximo las prestaciones del dispositivo.

Además como si fuera poco este dispositivo se puede acoplar con software como Matlab y Labview, además que tiene 16 entradas analógicas, si se quisiera se podría conectar la cámara directamente a la placa y realizar mediante ella la adquisición de los datos, o buscando una actualización de este dispositivo se puede acoplar con un escudo Wifi, o GSM el cual lo que podría hacer sería adquirir la información directamente de la cámara de los sensores y luego transmitir los datos desde un ejemplo una mina, una finca, una empresa hasta el lugar donde se realiza el procesamiento de los datos, esto sería una comunicación semidúplex y este microcontrolador nos da las herramientas para lograrlo, estas razones además de su fácil alimentación y bajo consumo energético fueron los motivos para elegirlo como el encargado de realizar el control del dispositivo.

Su funcionamiento es relativamente sencillo, se declaran como entradas los pines 22,23,24 y 25 que son conectados a la tarjeta de adquisición de datos, depende del estado de los cuatro bits él tiene 3 funciones preestablecidas, concentración, captura y reposo, en cualquiera de estas funciones se está modificando el estado de las salidas 33,36 y 38 que se conectan a la placa de potencia para realizar el control de las electroválvulas que son encendidos por flancos de bajada, por último utiliza comunicación SPI para acceder a una memoria SD donde se encuentran las imágenes que serán visualizadas en la pantalla y donde además se pueden almacenar datos como reportes de uso, y si se desea el valor de los sensores.



Figura 42. DAQ 6009

Aunque como se menciona en el párrafo anterior es posible realizar la adquisición con el microcontrolador Atmel presente en la placa Arduino, por razones de precisión se elige una tarjeta de adquisición de datos de la empresa National Instruments cuya referencia es 6009 y puede ser observada en la figura 42, este dispositivo cuenta con 14 salidas/entradas digitales y 8 canales simples análogos o 2 diferenciales, además su rango de trabajo es $\pm 10V$ en adquisición simple o $\pm 20V$ en adquisición diferencial, esta tarjeta cuenta con un componentes DAQMX para Matlab donde facilita el uso de la adquisición de datos o manipulación de salidas, en la figura 43 encontramos las características más importantes de este instrumento.

Analog Input

Analog inputs	
Differential	4
Single-ended	8, software-selectable
Input resolution	
Differential	14 bits
Single-ended	13 bits
Maximum sample rate (aggregate)	48 kS/s, system dependent
Converter type	Successive approximation
AI FIFO	512 bytes
Timing resolution	41.67 ns (24 MHz timebase)
Timing accuracy	100 ppm of actual sample rate
Input range	
Differential	$\pm 20\text{ V}^1$, $\pm 10\text{ V}$, $\pm 5\text{ V}$, $\pm 4\text{ V}$, $\pm 2.5\text{ V}$, $\pm 2\text{ V}$, $\pm 1.25\text{ V}$, $\pm 1\text{ V}$
Single-ended	$\pm 10\text{ V}$
Working voltage	$\pm 10\text{ V}$
Input impedance	144 k Ω

Digital I/O

Digital I/O lines	
P0.<0..7>	8 lines
P1.<0..3>	4 lines
Direction control	Each channel individually programmable as input or output
Output driver type ³	Each channel individually programmable as open collector or active drive
Compatibility	TTL, LVTTTL, CMOS
Absolute maximum voltage range	-0.5 V to 5.8 V with respect to GND
Pull-up resistor	4.7 k Ω to 5 V
Power-on state	Input

Figura 43. Características técnicas relevantes 6009[21]

Esta información es extraída de la hoja de características del dispositivo donde la información más importante para nuestro trabajo es la precisión de la adquisición del dato, en la que se observa que el conversor análogo digital en entrada sencilla es de 13 bits, mientras que por ejemplo en un microcontrolador suele ser de 8 o 10 bits.

Para aplicaciones en las que se tiene volátiles pesados, de una concentración muy alta conversores de menos resolución pueden ser utilizados, pero en nuestro caso específico donde la concentración es muy baja se requiere que el modulo AD sea el mejor disponible.

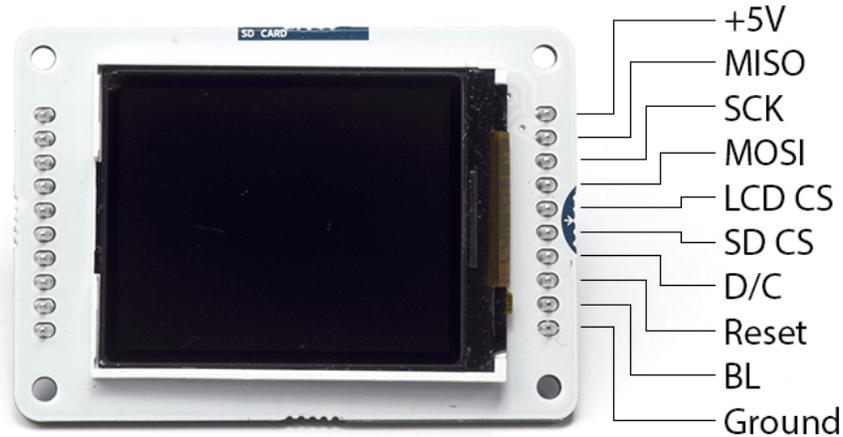


Figura 44. GTFT Arduino 160x128

Como valor añadido al proyecto y para facilitar el monitoreo en vivo del proceso se añade una pantalla LCD de 1.2 pulgadas con una resolución a color de 160X128 pixeles, este módulo además de permitir una pequeña interfaz HMI también trae consigo un módulo de memoria SD donde se guardan las figuras que se desean mostrar y también se pueden escribir datos, como cuantas veces se ha utilizado el modulo, variables o mensajes de alerta para mantenimientos preventivos y correctivos.

Funcionamiento de la E-nose 2.0

La nariz electrónica debe tener una aplicación que le permita al usuario realizar la adquisición de la información o realizar el procesamiento de la misma, este software es llamado Bnose, la primera versión tiene un software bastante bueno y como se hizo con la parte de hardware el software también sufrió unas mejoras que permitieran tener un programa mucho más intuitivo y fácil de manejar, de fondo las características varían pues se utiliza un sistema de adquisición diferente, son menos sensores, el procesamiento también al ser programado en función al número de sensores a simple vista no funcionaria, pero lo que se hace es conservar los módulos de funcionamiento intactos, eliminar los que por experiencia no se utilizan y reprogramas las funciones que manipulan la adquisición y procesamiento de información, aunque son cambios un poco fuertes, mantienen la esencia del programa que permita al usuario monitorear la información mientras se está adquiriendo y luego realizar un procesamiento de información ágil y que tenga un índice muy alto de credibilidad y responsabilidad con los resultados.

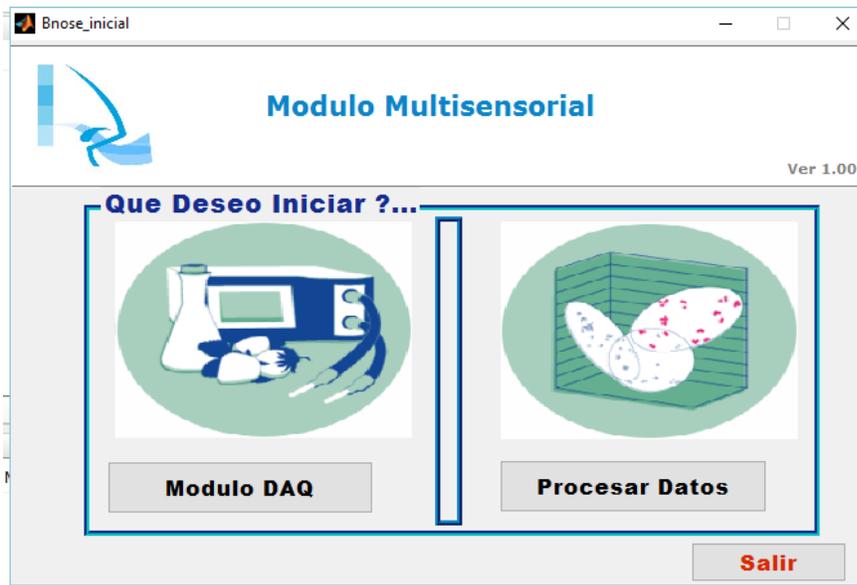


Figura 45. Bnose 1.0 pantalla inicial

En las figuras 45 y 46 encontramos una captura de pantalla del módulo Bnose versión 1.0, este software es realizado bajo la plataforma Matlab y fue creado en el año 2009, tiene grandes prestaciones al momento de adquirir datos como también para realizar procesamiento de la información, debida a las limitaciones que tenía en ese momento la plataforma GUIDE se puede ver una interfaz un poco rígida, con acabados cuadrados y un manejo de color con una paleta muy variada, la pantalla inicial tiene 3 botones lo que permite un control intuitivo para ingresar a los dos módulos o salir del programa, cuando se despliega la información en el módulo de adquisición de datos ya vemos una pantalla un poco más cargada con exceso de botones, muchos colores con una combinación poco agradable a la vista, este análisis da como resultado que de fondo el programa tiene las prestaciones necesarias y adecuadas para los sistemas multisensoriales y que puede ser modificado un poco para ajustarlo a las tendencias actuales del diseño de software y que permita utilizarlo en pocos minutos, con una gama de colores corta, donde predominen máximo 3 colores y sea más cómoda a la visión del usuario.

DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS (ORGANOCLORADOS) EN ALIMENTOS FRESCOS (FRUTAS) USANDO UNA NARIZ ELECTRONICA

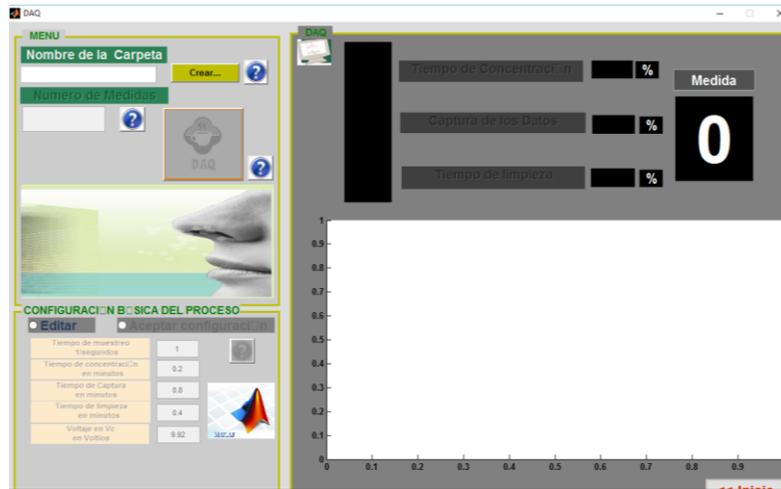


Figura 46. Bnose 1.0 módulo de adquisición

En la nueva versión que se puede observar en las figuras 47 y 48, se realiza bajo la misma temática de textura que lleva incorporada la nariz en su hardware, también se hace un trabajo más limpio en cuestión a los botones y a la interfaz del usuario, en la figura 48 encontramos que vienen unos tiempos predeterminados por si el usuario no desea configurar nada más, y además solo es de crear la carpeta, elegir muestras y comenzar el proceso, en solo dos simples pasos un usuario nuevo puede hacer uso del prototipo.



Figura 47. Bnose 2.0 pantalla inicial

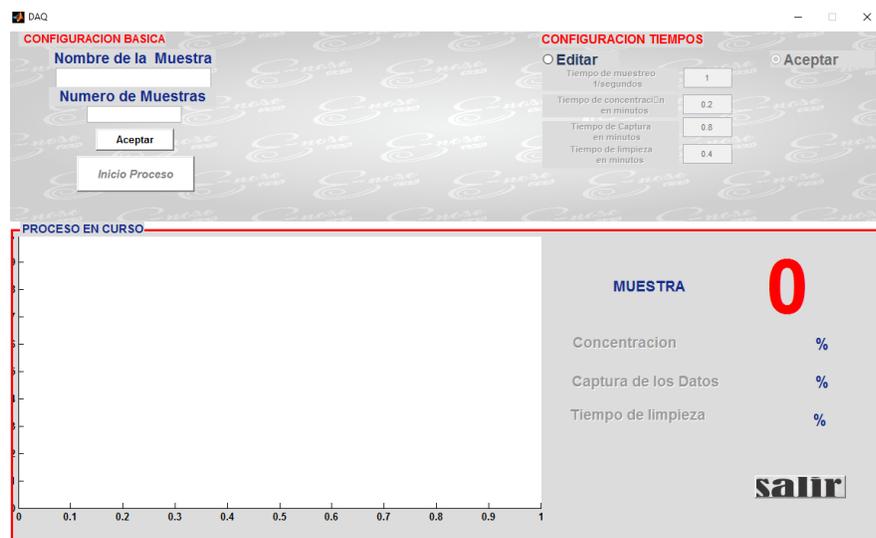


Figura 48. Bnose 2.0 módulo de adquisición

El uso del módulo de adquisición es muy sencillo, se coloca el nombre de la muestra, cuantas muestras se van a tomar y se da clic en inicio de proceso, esto nos permite tener un software intuitivo que es la idea y que se puedan aprovechar mucho mejor los recursos con los que se cuenta el programa de fondo, pues la adquisición de los canales y su posterior almacenamiento es una programación que se mantiene desde la primera versión pues ha demostrado ser de gran utilidad.

Prueba E-Nose v2.0 con Plaguicida

Como última parte del proyecto después de terminar el ensamble y puesta en marcha de la nariz electrónica segunda versión, se debe repetir la primera prueba que se hizo con la fresa para poder determinar si efectivamente esta nariz es capaz de realizar un análisis cualitativo y expresar si la fruta es orgánica o contiene pesticida, entonces estos elementos los clasificaremos en dos clases si el resultado es el deseado, presencia o no presencia de plaguicida. Estas pruebas son apoyadas por la Maestría en alimentos de la Universidad de Pamplona, el fungicida agrícola utilizado es el DACONIL 720 SC, ilustrado en la figura 49, este plaguicida es bastante fuerte la preparación de las muestras las realiza personal calificado, y se preparan muestras de 3ppm, 4 ppm y 5 ppm.

Este plaguicida es preparado y se ubica en vasos de precipitado clasificándolo por su concentración, a pesar de ser una concentración bastante baja su nivel toxico es bastante alto por lo que se debe usar material de protección necesario para manipular las muestras.

DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS (ORGANOCLORADOS) EN ALIMENTOS FRESCOS (FRUTAS) USANDO UNA NARIZ ELECTRONICA



Figura 49. Plaguicida utilizado

El primer paso a seguir es realizar la instalación de la nariz electrónica en el laboratorio de alimentos, esta se puede ver funcionando en la figura 50, aparte de instalar como tal el instrumento de medida también es necesario instalar sus componentes de alimentación de voltaje y suministro de corriente de aire, este se dejó externo para poder ir cambiándolo a medida que aparezcan necesidad o en proyectos que se quiera utilizar otros medios para transportar los volátiles desde la cámara de concentración hacia la cámara de gases, es importante recalcar que debido a los elementos delicados de la nariz es muy importante asegurar que las conexiones tengan puesta a tierra pues se manejan algunos circuitos de baja y media potencia que por un rizado o descarga se podrían dañar.

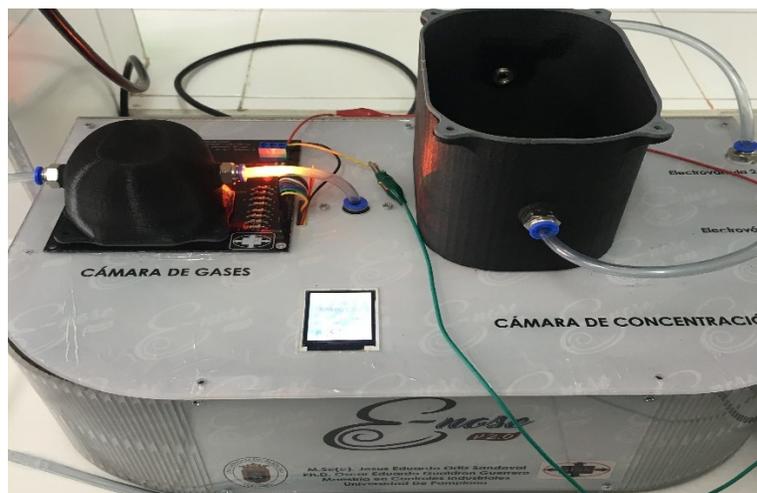


Figura 50. Nariz electrónica instalada

Luego de tener este elemento funcionando correctamente, el siguiente paso es describir la metodología que se desea implementar en esta práctica, esta para facilidad del lector se explica en este párrafo y luego se complementa con imágenes anexas a este informe, en primera medida se consigue en una finca cercana a Pamplona una libra de fresa que el agricultor cultiva para uso personal sin uso de plaguicidas, la muestra de referencia es para nuestro estudio la más importante, entonces se ubica en la cámara de concentración la fruta sola y se obtienen 2 muestras, se configuran los siguientes tiempos que deben ser iguales en toda la adquisición para poder hacer un correcto procesamiento, si algún tiempo se llega a alterar pues sencillamente no se podrá realizar un análisis en conjunto de todas las muestras

- Tiempo de concentración 2 minutos
- Tiempo de captura 4 minutos
- Tiempo de recuperación 2 minutos
- 1 muestra por segundo

Los resultados del proceso de esta prueba se pueden observar en las figuras 51, 52, 53 y 54, en primera medida se ubican los factores de muestreo, luego en un recipiente de vidrio se ubican 3 muestras de fresa, luego se deposita en el recipiente totalmente hermético y por último se puede observar la respuesta de los sensores, que al momento de activarse el flujo de aire desde la cámara de concentración hacia la cámara de gases se notan cambios en el voltaje de los sensores FIGARO.

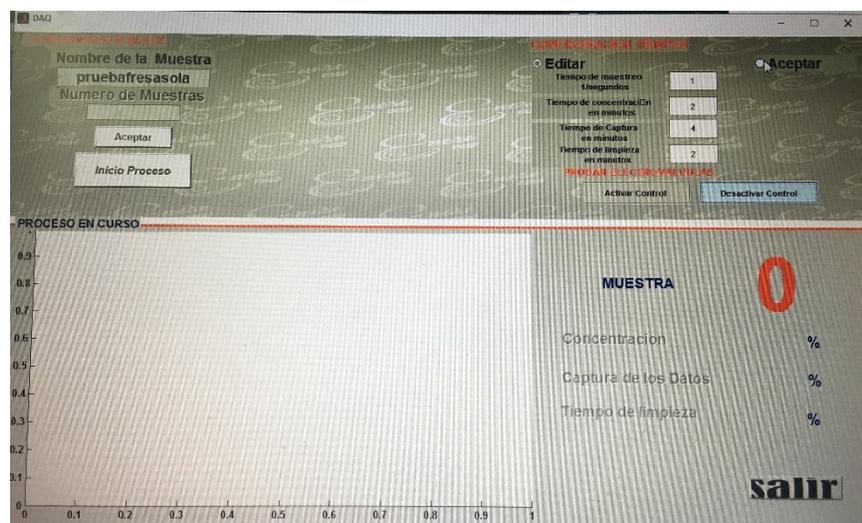


Figura 51. Configuración parámetros básicos

La importancia de esta muestra es que será nuestra clase 1 fruta sin contaminante y deberá agruparse sola cuando se ejecute el procesamiento de la información, la siguiente parte de la práctica se resume en la tabla 4 a continuación donde se expresan los tipos de muestras que se van a adquirir y cuantas muestras serán adquiridas, estas todas serán agrupadas en la clase presencia de plaguicida.

Muestras Segunda Clase	
Tipo de muestra	Numero de muestras
Plaguicida concentración 3 ppm	2
Plaguicida concentración 4 ppm	2
Plaguicida concentración 5 ppm	2
Fresa con 3 ppm	2
Fresa con 4 ppm	2
Fresa con 5 ppm	2

Tabla 4. Muestras de la segunda clase

Los resultados de estas pruebas y sus respectivos procedimientos se ilustran en las figuras 55,56,57,58,59 y 60, como se mencionaba antes los procedimientos para todas las muestras son iguales, las muestras se van cambiando en el orden la tabla 4, los tiempos permanecen iguales lo único que se modifica en la interfaz hombre maquina es el nombre de cada muestra para que sea almacenada por separado y así evitar que de pronto se presente una reescritura de los datos o información errada. En la figura 55 se ve la fresa sumergida en la concentración de los plaguicidas, esto se realiza después de haber adquirido los datos por separado de estas sustancias y solo se dejan expuestas al contaminante por 5 segundos, se ubican en plataformas de vidrio y son llevadas en orden a la cámara de concentración, una vez terminada cada muestra se le conecta la bomba de aire directamente a los sensores para que aparte de su ciclo normal de limpieza pueda realizar una recuperación correcta de la sensibilidad de todos los sensores presentes.



Figura 52. Preparación de las muestras

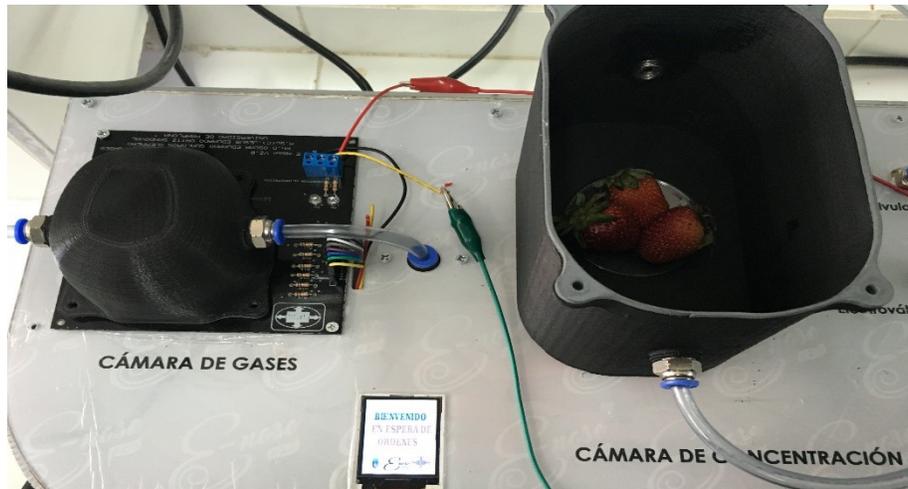


Figura 53. Fresa ubicada en la nariz electrónica

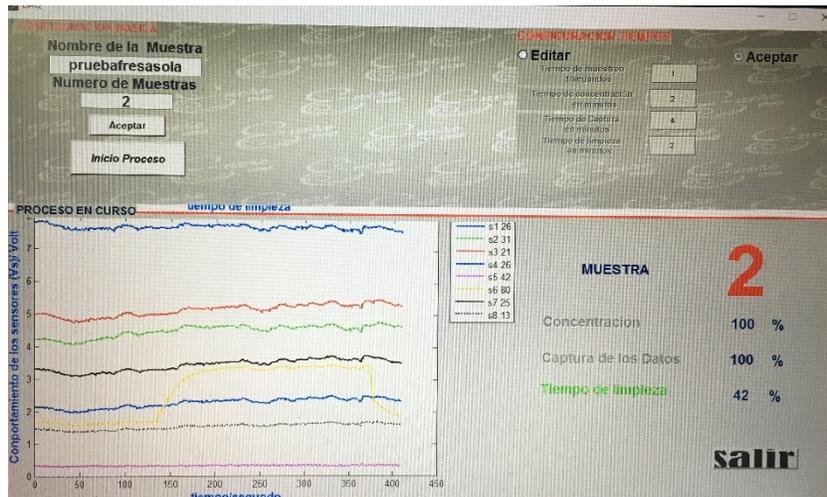
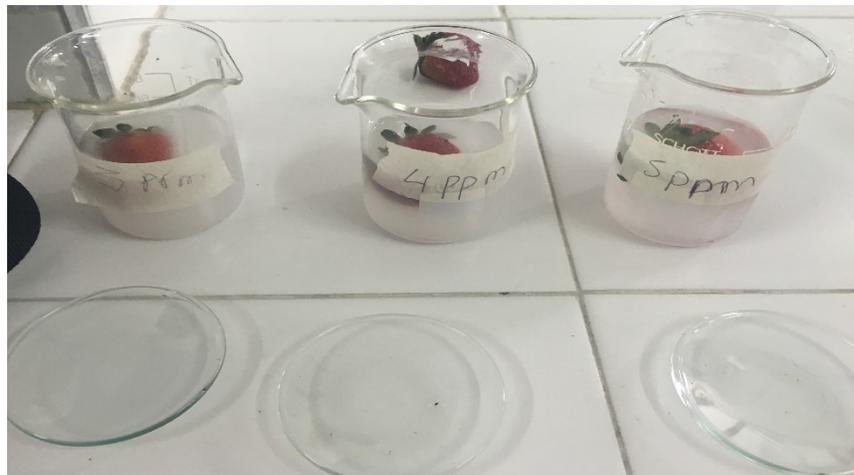


Figura 54. Comportamiento de los sensores primera prueba



DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS (ORGANOCLORADOS) EN ALIMENTOS FRESCOS (FRUTAS) USANDO UNA NARIZ ELECTRONICA

Figura 55. Fresa con contaminante

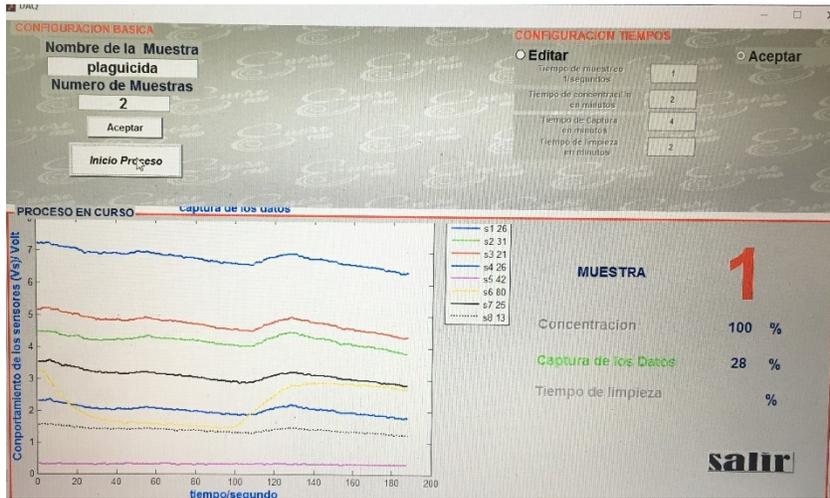


Figura 56. Resultado plaguicida 3 ppm

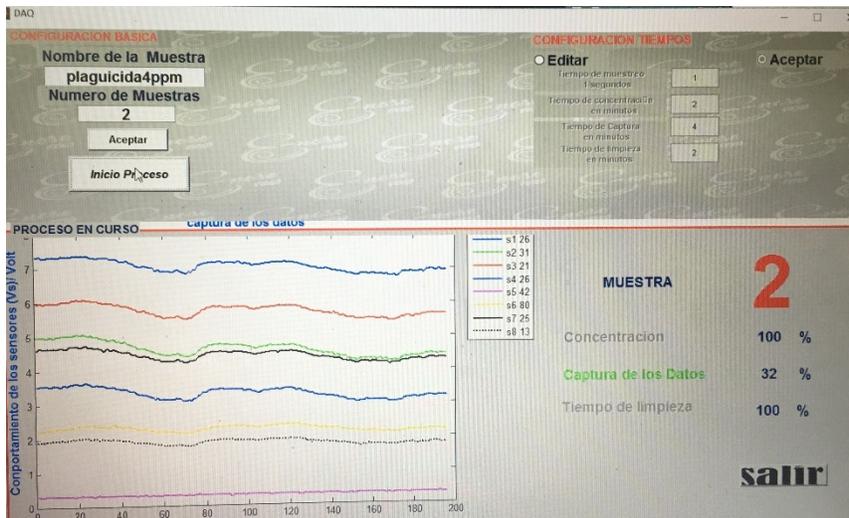


Figura 57. Resultado plaguicida 4 ppm

Resultados

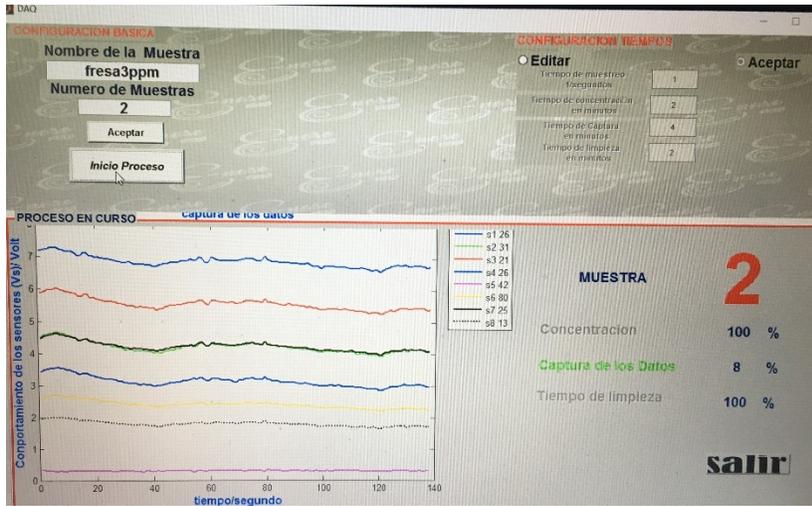


Figura 58. Resultado prueba fresa 3 ppm

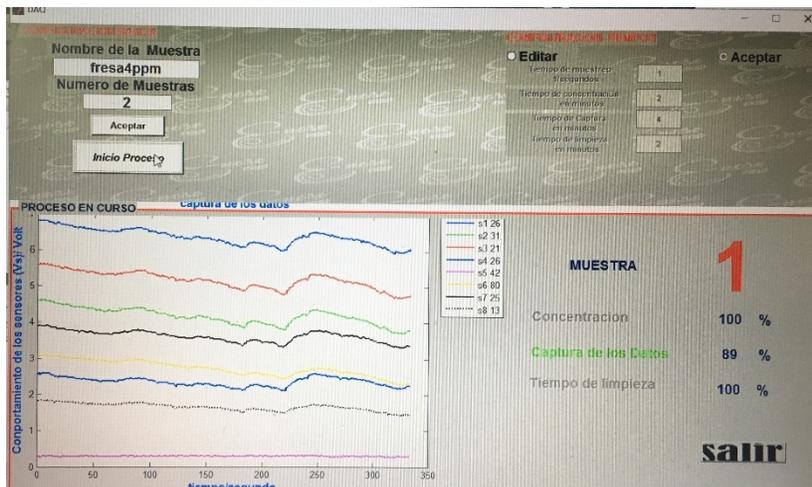


Figura 59. Resultado prueba fresa 4 ppm

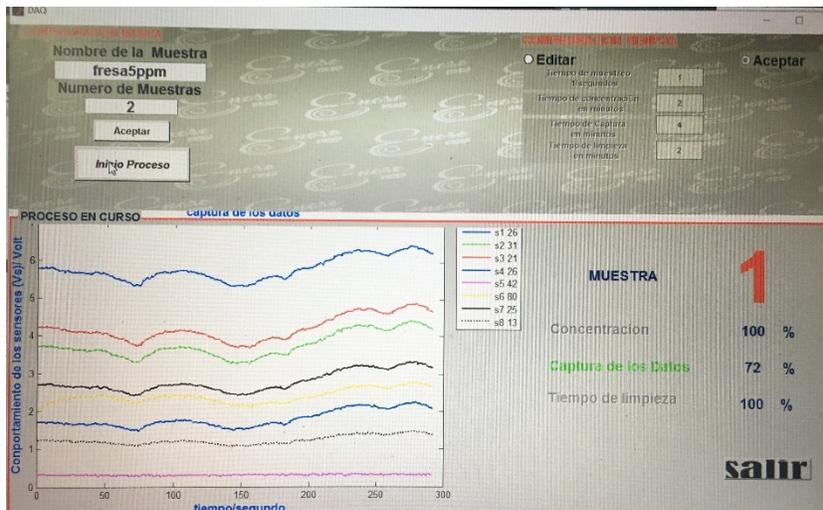


Figura 60. Resultado prueba fresa 5 ppm

Una vez que finaliza la adquisición de todas las muestras programadas en la tabla 4 de la clase 2, se cierra el módulo de adquisición de datos, y se pasa al procesamiento de la información, este se realiza en el módulo de procesamiento de la E-nose, en este sentido se le hace un procesamiento sencillo, conductancia mínima menos la conductancia máxima, y luego se realiza el análisis estadístico de componentes principales, para la carga de datos y poder ejecutar este componente se crea una nueva carpeta donde se unen todas las muestras tanto de la clase 1 como de la clase 2, luego se ejecuta el modulo estadístico de procesamiento y él nos entrega un resultado que se puede observar en la figura 61.

En esta imagen se concluye que la nariz electrónica como se proyectaba en la primera parte de la investigación está en capacidad de determinar cualitativamente la presencia o ausencia de plaguicidas en alimentos frescos, en la parte superior de la gráfica, encerrado en un círculo azul están las dos muestras de la fresa sola sin ningún contaminante, fresa orgánica completamente, y en la parte inferior rodeados por un círculo de color rojo vemos como se agrupan todas las otras muestras, plaguicidas solos y fresas contaminadas, este resultado nos indica que es muy sencillo aplicar un método inteligente para la clasificación de las muestras y que él está en capacidad de determinar su clase de una manera rápida y eficaz, por otro lado se ve que la concentración si se encuentra muy dispersa y para llegar al punto de hacer un análisis cuantitativo sería una extensión de la investigación, donde se prueben con otro tipo de sensores o variando el modo de tomar la muestra y aumentando los tiempos de concentración y captura de datos.

Resultados

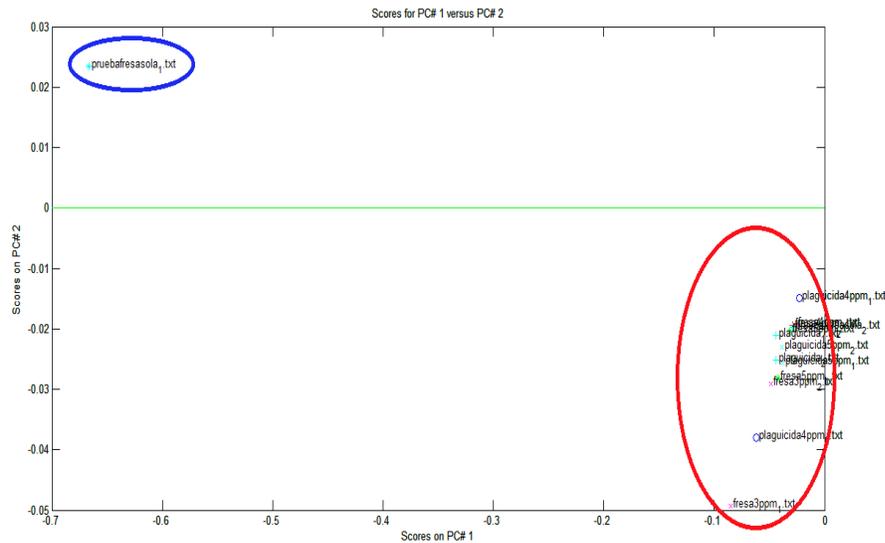


Figura 61. Análisis componentes principales finalización pruebas

De igual manera se entrena en el mismo programa un análisis neuronal por partes, donde de las 12 muestras entrenamos con 6 y validamos con seis, organizando nuestras muestras en dos clases, presencia de plaguicida o fruta orgánica, los resultados se escriben en la tabla 5 y nos demuestra que la información plasmada en el análisis de componentes principales es cierta ya que da un error de 0% y una clasificación perfecta de las muestras evaluadas.

Validación Red Neuronal		
Tipo de muestra teórica	Resultado red neuronal	Error
Fruta orgánica	Clase 1(Fruta orgánica)	No
Fruta orgánica	Clase 1(Fruta orgánica)	No
Plaguicida 3 ppm	Clase 2(Muestra contaminada)	No
Fresa con 4 ppm	Clase 2(Muestra contaminada)	No
Fresa con 3 ppm	Clase 2 (Muestra contaminada)	No
Plaguicida con 4 ppm	Clase 2 (Muestra contaminada)	No

Tabla 5. Resultado Red Neuronal

DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS (ORGANOCORADOS) EN ALIMENTOS FRESCOS (FRUTAS) USANDO UNA NARIZ ELECTRONICA

CONCLUSIONES

En este estudio fue posible detectar componentes volátiles (VOC) de los pesticidas que permanecen remanentes en las frutas, a partir de la respuesta del sistema sensorio de una nariz electrónica, es un gran éxito debido a que estas concentraciones son bastante bajas y se encuentran cercanas al umbral de detección de los sensores químicos resistivos elegidos para este proyecto de la empresa fabricante Fígaro.

A través del desarrollo de este tipo de equipos es posible determinar de una manera no invasiva la calidad de un producto del área de la agricultura, donde se puede dar un certificado de que es un producto orgánico, libre de pesticidas que son los responsables del deterioro en muchos casos de la calidad de vida de las personas.

Un gran inconveniente que se presentó con la nariz electrónica, es que según las hojas de características de los sensores (DATASHEET) en comportamiento normal los sensores pueden alcanzar a detectar concentraciones en pocas ppm, mientras que en las frutas objeto de estudio, Fresa, Mora, Uchuva los pesticidas si se encuentran aparecen en concentraciones de partes por billón (ppb), la innovación para el proyecto fue analizar el comportamiento de la fruta en diferentes estados, fruta completa, cortada en la mitad, cortada en cuartos, y también manipulando el tiempo de concentración en procura de que con estas medidas fuera posible detectar de una manera cualitativa la presencia de pesticidas, objetivo que fue alcanzado de una manera óptima.

Tomando como base el antiguo sistema (E-nose) de la Universidad de Pamplona desarrollado en el 2009, y con el que se desarrollaron con éxito grandes investigaciones se realizó un diseño de un nuevo prototipo buscando superar los inconvenientes que se presentaron con la anterior versión y que permita a investigadores desarrollar nuevos proyectos que involucren diferentes áreas del saber.

Se desarrolló una nueva metodología de análisis para poder detectar la presencia de pesticidas en alimentos diferente a las utilizadas actualmente como lo son la cromatografía de gases y la espectrometría de masas, estos métodos son costosos y no son accesibles a los pequeños agricultores, el análisis con una nariz electrónica es muy económico pues tomamos como referencia que el costo del equipo no supera los 500 dólares americanos.

Los resultados de la última prueba demuestran que es completamente posible seguir en esta línea de investigación, partiendo de un análisis cualitativo que se logra con éxito determinar presencia de plaguicida en la fruta a dar el siguiente paso en búsqueda de una patente en el cual la nariz electrónica este en capacidad de clasificar también por concentraciones de plaguicida, este proyecto puede que sea un poco más largo por la caracterización de todas las diferentes tipos de medidas, pero con las prestaciones de la nueva nariz electrónica es posible lograr buenos resultados.

En un principio con la primera versión de la nariz electrónica se descartan varios proyectos por el alcance de los sensores y sensibilidad ante volátiles de pequeñas concentraciones, al demostrar que esta debilidad puede ser superada con aumento de tiempos de concentración y una correcta forma de transportar los volátiles se puede asegurar que la nariz puede seguir ampliando su espectro de aplicaciones, ambientales, medicas, industriales y académicas alcanzando resultados que pueden elevar en gran proporción el número de artículos publicados en esta rama del saber.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Pinzon, Magda, Londoño, Alfonso, Blach, Diana, Gutierrez, Jorge, Rojas, "Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados POR gc- μ ECD en frutos de PIÑA (Ananas comosus L .) variedad Golden MD2 en el departamento del Quindío INTRODUCCIÓN La piña (Ananas comosus L .) es originaria de una amplia zona de América tropical," vol. 9, no. 2, pp. 4–8, 2011.
- [2] P. a Castro, "Determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en muestras de tomate de la ciudad de Bogotá .," 1989.
- [3] B. Martínez, F. Herrera, and L. Peralta, "Sensor Virtual Adaptable de Concentración de Etanol para Fermentadores Industriales," *Rev. Iberoam. Automática e Informática Ind. RIAI*, vol. 6, no. 3, pp. 61–67, 2009.
- [4] A. Loutfi, S. Coradeschi, G. K. Mani, P. Shankar, and J. B. B. Rayappan, "Electronic noses for food quality: A review," *J. Food Eng.*, vol. 144, pp. 103–111, 2015.
- [5] M. Durán-Acevedo, C. Gualdrón-Guerrero, and O. Hernández-Ordoñez, "Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (Cyphomandra Betacea Sendt)," *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 15, no. 3, pp. 351–362, 2014.
- [6] O. Gualdrón, C. Duran, J. Ortiz, and J. Araque, "Implementation of a neural model in a hardware device(FPGA) for the classification of chemical compounds in a multisensory (E-nose)," *Rev. Colomb. Tecnol. Av.*, vol. 2, no. 24, pp. 127–133, 2014.
- [7] S. Deshmukh, R. Bandyopadhyay, N. Bhattacharyya, R. a. Pandey, and A. Jana, "Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring- an overview," *Talanta*, vol. 144, pp. 329–340, 2015.
- [8] R. M. Schnabel, M. L. L. Boumans, A. Smolinska, E. E. Stobberingh, R. Kaufmann, P. M. H. J. Roekaerts, and D. C. J. J. Bergmans, "Electronic nose analysis of exhaled breath to diagnose ventilator-associated pneumonia," *Respir. Med.*, vol. 109, no. 11, pp. 1454–1459, 2015.
- [9] J.E.Ortiz;O.Gualdrón;C.M.Duran, "Detection of pesticide in the vesca fregaria through an electronic nose," *IEEE Conf. Publ. CHILECON*, vol. 1, no. 1, pp. 679–683, 2015.
- [10] I. Cesarino, F. C. Moraes, M. R. V Lanza, and S. A. S. MacHado, "Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline-carbon nanotubes," *Food Chem.*, vol. 135, no. 3, pp. 873–879, 2012.
- [11] A. A. Ciucu, C. Negulescu, and R. P. Baldwin, "Detection of pesticides using an amperometric biosensor based on ferophthalocyanine chemically modified carbon paste electrode and immobilized bienzymatic system," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 18, no. 2–3, pp. 303–310, 2002.
- [12] S. Kiani, S. Minaei, and M. Ghasemi-Varnamkhasti, "Application of electronic nose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: A review," *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants*, vol. 78, no. 3, pp. 195–198, 2016.
- [13] E. Westenbrink, R. P. Arasaradnam, N. O'Connell, C. Bailey, C. Nwokolo, K. D. Bardhan, and J. a.

- Covington, "Development and application of a new electronic nose instrument for the detection of colorectal cancer," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 67, pp. 733–738, 2015.
- [14] V. Chandwani, V. Agrawal, and R. Nagar, "Modeling slump of ready mix concrete using genetic algorithms assisted training of Artificial Neural Networks," *Expert Syst. Appl.*, vol. 42, no. 2, pp. 885–893, 2015.
- [15] D. Sarkar and J. M. Modak, "ANNSA: A hybrid artificial neural network/simulated annealing algorithm for optimal control problems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 14, pp. 3131–3142, 2003.
- [16] B. Tudu, A. Jana, A. Metla, D. Ghosh, N. Bhattacharyya, and R. Bandyopadhyay, "Electronic nose for black tea quality evaluation by an incremental RBF network," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 90–95, 2009.
- [17] M. Richards, a. J. S. McDonald, and M. J. Aitkenhead, "Optimisation of competition indices using simulated annealing and artificial neural networks," *Ecol. Modell.*, vol. 214, no. 2–4, pp. 375–384, 2008.
- [18] S. Bhattacharyya, D. Basu, A. Konar, and D. N. Tibarewala, "Interval type-2 fuzzy logic based multiclass ANFIS algorithm for real-time EEG based movement control of a robot arm," *Rob. Auton. Syst.*, vol. 68, pp. 104–115, 2015.
- [19] B. Zhou and J. Wang, "Discrimination of different types damage of rice plants by electronic nose," *Biosyst. Eng.*, vol. 109, no. 4, pp. 250–257, 2011.
- [20] C. Cevoli, L. Cerretani, a. Gori, M. F. Caboni, T. Gallina Toschi, and a. Fabbri, "Classification of Pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural network and comparison with GC-MS analysis of volatile compounds," *Food Chem.*, vol. 129, no. 3, pp. 1315–1319, 2011.
- [21] A. Input, "Ni Usb-6009," pp. 1–10.