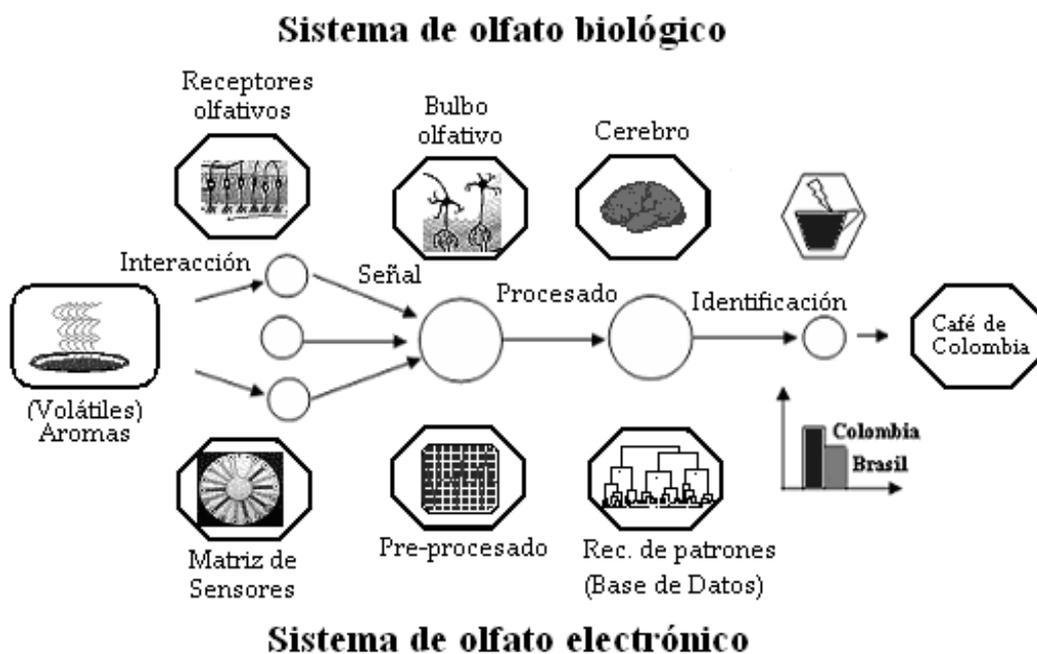


# CAPÍTULO 1

## *Introducción*



## 1.1 Introducción

Tal y como su título indica, la tesis doctoral que se presenta en este documento trata sobre la optimización de algunos de los subsistemas que típicamente forman parte de un sistema de olfato electrónico. Para poder contextualizar el trabajo, el autor ha creído conveniente realizar un rápido repaso a la definición, funcionamiento e historia de este tipo de instrumentos. Esto constituirá la primera parte del capítulo introductorio de esta memoria.

La segunda parte se centra en analizar el potencial de este tipo de instrumentos, repasando algunas de las aplicaciones en las que se ha evaluado su uso, pero también exponiendo la situación actual por la que atraviesan los sistemas de olfato electrónico. Lejos de únicamente describir esta situación, se han intentado explicar los motivos, a juicio del autor, por los que la tecnología del sistema de olfato electrónico parece haberse quedado estancada. Es éste análisis el que sirve de excusa para explicar las motivaciones que se esconden detrás de este trabajo así como los objetivos que se pretenden cubrir en esta tesis doctoral.

Finalmente, una vez expuestos los antecedentes, motivaciones y objetivos del trabajo se reserva un último apartado para explicar la organización del resto de la memoria.

## 1.2 El qué, cómo y cuándo de los Sistemas de Olfato Electrónico (SDOE)

### 1.2.1 ¿Que es un sistema de olfato electrónico?

La definición más comúnmente aceptada de lo que es un sistema de olfato electrónico, es la que lo describe como “un instrumento que comprende una matriz de sensores químicos con sensibilidades solapadas y un avanzado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer aromas simples o complejos” [1,2].

De una manera coloquial se podría afirmar que a este tipo de instrumentos se les denomina de olfato electrónico por dos motivos:

- Porque su configuración y funcionamiento emulan al del sistema de olfato humano.
- Porque pretende realizar funciones tradicionalmente atribuidas al sistema de olfato biológico.

Una de las formas de definir a este tipo de sistemas es diferenciarlos de la instrumentación química tradicional ya que la filosofía de análisis es la que diferencia a ambos tipos de instrumentos. Mientras que en instrumentos tradicionales, como en un cromatógrafo de gases, se caracteriza una muestra identificando y cuantificando cada componente por separado, los sistemas de olfato electrónico valoran la muestra en su conjunto, sin preocuparse por los componentes individuales que conforman la mezcla gaseosa a caracterizar.

Bajo este concepto, la configuración genérica que responde funcionalmente a la definición anteriormente presentada comprende un sistema de muestreo, un sistema de medición provisto de sensores químicos y un sistema informático que controla el proceso de medición y permite aplicar técnicas de pre-procesado de datos y reconocimiento de patrones para la detección, identificación o cuantificación de cualquier compuesto volátil o aroma.

### 1.2.2 Funcionamiento

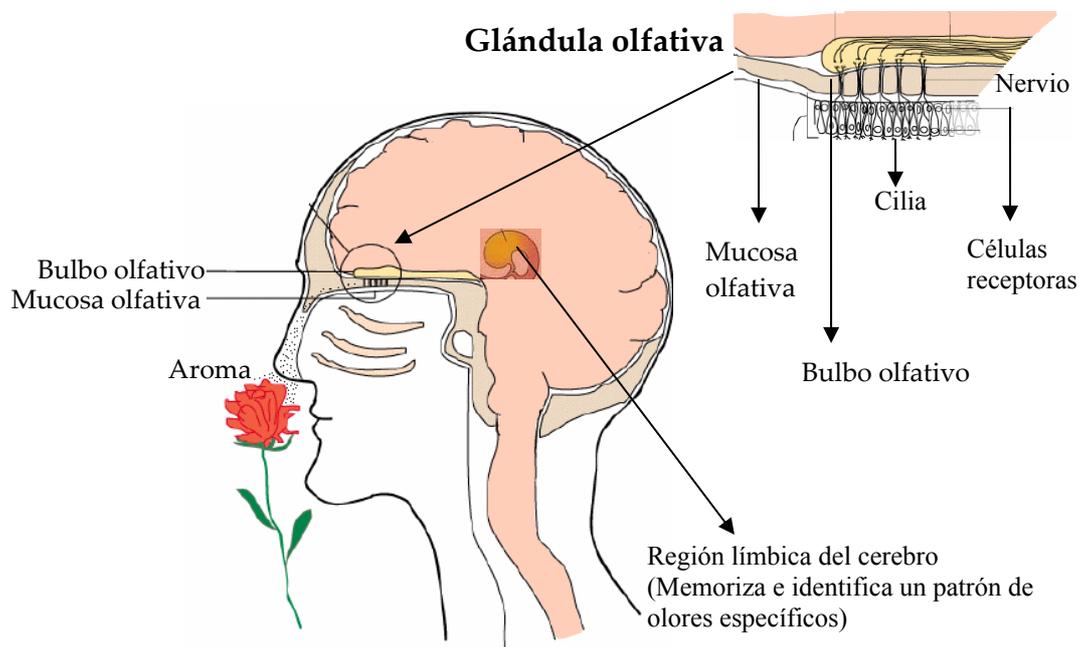
#### 1.2.2.1 El sistema de olfato humano

Para entender el funcionamiento de un sistema de olfato electrónico, primero describiremos brevemente como funciona el sistema de olfato biológico (Ver figura 1.1).

El sistema olfativo es un potente y complejo sentido que contiene millones de células receptoras, aunque se cree que sólo existen entre 300 y 1000 tipos diferentes de enzimas quimio-receptoras.

El proceso comienza cuando algunas moléculas de aire o del aroma a detectar entran por el conducto nasal y son capturadas y disueltas en una membrana mucosa en el interior de la glándula olfativa. Cuando son disueltas, las moléculas estimulan la cilia (membrana donde se encuentran las células receptoras) lo que provoca que las células generen impulsos que van al bulbo olfativo en la región límbica del cerebro. Esta información es enviada de forma simultánea y con características diferentes por los diferentes receptores olfativos, formando un patrón de señales eléctricas que el cerebro interpreta y reconoce como un aroma característico.

Es importante resaltar la función que realiza el cerebro al recibir estas señales. Se cree que gracias al procesamiento de los impulsos eléctricos entrantes, el cerebro es capaz de discernir entre unos diez mil aromas diferentes (a pesar de tener solamente entre 300 y 1000 tipos de receptores diferentes) e incrementa la sensibilidad hasta en tres órdenes de magnitud.



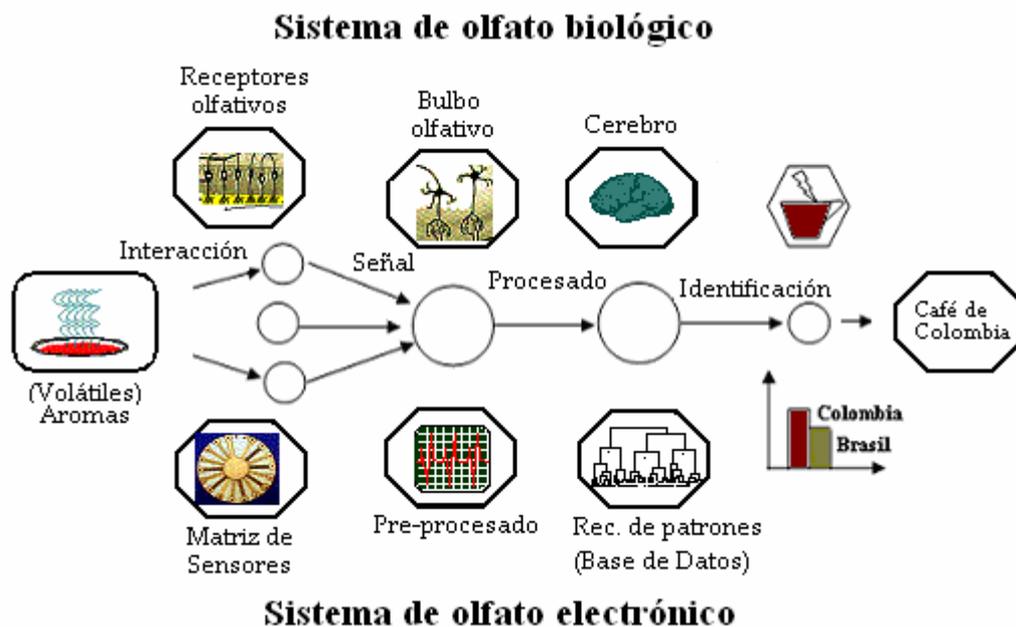
*Figura 1.1: Proceso de detección del sistema de olfato humano*

### 1.2.2.2 Paralelismo con el sistema de olfato artificial

En el esquema de la figura 1.2 se establece un paralelismo entre los componentes que conforman el sistema de olfato biológico frente al artificial.

Como podemos observar, los receptores olfativos están representados por un grupo de sensores químicos (matriz de sensores) que producen una señal eléctrica dependiente del tipo de aroma detectado. El bulbo olfativo recibe estas señales para posteriormente enviarlas al cerebro a través de los nervios que, de forma muy similar a las técnicas de pre-procesado, preparan las señales reduciendo el volumen de información y minimizando el ruido y las derivas que introducen los quimiorreceptores. Esta tarea facilita la clasificación o identificación de la muestra por medio de un sistema de reconocimiento de patrones (biológico o artificial).

Los métodos de reconocimiento de patrones realizan funciones equivalentes a las que se realizan en la corteza del cerebro, que es la etapa final del proceso olfativo humano, donde se identifican, clasifican, interpretan y memorizan los diferentes aromas aprendidos a lo largo del tiempo.



*Figura 1.2: Comparación entre la estructura de los sistemas de olfato biológico y los de olfato electrónico*

En definitiva, los sistemas de olfato electrónico imitan al sistema olfativo humano, acoplando una matriz de sensores químicos a métodos avanzados de reconocimiento de patrones que permiten caracterizar o discriminar mezclas aromáticas complejas sin una previa separación de sus constituyentes [3,4].

De la misma manera que el olfato biológico no necesita identificar cada compuesto de una mezcla para identificarla, el SDOE valora las muestras aromáticas en su conjunto, sin identificar los componentes básicos que constituyen un aroma complejo.

Para entender el funcionamiento de un SDOE es fundamental entender que los sensores químicos que componen la matriz sensorial no son específicos, sino todo lo contrario, son sensores con sensibilidades solapadas. Esto significa que no son selectivos a un compuesto químico dado, pero sí levemente más sensibles a determinadas familias químicas, tales como solventes orgánicos, ácidos grasos, gases sulfurosos, etc. De esta forma, las respuestas de los sensores producen señales características para cada mezcla química, siendo sensibles a una amplia variedad de productos químicos.

Las figuras 1.3 y 1.4 muestran este principio mediante un ejemplo ficticio. En la figura 1.3, se puede ver la curva de sensibilidad de tres sensores diferentes ante un espectro de aromas, eje en el que se ha señalado la posición de los aromas naranja, manzana, uva y pera.

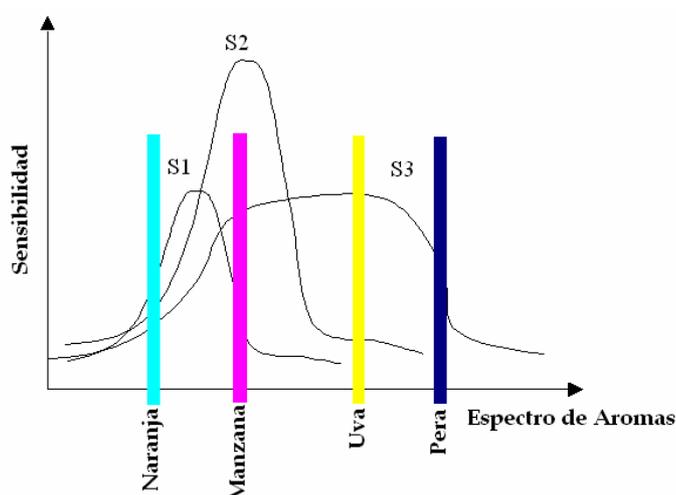


Figura 1.3: Curva de sensibilidades solapadas de tres sensores diferentes, ante un espectro de aromas

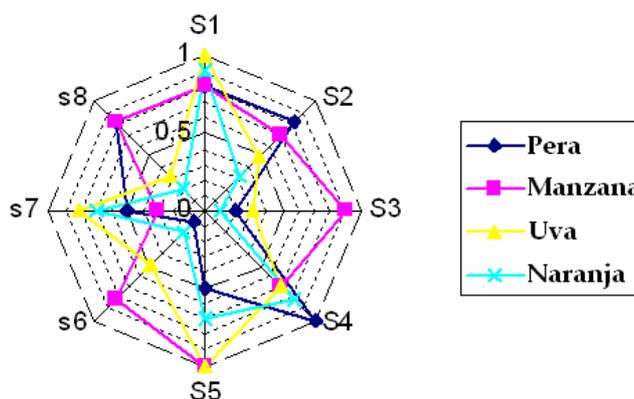


Figura 1.4: Radar representando cada compuesto en concentraciones diferentes

La figura 1.4 muestra las respuestas en forma de diagrama radar, de las señales que se obtendrían para cada compuesto. Se puede observar como cada aroma

tiene una forma característica que lo identifica. Todo ello gracias a que los sensores presentan sensibilidades solapadas sin ser especialmente selectivos.

A medida que se van realizando nuevas mediciones se va generando una base de datos que se utiliza para entrenar un sistema de reconocimiento de patrones, base de datos que luego permitirá reconocer cada uno de los patrones almacenados en memoria si se vuelve a presentar al sistema.

### 1.2.2.3 Módulos básicos y secuencia de trabajo

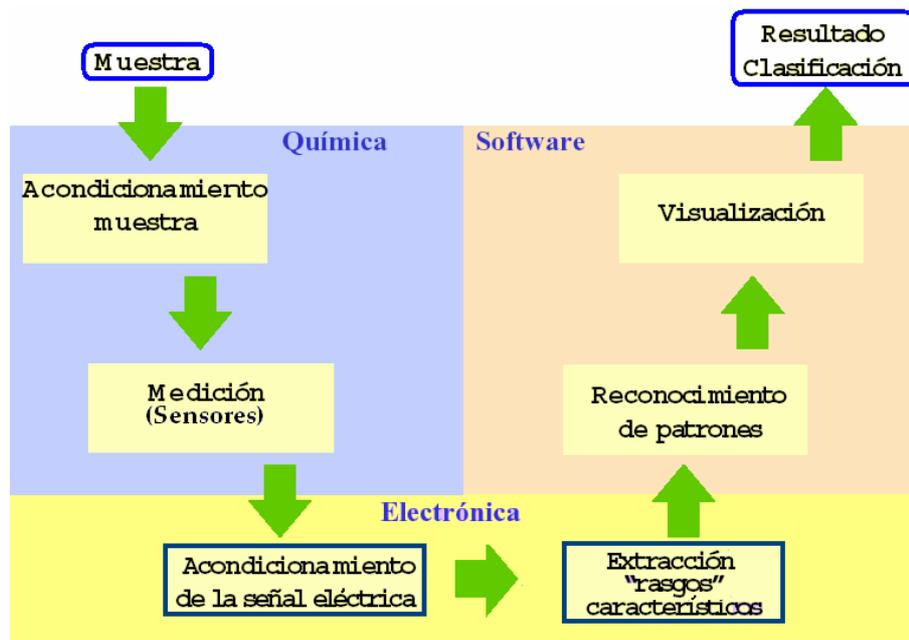


Figura 1.5: Secuencia para el análisis de aromas

En la figura anterior se observa la secuencia de trabajo y los principales módulos que intervienen en el análisis de aromas mediante un sistema de olfato electrónico.

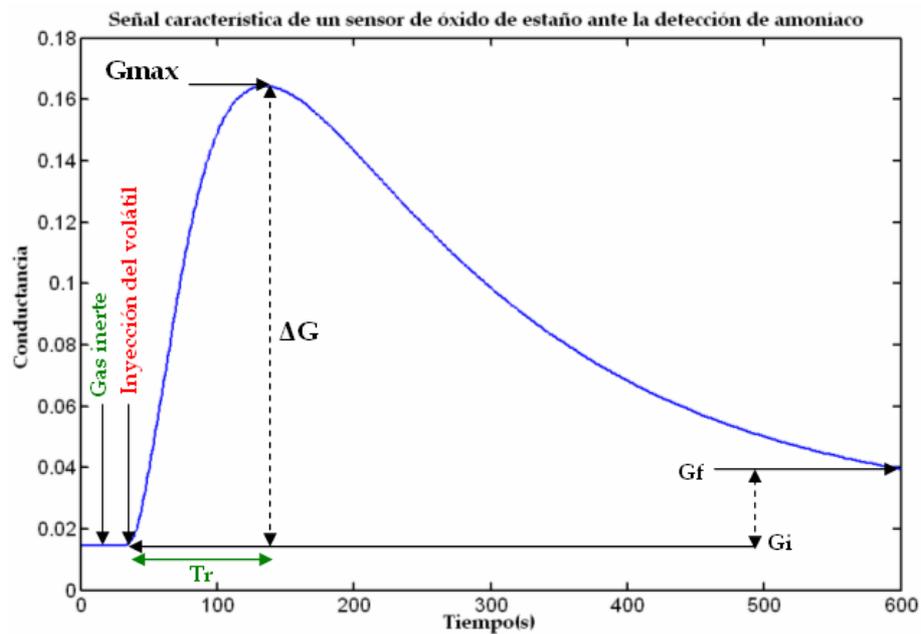
Inicialmente la muestra es acondicionada por métodos de extracción de volátiles que permiten el paso del gas a analizar hacia una matriz de sensores. El sistema de muestreo está integrado principalmente por un lugar donde se aloja la muestra (como una cámara de concentración), un sistema de control y un sistema de transporte de flujo (como una bomba de aire, controladores de flujo másico, etc).

Existen varias técnicas de manipulación y suministro de flujo hacia la cámara de medida que pueden ser acopladas al sistema en función de la aplicación deseada. Principalmente destacan los sistemas de muestreo por espacio de cabeza estático, dinámico (por ejemplo el sistema de flujo continuo), y técnicas

de desorción térmica. En los siguientes capítulos se tratan detalladamente aquellos que se han perfeccionado en el ámbito de esta tesis doctoral.

El sistema de medición está compuesto por sensores de gases que cambian sus propiedades físicas en función del entorno gaseoso en el que se vea inmerso la capa activa del dispositivo. Estos cambios se traducen en una respuesta eléctrica generando así una señal dependiente de la presencia de las concentraciones de sustancias que se quieren medir. Esta respuesta generada en el dominio eléctrico es acondicionada para ser leída y almacenada en un ordenador.

Tras ser adquiridas y almacenadas, las señales son tratadas por métodos de extracción de parámetros y pre-procesado de datos. La técnica de extracción de parámetros es fundamental, especialmente al utilizar sensores de óxido de estaño. Estos basan su funcionamiento en el cambio de conductividad que experimenta el material (capa activa) del sensor ante la presencia de gases reductores y/o oxidantes. El cambio de conductividad experimenta transitorios que llevan a la capa activa del sensor desde una situación de reposo a una conductancia final que depende del tipo de volátil y de su concentración. La información que se puede extraer del sensor es muy variada.



*Figura 1.6: Extracción de parámetros estáticos y dinámicos ante la respuesta de un sensor de óxido de estaño*

La figura 1.6 muestra el transitorio de conductancia típico de un sensor de gas de óxido de estaño frente a un cambio rápido en la concentración de amoníaco, donde se puede observar como el transitorio ( $T_r$ ) tarda unos segundos en llegar

a un valor máximo y como de él se pueden extraer parámetros estáticos y parámetros dinámicos.

Si se obtienen valores de conductancia inicial y/o final se dice que se están utilizando parámetros estáticos. Con ellos se pueden realizar varias combinaciones que son detalladas en la siguiente tabla:

$G_i$	Conductancia inicial
$G_f$	Conductancia final
$G_{max}$	Conductancia máxima
$\Delta g$	Incremento de la conductancia ( $G_f - G_i$ ) ó ( $G_{max} - G_i$ )
$\Delta g_n$	Incremento de la conductancia normalizada ( $\Delta g / G_i$ )

*Tabla 1.1: Parámetros estáticos extraídos de las señales de un sensor de óxido de estaño*

El objetivo de los métodos de pre-procesado es obtener un vector de datos descriptivo de cada medida que pueda ser procesado por técnicas de reconocimiento de patrones con el fin de analizar y clasificar los compuestos volátiles. Por lo tanto, una vez que los sensores del olfato electrónico reaccionan ante una muestra, se debería procesar los datos obtenidos mediante algoritmos de reconocimiento de patrones que permitan dar la funcionalidad deseada al equipo.

Las diferentes empresas que comercializan equipos de olfato electrónico usan a menudo redes neuronales artificiales (Artificial Neural Networks, ANN) para el reconocimiento de patrones. Los sistemas de redes neuronales tienen muchos elementos de proceso interconectados, como las neuronas en el cerebro. Se puede enseñar a una red a solucionar un problema, tal como reconocer olores y compararlos con los olores que se han analizado y se han almacenado previamente. Cuando se combina una ANN con una matriz de sensores se puede identificar más olores que número de sensores disponibles, tal y como ocurre en el sistema olfativo biológico.

### 1.2.3 Historia de los sistemas de olfato electrónico

Los sistemas de olfato electrónico, popularmente conocidos como “narices electrónicas”, tienen una historia muy reciente. Aunque sus orígenes se remontan a los primeros sistemas ideados en los sesenta [5], el término “nariz electrónica” y los primeros sistemas inteligentes de olfato electrónico no aparecieron hasta la segunda mitad de la década de los ochenta.

Algunos de estos primeros sistemas fueron publicados por Julian Gardner (de la Universidad de Warwick) a partir de 1988. Sin embargo Persaud & Dodd [6]

fueron los primeros en demostrar que una matriz de sensores permiten discriminar entre distintos olores.

Los primeros sistemas de olfato electrónicos comerciales aparecieron en los años 90, destacando los conocidos sistemas de AlphaMOS (1993), Neotronics y Aromascan (1994). Otros modelos como la Cyranose 320 y La Znose (2000), fueron introducidas comercialmente para fines diferentes. En la tabla 1.2 se describen algunos de los sistemas de olfato electrónico comerciales disponibles en la actualidad. Algunos de estos equipos han sido desarrollados específicamente para una aplicación determinada [7,8].

<b>Compañía</b>	<b>Sistema</b>
<b>Agilent Technologies</b>	4440
<b>Alpha MOS, francia</b>	Fox 2000, 3000, 4000, 5000 alphaKronos, alphaPrometheus, alphaCentauri, alphaGemini
<b>Bloodhound Sensors, UK</b>	UK Bloodhound BH114, OEM-modules under development
<b>Chemsensing Inc</b>	Chemsensing
<b>Cyrano Sciences, US</b>	Cyranose 320
<b>Electronic Sensor Technology, US</b>	zNose
<b>Element, Iceland</b>	FreshSense
<b>Hewlett Packard, US</b>	HP4440A
<b>Lennartz Electronic, Alemania</b>	MOSES II
<b>Marconi Applied Technologies</b>	e-nose 5000
<b>Nordic Sensor Technologies</b>	NST 3210, NST 3220, NST 3220A
<b>Osmetech, UK and US</b>	OMA, MultiSampler-SP, CP sensors
<b>Smart Nose, Suiza</b>	SMart Nose-300
<b>SMart Nose-300</b>	PEN, i-PEN, PEN-EDU

*Tabla 1.2: SDOE disponibles comercialmente*

## 1.3 Posibles aplicaciones en el sector agroalimentario

En la última década los SDOE se han utilizado de forma experimental en un buen número de aplicaciones, como la monitorización de la contaminación ambiental [9], las aplicaciones biomédicas [10,11] o el control de calidad de los productos alimenticios [12].

El olor y principalmente el aroma en los alimentos es un factor clave para la aceptación de los productos alimenticios por parte del consumidor. Actualmente, para poder identificar y analizar el aroma, existen especialistas que realizan esta difícil labor. Es por esto que el olfato humano es la herramienta principal usada en muchos casos para evaluar el aroma generado por los alimentos usando paneles sensoriales altamente entrenados. De todos modos, es inevitable que esas personas incluyan en su juicio individual un toque de apreciación personal. Además, sus servicios suponen unos costos elevados ya que su trabajo deben limitarse en tiempo debido a la saturación del sistema de olfato humano. Por lo tanto, sería altamente interesante poder subsanar algunos de los problemas antes descritos implementando un instrumento de medida aplicable al sector agroalimentario [13].

Hasta la fecha, la mayoría de científicos han empleado métodos instrumentales de análisis para el control de calidad de productos agroalimentarios, incluyendo pruebas químicas y físicas para identificar y cuantificar los componentes químicos que cambian el sabor y aroma en diferentes productos alimenticios. Técnicas muy conocidas y usadas por investigadores en laboratorios como la cromatografía de gases (GC) o la espectrometría de masas (MS) son comúnmente usadas para el análisis de compuestos volátiles. Estos métodos presentan desventajas a nivel económico, debido a su compleja instrumentación y porque requieren personal experto para el análisis completo de los tipos de muestras.

Entre las múltiples ventajas que podrían aportar los sistemas de olfato electrónico en el sector agroalimentario, podemos destacar las siguientes:

- ✓ Análisis no destructivo del producto.
- ✓ Obtención de resultados en tiempo real (en segundos o minutos).
- ✓ Portabilidad, robustez y bajo precio.
- ✓ Adaptación a diferentes cantidades y variedades de productos.
- ✓ Facilidad de uso por parte de personal no cualificado.

Entre las aplicaciones específicas dentro de la industria de la alimentación destacan, de modo genérico, la determinación de la calidad de las materias primas, la evolución del producto durante la producción, control de procesos

de cocción, monitorización de procesos de fermentación, control de rancidez, verificación de ingredientes para zumos, graduación alcohólica de licores, inspección de olores en contenedores, etc.

Por ejemplo, en [14] se describe un equipo para monitorizar el grado de conservación de la fruta. También se han realizado trabajos de investigaciones con SDOE relacionados con la cosecha de vinos [15], para determinar el grado de conservación del pescado [16], y en el control de calidad del café [17]. Otros estudios se han encaminado a la clasificación o identificación de aromas complejos [18].

En la tabla 1.3 se presentan algunas aplicaciones de los sistemas de olfato electrónico en el sector agroalimentario, incluyendo productos como carnes, frutas, vegetales, aceites vegetales, cereales, vinos, productos lácteos, cafés, cervecería, pescados, etc [19]. La primera columna corresponde al tipo de alimento, la segunda a la descripción, y la tercera a las referencias.

En cada tipo de producto se ha prestado atención a diferentes objetivos. En el caso de la carne, el control de calidad ha sido el principal objetivo [20]. Para aplicaciones con frutas y vegetales, la atención ha sido centrada principalmente en las variaciones del producto debido a procesos de post-cosecha.

El problema de la identificación de la fecha óptima para cosechar ha sido estudiado recientemente en el caso de las manzanas, en donde el SDOE obtiene resultados comparables a la mayoría de métodos destructivos tradicionales. Una aplicación de gran importancia social e industrial es la relacionada con la seguridad alimentaria. Ejemplos de esta necesidad son la infestación de ácaros en cereales [31], la calidad microbiológica de granos [32] y el grado de rancidez en patatas [50]. En bebidas, son conocidos los estudios con café y vinos, donde la correlación de resultados con los paneles de catadores son casos típicos de estudios realizados con un SDOE [15, 42]. También se han publicado estudios en la detección de micro-organismos en pescado [51], carnes [52], panadería [48] y lácteos [53].

Alimento	Descripción	Referencia
<b>Carnes</b>	Procesado de Pollo	W.Pfannhauser,1999 [21]
	Fermentación de embutidos	D.Demeyer, 2000 [22]
	Calidad de carne de llama y Alpaca	K.Neely, 2000 [23]
<b>Frutas</b>	Tiempo de recolección de manzanas	S.Saevels, 2001 [24]
	Grado de maduración de la fruta	J. Brezmes, 2001 [14]
	Melocotones: Correlación con análisis sensoriales	C. Di Natale, 2000[25]
	Aroma de peras	S.Oshita, 2000[26]
	Calidad de las fresas	M.Hirschfelder, 1998[27]
	Madurez de Bananas	E. Llobet, 1999 [28]
<b>Vegetales</b>	Calidad de Tomates	F.Sinesio, 2000 [29]
	Infección de bacterias en Patatas	B.P.D Costello,2000,[30]
<b>Cereales</b>	Infección de garrapatas	C.Ridgway,1999,[31]
	Calidad Microbiana	A.Jonsson, 1997,[32]
	Clasificación de Aromas	T.Borjesson, 1996,[33]
<b>Vinos</b>	Identificación de Vinos	A.Guadarrama, 2001,[15]
	Tostado de barriles	P.Chatonnet,1999,[34]
	Correlación con análisis Químico	C.Di Natale,2000,[35]
	Clasificación de Vinagre	Z.Xiaobo,2003,[36]
	Viñedos de Producción	C.Di Natale, 1996,[37]
<b>Lácteos</b>	Madurez del queso	L.Lecanu, 2002,[38]
	Aplicación y revisión	S.Ampuero, 2003,[39]
	Sabores en la leche	R.T.Marsili,1999,[40]
<b>Café</b>	Discriminación de aromas	C.Grestsch,1998,[41]
	Análisis	M.Pardo, 2001,[42]
	Discriminación de Mezclas	J.W.Gardner, 1992,[43]
<b>Cervecería</b>	Determinación del tiempo de cosecha	R.C.McKellar,2003,[44]
	Detección de aromas	J.B.Tomlinson,1995,[45]
	Detección de sabores	T.C.Pearce,1993,[46]
<b>Pescados</b>	Estado de conservación	C. Di Natale, 2000[47]
<b>Panadería</b>	Detección de micro-organismos	Needham, 2004,[48]
<b>Huevos</b>	Estado de conservación	R. Dutta, 2003 [49]
<b>Crisps</b>	Rancidez de patatas fritas	M.Vinaxia,2003,[50]

*Tabla 1.3: Aplicaciones de los SDOE en productos alimenticios*

## 1.4 Los sistemas de olfato electrónico hoy

A pesar de que se sigue investigando mucho en el tema de los sistemas de olfato electrónico (SDOE), se puede afirmar que prácticamente no existen aplicaciones industriales en las que se utilicen este tipo de instrumentos de forma rutinaria. En contraposición al optimismo inicial, estos sistemas están perdiendo credibilidad debido a sus limitaciones. De hecho, la mayoría de las aplicaciones mencionadas anteriormente se han desarrollado bajo proyectos de investigación financiados por organismos públicos.

Aunque son instrumentos con un potencial enorme en cuanto a posibles aplicaciones industriales, se trata de una tecnología que se ha estancado sin llegar a la expansión prevista en sus inicios, ya que actualmente son instrumentos poco fiables y de aplicación demasiado genérica. Esto puede ser debido a una serie de limitaciones que destacaremos a continuación:

### \* Lentitud entre medidas

Un problema común en los SDOE es determinar el tiempo adecuado de reposo entre medidas. Tras absorber los volátiles al ser expuestos a una muestra, los sensores siguen un proceso de desorción que, de no completarse, pueden afectar a la medida siguiente. A este fenómeno se le conoce como efecto memoria y debe tenerse muy en cuenta si se quiere alcanzar una repetitividad aceptable en el sistema de medida.

Este efecto implica que salvo que se optimice el proceso de limpieza y recuperación, la productividad del equipo puede quedar inaceptablemente reducida y ser comparable a la que se puede conseguir con instrumentos tradicionales como el cromatógrafo de gases. Por lo tanto, es importante desarrollar métodos de limpieza y regeneración de línea base que permitan disminuir al mínimo el tiempo entre medidas para conseguir que un determinado SDOE llegue a un nivel de rendimiento aceptable en el contexto de la aplicación para la que se haya diseñado.

### \* Derivas

El comportamiento ideal de un sensor químico es dar siempre la misma respuesta cuando es expuesto a muestras idénticas. Sin embargo, en la mayoría de sensores que se utilizan en un SDOE esto no es cierto, sobre todo tras un tiempo prolongado de uso. En la figura 1.7 se ilustra este concepto. En la curva (a) se observa una respuesta típica para un determinado gas; la curva (b) presenta la respuesta del sensor para este mismo gas con la misma

concentración tras un periodo relativamente largo de operación. En la curva (c) se observa también un cambio en la respuesta del sensor donde esta decrece aun más en comparación a las curvas (a) y (b) dado que el sensor ha envejecido durante su uso.

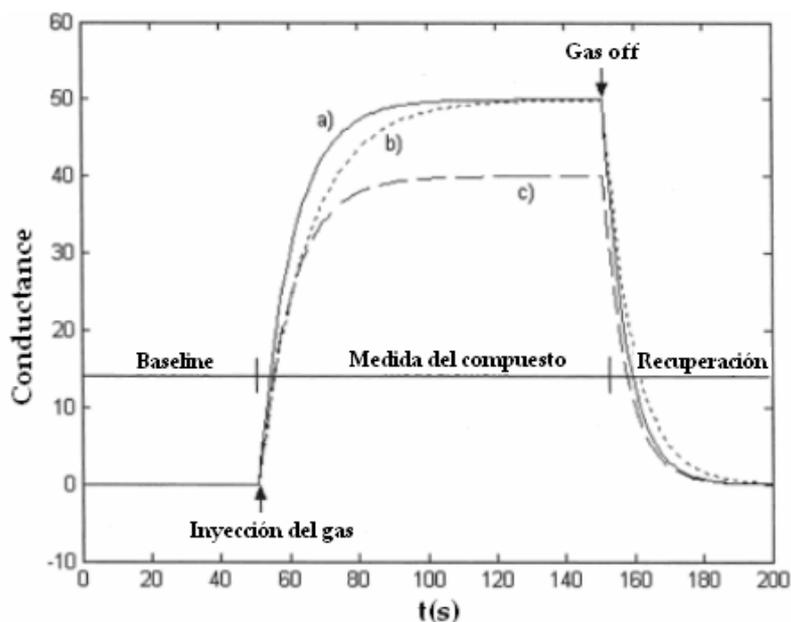


Figura 1.7: Variaciones en la respuesta del sensor

Estas derivas suelen ser debidas a variaciones de temperatura en el espacio de cabeza de la muestra, fluctuaciones en el flujo portador, variaciones de humedad o temperatura en la superficie de los sensores, variaciones en la presión ambiental, envejecimiento de los sensores, u otros efectos químicos y físicos que influyen en la respuesta del sensor.

Para que el SDOE sea útil, es necesario saber minimizar las derivas, bien sea controlando de forma muy precisa todos los parámetros de la medida o aplicando procesos y algoritmos de calibración que neutralicen las derivas que no se puedan controlar.

### ✱ Baja sensibilidad

La falta de sensibilidad de los sensores es un problema crucial para que un SDOE sea útil en una aplicación real. La baja sensibilidad puede venir dada por las limitaciones de los dispositivos sensoriales pero también puede venir determinada por el mal acondicionamiento de la muestra, que puede producir una dilución en la concentración de la muestra. Una de las maneras de superar esta dificultad es la de incorporar métodos de preconcentración que, en algunos casos, pueden incrementar la sensibilidad entre dos y tres ordenes de magnitud.

### ✦ Falta de selectividad

El concepto de sensibilidades solapadas es un concepto fundamental en el modo de funcionamiento de los sistemas de olfato electrónico. Sin embargo, la falta de selectividad del sensor también es un problema importante que afecta a estos sistemas debido a que a veces se traduce en una incapacidad de distinguir entre un grupo de diferentes tipos de muestras. Por lo tanto es fundamental añadir técnicas multivariantes que permitan incrementar la selectividad. Si esto no bastase, existen métodos químicos (filtros, carbones concentradores, etc) que pueden minimizar el efecto de determinados interferentes que enmascaran la medida del componente a medir.

### ✦ Proceso de calibración

Generalmente, la calibración de estos sistemas requiere un conjunto estadísticamente representativo de las muestras que se medirán en un futuro. Esto implica entrenar el equipo con un gran número de medidas, lo cual puede ser sumamente costoso desde un punto de vista operativo. Además, cada vez que deba substituirse un sensor o se deba recalibrar el equipo será necesario entrenar nuevamente el sistema, lo cual puede llevar a unos costes operativos inaceptables.

De hecho, se puede considerar que esta es una de las limitaciones fundamentales responsable de que los sistemas de olfato electrónico no hayan llegado a ser utilizados como un instrumento de aplicación industrial ó como un electrodoméstico casero que hipotéticamente pudiese determinar el nivel de madurez de la fruta ó detectar microorganismos (ej: hongos) en productos de bollería.

## 1.5 Estrategias de optimización

Una vez identificadas las limitaciones básicas de los sistemas de olfato electrónico es el momento de exponer diferentes estrategias que podrían minimizar, de algún modo, los problemas mencionados en el apartado anterior.

### ✓ Mejora de la precisión de un SDOE aplicando técnicas de selección de variables

La utilización de técnicas de selección de variables puede incrementar la precisión de los equipos de olfato electrónico. Por una parte, la eliminación de variables ruidosas aumentará de forma palpable la repetitividad del equipo. Por otra parte, el escoger las variables que muestren un mayor poder de resolución permitirá incrementar la selectividad. Finalmente, cabe destacar que los modelos con menos variables son más parsimoniosos (generalizan mejor) y por lo tanto requieren un conjunto de entreno menor.

### ✓ Incremento de la sensibilidad de un SDOE mediante técnicas de desorción térmica

Como es bien conocido, los sensores de gases por lo general, y sobre todo los MOS (óxidos metálicos) en particular, están limitados en sensibilidad, sobre todo si se trata de detectar trazas de compuestos en un flujo de un gas principal.

Se puede incrementar la sensibilidad de un equipo basado en este tipo de sensores mediante un sistema de pre-concentración basado en carbones activos. Este tipo de sistemas se pueden acoplar fácilmente al equipo y permiten, además, incrementar la selectividad ya que al preconcentrar las especies de interés se están filtrando de manera indirecta los compuestos interferentes no retenidos.

### ✓ Incremento de la selectividad de los sensores de óxidos metálicos mediante la modulación del flujo

La finalidad de esta estrategia es combinar las modulaciones de concentración y flujo para que el sensor pueda proporcionar, además de parámetros estáticos, otras variables relacionadas con un transitorio de conductancia fruto de esta modulación.

En numerosas publicaciones se ha demostrado que tanto la modulación de temperatura como la de concentración aportan información adicional muy útil

en el caso de querer incrementar la selectividad del equipo. Con la modulación de flujo se pretenden reunir las ventajas de ambas estrategias con un sencillo equipo de modulación de flujo. En definitiva, un instrumento con la capacidad para modular el flujo portador de las sustancias a medir puede incrementar la selectividad de los sensores semiconductores utilizados habitualmente en SDOE.

### 1.5.1 Objetivos

*El objetivo principal de este trabajo de tesis doctoral consiste en desarrollar, probar y evaluar, diferentes estrategias orientadas a superar las limitaciones que actualmente hacen que los sistemas de olfato electrónico no se utilicen en aplicaciones reales, fundamentalmente en aplicaciones relacionadas con la industria agroalimentaria.*

Dicho objetivo puede ser subdividido en tres grandes ejes sobre los que se fundamenta esta memoria:

- 1. Diseño, construcción y evaluación de un prototipo para la detección de crecimiento fúngico en productos de bollería industrial.***

En este trabajo el objetivo fundamental ha sido determinar si el utilizar un algoritmo de selección de variables incrementa la eficacia de un sistema de olfato electrónico y, de ser así, determinar qué algoritmo es el más adecuado y cual es el grado de mejora que aporta.

- 2. Desarrollo de un sistema de detección de trazas de benceno en un flujo de CO<sub>2</sub>.***

Este segundo trabajo se ha orientado a estudiar las posibilidades reales de incremento de la sensibilidad de los sensores semiconductores comerciales en una aplicación real con interferentes y bajo una atmósfera nada propicia al funcionamiento de este tipo de dispositivos como es el dióxido de carbono.

Para ello se han evaluado diseños alternativos basados en un proceso de concentración y desorción térmica, escogiendo el que mejor resultado podía ofrecer y evaluando así hasta que punto puede ser incrementada la sensibilidad (y selectividad) de un sistema de olfato electrónico mediante esta filosofía.

3. *Diseño y construcción de un sistema de modulación de flujo con vistas a incrementar la selectividad de los sensores semiconductores comerciales frente a diferentes especies gaseosas.*

Este tercer objetivo incluye tanto la construcción como la evaluación del prototipo con capacidad de modulación para comprobar si esta estrategia puede ser aplicada de forma genérica a cualquier sistema de olfato electrónico con resultados positivos.

## 1.6 Organización de la memoria

Este documento se ha organizado siguiendo el esquema marcado por los objetivos. Consta de 5 capítulos y un anexo con las publicaciones generadas durante el desarrollo de este trabajo.

Tras el capítulo introductorio, el capítulo dos trata sobre la detección de hongos en bollería industrial con un SDOE. Esta aplicación sirve de excusa para comprobar como el acoplar un sistema de selección de variables puede mejorar ostensiblemente el funcionamiento de este tipo de instrumentos en aplicaciones agroalimentarias.

El capítulo tres describe los trabajos realizados con un prototipo desarrollado para una aplicación industrial real. En él se ensayan diferentes técnicas de pre-concentración, se determinan tanto la configuración como los modos de operación óptimos, y se evalúa la eficacia del prototipo en una aplicación real. Así mismo, en este capítulo se prueban estrategias adicionales que se han podido implementar gracias al prototipo diseñado.

La tercera estrategia ideada para incrementar la efectividad de los sistemas de olfato electrónico es descrita enteramente en el capítulo 4. En él se detallan los entresijos del diseño y acoplamiento de un sistema de modulación de flujo a un SDOE y los resultados que se han obtenido.

Finalmente, en el capítulo 5 se detallan las conclusiones obtenidas tras la realización de los estudios descritos en los capítulos 2, 3 y 4, apuntando hacia donde deben continuar los esfuerzos en las líneas de investigación tratadas en esta tesis doctoral.

En el anexo se puede encontrar todas las publicaciones generadas durante el desarrollo de este trabajo, tanto los trabajos aceptados en congresos como los artículos enviados a revistas internacionales.

## 1.7 Referencias bibliográficas

- [1] **J. W. Gardner and P. Bartlett**, "A brief history of electronic noses", *Sensors and Actuators B*, 18-19, pág. 211-220, (1994).
- [2] **G.H. Dodd**, P.N. Bartlett, and J.W. Gardner, "Odours--the stimulus for an electronic nose, in *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*", (J.W. Gardner and P.N. Bartlett, Eds.) Proc. NATO Advanced Research Workshop, Reykjavik, Iceland, August 5-8, (1991).
- [3] **Bartlett, P. N.**, Elliott, J. M. & Gardner, J. W, "Electronic noses and their applications in the food industry". *Food Technology*, 51(12), pág: 44-48, (1997).
- [4] **Haugen, J.-E.** & Kvaal, K, "Electronic nose and artificial neural network". *Meat Science*, 49 (Suppl. 1), pág: 273-286, (1998).
- [5] **W.F. Wilkens**, A.D. Hatman, "An electronic analog for the olfactory processes", *Ann. NY Acad. Sci.*, 116 608, (1964).
- [6] **Persaud, K. C.** & Dodd, G, "Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose", *Nature*, pág: 299, pág: 352-355, (1982).
- [7] **Vanneste, E.** & Geise, H. J, "Commercial electronic nose instruments". In Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagel, H. T. and Gardner, J. W. (eds.) *Handbook of Machine olfaction*. Wiley-VCH: Weiheim, pág:161-179. (2003).
- [8] **Zhang, H.**, "Using electronic noses to assess food quality". In Tothill, I. E. (ed.) *Rapid On-line instrumentation for food quality assurance*. Woodhead Publishing Limited: Cambridge, pág: 324-338, (2003).
- [9] **Baby, R. E.**, Cabezas, M. & Walsøe de Reça, E. N. "Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination". *Sensors and Actuators B*, 69, 214-218, (2000).
- [10] **K. Pope**, "Technology Improves on the Nose As Science Tries to Imitate Smell," *Wall Street Journal*, pp. B1-2, 1 March (1995).
- [11] Snyder Sachs, J, Crime Seen, *Popular Science*, 7th Jan., <http://www.popsci.com/popsci/>, (2004).

- [12] **Craven, M. A.**, Gardner, J. W. & Bartlett, P. N. "Electronic noses development and future prospects". *Trends in Analytical Chemistry*, 15, pág: 486-493, (1996).
- [13] **Balaban, M. O.**, Korel, F., Odabasi, A. Z. & Folkes, G. "Transportability of data between electronic noses: mathematical methods". *Sensors and Actuators B*, 71, 203-211, (2000).
- [14] **J. Brezmes**, X. Correig. *Diseño de una nariz electrónica para la determinación no destructiva del grado de maduración de la fruta*. Universidad Politécnica de Cataluña, (2001).
- [15] **A. Guadamarra**, J.A. Fernández, M.Íñiguez, J.Souto, J.A. de Saja, *Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase micro-extraction (SPME) technique*, *Sensors and Actuators B*, Vol: 77, Pág: 401-408 (2001).
- [16] **M. Connell**, G. Valdora, G. Peltzer, R. Martín, *A practical approach for fish freshness determinations using a portable electronic nose*, *Sensors and Actuators B* Vol: 80, pág: 149-154 (2001).
- [17] **M. Pardo**, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Electronic nose for coffee quality control*, *IEEE Instrumentation Measurement, Technology Conference*, Budapest, Hungary, pág: 123-127, (2001).
- [18] **J. Gardner**, P. Bartlett, "Electronic Noses: Principles and Applications", Oxford University press, New York, pág: 211-233, (1999).
- [19] **T.C. Pearce**, S.S Schiffman, H.T. Nagle, J.W. Gardner, *Handbook of Machine Olfaction*, *Electronic nose Technology*, Wiley-VCH, pág: 505-524, (2003).
- [20] **T.C Pearce**, S.S. Schiffman, H.T. Nagle, and J.W. Gardner, *Handbook of Machine Olfaction*, *Electronic nose Technology*, Wiley-VCH, Pág: 508 – 511, (2003).
- [21] **W. Pfannahuser**. *European Food Research and Technology*, 208, pág: 336-341, (1999).
- [22] **D. Demeyer**, M. Raemaekers, A. Rizzo, Aq. Holck, A. Smedt, B. de Brink, B. ten Hagen, C. Montel, E. Zanardi, E. Murbrekk, F. Leroy, F. Vandendriessche, K. Lorentsen, K. Venema, L. Sunesen, L. Stahnke, L. Vuyst, R. de Talon, R. Chizzolini, S. Eerola. *Food Research International*, vol: 33, pág: 171 – 180, (2000).
- [23] **K. Neely**, O. Prosser, P. F. Hamlyn. *Meat Science*, vol: 58, pág: 53 – 58, 2000.

- [24] **S.Saevels**, C. Di Natale, B. Nicolai. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering, Potsdam (Germany), pág: 11 – 14, (2001).
- [25] **C. Di Natale**, A. Macagnano, E. Maryinelli, E. Proietti, R. Paolesse, L. Castellari, S. Campani, A. D'Amico. *Sensors and Actuators B*, vol: 81, pág: 267 – 275, (2000).
- [26] **S. Oshita**, K. Shima, T. Haruta, Y. Seo, Y. Kawagoe, S. Nakayama, H. Takahara. *Computers and Electronics in Agricultura*, vol: 26, pág: 209 – 216, 2000.
- [27] **M. Hirschfelder**, D. Ulrico, E. Hoberg, D. Hanrieder. *Gartenbauwissenschaft* (in English) 1998, vol: 63, pág: 185 – 190, (1998).
- [28] **E. Llobet**, E. L Hines, J. W Gardner, S. Franco. *Measurement Science and Technology*, Electronic Letters, vol: 35, pág: 821 – 823, (1999).
- [29] **F. Sinesio**, C. Di Natale, G. Quaglia, F. Bucarelli, E. Moneta, A. Macagnano, R. Paolesse, A. D' Amico. *Sensors and Actuators B*, vol: 77, pág: 561 – 566, (2000).
- [30] **B. P. DeLacy Costello**, P. J. Ewan, H. E Gunsam, W. M. Ratcliffe, P.T.N. Spencer Philips. *Measurement Science Technology*, vol: 11, pág: 1685 – 1691, (2000).
- [31] **C. Ridgway**, J. Chambers, E. Portero – Larragueta, O. Prosser. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol: 79, pág: 2067 – 2074, (1999).
- [32] **A. Jonsson**, F. Winquist, J. Schnuerer, H. Sundgren, I. Lundström. *International Journal of Food Microbiology*, Vol: 35, pág: 187 – 193, 1997.
- [33] **T. Eklov**, G. Johansson, F. Winquist, I. Lundstrom. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol: 76, pág: 525 – 532, (1998).
- [34] **P. Chatonnet**, D. Dubordieu. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol: 47, pág: 4319 – 4322, (1999).
- [35] **C. Di Natale**, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, M. Ubigli, A.Legin, L.Lvova, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov. *Sensors and Actuators B*, vol: 69, (2000).

- [36] **Z. Xiaobo**, Z. Jiewen, W. Shouyi, H. Xingyi, *Vinegar classification based on Feature Extraction and Selection from Tin Oxide Gas Sensor Array Data*, *Sensors*, <http://www.mdpi.net/sensors/>, 3, pág: 101 – 109, (2003).
- [37] **C. Di Natale**, F.Davide, A. D'Amico, P.Nelli, S. Groppelli, G. Sberveglieri. *Sensors and Actuators B*, vol: 33, pág: 83 – 88, (1996).
- [38] **L. Lecanu**, V. Ducruet, C. Jouquand, J. J. Gratadoux, A. Feigenbaum, Optimization of Headspace solid-phase microextraction (SPME) for the odor analysis of surface-ripened cheese. *Journal of agricultural and food chemistry*, vol: 50, pág: 3810 – 3817, (2002).
- [39] **S. Ampuero**, J.O. Bosset, *The electronic nose applied to dairy products: a review*, *Sensors and Actuators B*, Vol: 94, Pág: 1–12, (2003).
- [40] **R.T. Marsili**, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol: 47, pág: 648 – 654, (1999).
- [41] **C. Gretsich**, A. toury, R. Estebaranz, R. Liardon, *Seminars in Food Analysis* vol. 3, pág: 37 – 42, (1998).
- [42] **M. Pardo**, G.Sberveglieri, *Coffee analysis with an electronic nose*, *IEEE transactions on instrumentation and measurement*, vol. 51, no. 6, pág: 1334 - 1339, (2002).
- [43] **J. W. Gardner**, H. V. Shurmer, T.T. Tan. *Sensors and Actuators B*, vol: 44, 6, pág: 71 – 75, (1992).
- [44] **C. Robin**, Mackellar, J.C. young, A. Johnston, K.P. knight, X. Lu, Y.S Buttenham, *Uso de la nariz electrónica, cromatografía de gases y espectrometría de masas en la determinación del tiempo óptimo de guarda de la cerveza*. <sup>1</sup>food research program, Canada, 158, pág: 29-35, (2003).
- [45] **J.B.Tomlinson**, *Ferment*, 9, pág: 85 – 89, (1996).
- [46] **T.C. Pearce**, J.W, Gardner, S. Friel, P.N. Bartlett, N. Blair, *Analyst*, 118, pág: 371 – 377, (1993).
- [47] **C.Di Natale**, G. Olafsdottir, S. Einarsson, E. Martinelli, R. Paolesse, A. D'Amico. *Sensors and Actuators B*, Vol: 77, pág: 572 – 578, 2001.

- [48] **Needham, R.** & *Magan, N*, "Early detection and differentiation of spoilage microorganisms of bakery products". In *Proceedings of 10<sup>th</sup> ISOEN Symposium, Riga, Latvia*, pp. pág: 220 - 224, (2003). -224
- [49] **Ritaban Dutta<sup>1</sup>**, *Evor L Hines, Julian W Gardner, Dociana, Udrea, Pascal Boilot*, Non-destructive egg freshness determination: an electronic nose based pproach, *Meas. Sci. Techno*, vol:14 pág: 190-198, (2003).
- [50] **M. Vinaixa**, C. Durán, A. Vergara, E. Llobet, C. Badia\*, J. Brezmes, X. Vilanova, X. Correig, *Fast detection of rancidity in potato crisps using e-noses based on MS or gas sensors, Proceedings The 10<sup>th</sup> International symposium on olfaction and electronic nose, Riga, Latvia*, pág: 105 -108, (2003).
- [51] **G. Ólafsdóttir**, E. Martinsdóttir, E. H. Jónsson, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol: 45, pág: 2654 – 2659, (1997).
- [52] **C.Di Natale**, A. Macagnano, F. Davide, D'Amico, R. Paolesse, T. Boschi, M. Faccio, G. Ferri, *Sensors and Actuators B*, vol : 44, pág: 521 – 526, (1997).
- [53] **F. Winquist**, C. Krantz-Rülcker, P. Wide, I. Lundström, *Measurement Science and Technology*, 9, pág: 1937 – 1946, (1998).