



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

Máster en Técnicas Avanzadas en Química. Análisis y control de calidad químicos.

**Desarrollo de una e-nose para la identificación de materiales energéticos y sus precursores**

***Autor: Roberto Díez Castellanos***

***Tutores:***

***Dr. Luis M. Debán Miguel (Departamento de Química Analítica)***

***Dr. Raúl López Sánchez (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial)***



## **Agradecimientos:**

Después de un intenso período de trabajo realizando mi Trabajo Fin de Máster y llegado este momento en el que finalizo el mismo, escribo este apartado de agradecimientos con la intención de reconocer y agradecer personalmente a aquellas personas e instituciones que me han servido de apoyo y guía durante la realización de este.

Me gustaría darles las gracias a mis tutores, Luis y Raúl, por su valiosa ayuda en aspectos tanto técnicos como teóricos, brindándome todas las herramientas necesarias para completar mi trabajo de fin de máster y por solucionarme todas las dudas que me surgieron. Así reconocerles y agradecerles aquellas ocasiones que su desempeño les supuso un sacrificio de su propio tiempo y que me brindaron desinteresadamente y siempre con una sonrisa.

Debo agradecer igualmente a todas las instituciones que me han permitido y facilitado la realización de este mi Trabajo Fin de Máster:

A la Universidad de Valladolid y su Facultad de Ciencias, que puso a mi disposición espacios y materiales precisos, en estos tiempos tan complicados de pandemia en los que las medidas de contención de dicha pandemia dificultan tanto la normalidad de funcionamiento de esta Universidad.

Al Ministerio de Defensa de España y concretamente al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial que de la mano de mi tutor Raúl López Sánchez y de sus responsables me permitieron trabajar en este proyecto y me facilitaron los medios técnicos para llevarlo a cabo.

Al Ministerio del Interior- Dirección General de la Policía - Especialidad TEDAX-NRBQ que me proporcionaron los materiales para realizar los ensayos que se precisaron para obtener los datos prácticos que contiene este Trabajo Fin de Grado.

Y por último quiero agradecer a todas aquellas personas que hicieron que este periodo de desarrollo académico haya llegado a este punto.

Muchas gracias a todos.



## ÍNDICE

ACRÓNIMOS .....	IV
RESUMEN.....	V
ANTECEDENTES:.....	VII
<b>1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>IX</b>
<b>1.1. Objetivos -Planificación – Ejecución del TFM: .....</b>	<b>IX</b>
<b>1.1.1. Objetivos del TFM.....</b>	<b>IX</b>
<b>1.1.2. Planificación estructural: .....</b>	<b>IX</b>
<b>1.2. Materiales energéticos.....</b>	<b>X</b>
<b>1.2.1. Características químicas genéricas de los materiales energéticos .....</b>	<b>XII</b>
<b>1.2.2. Estabilidad / Degradación de HDEMs.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1.3. Narices electrónicas – “e-nose”.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1.3.1. e-noses y detección de explosivos .....</b>	<b>XV</b>
<b>1.4. Sensores químicos.....</b>	<b>XVI</b>
<b>1.4.1. Sensores eléctricos conductimétricos MOs .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1.4.1.1. Mecanismo operativo en sensores MOs.....</b>	<b>XVII</b>
<b>1.4.2. Sensores MOs de SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>XIX</b>
<b>1.5. Tratamiento de datos y análisis de patrones .....</b>	<b>XX</b>
<b>1.5.1. Preprocesado de la señal .....</b>	<b>XX</b>
<b>1.5.2. Reducción de dimensionalidad: .....</b>	<b>XX</b>
<b>1.5.3. Predicción:.....</b>	<b>XXI</b>
<b>1.5.4. Validación:.....</b>	<b>XXI</b>
<b>2.- MEDIOS Y MATERIALES ESPECÍFICOS PARA LA EJECUCIÓN DEL TFM ..XXII</b>	
<b>2.1. Gases de evaluación.....</b>	<b>XXII</b>
<b>2.2. Materiales energéticos.....</b>	<b>XXIII</b>
<b>2.3. Equipo e-nose.....</b>	<b>XXIII</b>
<b>2.4. Volúmenes de control.....</b>	<b>XXIV</b>
<b>2.4.1. Volumen de control 1.....</b>	<b>XXIV</b>
<b>2.4.2. Volumen de control 2.....</b>	<b>XXIV</b>
<b>3.- SELECCIÓN DE SENSORES PARA EL EQUIPO E-NOSE .....</b>	<b>XXV</b>
<b>3.1. Análisis general de sensores químicos para e-nose.....</b>	<b>XXV</b>
<b>3.2. Evaluación teórica de los sensores MOs para las condiciones de trabajo de una e-nose.</b>	<b>XXVI</b>
<b>3.2.1. Conclusiones del análisis teórico de sensores MOs para su uso en e-nose: .....</b>	<b>XXVII</b>
<b>3.3. Evaluación de sensores MOs comerciales “MQ” y selección de modelos para la e-nose.</b>	<b>XXVII</b>
<b>3.3.1. Criterios de selección de los sensores para el equipo.....</b>	<b>XXVIII</b>

<b>4.- EXPERIMENTAL</b> .....	XXXIII
<b>4.1. Primera etapa experimental: evaluación del comportamiento del equipo a concentraciones y naturaleza de gases conocidos.</b> .....	XXXIII
<b>4.1.1. Experimental:</b> .....	XXXIV
<b>4.1.1.1. Procedimiento operativo:</b> .....	XXXV
<b>4.1.1.2. Conclusiones de la 1ª Etapa Experimental:</b> .....	XXXVII
<b>4.2. Segunda Etapa Experimental: Comportamiento frente a materiales energéticos o HEDM y otros compuestos VOC</b> .....	XXXVII
<b>4.3. Tratamiento de datos experimentales.</b> .....	XLIV
<b>4.3.1. Preprocesado de la señal:</b> .....	XLIV
<b>4.3.2. Compresión de las señales:</b> .....	XLVI
<b>4.3.3. Reducción de dimensionalidad:</b> .....	XLVI
<b>4.3.4. Predicción- Entrenamiento:</b> .....	LI
<b>5.- EVALUACIÓN DE TRATAMIENTOS QUIMIOMÉTRICOS</b> .....	LIV
<b>6.- CONCLUSIONES</b> .....	LXIV
<b>Bibliografía</b> .....	LXV
<b>ANEXO I: MATERIALES ENERGÉTICOS – HEDMs de interés para este TFM</b> .....	LXVIII
<b>ANEXO II: E-NOSE</b> .....	LXXII
<b>ANEXO III: sensores SEMICONDUCTOR DE OXIDO METÁLICO - MOS “MQ´s”</b> LXXIV	
<b>ANEXO VI: VOLÚMENES DE CONTRÓL de análisis</b> .....	LXXVII
<b>ANEXO V: GASES</b> .....	LXXIX
<b>ANEXO VI: TABLAS Y DATOS.</b> .....	LXXX

## ACRÓNIMOS.

AF. Análisis Factorial.

ANFO: *Ammonium Nitrate – Fuel Oil*.

EDS. Equipo Detector de Explosivos.

ETD: Detector de Trazas de Explosivo.

FAA: *Federal Aviation Administration*.

FFAA: Fuerzas Armadas.

FFCCS: Fuerzas y Cuerpos de Seguridad.

FLD: Función Lineal Discriminante.

HEDM: *High Energy Density Materials*.

IUPAC: *International Union Pure and Applied Chemistry*.

LDA: *Linear Discriminant Analysis*.

MOs: *Metal Oxide Semiconductor*.

NATO/OTAN: Organización del Tratado Atlántico Norte.

PCA: *Principal Component Analysis*.

PENT: Tetranitrato de Pentaeritritol.

RNB: Redes Neuronales Bayesianas.

TFG: Trabajo Fin de Grado.

TFM: Trabajo Fin de Máster.

TNT: Trinitro tolueno.

UE: Unión Europea.

VOC/COV: Compuestos Orgánicos Volátiles.

## **RESUMEN:**

El presente TFM se desarrolla con la finalidad de evaluar las diferentes metodologías de tratamiento de datos utilizadas durante el proceso de entrenamiento de una e-nose, diseñada para su utilización como generador de alarmas de peligro frente a la presencia de materiales energéticos y como método de identificación rápido de estos compuestos. Siendo la finalidad última, la de crear un dispositivo electrónico con la capacidad operativa de detectar e identificar materiales energéticos para su utilización en el ámbito de la seguridad.

En este trabajo, se presentan las diferentes situaciones experimentales realizadas con una e-nose, de construcción propia, que abarcan desde la evaluación del comportamiento básico de su funcionamiento, hasta los eventos que nos permiten la toma de datos de interés para la generación de patrones de identificación de algunos compuestos. Para ello, se expondrá a la e-nose a gases de naturaleza conocida y a vapores desprendidos por diferentes materiales energéticos que se han sido seleccionados por ser materiales que habitualmente forman parte, como cargas, en artefactos explosivos/incendarios utilizados con el fin de atentar contra la seguridad. Los tratamientos quimiométricos de los datos adquiridos durante la etapa experimental nos permiten obtener una biblioteca de huellas olfativas para la identificación de dichos materiales.

Para llevar a cabo el presente estudio se diseñó y construyó una e-nose, realizando un estudio y selección previa de los sensores, los cuales condicionan la sensibilidad y selectividad a los diferentes materiales energéticos. Y con respecto a la arquitectura de la e-nose, se diseñó a un equipo portátil que permitiera su funcionamiento en remoto mediante el uso de tecnología inalámbrica. A lo largo del trabajo se diseñan y realizan ensayos de laboratorio que permiten diferenciar situaciones ambientales de aire limpio y las correspondientes a la presencia de vapores desprendidos por los materiales seleccionados: cuatro pólvoras de base nitrocelulósicas (pólvoras A-B-C-D), una pólvora pirotécnica de base percloratada (pólvora E), nitrato de amonio, dinamita, PENT, TNT, explosivo plástico C-3, isobutano, acetona, etanol e isopropanol.

## **ABSTRACT:**

This master's degree paper, is developed with the purpose of evaluating the different data processing methodologies used during the training process of an e-nose, designed for its use as a generator of danger alarms in the presence of energetic materials and as a method of rapid identification of these compounds. Being the ultimate purpose to create an electronic device with the operational capacity to detect and identify energy materials for use in the field of security.

This paper presents the different experimental situations carried out with an e-nose, of own design and construction, that allow the evaluation of the basic behavior of its operation and the data collection process for the generation of patterns of identification of some compounds. For this purpose, the e-nose will be exposed to gases and vapor from energetic materials that have been selected like materials that usually take part like charges in explosive or incendiary devices used against public security. The chemometric treatments of the data acquired during the experimental stage allow us to obtain a library of olfactory fingerprints for the identification of said materials.

To carry out this study, it was necessary to carry out the design and construction of our own e-nose, carrying out a study and prior selection of the sensors, which condition the sensitivity and selectivity to the different energetic materials.

During the work, laboratory tests are designed and carried out, to allow us to differentiate environmental situations of clean air and those corresponding to the presence of vapors given off by the selected materials: four nitrocellulose-based powders, one perchlorate-based pyrotechnic powder, ammonium nitrate, dynamite, PENT, TNT, C-3 plastic explosive, isobutane, acetone, ethanol and isopropanol.

## ANTECEDENTES:

El trabajo está relacionado y es continuación de anteriores proyectos [1] , [2], [3] .

En estos trabajos se pudo constatar que los sensores MOs (*Metal Oxide Semiconductor*) poseen una sensibilidad diferencial a los diferentes gases en función de su naturaleza oxidante o reductora, sensibilidad que se relacionó con la pendiente de la respuesta obtenida a los diferentes compuestos estudiados y, que la mezcla de gases proporcionaba una respuesta que estaba condicionada por la composición relativa de cada compuesto en el gas resultante , así como a la sensibilidad característica del sensor para cada compuesto.

Tabla 1: Resultados obtenidos para el sensor MOs MQ-135 frente a diferentes gases y configuraciones de sensibilidad del equipo y relación entre las sensibilidades de las configuraciones. [2]

COMPUESTO	SENSIBILIDAD (pendiente rango lineal)		LÍMITE RANGO LINEAL (ppm)		Relación Sensibilidad (S <sub>2</sub> /S <sub>1</sub> )
	CONFIGURACIÓN		CONFIGURACIÓN		
	I	II	I	II	
NO <sub>2</sub>	-3·10 <sup>-4</sup>	-0,015	> 300	5	50
éter	0,0024	0,010	75	113	4,21
etanol	0,040	0,306	8	5	7,65
acetona	0,0145	0,057	12	12	3,93

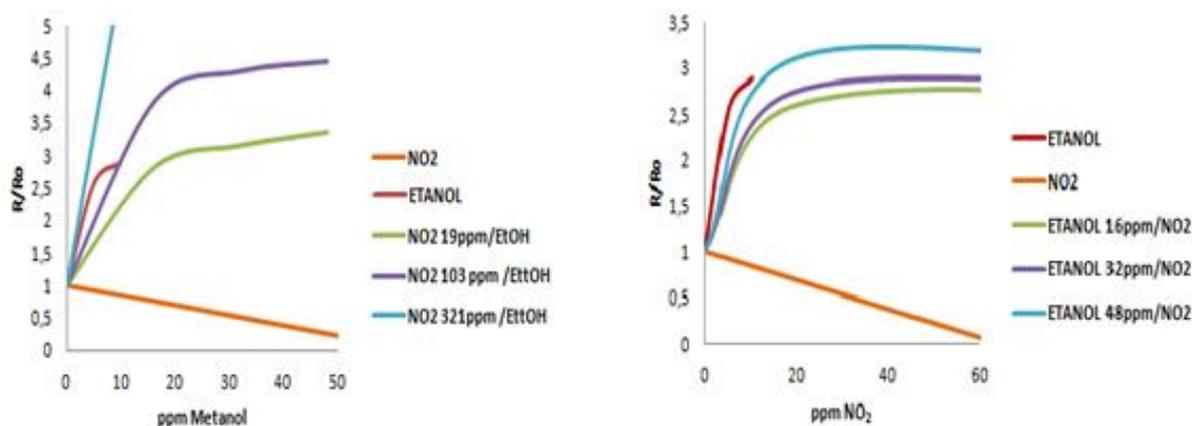


Figura 1: Variación de la respuesta del gas objetivo al ser expuesto a diferentes concentraciones de gases. [2].

Comprobada la capacidad de detección diferenciada de los sensores MOs comerciales a mezclas gaseosas, se valoró la capacidad para detectar gases desprendidos por diferentes tipos de explosivos con el fin de evaluar las capacidades de la *e-nose* como detector de explosivos. En este punto se comprobó que el equipo presentaba diferentes sensibilidades, referidas a las pendientes de la respuesta obtenida, de los diferentes materiales energéticos a los que se expuso y que por ello sería factible su utilización como equipo ETD.

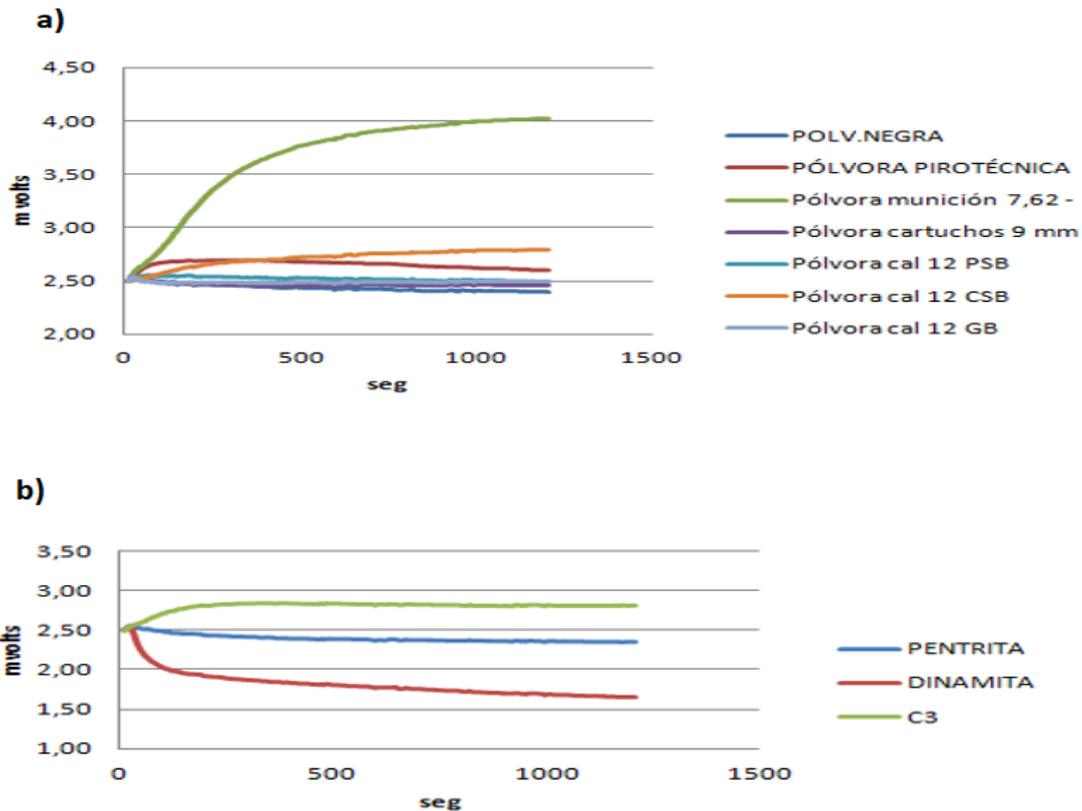


Figura 2: Señales obtenidas del sensor MQ 135 al ser expuesto a diferentes materiales energéticos en función del tiempo de exposición. [2]. (a)HEDMs: Propulsores. (b): Explosivos

Como resultado de los ensayos realizados se llegó a las conclusiones presentadas en el TFG [2], en las que se afirmaba que los sensores MOs presentaban capacidad de detección a nivel de partes por millón (ppm) para determinados gases, 5 ppm para el caso del NO<sub>2</sub>, y que poseían sensibilidad diferencial a gases y vapores de diferentes compuestos. Sin embargo, también se observaron una serie de inconvenientes, tales como la influencia de las condiciones atmosféricas: la lluvia producía distorsiones de la señal, así como elevados tiempos de respuesta por difusión pasiva de los gases hasta los sensores.

Lo anteriormente descrito nos ha llevado al actual estudio, en el cual se realizan cambios y actualizaciones del equipo, tanto en la parte de la arquitectura *hardware*, como en el tratamiento quimiométrico de los datos.

## **1.-INTRODUCCIÓN:**

Entre las mayores preocupaciones de las sociedades modernas se encuentra la de proporcionar un entorno seguro. Como respuesta a esta necesidad, las instituciones gubernamentales promueven la implementación de métodos y técnicas que permitan alcanzar estándares de seguridad adecuados a la demanda de los ciudadanos. En nuestro entorno de la Unión Europea (UE), muchos de estos nuevos proyectos se han desarrollado a través de distintos programas [4] [5]

Actualmente, la mayoría de los equipos Detectores de Trazas de Explosivos (ETD) en el mundo, son espectrómetros de ionización, debido a que poseen características de elevada sensibilidad, rapidez de análisis y selectividad. Sin embargo, hay una tendencia a sustituir estos equipos en base a diferentes problemáticas que plantean, referentes a la alta especialización del personal que los maneja, gran tamaño, elevado coste etc..., por lo que se abre un abanico de posibilidades al desarrollo de técnicas ETD, entre las que se encuentran las “*e-noses*”.

### **1.1. Objetivos -Planificación – Ejecución del TFM:**

#### **1.1.1. Objetivos del TFM.**

El trabajo se realiza con la finalidad de mejorar los resultados de un estudio sobre un equipo anteriormente desarrollado y cuya capacidad de respuesta fue presentada en anterior TFG [2]. Estas mejoras se evaluarán de acuerdo con las capacidades operacionales exigidas a los ETD:

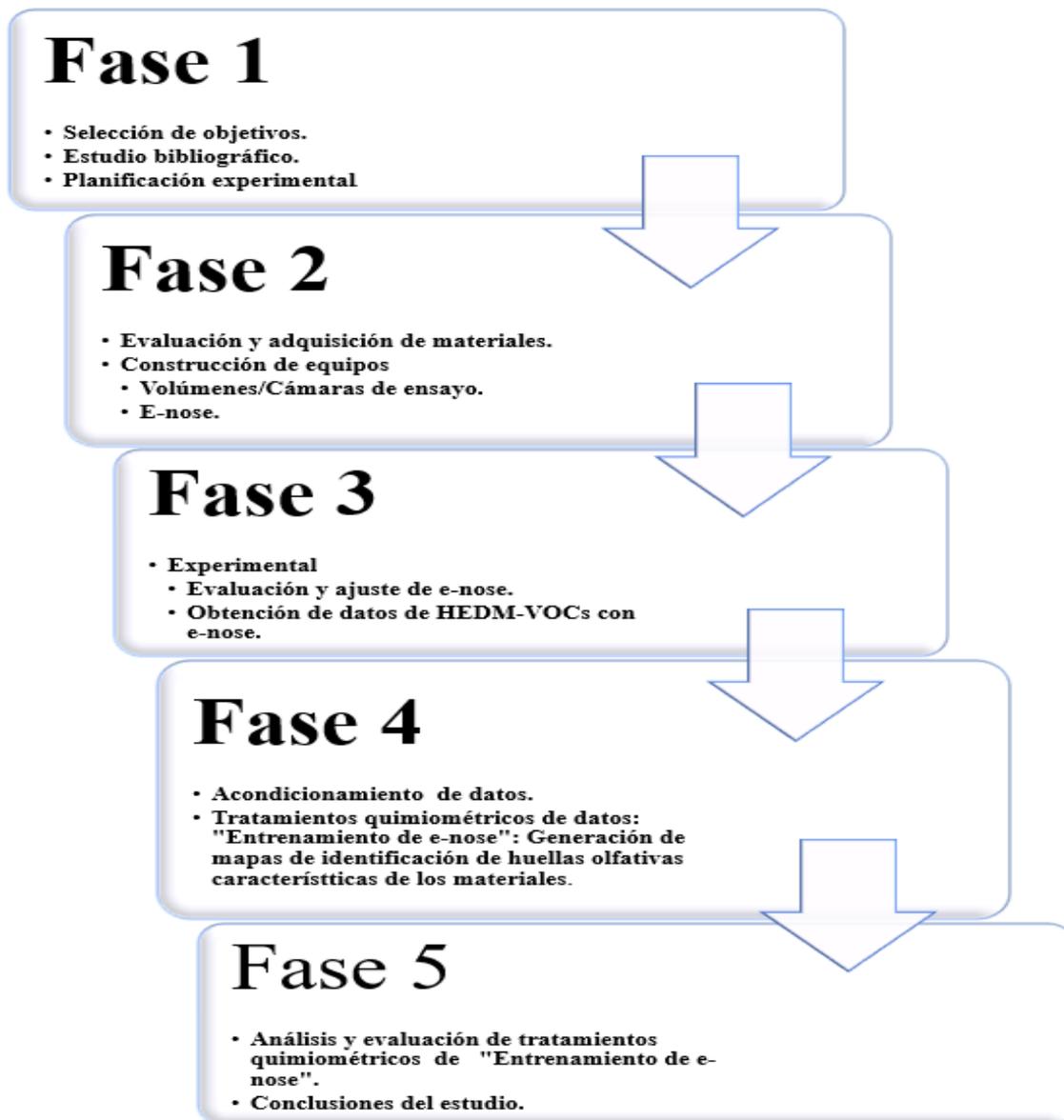
1. Estabilidad de las señales.
2. Baja relación señal/ruido.
3. Detección de materiales energéticos o materiales de alta densidad de energía (HEDM).
4. Velocidad de respuesta frente a la exposición a los materiales de interés.

Los tratamientos quimiométricos que se realizarán a las respuestas obtenidas de los sensores, se evaluarán según los criterios:

1. Capacidad de generación de diferentes niveles de alarma ante la presencia de materiales HEDM – VOC- aire.
2. Capacidad de identificación de los diferentes materiales energéticos.

#### **1.1.2. Planificación estructural:**

El trabajo ha sido planificado de acuerdo con el siguiente esquema y las etapas reflejadas en la *Figura 3*, fueron desarrolladas durante los seis primeros meses del año 2021.



*Figura 3: Diagrama de programación de la ejecución del TFM.*

## 1.2. Materiales energéticos.

Los denominados materiales energéticos son los compuestos químicos objetivo para la detección e identificación con nuestro equipo ETD. Estos materiales, también denominados materiales de alta densidad de energía (HDEMs), se caracterizan químicamente por la presencia en su estructura molecular de grupos nitrogenados. Recientemente se han integrado en este grupo algunos peróxidos.

Estos materiales han sido ampliamente utilizados como propulsores de municiones y cargas explosivas en el ámbito militar, de la industria civil [6] y, en el ámbito delictivo, para la realización de actos extremadamente violentos como atentados terroristas, y atracos especializados. Estando estos usos ampliamente documentados en la prensa y siendo su prevención es uno de los principales retos a los que se enfrentan las FFCCS de los estados.

La de detección precoz de los explosivos o materiales energéticos, en ambientes en los que su presencia no es deseada, es la principal motivación para el desarrollo del equipo ETD y de la realización de este TFM.

El concepto de material energético engloba tanto a explosivos, propulsores y compuestos pirotécnicos, que pueden ser compuestos puros o mezcla, los cuales son capaces de reaccionar produciendo una gran cantidad de energía en el orden de tiempo de los milisegundos. La energía liberada en la reacción de estos HDEM's no es mayor que la que produce un combustible, pero la principal diferencia estriba en que esa energía se genera en muy corto espacio de tiempo por lo que la potencia obtenida es mucho mayor.

Tabla 2: Capacidades energéticas de algunos combustibles y explosivos industriales. [7] [8] [9]

	Nombre comercial	Poder calorífico (cal/g)
<b>COMBUSTIBLES</b>	Propano <sub>comercial</sub>	11567
	Butano <sub>comercial</sub>	11402
	Carbón	5783
	Leña	1928-3855
<b>EXPLOSIVOS</b>	Amonita 21	831
	Ligamita	998
	Nagolita	925
	Riogel	820-860
	Riomex E 20/24/28	761 – 925 -1045
	ANFO Emunex 3000	833
	Nitroglicerina	1494
	Dinamita 3	917

La utilización de estos materiales en las sociedades modernas tiene un amplio apartado. Siendo su utilización proporcionalmente muy superior en la ingeniería civil y en el ámbito militar, frente al uso en el ámbito delictivo. Dicho interés radica principalmente en la relativa facilidad de su utilización y en la gran cantidad de energía que pueden liberar en un muy breve espacio de tiempo generando explosiones, como se denominan comúnmente los procesos de reacción súbita de los HDEM's, que combinan fenómenos químicos y físicos.

- Fenómenos químicos: reacciones red-ox que dan lugar a la formación de compuestos gaseosos con liberación de energía térmica en un breve período de tiempo.
- Fenómenos físicos: en los que la absorción de la energía liberada súbitamente por los productos gaseosos formados da lugar a efectos mecánicos y sónicos.

Estos fenómenos físicos y químicos definen 4 de las características propias que caracterizan cada HDEM y que serán determinantes para su utilización:

- Volumen de gas generado por unidad de masa.
- Energía calorífica liberada por unidad de masa.
- Temperatura de explosión.
- Presión específica.

Para la clasificación de los HDEMs es frecuente recurrir a las velocidades de propagación de la onda de presión que se transmite por el material para clasificar un HEDM como explosivo, propelente o pirotécnico; existiendo una gran variación tanto en la composición química como en las propiedades de compuestos que pueden pertenecer a una misma familia [10].

Los propelentes se caracterizan porque la reacción se transmite por el material a velocidad igual o inferior a la velocidad del sonido en ese material. En los materiales detonantes o explosivos la reacción se transmite por el material a velocidad superior a la velocidad de propagación del sonido ese material [11], y los materiales pirotécnicos son aquellos que, sin poderse clasificar en ninguna de las otras familias, son mezclas que contiene un compuesto combustible y un compuesto oxidante [10].

*Tabla 3 Subclasificación de materiales deflagrantes y detonantes en función de la velocidad de transmisión de la onda de presión. [8]*

<b>MATERIALES ENERGÉTICOS</b>	
<b>DEFLAGRANTES</b> <b>100-2000 m/s</b>	<b>DETONANTES</b> <b>2000-9000 m/s</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pólvoras industriales nitrocelulósicas.</li> <li>• Pólvora negra.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajos explosivos: 2000-3000 m/s</li> <li>• Explosivos medios - industriales: 3000-4500 m/s</li> <li>• Altos explosivos – militares: 4500-9000 m/s</li> </ul>

### **1.2.1. Características químicas genéricas de los materiales energéticos.**

De forma genérica, los materiales energéticos estarán compuestos por una fracción combustible (reductor) y otra fracción comburente (oxidante), para poder llevar a cabo la reacción redox que les caracteriza independientemente del ambiente en el que se encuentren. La ubicación de estas fracciones en la matriz del explosivo genera una nueva clasificación en función de su composición genérica:

- Mezclas explosivas: materiales en los cuales las fracciones combustible y comburente se encuentran en diferentes moléculas. P.ej: pólvoras, amonales, ANFOs.... Siendo los oxidantes más comunes: Nitratos, cloratos, percloratos...
- Sustancias explosivas: materiales con ambas fracciones red-ox en la misma molécula p.ej: nitroglicerina, TNT, PETN... Se suelen fabricar por introducción de grupos nitro en moléculas orgánicas, utilizando el ácido nítrico como reactivo donador de grupos nitro, por reacción con las moléculas orgánicas y cesión del grupo  $-NO_2$ .
- Otros explosivos: casos específicos de sustancias explosivas son las azidas de metales como p.ej. Pb, Hg, Ag y peróxidos orgánicos.

### **1.2.2. Estabilidad / Degradación de HDEM.**

La estabilidad química de materiales energéticos se considera un factor indispensable para asegurar las reacciones explosivas, sin embargo, los compuestos presentan cierta inestabilidad química, con el tiempo, que puede dar lugar a reacciones de descomposición susceptibles de producir reacciones en cadena. La inestabilidad química es más frecuente en las mezclas explosivas que en las sustancias puras, ya que a la degradación química de los compuestos puros debe sumársele la posibilidad de reacciones secundarias entre los componentes, y además puede alterarse por las condiciones de almacenamiento y manejo. [9]

Factores de inestabilidad en materiales explosivos:

- Tiempo: los materiales, con el paso del tiempo, van a sufrir procesos internos de degradación (redox, acidificación...) dando lugar a lo que se conoce como degradación natural.
- Temperatura: temperaturas para las que el explosivo no ha sido formulado pueden provocar cambios que modifiquen su comportamiento. Así pues, temperaturas demasiado elevadas pueden dar lugar a diferentes procesos de volatilidad y temperaturas demasiado bajas pueden provocar cristalizaciones los HEDMs.

- Humedad: puede dar lugar a reacciones de hidrólisis y disolución de sales.
- Luz: algunos materiales son susceptibles de sufrir fotólisis.
- pH: es un parámetro clave en los procesos de fabricación y conservación, debido a que la mayoría de las materias explosivas son susceptibles de descomponerse emitiendo vapores nitrosos.
- Biológicos: algunos materiales son susceptibles de sufrir biodegradaciones por procesos tanto aeróbicos como anaeróbicos.

### 1.3. Narices electrónicas – “e-nose”.

Las *e-nose* son equipos electrónicos que combinan un conjunto de sensores de análisis de gases con técnicas de identificación de patrones en las señales. Estos equipos son diseñados por biomimesis con los sistemas olfativos biológicos para el reconocimiento de olores, o huellas olfativas, mediante la obtención de señales electrónicas, fruto de la exposición de los sensores electrónicos a gases, mediante un sistema transductor que transforma la respuesta de los sensores en señales electrónicas cuantificables y un sistema con capacidad de identificación de patrones. [12].

El principio de funcionamiento de las *e-nose* sigue el esquema que se muestra a continuación:

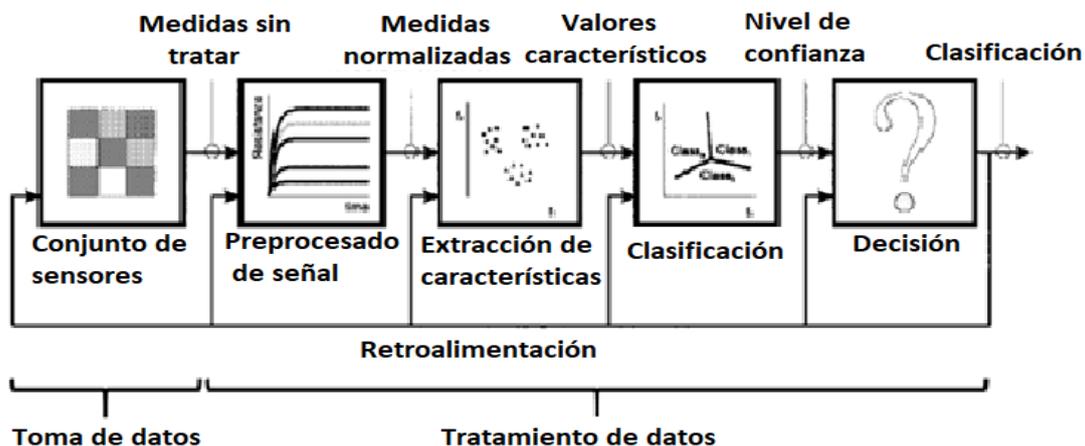


Figura 4: Arquitectura de funcionamiento característico de una *e-nose*. [13]

En este esquema básico de funcionamiento podemos diferenciar 2 apartados principalmente:

1. Toma de datos: parte del proceso que concierne al *hardware* elegido y que es responsable de proporcionar los datos para el análisis de detección e identificación.

2. Tratamiento de datos: parte del proceso responsable de generar las “huellas olfativas digitales” y crear los patrones de reconocimiento de sustancias.

Estos equipos pueden ser una de las soluciones en la detección de HDEMs, por su sensibilidad, selectividad, rapidez de respuesta y bajo consumo de energía, además de su pequeño tamaño y posibilidades para el trabajo en remoto [14, 11], pudiendo complementar, o ser alternativa, a otros procedimientos actualmente utilizados y basados en la detección animal que presentan limitaciones por fatiga física y riesgo letal [15] .

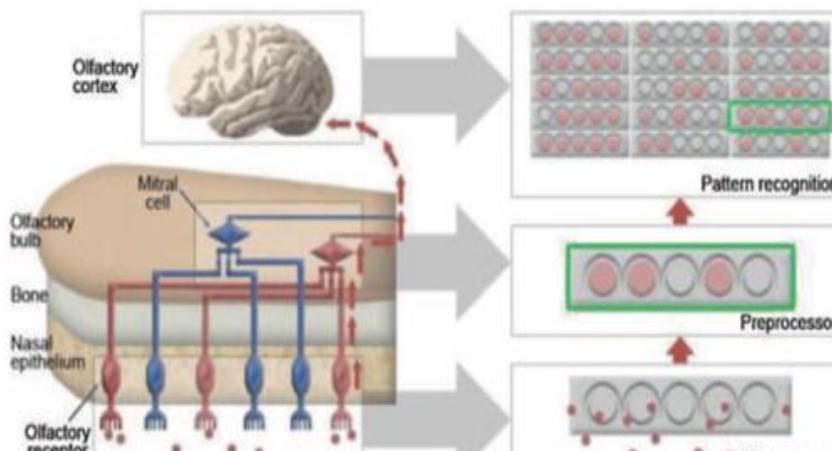


Figura 5: Esquema de biomimesis sistema olfativo biológico / e-nose

### 1.3.1. e-noses y detección de explosivos.

Como se ha indicado anteriormente la detección temprana de materiales energéticos con el fin de mejorar la seguridad es una de las prioridades en materia de prevención de las FFCCS y FFAA.

Las técnicas de detección de HEDMs se dividen en dos grandes grupos: las técnicas de detección de masa que aprovechan la elevada densidad de estos materiales y las técnicas de detección de trazas que basan su funcionamiento en la detección o identificación del HDEM en base a vapores u olores, destacando el uso de perros adiestrados.

El valor de la presión de vapor aceptado como limitante para la detección de materiales energéticos por medio del olor o vapores desprendidos, es del orden de  $10^{-3}$  Pa a 25 °C. Actualmente, existen pocos materiales energéticos susceptibles de ser identificados y detectados directamente mediante el uso de equipos ETD *e-nose*. Para tratar de paliar estos problemas, en los ETD -*e-nose*, es posible combinar los métodos de detección de vapores con sistemas de preconcentración y, de esta forma aprovechar la dependencia de la presión de vapor y la estabilidad de estos compuestos con la temperatura, para

conseguir aumentar la concentración de los vapores e incrementar la capacidad de detección.

El trabajo de obtención de librerías, conocido como fase de entrenamiento, permitirá la identificación de un mayor número de materiales y así reducir del número de falsos negativos y positivos, ya que estos sistemas ETD están limitados a la identificación de los compuestos cuyos patrones se encuentren presentes en su librería [11].

#### **1.4. Sensores químicos.**

La selección de los sensores adecuados para el cabezal detector de la e-nose es uno de los factores principales que determinarán la sensibilidad y selectividad del equipo, permitiendo diferenciar entre los diferentes HDEMs de interés. Por ello para la consecución de objetivos del presente TFM, se ha prestado especial interés a la selección de estos sensores, con un apartado específico. El acondicionamiento y puesta en marcha de los sensores químicos de la e-nose, también son relevantes en la sensibilidad del equipo.

Los sensores son los componentes de la e-nose que proporcionarán la señal original para construir una huella olfativa electrónica, característica de cada sustancia y cada conjunto de sensores, y que permitirá realizar una aproximación a un sistema biológico de identificación de olores. De esta manera, un conjunto de respuestas independientes de cada receptor proporciona una respuesta multivariable que, mediante técnicas de tratamiento de datos y reconocimiento de patrones, son adaptadas para generar un patrón que es identificado por el cerebro como un olor específico [16, 17].

Para la construcción de nuestra e-nose y posterior desarrollo del TFM se han seleccionado los sensores denominados por la IUPAC como “Sensores Eléctricos” y que define como aquellos dispositivos de medida, basados en cambios eléctricos, en los que no tiene lugar procesos electroquímicos, pero en los cuales hay cambios en la señal debidos a variaciones de las propiedades eléctricas provocadas por la interacción del sensor con los analitos. [18] Concretamente, se han utilizado sensores semiconductores de óxido metálico, denominados MOs.

##### **1.4.1. Sensores eléctricos conductimétricos MOs.**

Los sensores conductimétricos MOs son sensores químicos basados en el cambio de conductividad eléctrica de su superficie sensible, formada por óxidos metálicos semiconductores, en función de la concentración y la naturaleza, oxidante o reductora, de

las moléculas gaseosas con las cuales interaccionan. Las sustancias gaseosas pueden interaccionar con el sensor en la superficie sensible mediante diferentes formas: difusión, adsorción, catálisis, reacciones químicas o bien por desplazamiento del oxígeno ambiental.

La medida se realiza aplicando una intensidad de corriente entre los electrodos de manera que la diferencia de potencial eléctrico entre ellos es monitorizada y transformada en una medida de voltaje mediante un circuito electrónico.

#### 1.4.1.1. Mecanismo operativo en sensores MOs.

El principio más ampliamente aceptado para explicar la sensibilidad de los sensores semiconductores de óxidos metálicos se refiere al papel que efectúa el oxígeno adsorbido en la superficie del MOs. La adsorción del oxígeno,  $O_2$ , implica la formación de especies como  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ , sobre la superficie del sensor y estas especies de oxígeno, al reaccionar con los vapores, son las responsables de la variación conductividad.

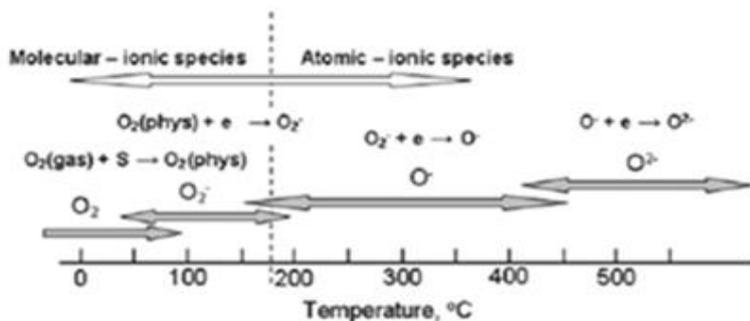


Figura 6: distribución de especies de oxígeno en la superficie sensible del sensor en función de la temperatura de trabajo. [19]

De acuerdo con la distribución de especies (Figura 6) y el diagrama de energías, (Figura 7) la forma ionizada del oxígeno ( $O^-$ ) será la predominante en la superficie de los sensores MOs a las condiciones de temperatura de trabajo (350-400°C), siendo la forma energéticamente más favorable en comparación con la forma molecular eléctricamente neutra.

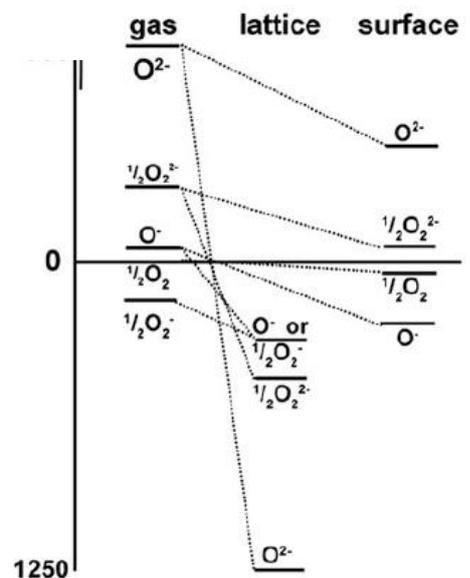


Figura 7: diagrama de energías de las especies de oxígeno.

Las formas iónicas del oxígeno ( $O_2^-$ ,  $O^-$ ) pueden existir como especies móviles sobre la superficie del óxido por largos períodos de tiempo. El ión  $O_2^-$ , solo puede ser estabilizado sobre la superficie en las posiciones vacantes de la red, puesto que es una especie energéticamente muy inestable.

Cuando las moléculas de  $O_2$  son adsorbidas sobre la superficie del óxido metálico, extraen electrones de la banda de conducción y retienen estos electrones sobre la superficie en forma de iones. Este proceso genera una alteración de la banda y genera una zona de ausencia de electrones que se denomina "Capa de espacio de carga" y cuyo espesor se corresponde con la longitud de la alteración de la banda [19].

Hay diferentes causas de alteración que pueden dar lugar a la disminución del espesor y del tamaño de la banda, dando lugar a un aumento de la conductividad del semiconductor:

- Reacciones de las especies de oxígeno adsorbido con gases reductores.
- Competencia por la adsorción y sustitución por otras moléculas gaseosas en los centros activos del óxido metálico.

La cantidad de especies cargadas adsorbidas determina la altura de barrera de potencial de Schotky, la anchura de la capa de distribución de la carga y con ello la conductividad.

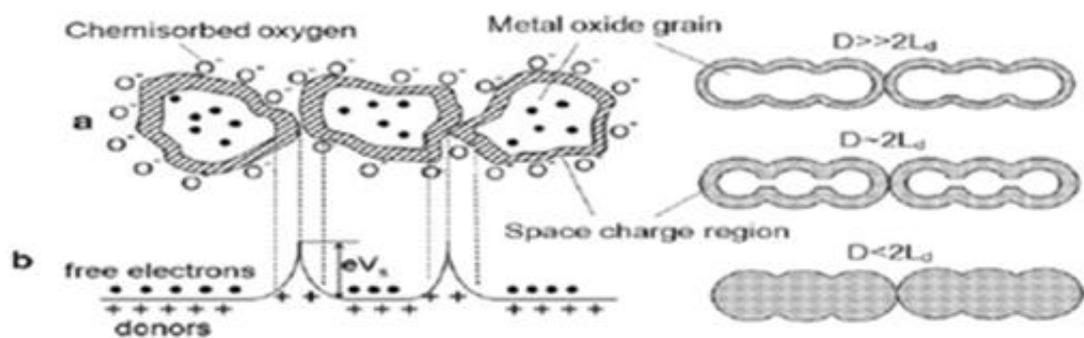


Figura 8: Distribución del oxígeno en la superficie del  $SnO_2$  y barrera Schotky generada por la distribución de carga en la superficie del grano.

a) Diagrama de energía/zona.

b) Influencia de la forma del grano en el mecanismo de capa de conducción en MOs policristalinos.

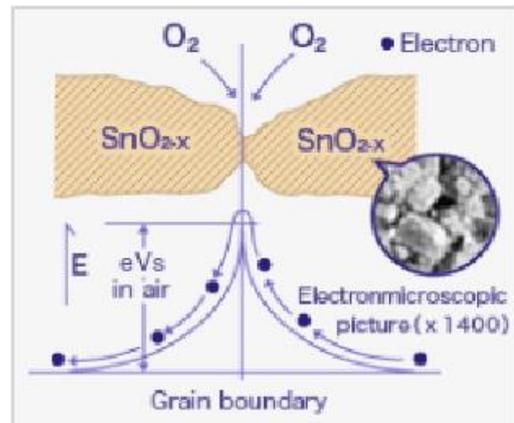
[19]

Etapas del mecanismo:

1. Material sensible expuesto al aire:

El oxígeno es adsorbido sobre la superficie del MOs. La elevada afinidad electrónica del oxígeno atrae los electrones libres desde el interior del óxido metálico formando una barrera de potencial en los límites de grano.

Esta barrera de potencial dificulta el flujo de electrones generando una mayor resistencia eléctrica del sensor en contacto aire sin analitos.



2. Material sensible expuesto a gases:

Al exponer el material sensible a gases reductores, p.ej: NO, CO, NH<sub>3</sub>..., la reacción de oxidación de estos gases ocurre, preferentemente, con el oxígeno presente sobre la superficie del MOs. La concentración de oxígeno sobre la superficie del MOs disminuye, y el valor de la barrera de potencial se reduce, provocando que la resistencia eléctrica del sensor disminuya.

#### 1.4.2. Sensores MOs de SnO<sub>2</sub>.

Dentro de los sensores MOs comerciales, en el mercado destacan aquellos cuyo elemento sensible está formado por SnO<sub>2</sub>. Estos sensores se caracterizan por ofrecer una alta sensibilidad, alta relación superficie/volumen, y requerir temperaturas de trabajo de entre 300 y 400 °C. Es frecuente que este tipo de sensores contengan agregados de metales preciosos en su estructura, que hacen de catalizadores y ofrecen una mejora de la sensibilidad. Uno de los inconvenientes de estos sensores, más frecuentemente reflejado en la bibliografía, es la relativamente baja selectividad de la respuesta de estos sensores frente a gases reductores.

La respuesta de estos sensores MOs – SnO<sub>2</sub>, está determinada por una serie de factores:

1. Construcción: el material sensible puede estar construido por deposición sobre un sustrato o bien por sinterización de partículas de SnO<sub>2</sub>.
2. Humedad ambiental: la respuesta de la superficie de SnO<sub>2</sub> a la presencia de gases con propiedades red-ox se ve afectada por la humedad ambiental, ya que la superficie del

sensor tiene tendencia a adsorber mayores cantidades de agua que de oxígeno; siendo este factor de importancia para temperaturas de trabajo por debajo de los 250 °C.

3. Temperatura de superficie del sensor: condiciona la especie de oxígeno predominante y favorece la desorción de humedad de la superficie sensible.

4. Presión parcial de oxígeno: el correcto funcionamiento de este tipo de sensores está condicionado a una presencia de oxígeno en el ambiente constante.

[20]

5. Presencia de metales preciosos tales como Ag, Pd y Pt, que se adicionan como catalizadores que modifican la sensibilidad y selectividad de la superficie de SnO<sub>2</sub>. En los casos en los que el metal añadido es Pd o Pt se produce una mejora del comportamiento del SnO<sub>2</sub> ante temperaturas de trabajo inferiores; aspecto que se explica por efecto *spill-over*. [21].

## **1.5. Tratamiento de datos y análisis de patrones**

La bibliografía consultada referencia la importancia de los procesos de tratamiento de datos para obtener resultados óptimos con las *e-noses* en el reconocimiento de patrones y la precisión de los resultados [13, 17, 22, 23].

La fase de tratamiento de datos comienza tras la adquisición de la señal por parte de los sensores, seguida de una secuencia de procesos que se enumeran a continuación.

### **1.5.1. Preprocesado de la señal:**

La posibilidad de utilizar algoritmos en esta etapa se puede clasificar en tres escalones:

- I. Manipulación de la línea base: transforma la señal del sensor respecto de la línea base para mejorar el contraste y suavizar la deriva de la señal del sensor.
- II. Compresión de las señales: se utiliza para reducir el número de medidas, conseguir un suavizado de las mismas, y obtener parámetros descriptivos a partir de los valores de respuesta transitorios de los sensores.
- III. Normalización: prepara el vector respuesta del conjunto de los sensores para su uso en el reconocimiento de patrones. Permite compensar la influencia de la concentración de analito y la deriva del sensor en el valor del sensor.

### **1.5.2. Reducción de dimensionalidad:**

Las técnicas de reducción de la dimensionalidad más utilizadas en el análisis de datos de *e-nose* son el Análisis de Componentes Principales (PCA) y el Análisis Lineal Discriminante (ALD). Ambas técnicas estadísticas permiten reducir la dimensionalidad

de la matriz de datos, evaluar la información contenida en las variables respuesta de los sensores y mejorar la probabilidad de acierto.

### **1.5.3. Predicción:**

El objetivo de esta etapa es generar un patrón olfativo de las diferentes clases de compuestos analizados. En la bibliografía se recogen tres técnicas: clasificación, regresión y agrupamiento o *clustering*.

- **Clasificación:** asigna un olor de una muestra a una de las clases de olores anteriormente clasificadas. Las técnicas de clasificación en *e-nose* más utilizadas son “Clasificación por el “K” vecino más cercano” y las “Técnicas de redes neuronales artificiales”. Ambas técnicas pueden generar problemas por la complejidad de los cálculos involucrados.
- **Regresión:** el objetivo de esta técnica es la predicción de una serie de propiedades de los analitos, concentración y pureza. Establece modelos predictivos partiendo de un conjunto de variables independientes (respuesta de los sensores de gas) para llegar a un conjunto de variables categóricas dependientes.
- **Clustering o Agrupamiento:** Es un proceso de aprendizaje no supervisado que no precisa de patrones de agrupamiento previos. Su objetivo es obtener las relaciones estructurales, o similitudes, entre diferentes olores para agrupar las muestras en función de la mayor similitud con las relaciones obtenidas.

### **1.5.4. Validación:**

Una vez realizados los pasos anteriores, los cuales permiten la obtención de patrones de reconocimiento de huellas olfativas, es preciso evaluar la habilidad del modelo creado para predecir correctamente la situación de un nuevo dato y, de esta forma, reducir en lo posible los errores sistemáticos de los equipos *e-nose* y del tratamiento de datos.

Forma parte de los objetivos de este TFM la realización de las etapas de “Preprocesado de Señales”, “Reducción de dimensiones” y “Predicción” de los datos proporcionados por la *e-nose* al enfrentarla a diferentes HDEM y VOCs (precursores o materiales auxiliares de fabricación de estos).

## 2.- MEDIOS Y MATERIALES ESPECÍFICOS PARA LA EJECUCIÓN DEL TFM.

Para realizar este TFM ha sido preciso contar con una serie de medios materiales en función de la etapa de ejecución.

Tabla 4: Medios materiales utilizados.

MEDIOS MATERIALES	
Material de Consulta.	Material escrito y de consulta. Recogido en el apartado "Bibliografía" del presente TFM.
Espacios físicos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Laboratorio de la UVA.</li> <li>• Espacios de la Especialidad de Explosivos de la Policía Nacional de España.</li> </ul>
Material de laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipos de medida: balanza de precisión Selecta ©(±0.001g).</li> </ul>
Volúmenes de control.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de control I: cámara de Volumen conocido, 125,00 ± 0.05 litros, construido exproceso para la evaluación de la sensibilidad de los MOs utilizados en el equipo <i>e-nose</i>.</li> <li>• Volumen de control II: circuito cerrado de circulación de aire y gases para la toma de datos de los materiales energéticos evaluados. Este circuito permite la toma de datos en atmósfera controlada para minimizar la distorsión por presencia de interferentes atmosféricos</li> </ul>
Equipo de medida.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipo de análisis de gases <i>e-nose</i>, fabricado por D. Raúl López Sánchez cotutor de este TFM, cuyo elemento sensible está construido con sensores MOs y arquitectura hardware Arduino.</li> </ul>
Gases de evaluación.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aire filtrado.</li> <li>• N<sub>2</sub>O.</li> </ul>
Materiales energéticos para análisis.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propulsores de diferente cartuchería/munición.</li> <li>• Explosivos industriales.</li> <li>• Sales energéticas.</li> <li>• VOCs.</li> </ul>
Equipos informáticos y software.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipo informático ACER</li> <li>• Software Office – EXCEL 2019 pro ©.</li> <li>• Software estadístico “Statgraphics18”.</li> </ul>
Material auxiliar.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbón activo.</li> <li>• Equipo de limpieza por ultrasonidos.</li> </ul>

### 2.1. Gases de evaluación.

Para la evaluación del funcionamiento se ha utilizado:

- I. Aire filtrado, el cual permite comprobar la estabilidad del equipo y su línea base, se ha obtenido *in-situ* mediante el bombeo de aire atmosférico a través de un recipiente

hermético que contenía en su interior carbono activo, actuando de filtro de gases químicos.

II. N<sub>2</sub>O: Obtenido de cargas comerciales (alimentarias) de un 99.9% de pureza.

## 2.2. Materiales energéticos

Para la realización de los ensayos de detección y caracterización de HEDMs, realizados con el ETD, se han seleccionado una colección de compuestos representativos que incluyen tanto propulsores como explosivos industriales, de uso militar y civil, así como sales explosivas. La selección de estos compuestos se ha realizado con la finalidad de comprobar las capacidades del equipo frente a la mayor variedad posible de compuestos de interés y a su vez teniendo en cuenta las limitaciones que supone la disponibilidad de estos materiales, tanto de seguridad como administrativas.

Tabla 5: HEDMs utilizados en los ensayos del TFM.

<b>MATERIALES ENERGÉTICOS</b>		
<b>Clasificación</b>		<b>Identificación TFM</b>
<b>Grupo</b>	<b>Subgrupo</b>	
Propulsores	Deflagrantes	Pólvora A
		Pólvora B
		Pólvora C
		Pólvora D
		Pólvora E
Detonantes	Industrial	Dinamita
	Industrial / militar	Pentrita
	Militar	TNT
	Militar	C-3
Sales explosivas	Industrial	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>

Las características y el origen de los HEDMs utilizados en este TFM se encuentran recogidos en el ANEXO I del mismo.

## 2.3. Equipo *e-nose*.

El equipo *e-nose* es de diseño y desarrollo propio y del Dr. Raúl López Sánchez y se corresponde con la evolución de los equipos de anteriores proyectos tal como se ha indicado anteriormente [1], [2].

Consta de un cabezal detector, con tres sensores MQ en su interior, un modulo de recepción y almacenamiento de señales y fuente de alimentación.

Los detalles de arquitectura del equipo se detallan más adelante en ANEXO II.

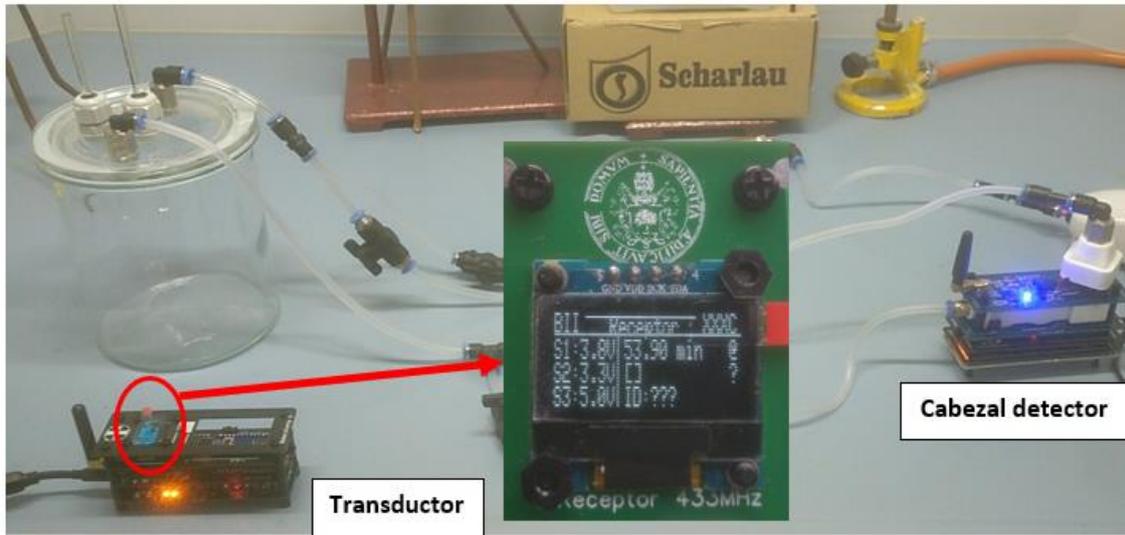


Figura 9: Componentes principales de la e-nose y detalle de información aportada por el transductor durante puesta a punto de funcionamiento.

#### 2.4. Volúmenes de control.

Para realizar las operaciones de toma de datos fue preciso construir una serie de cámaras de ensayo que nos permitieran tener un control lo más preciso posible de la atmósfera en la que se llevaran a cabo las mediciones. Estos equipos auxiliares se han denominado “Volumen de control 1” y “Volumen de control 2”.

##### 2.4.1. Volumen de control 1.

##### 2.4.2. Volumen de control 2.

La arquitectura y método de trabajo con estos equipos se detalla en el ANEXO IV.

### 3.-SELECCIÓN DE SENSORES PARA EL EQUIPO E-NOSE

#### 3.1. Análisis general de sensores químicos para *e-nose*.

Previamente a la construcción de nuestra *e-nose*, se ha realizado un análisis de las necesidades del equipo en base a los requerimientos determinados en la bibliografía, que se han ido mostrando en los puntos anteriores de este TFM, para ETD *e-nose*. Dada la importancia que una correcta selección de estos componentes tiene en la sensibilidad y selectividad del equipo, se decidió llevar a cabo un estudio preliminar de los diferentes sensores que se encuentran en el mercado y que pudieran ser utilizados para el fin del presente TFM.

Como parámetros determinantes para la elección de nuestros sensores se priorizó su disponibilidad en mercado, bajo costo, adaptación al hardware de arquitectura Arduino y la existencia de numerosa bibliografía sobre su uso y comportamiento en *e-nose*.

De la bibliografía consultada, se realizó una selección relacionada con la idoneidad de los sensores para nuestro proyecto.

Tabla 6: Comparativa de parámetros operacionales de sensores de gas utilizables en ETD portátiles. [19] [24]

Parámetro evaluado	Tecnología del sensor.			
	Quimioresistivo MOs	Quimioresistivo Polímero	CHEMFET	Resonancia de plasmón superficial
Sensibilidad	Medio	Medio	Alto	Alto
Selectividad	Medio	Bajo	Medio	Alto
Robustez	Medio	Medio	Alto	Medio
Consumo energético	Alto	Bajo	Medio	Medio
Tamaño	Bajo	Bajo	Medio	Medio
Sobrecalentamiento	Bajo	Bajo	Medio	Alto
Adaptable a Arduino	Si	Si	Si	No
Costo	Bajo	Medio	medio	Alto
Disponibilidad mercado	Alta	Alta	Alta	Baja

De los datos mostrados en la tabla 4 se interpretó que los sensores que mejor podrían adaptarse al proyecto podrían ser los sensores quimio-resistivos MOs.

### **3.2. Evaluación teórica de los sensores MOs para las condiciones de trabajo de una e-nose.**

Se ha llevado a cabo la evaluación de los sensores MOs para determinar si las condiciones de trabajo, tales como factores ambientales de temperatura, humedad y tiempo de trabajo del equipo, pudieran tener influencia en los resultados de las medidas,

Para llevar a cabo este objetivo, se ha recurrido al repositorio web de datos de entrenamiento de *machine learning* para la obtención de los datos apropiados [25]. Los datos analizados han sido seleccionados del repositorio por considerar que proporcionaban la mayor información posible respecto a las condiciones operacionales que influyen en la respuesta. El archivo obtenido proporciona los datos de un conjunto de 14 sensores MOs, de sensibilidad cruzada, al ser expuestos a diferentes concentraciones de CO, a diferentes temperaturas ambientales y de humedad, con diferentes temperaturas de trabajo de los sensores.

El estudio preliminar de los datos determinó que las condiciones óptimas de trabajo de los sensores son aquellas en las que estos trabajan a la temperatura de trabajo más elevada, la inferior genera fluctuaciones de las medidas a las mismas condiciones de concentración de CO, temperatura y humedad.

Por ello se ha realizado un cribado de datos, seleccionando aquellos en los que la temperatura de trabajo de los sensores era la superior, por proporcionar datos de medida reproducibles.

Para la evaluación de la influencia de las condiciones atmosféricas de trabajo, temperatura y humedad, se ha llevado a cabo un análisis ANOVA de los datos, utilizando para ello el software Statgraphics ©, tomando como variable dependiente la concentración de CO y alternativamente la humedad ambiente y la temperatura ambiental como variables dependientes, para cada sensor.

Como resultado del ANOVA, se ha determinado que, para las condiciones de trabajo de los sensores, de alta temperatura de la superficie y flujo de aire constante, la influencia de la humedad y temperatura ambiental, a los que el análisis de ANOVA mediante Statgraphics ©, ha identificado una relación lineal, tienen significancia estadística en el resultado proporcionado por los sensores al enfrentarlos a diferentes concentraciones de CO, con un nivel de confianza del 95%. Siendo estos resultados coincidentes con lo citado en la bibliografía. [19]

Tabla 7: Tabla resumen de características generales de los datos analizados para el estudio del comportamiento de los sensores MOs mediante ANOVA [25]

Características del Análisis de datos ANOVA de sensores MOs		
Nº de variables	19	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentración CO</li> <li>• Humedad</li> <li>• Temperatura ambiental</li> <li>• Flujo de aire en los sensores.</li> <li>• Temperatura de trabajo de sensor.</li> <li>• 14 sensores MOs</li> </ul>
Nº de entradas de datos	979	
Tipología.		ANOVA

Las tablas y resultados del Análisis Factorial realizado se presentan en el ANEXO VI del presente TFM.

### 3.2.1. Conclusiones del análisis teórico de sensores MOs para su uso en e-nose:

1. Las condiciones ambientales de humedad y temperatura presentan influencia significativa para la toma de datos en equipos dotados de sensores MOs que trabajan a elevada temperatura en su superficie sensible. Por lo tanto, es necesario llevara cabo el pretratamiento de las señales obtenidas para minimizar los efectos ambientales en las medidas.
2. La estabilidad de la temperatura sensible del sensor es prioritaria para la obtención de respuestas reproducibles de los sensores.

### 3.3. Evaluación de sensores MOs comerciales “MQ” y selección de modelos para la e-nose.

Seleccionados los sensores electroquímicos MOs, por los análisis presentados en los 2 anteriores apartados, se optó por la gama comercial denominada “MQ”. Estos sensores comerciales destacan por la sencillez que ofrecen para su incorporación en la arquitectura del equipo, su disponibilidad en el mercado, bajo costo y estar construidos con cápsula

antideflagración; medida de seguridad que se consideró necesaria para el análisis de vapores de HEDMs y VOCs.

Los sensores MQ son sensores MOs de sensibilidad cruzada, esto quiere decir que son sensibles a una variedad de gases común, pero cambian su sensibilidad, y por lo tanto su respuesta, a cada uno de ellos. Esta propiedad de sensibilidad cruzada está recogida en la bibliografía consultada como criterio aceptado para la construcción de *e-nose* ETD, pero



Figura 10: Gama de sensores de gases MQ comerciales.

implican la utilización de técnicas de tratamiento de datos y reconocimiento de patrones [13] [17] [26].

Tabla 8: Sensores MQ evaluados y gases para los que son recomendados por el fabricante.

MQx	GAS OBJETIVO
MQ 2	H <sub>2</sub> -Combustible
MQ 3	Alcohol
MQ 4	Combustible
MQ 5	Combustible
MQ 6	Combustible
MQ 7	CO
MQ 8	H <sub>2</sub>
MQ 9	CO- Combustible
MQ 135	NH <sub>3</sub> -NO <sub>x</sub>

### 3.3.1. Criterios de selección de los sensores para el equipo.

Para la selección de los sensores MQ se adoptan una serie de parámetros, considerados apropiados para la función ETD del equipo. Asignando puntuaciones a los sensores teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- Bajo límite inferior de detección de concentración. Este parámetro se ha considerado el más importante para un equipo ETD ya que la detección de gases provenientes de explosivos se orienta a un bajo nivel de concentraciones.
- Sensibilidad a los gases. Entendido este parámetro como la suma de la puntuación concedida en función de la pendiente promedio de los valores  $\log (R_s/R_o) \cdot 10^4$ ,

obtenidos de las hojas técnicas, y del valor de la varianza de la respuesta de cada sensor a las distintas concentraciones de los mismos gases.

- Baja relación lineal de las respuestas de los sensores a los mismos estímulos.

Para la evaluación de los diferentes sensores MQ del mercado se recurrió a los datos proporcionados por las hojas técnicas de los mismo. Se extrajeron los datos relativos a la señal proporcionada por los diferentes sensores al ser expuestos a los mismos gases y concentraciones y se realizaron los siguientes análisis:

### Rangos de concentraciones de trabajo óptimos:

Tabla 9: Rangos de concentraciones de gases para los que los diferentes sensores MQ han sido diseñados.

	MQ								135
	2	3	4	5	6	7	8	9	
<b>Concentración inferior (ppm)</b>	200								10
<b>Concentración superior (ppm)</b>	10000								1000
<b>Rango concentración (ppm)</b>	9800								990

### Matriz de varianzas-covarianzas:

ppm	ppm	MQ 2	MQ 3	MQ 4	MQ 5	MQ 6	MQ 7	MQ 8	MQ 9
105000									
MQ 2	-	1,90							
MQ 3	-	-	0,32						
MQ 4	-	+	-	2,10					
MQ 5	-	+	-	+	1,92				
MQ 6	-	+	-	+	+	12,33			
MQ 7	-	-	+	-	-	-	0,53		
MQ 8	-	+	-	+	+	+	-	84,79	
MQ 9	-	-	+	-	-	-	+	-	0,56

Se ha interpretado que, aquellos sensores con mayor varianza serían los óptimos ya que podrían ofrecer variaciones de medida mayores a los mismos cambios en la composición del aire y, por lo tanto, ofrecerán una mayor sensibilidad para el equipo. Se puede observar que los sensores MQ8 y MQ6 poseen valores de varianza significativamente superiores al resto de sensores frente a los mismos gases objetivo.

### Matriz de Correlación:

	ppm	MQ 2	MQ 3	MQ 4	MQ 5	MQ 6	MQ 7	MQ 8	MQ 9
ppm	1								
MQ 2	> 0,6	1							
MQ 3	> 0,6	-0,06	1						
MQ 4	-0,16	> 0,6	-0,54	1					
MQ 5	-0,20	> 0,6	-0,50	> 0,6	1				
MQ 6	-0,14	> 0,6	-0,56	> 0,6	> 0,6	1			
MQ 7	-0,53	-0,29	> 0,6	> 0,6	> 0,6	> 0,6	1		
MQ 8	-0,45	> 0,6	-0,28	> 0,6	> 0,6	> 0,6	-0,43	1	
MQ 9	-0,57	-0,24	> 0,6	> 0,6	> 0,6	> 0,6	> 0,6	-0,41	1

La matriz de correlación nos permite comprobar si existe relación lineal entre la respuesta proporcionada por un sensor y la de otro sensor ante un mismo estímulo externo. Como ya hemos indicado en el apartado de tratamiento de datos de este TFM, si existe una alta relación lineal entre las respuestas proporcionadas por los sensores repercute en la presencia de redundancia de información y esto da lugar a problemas para extraer la información suficiente para la identificación de compuestos ya que puede producirse disminución de información relevante para tal fin.

### Promedio de las pendientes de la respuesta de los sensores a diferentes gases.

Tabla 10: Media de las pendientes de las señales obtenidas de los sensores MQ al ser expuestos a diferentes concentraciones de gases.

	MQ 2	MQ 3	MQ 4	MQ 5	MQ 6	MQ 7	MQ 8	MQ 9	MQ 135
<b>Promedio Pendientes lg(Rs/Ro)*1000</b>	-1,7	-1,4	-0,9	-0,8	-1,9	-1,3	-14,7	-1,3	-5,6

Seleccionamos este parámetro para, junto con la varianza del sensor, establecer la sensibilidad a la variación en la composición de los gases y vapores.

En base a estos criterios de selección, se obtuvieron los siguientes resultados para los sensores, una vez que se asignan valores, del 10 al 1 según su clasificación, a cada uno de ellos para cada parámetro valorado.

### Límites de detección:

Tabla 11: Valoración de cada sensor en función de su límite inferior de detección según datasheet.

	MQ 2	MQ 3	MQ 4	MQ 5	MQ 6	MQ 7	MQ 8	MQ 9	MQ 135
<b>Límite concentración inferior</b>	5	5	5	5	5	5	5	5	10

El sensor MQ 135 presenta un rango de trabajo a concentraciones muy inferiores respecto del resto de sensores MQ y por ello se selecciona para nuestro equipo.

### Sensibilidad:

Tabla 12: Valoración asignada a la sensibilidad de los diferentes sensores MQ según criterios propios del autor del presente TFM.

	MQ 2	MQ 3	MQ 4	MQ 5	MQ 6	MQ 7	MQ 8	MQ 9
<b>Promedio Pendientes lg(Rs/Ro)</b>	7	6	3	2	8	5	10	5
<b>Varianzas/conc</b>	5	4	7	6	9	2	10	3
<b>Total valoración</b>	12	10	10	9	16	7	20	7

### Linealidad – correlación.

A continuación, se analizan los valores de correlación de los sensores MQ8, MQ6 y MQ2, ya que el resto presentan valores bajos de sensibilidad, que se presentan en la siguiente matriz de correlación:

	ppm	MQ 2	MQ 6	MQ 8
ppm	1			
MQ 2	> 0,6	1		
MQ 6	-0,14	> 0,6	1	
MQ 8	-0,45	> 0,6	> 0,6	1

Los sensores MQ2, MQ6 y MQ8 presentan entre ellos dependencias lineales semejantes respecto a la respuesta a los mismos gases. Sin embargo, los sensores MQ6 y MQ8 presentan menor linealidad en su respuesta. Aspecto beneficioso a tener en cuenta para la identificación de algunos compuestos cuando la concentración del gas no sea tan influyente en la respuesta del sensor.

### Conclusiones del análisis de selección de sensores MQ-x:

Los sensores seleccionados para conformar la cabeza sensible de detección del equipo *e-nose* han sido los sensores MQ-135, MQ-6 y MQ-8. En el caso del MQ-135 por poseer

el menor rango de trabajo de concentración, y los sensores MQ-6 y MQ-8 por presentar las mejores valoraciones de sensibilidad.

Los datos técnicos de los sensores MQ seleccionados están recogidos en ANEXO III.

#### **4.- EXPERIMENTAL**

Los ensayos experimentales tienen como finalidad la obtención de datos para la evaluación de las capacidades del equipo en la detección e identificación de HDEMs, mediante el análisis de vapores o productos de descomposición y la evaluación de los procedimientos de tratamiento de dichos datos para la creación de patrones de identificación de huellas olfativas.

La fase experimental de este TFM se ha planificado para ser desarrollada en 2 etapas diferenciadas en cuanto a su metodología, materiales utilizados y objetivos.

##### **4.1. Primera etapa experimental: evaluación del comportamiento del equipo a concentraciones y naturaleza de gases conocidos.**

En esta etapa, desarrollada tras la confección del equipo, se han llevado a cabo ensayos con la finalidad de comprobar que el funcionamiento del equipo era el correcto y que se adecuaba a los requisitos previstos en la fase de planificación de este TFM, así como por los análisis teóricos desarrollados en la etapa de selección de sensores.

Los objetivos planteados para esta etapa son:

- Comprobar el comportamiento general del equipo: estabilidad de la señal en el tiempo, relación señal/ruido y tiempos de acondicionamiento para trabajo del equipo.
- Comprobar el comportamiento de los diferentes sensores MQ seleccionados frente a concentración conocida de gas objetivo, N<sub>2</sub>O, y comprobar que estos sensores cumplen con las predicciones realizadas en el apartado “Evaluación de sensores MOs y MQ”.

Los ensayos realizados en esta etapa se desarrollaron en los laboratorios de la UVa y en ellos se expuso los sensores a una atmósfera de aire ambiental filtrado con carbón activo y a concentraciones crecientes de gas N<sub>2</sub>O en una atmósfera controlada de aire purificado, dentro del volumen de control I. Los datos obtenidos de los ensayos fueron registrados y almacenados por el equipo para su posterior evaluación.

##### **Materiales utilizados:**

- *e-nose* (ANEXO II).
- Volumen de Control I (anexo IV). Permite conocer la naturaleza de la atmósfera a la que se expone el ETD.

- Gases utilizados: (ANEXO III)
  - a) Aire filtrado.
  - b) Aire filtrado / N<sub>2</sub>O.

#### 4.1.1. Experimental:

Se ha dividido la parte experimental de esta primera etapa en 2 fases:

1ª Fase. Evaluación del funcionamiento y estabilidad de la señal frente a aire limpio. Este apartado experimental permite comprobar el comportamiento del equipo, la estabilidad de la señal y conocer la necesidad de tratamientos de datos de suavizado y mejora de la relación señal/ruido que pudieran ser necesarios.

En los primeros ensayos realizados en esta etapa de la evaluación del equipo, se pudo comprobar que el equipo tenía un problema de diseño en el cabezal de sensores que provocaba el sobrecalentamiento de la electrónica y que, como medida de autoprotección de los componentes electrónicos se desconectaran por periodos de tiempo no regulares, provocando el encendido y apagado de los sensores con el consiguiente cambio en su temperatura de trabajo. Esta situación se reflejaba en la señal de respuesta generando una respuesta no constante y de periodicidad temporal impredecible debido a los cambios en la conductividad y reactividad sobre la superficie del sensor, tal y como predice la bibliografía [19] y se observó en el apartado de evaluación teórica de sensores MOs de este TFM.

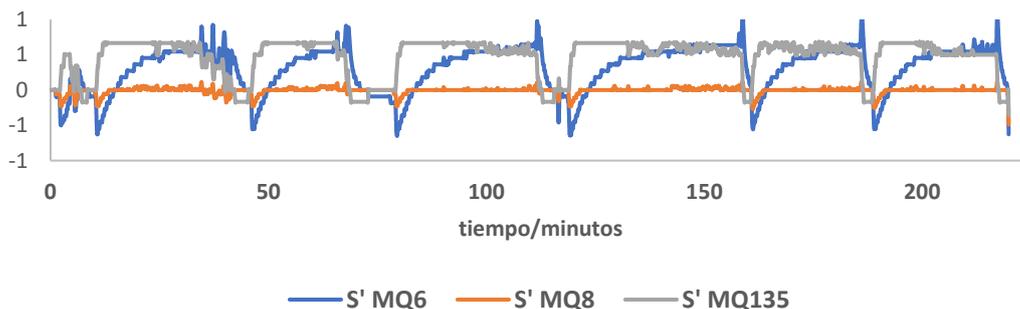


Figura 11: Respuesta de los sensores MQ con problemas de sobrecalentamiento de la electrónica, frente a aire purificado.

Para solucionar este problema se dotó al equipo de un sistema de refrigeración consistente en un ventilador, lo que soluciona el problema y permite al equipo trabajar durante periodos superiores a 24 horas sin interrupciones no programadas.

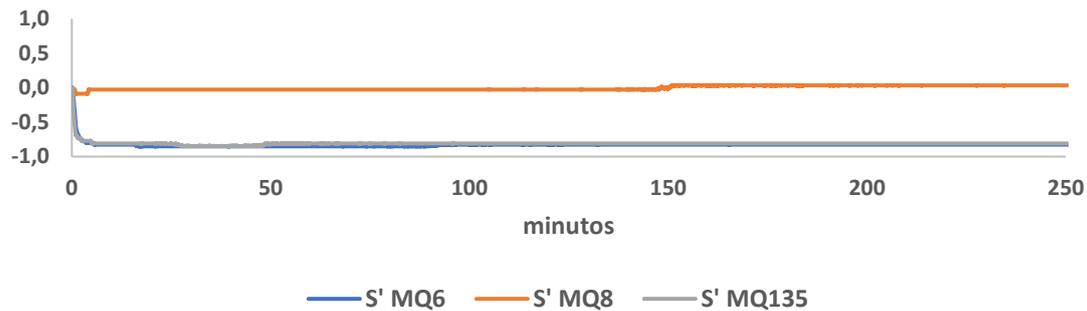


Figura 12: Respuesta de los sensores MQ, sin problema de sobrecalentamiento de la electrónica, al ser expuestos a aire filtrado con carbono activo.

Se puede observar, en la Figura 12, que la respuesta de los sensores al aire filtrado es estable cuando han alcanzado su temperatura de trabajo. Siendo el tiempo que los sensores tardan en alcanzar la temperatura de trabajo aproximadamente 60 minutos.

2ª Fase. Evaluación frente a concentraciones de gas N<sub>2</sub>O conocidas:

En este apartado se pretende comprobar el comportamiento de los sensores MQ6, MQ8 y MQ135 frente a concentraciones crecientes de N<sub>2</sub>O y evaluar si los mismos se comportan de acuerdo con las especificaciones de sus hojas técnicas, que condicionaron su selección para el equipo.

#### 4.1.1.1. Procedimiento operativo:

Para realizar los ensayos se añadieron progresivamente volúmenes conocidos de N<sub>2</sub>O y para el cálculo de la concentración del gas en el interior de la cámara se consideraron todos los volúmenes adicionados durante el ensayo

Para la toma de datos en esta etapa, se procedió de acuerdo con la secuencia que se indica a continuación.

1. Cabezal detector de sensores.
2. Transductor y almacenador de datos.
3. Alimentación.
4. Ventiladores de homogenización.
5. Bomba para regeneración de atmósfera.
6. Filtro de carbono activo para limpieza de aire.

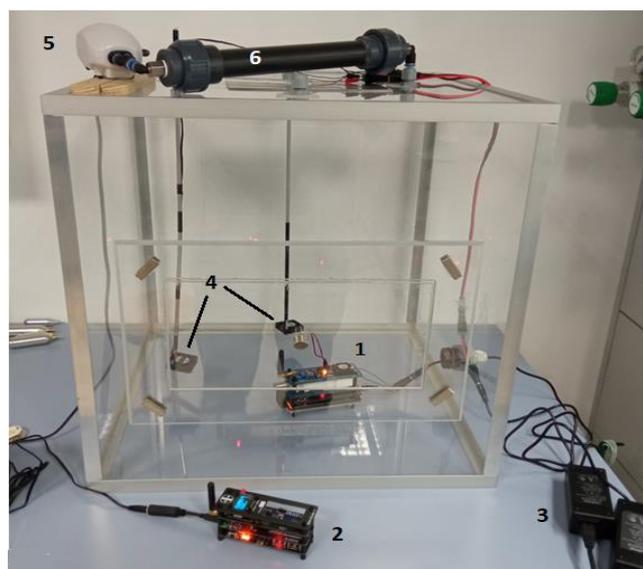


Figura 13 Componentes y distribución de componentes del volumen de control 1 para los ensayos realizados para este TFM:

1. Homogenización de la atmósfera interna del volumen de control I.  
Durante todos los pasos del procedimiento operativo, los ventiladores, Figura 13.4, se encuentran en funcionamiento para garantizar que la composición de gases en el interior del volumen de control I es homogénea.
2. Generación de una atmósfera limpia de contaminantes gaseosos en el volumen de Control 1: Mediante la bomba, Figura 13.5, se introduce aire ambiental, por circulación forzada, en el filtro, Figura 13.6, que contiene carbono activo en pellets, para eliminar los posibles interferentes ambientales que pudieran afectar a la repetitividad de los resultados de los ensayos. Esta regeneración se lleva a cabo por periodos de 60 minutos antes de cada ensayo para garantizar la completa regeneración con aire limpio.
3. Acondicionamiento: Una vez limpia y homogeneizada la atmósfera del volumen de control I, se conecta el equipo y se deja que se acondicione durante una hora antes de comenzar las medidas, para que los sensores puedan alcanzar la temperatura de trabajo. Este paso es únicamente necesario cuando el equipo ha permanecido inactivo por un largo periodo de tiempo.
4. Exposición a atmósfera de concentración conocida de  $N_2O$ : Se introducen cantidades conocidas de  $N_2O$  en el interior de la cámara, controlando el momento temporal de la inyección para poder identificar la respuesta del equipo, que registra la señal de los sensores en el dominio del tiempo y, posteriormente poderla transformar como respuesta en función de la concentración del gas objetivo.

Para la inyección del gas, se ideó un sistema en el cual, tras la extracción del gas presurizado de las botellas, se recoge en una jeringuilla de  $60 \pm 1$  ml, de material plástico y uso médico, e introducido en el volumen de Control 1 por los puntos de inyección que el mismo poseía en su parte superior.

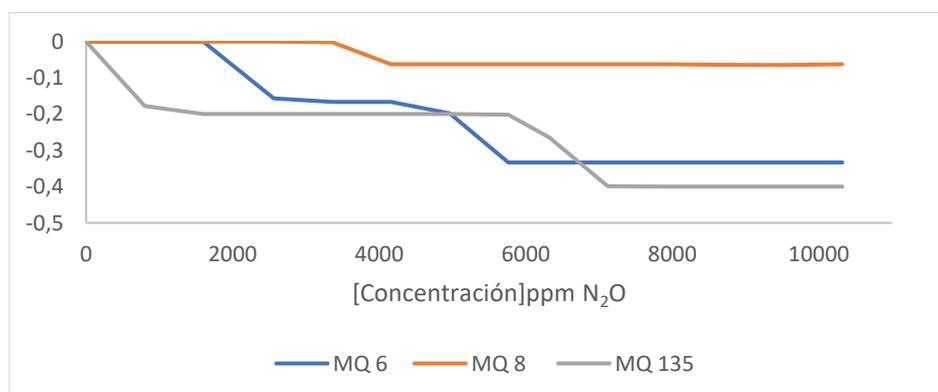


Figura 14: Respuesta tipo ( $S'$ ) obtenida de las señales tratadas de los sensores MQ del frente a diferentes concentraciones de gas  $N_2O$  añadidas a atmósfera de gas ausente de gases interferentes. (Tabla en ANEXO VI)

Analizando los resultados de la respuesta de los sensores a diferentes concentraciones de gas, la respuesta de estos coincide parcialmente según lo predicho en el apartado de selección de sensores:

- Se observa que los sensores MQ seleccionados poseen una sensibilidad diferencial, lo que significa que, aunque estos sensores pueden proporcionar respuesta similar a los mismos gases, proporcionan diferente respuesta a las mismas concentraciones de gas.
- Se ha comprobado que los sensores seleccionados poseen estabilidad de la señal y repetitividad de la respuesta para los ensayos realizados

#### **4.1.1.2. Conclusiones de la 1ª Etapa Experimental:**

1. El equipo proporciona señal estable de sus sensores, cuando estos han alcanzado su temperatura de trabajo, y que para las condiciones operacionales utilizadas se ha estimado en una hora.
2. Los diferentes sensores utilizados presentan diferentes valores de línea base, que deben ser corregidos mediante el correspondiente tratamiento.
3. El equipo proporciona señales que indican cambios en la composición de los gases y esta respuesta es diferencial respecto de cada uno de los sensores que componen su cabezal sensible.

#### **4.2. Segunda Etapa Experimental: Comportamiento frente a materiales energéticos o HEDM y otros compuestos VOC**

En esta segunda etapa se realizó la de toma de datos de vapores de materiales energéticos y precursores. Siendo los objetivos principales de esta etapa:

- Comprobar la capacidad del equipo para obtener respuesta frente a materiales energéticos mediante el análisis de los vapores que pudieran desprender.
- Comprobar la posibilidad de identificar y discriminar los materiales energéticos y VOCs, mediante la aplicación de técnicas quimiométricas que permitan obtener sus correspondientes huellas olfativas.

En los ensayos realizados durante esta etapa, se expusieron los sensores a una corriente de aire purificado que circulaba a través de los materiales energéticos para arrastrar los vapores que se pudieran desprender. Estos ensayos se realizaron utilizando lo que se ha

denominado volumen de control 2, que permite tener el control de los gases analizados y minimizar en lo posible las interferencias atmosféricas. Los datos obtenidos de los ensayos fueron registrados y almacenados por el equipo para su posterior evaluación y tratamiento.

**Materiales utilizados:**

- a) Volumen de control 2

La utilización del volumen de control 2, para la obtención de señales de materiales de interés para este TFM, permite minimizar la influencia de contaminantes atmosféricos en la señal obtenida para cada HEDMs y VOC, premisa considerada de gran interés, ya que para comprobar la capacidad de detección e identificación de los compuestos es imprescindible crear una librería de huellas olfativas digitales lo menos distorsionadas posible, por interferentes para la posterior identificación de compuestos por comparación de huellas olfativas.

Este material se encuentra más ampliamente desarrollado en el ANEXO IV.

- b) Materiales energéticos /HEDMs

Se han seleccionado los materiales energéticos que a continuación se detallan en la siguiente tabla:

*Tabla 13: HEDM seleccionados para los ensayos y diferentes clasificaciones a los que han sido asignados para la realización de este trabajo.*

<b>MATERIALES ENERGÉTICOS</b>		
<b>Clasificación</b>		<b>Identificación TFM</b>
<b>Grupo</b>	<b>Subgrupo</b>	
Propulsores	Deflagrantes	Pólvora A
		Pólvora B
		Pólvora C
		Pólvora D
		Pólvora E
Detonantes	Industrial	Dinamita
	Industrial / militar	Pentrita
	Militar	TNT
	Militar	C-3
Sales explosivas	Industrial	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>

El origen y composición química básica de estos materiales se encuentra más ampliamente desarrollada en el ANEXO I.

c) VOCs: PRECURSORES-AUXILIARES

Se han seleccionado algunos compuestos volátiles orgánicos para la obtención de sus “Huellas olfativas digitales”, por ser utilizados bien como precursores o productos auxiliares en procesos de fabricación de HDEMs, y otros por ser compuestos combustibles que suelen ser utilizados como cargas secundarias o incendiarias en artefactos explosivos improvisados.

Tabla 14 : VOCs seleccionados para los ensayos y posibles usos por los que han sido seleccionados.

VOCs	
Clasificación	Identificación de compuesto
Precursor	Acetona
Combustible	Iso-butano
Auxiliar en fabricación	Etanol
	Isopropanol

4.2.1. Procedimiento operativo:

Para la toma de datos de esta etapa experimental se procedió de acuerdo con la secuencia de pasos que se indica a continuación.

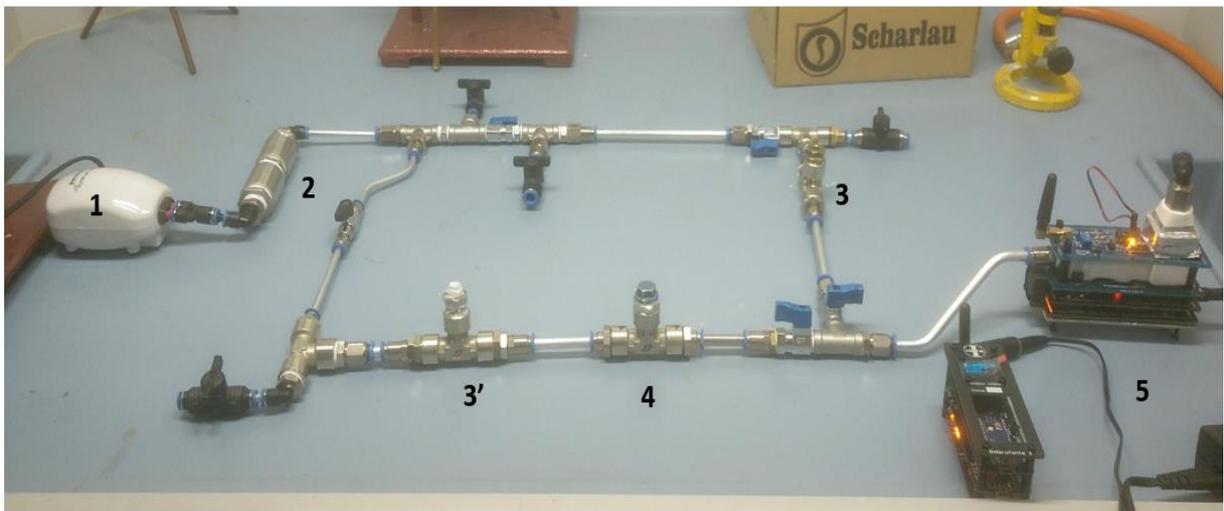


Figura 15 Componentes y distribución de componentes del “Volumen de control 1 para los ensayos realizados para este TFM

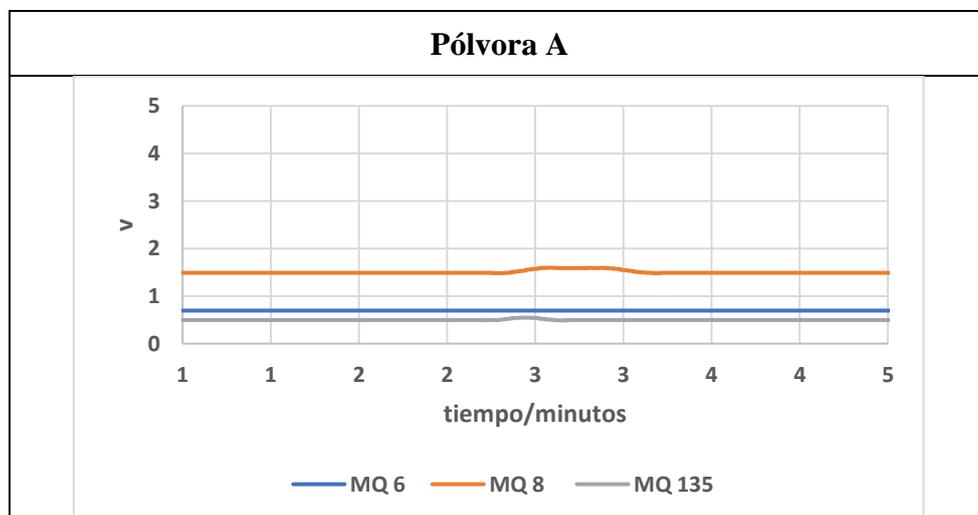
1. Bomba de aire atmosférico.
2. Filtro primario de aire por carbón activo.
3. Filtro secundario de aire por carbón activo
4. Cámara de contención de materiales energéticos.
5. Equipo e-nose

1. Acondicionamiento del equipo: se procede al encendido del equipo, dejando que se calienten los sensores por un tiempo establecido de 60 minutos. Durante el tiempo de acondicionamiento del equipo se circula por el ramal A del circuito del VC 2 aire filtrado para estabilizar y limpiar los sensores.
2. Se introduce aproximadamente 1 gr del HEDM en la cámara de contención, figura 15.4, del VC 2, situada en el ramal 2 del VC2.
3. Se induce el cambio de circulación del aire filtrado desde el ramal 1, figura 15.1,2,3, hacia el ramal 2 del VC2, figura 15.1,2,3',4, para producir la circulación del aire filtrado a través del HDEM o VOC, y posteriormente dirigir esta corriente de aire hacia los sensores.
4. Se permite la circulación del aire que ha pasado por la cámara de contención, Figura 15.4, de HEDM por un periodo de 2 minutos.
5. Cambio de circulación de aire filtrado desde el "ramal 2" hacia el "ramal 1" y su paso por los sensores para la limpieza de estos. Una vez estabilizados los valores, el equipo queda listo para volver a realizar el ciclo de medida.

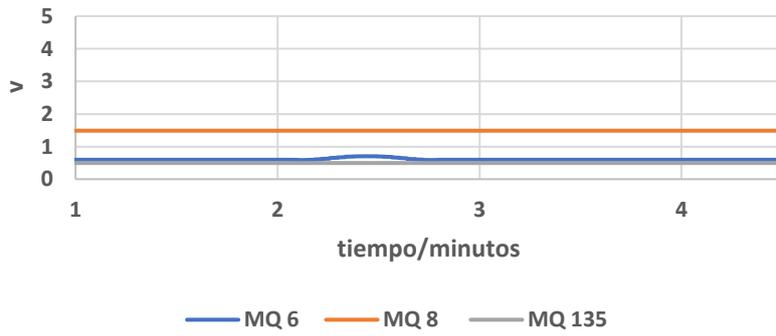
#### 4.2.2. Procedimiento experimental:

En la fase experimental ha realizado 3 mediciones completas para cada uno de los materiales de interés, HEDMs y VOCs, registrando los datos proporcionados por los sensores en una tarjeta micro-SD para su posterior tratamiento.

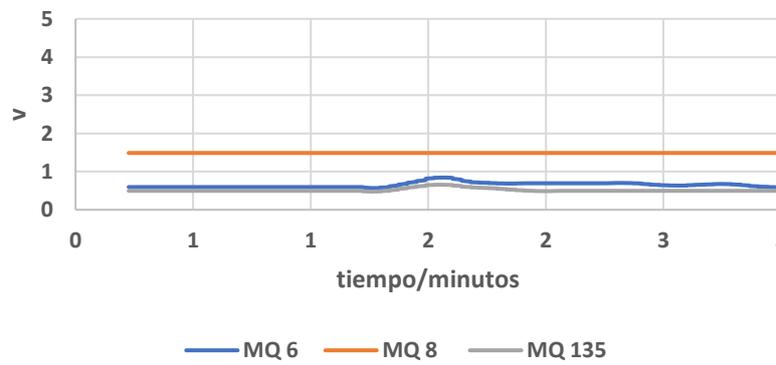
A continuación, se muestra una representación de las señales registradas por los sensores MQ6-8-135 al exponer la *e-nose* a los diferentes materiales utilizados y referidos en el apartado anterior.



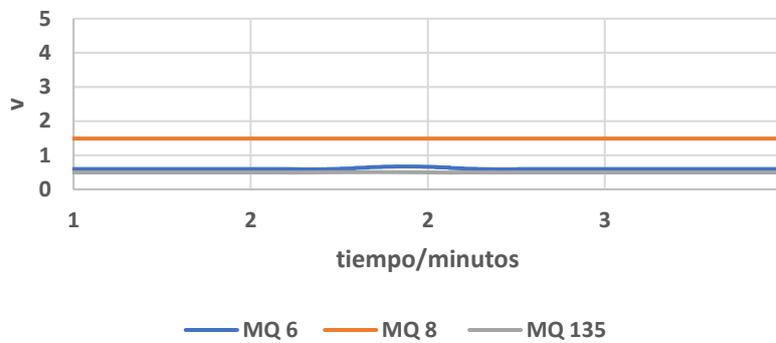
### Pólvora B



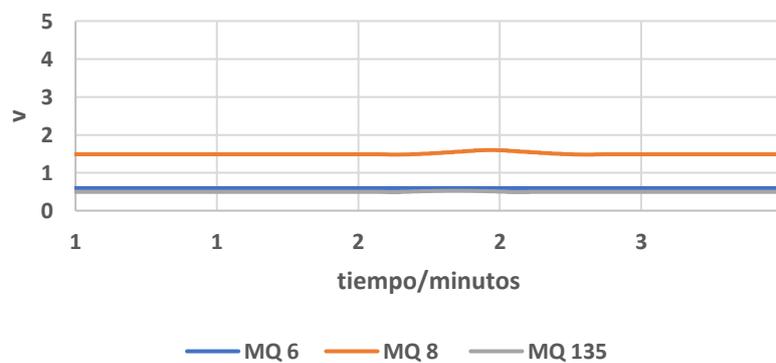
### Pólvora C



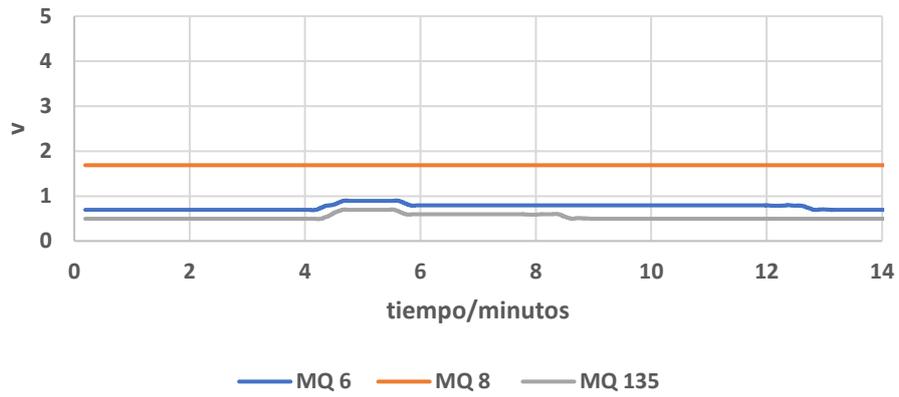
### Pólvora D



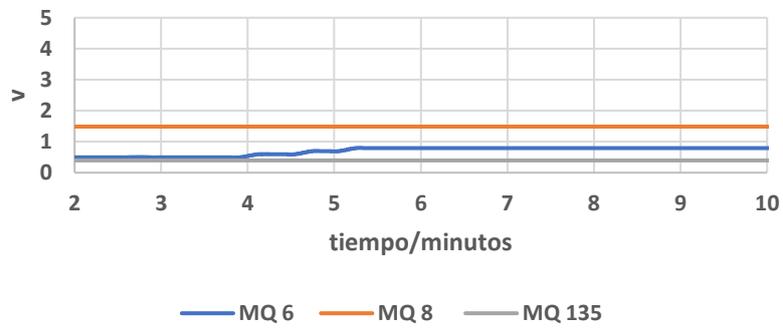
### Pólvora E



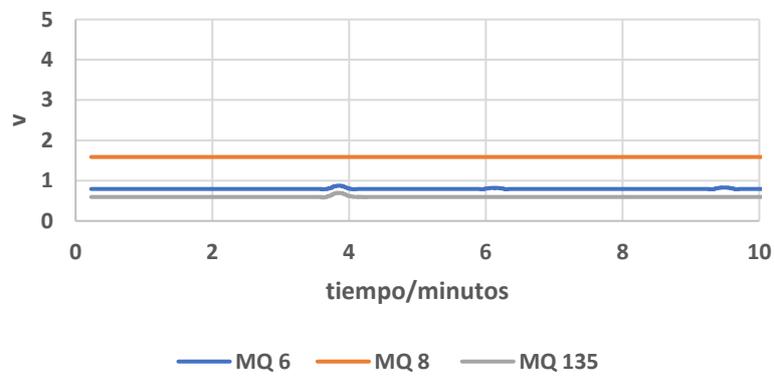
### NH4NO3



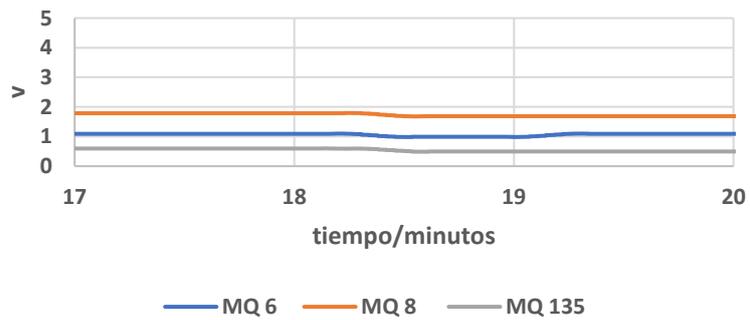
### Dinamita



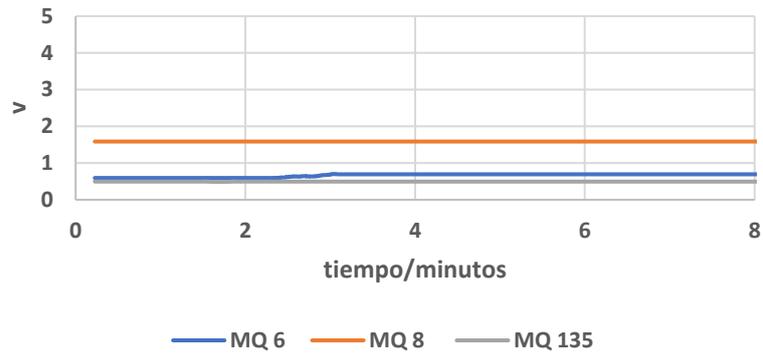
### Pentrita



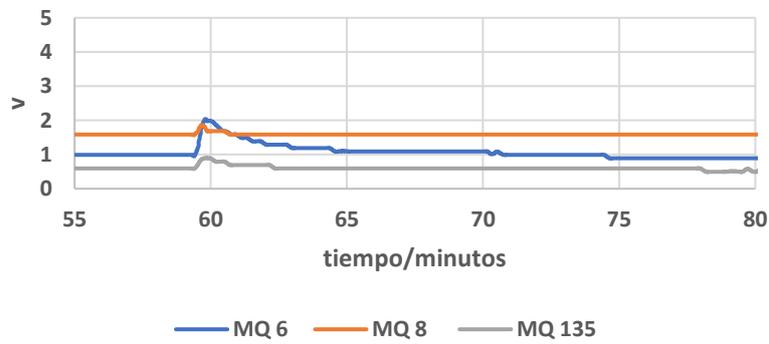
### TNT



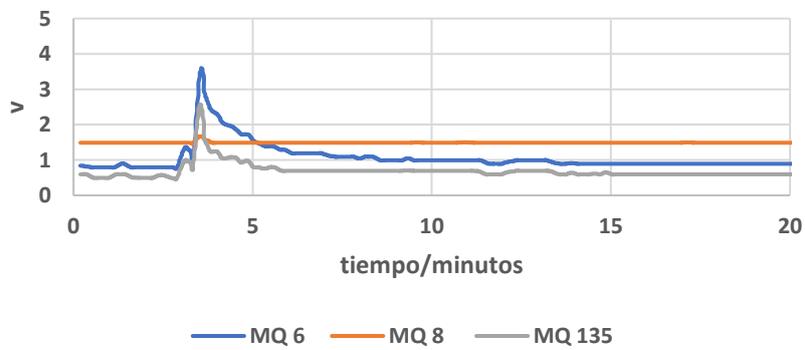
### C-3



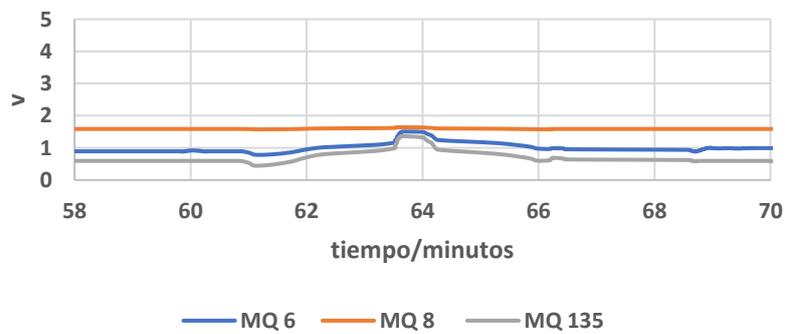
### Iso-butano



### Acetona



### Etanol



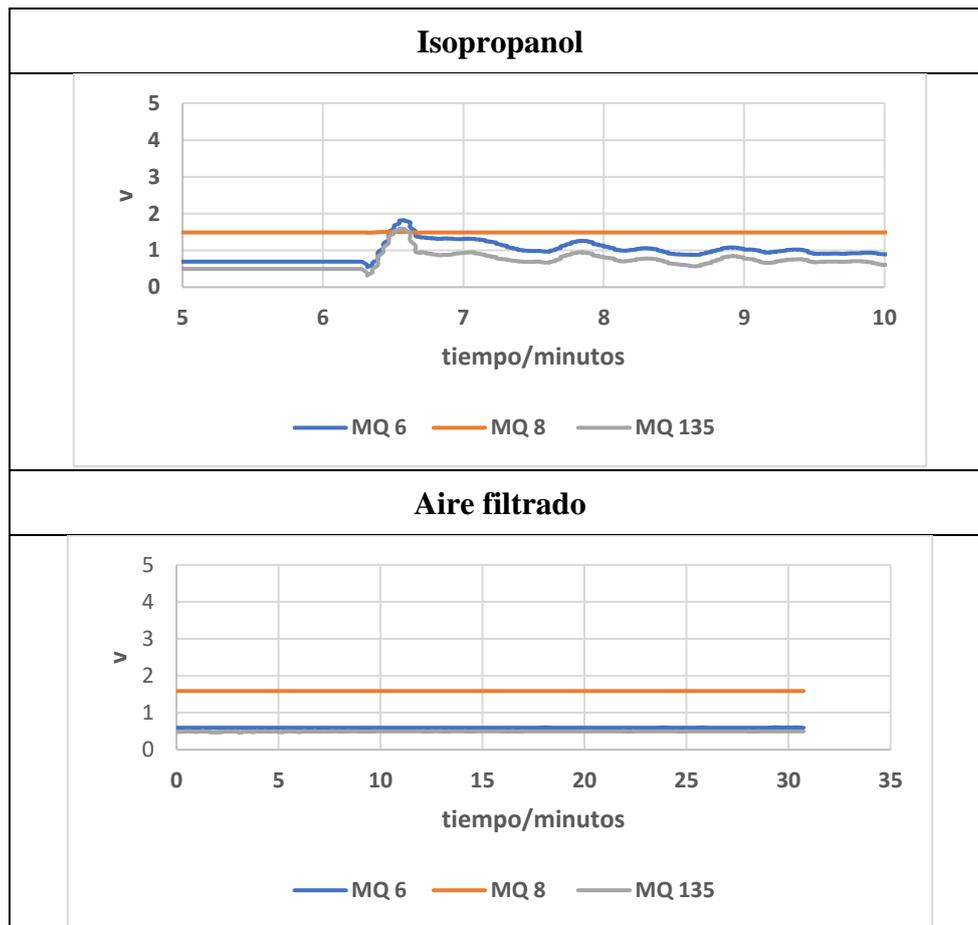


Figura 16: Señales de características, para cada uno de uno de los diferentes materiales HEDM, VOCs y aire “limpio”, proporcionadas por la e-nose.

Se puede observar en las diferentes graficas de la “Figura 16” como los gases de los diferentes materiales estudiados proporcionan respuestas diferenciadas en los sensores MQ. Los cambios producidos en la señal por los materiales HEDMs pueden ser difícilmente apreciables; correspondiéndose esta baja variación de señal, con lo reflejado en el apartado de materiales energéticos en el que se indicó que estos materiales se caracterizan por su baja presión de vapor y elevada estabilidad química por lo que producen una señal poco intensa, [9], sin embargo, a nivel de respuesta electrónica y posterior tratamiento matemático los resultados son diferenciables [11].

### 4.3. Tratamiento de datos experimentales.

A continuación, se detallan los procesos de tratamiento de datos seleccionados para su evaluación, con la finalidad de llevar a cabo el proceso de entrenamiento de la e-nose.

#### 4.3.1. Preprocesado de la señal:

La finalidad de esta etapa es la de seleccionar un número de parámetros que sea descriptivo de la información proporcionada por el conjunto de sensores y se ha llevado a cabo en tres fases.

1.1. Suavizado de la señal: realizado para minimizar la influencia que pudieran provocar en las señales de interés las pequeñas fluctuaciones electrónicas del equipo, se lleva a cabo por el método del promediado polinómico de Savitzky-Golay. Se ha seleccionado este método por considerar que proporciona mayor relevancia a los eventos próximos al punto tratado y minimiza la influencia de eventos remotos que pudieran no tener que ver con el evento del punto tratado. [27]

1.2. Manipulación de la línea base: Mediante la eliminación de la línea base, se reduce la influencia ambiental y deriva del equipo. Para este proceso se ha seleccionado el

método de manipulación fraccional:  $\frac{S_t - S_0}{S_0}$ ; donde  $\begin{cases} S_t: \text{Señal a un tiempo } t. \\ S_0: \text{Señal a tiempo } t_0 \text{ o línea base.} \end{cases}$

, que proporciona valores adimensionales [17].

En estas dos primeras etapas se prepara el conjunto de variables dependientes obtenidas por los sensores que se utilizan para la generación de patrones de huella olfativa digital.

Tabla 15: Tabla de variables utilizadas para la confección de huellas olfativas y obtenidas de las señales de los sensores MOs.

<b>Variables utilizadas para confeccionar el patrón de huellas digitales</b>	
$Si'_t = \frac{S_t - S_0}{S_0}$	Variable que recoge las variaciones de señal en función del gas eliminando la dependencia del ambiente.
$P'_{si'} = \text{Pendiente de } (S'_t)$	Variable que recoge la pendiente de S' y representa la velocidad de variación de S' en función del tiempo. Esta variable es característica de cada gas analizado.
$Si''_t = \frac{Si'_t}{\sum_1^3 \text{abs}(Si'_t)}$	Variable que recoge la variación de los sensores y se referencia a las variaciones del resto de sensores. Esta variable permite tener en cuenta la diferencia de sensibilidad de los sensores a diferentes compuestos gaseosos y reducir la influencia de la concentración.
$P''_{si''} = \text{Pendiente de } (S''_t)$	Variable que recoge la pendiente de S'' como velocidad de variación de S'' en función del tiempo.

1.3. Normalización: mediante el proceso de normalización, de las variables anteriormente indicadas, se consigue reducir la influencia de la concentración en el valor de estas y su efecto en la creación de la huella digital olfativa.

El método seleccionado ha sido el del auto-escalado de la dimensión  $\frac{S_t - \mu_E}{\sigma_E}$ . La desviación estándar y la media de los valores es trasladada a valores de 1 y 0 respectivamente para toda muestra en todas las señales [13] [22].

### 4.3.2. Compresión de las señales:

Se realiza este paso para reducir el número de datos manteniendo la mayor parte de la información de interés. El método que se ha utilizado para la compresión de señales ha sido evaluar las pendientes de las señales  $S_i'$ , dividir estas pendientes en tres zonas características y obtener los valores promedio de las variables en estas regiones. De esta manera se ha conseguido reducir el número de datos de entrada de 708, sin compresión de señales, a 134, utilizando el método de compresión anteriormente indicado.



Figura 17: Ejemplo gráfico de la selección de zonas características de la señal, utilizando la pendiente de la variable  $S'$  para identificar las zonas características. Gráfica de la pendiente  $S'$  del VOC acetona”.

### 4.3.3. Reducción de dimensionalidad:

La alta dimensionalidad de los datos puede ser un problema en el transcurso de procesos estadísticos de reconocimiento de patrones, conocido como “maldición de la dimensión”, que implica que el número de muestras de entrenamiento debe crecer exponencialmente con el número de parámetros para alcanzar un grado de compromiso adecuado de la precisión. [17]

Por ello, se realiza el estudio de las variables anteriormente creadas, con los datos de nuestra e-nose, para comprobar si existe redundancia en la información de alguna de las variables utilizadas y, si este fuera el caso, reducir la dimensionalidad para facilitar el trabajo de reconocimiento de patrones y reducir la necesidad de muestras de entrenamiento necesarias.

De entre las diferentes técnicas referidas en la bibliografía para este fin, se ha seleccionado el Análisis Factorial y el Análisis de Componentes Principales, llevándolo a cabo utilizando el software estadístico Statgraphics ©.

Ambas técnicas se realizan sobre los datos comprimidos (134) y no comprimidos (708).

## Análisis factorial:

Criterios generales seleccionados para el Análisis Factorial:

Tabla 16: Criterios adoptados para la realización del Análisis Factorial.

<b>Datos de clasificación</b>	12 variables
<b>Estandarización</b>	Si (Minimiza la asignación de mayor contribución a las variables con mayores valores.)
<b>Rotación</b>	VARIMAX (Maximiza la varianza entre grupos de clasificación)
<b>Criterio de extracción de factores</b>	Valor propio > 1

Resultados del análisis factorial:

### I. Datos comprimidos:

- El AF proporciona la reducción de factores hasta un total de 3, en los que se recoge un total del 99,999% de la varianza de los datos originales.

Tabla 17: Varianzas individuales y acumuladas para los factores contruidos con las 12 variables de la e-nose.

	<b>Valor propio</b>	<b>Porcentaje de varianza</b>	<b>Porcentaje acumulado</b>
<b>Factor 1</b>	41,7573	89,716	89,716
<b>Factor 2</b>	3,33109	7,157	96,873
<b>Factor 3</b>	1,45506	3,126	99,999

- Se comprueba si las variables contruidas en el preprocesado de la señal son válidas o si por el contrario alguna de ellas no aporta información relevante para la clasificación de los compuestos. Para ello comprobamos los coeficientes de cada variable para formar los 3 factores indicados en el punto anterior, tomando como valor mínimo de interés para considerar una variable como interesante desde el punto de vista de aportación de información que esta posea valores de los coeficientes superiores al 0,45.

Tabla 18: Coeficientes de los factores, de valor superior a 0.45, para cada variable.

<b>Variables</b>	<b>Factor</b>		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>S' MQ 6</b>	0,812477		-0,41614
<b>S' MQ 8</b>	0,677536		
<b>S' MQ 135</b>	0,872128		
<b>P S' MQ 6</b>	0,929546		
<b>P S' MQ 8</b>	0,41773		0,507085
<b>P S' MQ 135</b>	0,814642		0,476556
<b>S'' MQ 6</b>		-0,952959	
<b>S'' MQ 8</b>		0,535977	

<b>S''MQ 135</b>	0,638599
<b>P S'' MQ 6</b>	
<b>P S'' MQ 8</b>	0,619005
<b>P S'' MQ 135</b>	0,45286

Se observa que la variable PS''MQ6 no tiene una contribución relevante en la información proporcionada por los factores.

- Mediante el programa Statgraphics se realiza una prueba de factorabilidad, la prueba Kaiser-Meyer-Olkin , basada en la cantidad de varianza presente .

$$KMO = 0,6004$$

Puesto que el valor obtenido es superior a 0.6, es viable estadísticamente la reducción de las 12 variables iniciales a 3 nuevos factores que recogen el 99,9% de la varianza.

## II. Datos no comprimidos:

- El AF proporciona la reducción de factores hasta un total de 3, en los que se recoge un total del 100% de la varianza de los datos originales.

*Tabla 19: Varianzas individuales y acumuladas para los factores construidos con las 12 variables de BELEROFONTE III sin compresión de datos.*

		<b>Valor propio</b>	<b>Porcentaje de varianza</b>	<b>Porcentaje acumulado</b>
<b>Factor</b>	<b>1</b>	3,38309	53,073	53,073
	<b>2</b>	1,56395	24,535	77,608
	<b>3</b>	1,42742	22,393	100,001

- Se realizan las mismas comprobaciones, de los coeficientes de las variables par cada factor, para si alguna de las variables construidas en el preprocesado de la señal no aporta información relevante.

*Tabla 20: Coeficientes de los factores, de valor superior a 0.45, para cada variable*

<b>Variabes</b>	<b>Factor</b>		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>S' MQ 6</b>	0,879596		
<b>S' MQ 8</b>		0,804437	
<b>S' MQ 135</b>	0,534585		
<b>P S' MQ 6</b>	0,755911		
<b>P S' MQ 8</b>			0,623086
<b>P S' MQ 135</b>	0,466195		0,48612
<b>S'' MQ 6</b>	0,807676		

<b>S'' MQ 8</b>	0,832974
<b>P S'' MQ 8</b>	0,740667
<b>P S'' MQ 135</b>	0,879596

Se observa que las variables S''MQ135 y PS''MQ6 no tienen una contribución relevante en la información de los factores.

- Mediante el programa Statgraphics se realiza una prueba de Factorabilidad, la prueba Kaiser-Meyer-Olkin , basada en la cantidad de varianza presente .

$$KMO = 0,5734$$

Puesto que el valor obtenido es inferior a 0.6, no es viable estadísticamente la reducción de las 12 variables iniciales a los 3 nuevos factores que recogen el 100% de la varianza.

### **Análisis de Componentes Principales:**

Criterios generales seleccionados para el ACP:

*Tabla 21: Criterios adoptados para la realización del Análisis por Componentes Principales.*

<b>Datos de clasificación</b>	12 variables.
<b>Estandarización</b>	Sí (Minimiza la asignación de mayor contribución a las variables con mayores valores.).
<b>Rotación</b>	VARIMAX (Maximiza la varianza entre grupos de clasificación).
<b>Criterio de extracción componentes</b>	Valor mínimo de vector propio: 1.

Resultados del ACP:

I. Datos comprimidos:

- El ACP proporciona la reducción de variables hasta un total de 4 componentes principales, en los que se recoge un total del 78.255% de la varianza de los datos originales.

*Tabla 22: Varianzas individuales y acumuladas para los componentes principales obtenidos de las 12 variables de la e-nose con compresión de datos.*

	<b>Valor propio</b>	<b>Porcentaje de varianza</b>	<b>Porcentaje acumulado</b>
<b>1</b>	3,89728	32,477	32,477
<b>2</b>	2,47496	20,625	53,102
<b>3</b>	1,93835	16,153	69,255
<b>4</b>	1,07997	9,000	78,255

- Se realizan las comprobaciones de los coeficientes de las variables para cada Componente principal, como se ha realizado en el Análisis Factorial, para

verificar si alguna de las variables construidas en el preprocesado de la señal no aporta información relevante en la construcción de los cuatro Componentes Principales.

Tabla 23: Coeficientes de los factores, de valor superior a 0.45, para cada variable

Variables	Componente			
	1	2	3	4
PS' MQ 6	0,468294			
S'' MQ 8				0,451938
PS'' MQ 8		0,494072		
PS'' MQ 135			0,490426	

Se observa que únicamente las variables PS'MQ6, S''MQ8, PS''MQ8 y PS''MQ135 poseen contribución relevante en la información proporcionada por los componentes principales.

- Mediante el programa Statgraphics se realiza una prueba de factorabilidad, la prueba Kaiser-Meyer-Olkin, basada en la cantidad de varianza presente.

$$KMO = 0,6189$$

Puesto que el valor obtenido es superior a 0.6, es viable estadísticamente la reducción de las 12 variables iniciales a 4 nuevos componentes principales que recogen el 78.255 % de la varianza.

## II. Datos no comprimidos:

- El ACP proporciona la reducción de variables hasta un total de 4, en los que se recoge un total del 73,62% de la varianza de los datos originales.

Tabla 24: % Varianzas individuales y acumuladas para los componentes principales obtenidos de las 12 variables de la e-nose sin compresión de datos.

	Valor propio	Porcentaje de varianza	Porcentaje acumulado
Componente 1	3,78515	31,543	31,543
Componente 2	2,03668	16,972	48,515
Componente 3	1,7929	14,941	63,456
Componente 4	1,21982	10,165	73,621

- Se comprueba la contribución de las variables a los Componentes Principales, como anteriormente.

Tabla 25: Coeficientes de los factores, de valor superior a 0.45, para cada variable

Variables	Componente			
	1	2	3	4
S''MQ 135				-0,639709
P S'' MQ 8		0,574019		
P S'' MQ 135		0,470184		

Se observa que únicamente las variables S''MQ135, PS''MQ8 y PS'' MQ135 poseen una contribución relevante en la información proporcionada por los componentes principales.

- Mediante el programa Statgraphics se realiza una prueba de factorabilidad, la prueba Kaiser-Meyer-Olkin , basada en la cantidad de varianza presente .

$$KMO = 0,5734$$

Puesto que el valor obtenido es inferior a 0.6, no es viable estadísticamente la reducción de las 12 variables iniciales a 4 nuevos componentes principales que recogen el 78.25 % de la varianza.

Conclusiones de la aplicación de métodos de reducción de la dimensionalidad de las variables

A la vista de los indicado anteriormente.

- Es viable, estadísticamente, la reducción de variables mediante Análisis Factorial y Análisis de Componentes Principales cuando previamente se ha llevado a cabo la compresión de dichos datos.

#### 4.3.4. Predicción- Entrenamiento:

Para llevar a cabo este apartado se utilizarán técnicas de aprendizaje supervisado como son el Análisis Discriminante y Redes Neuronales, mediante la utilización del software Statgrphics ©.

El objetivo de esta etapa es generar el patrón de identificación de las diferentes clases deseadas mediante la asignación de regiones características de las huellas olfativas de cada clase que permitirán identificar mediante el análisis de los vapores.

Para comprobar las capacidades del equipo se ha llevado a cabo la generación de las zonas características de los compuestos analizados utilizando tres tipos de clasificación diferentes:

1. "COMPUESTOS": Se identifican las regiones características de las huellas olfativas de cada uno de los 15 compuestos utilizados.

2. “ALARMAS”: Se identifican las regiones características de las huellas olfativas de los compuestos HEDM, identificados con “ALARMA”, compuestos VOC, identificados como “PELIGRO”, y el aire ambiental, identificado con la etiqueta “NO”.
3. “FAMILIA DE COMPUESTO”: Se identifican 4 huellas olfativas que recogen los materiales HEDM en los grupos denominados “EXPLOSIVOS” o “PROPULSORES”, los compuestos seleccionados por su uso como precursor o auxiliares de fabricación se ubican en la clasificación “VOC” y por último “AIRE”.

### **Análisis Discriminante:**

Es una de las técnicas englobadas en lo que se conoce como reconocimiento de pautas supervisado. Se empieza con una serie de datos, o grupo de entrenamiento, cuya pertenencia a un grupo de clasificación es conocida. En nuestro caso el conjunto de datos de entrenamiento estará formado por un número de variables, que variará en función de si se ha realizado o no realizado la reducción de dimensiones, y si ha sido por Análisis Factorial o Componentes Principales, y de los datos de entrada que también variarán en función de haber llevado a cabo la etapa de compresión o no compresión de datos (134 o 708).

Esta técnica genera una función, combinación lineal de las variables originales, que nos permitirá asignar un objeto desconocido en alguno de los grupos de clasificación conocidos [28]; “COMPUESTOS”, “ALARMAS” o “FAMILIA DE COMPUESTO”. La función calculada se denomina Función Lineal Discriminante y tiene como ventaja que no es preciso la estandarización de los valores de las diferentes variables previamente al inicio de los cálculos, reduciendo el consumo de recursos y proporciona una reducción desde las variables iniciales hasta una sola denominada “Y”, respuesta de la FLD, que debe de reflejar las diferencias entre grupos diferentes proporcionando valores semejantes a los materiales de un mismo grupo de clasificación.

Como parámetro de indicación de la bondad del método utilizaremos el porcentaje de ubicaciones correctas de las muestras-materiales de entrenamiento [29].

*Tabla 26: Criterios de realización del Análisis Discriminante de HEDMs y VOCs.*

<b>Variables independientes</b>	12	
<b>Variables de clasificación</b>	I. ALARMAS	3
	II. COMPUESTO	15
<b>Estandarización</b>	Variables independientes	No
	FAD	Si
<b>Nº de muestras de entrenamiento</b>	134	

## Redes Neuronales:

Técnica de aprendizaje englobada en el grupo de reconocimiento de pautas supervisado. Se utiliza la aplicación de Métodos de Clasificación del software estadístico Statgraphics ©, que utiliza la clasificación por redes neuronales mediante el método Bayesiano. Para llevar a cabo este método se utilizan, los conjuntos de datos obtenidos de la combinación de procesos de compresión y no compresión de datos, con la reducción o no reducción de variables. Eligiendo como grupos de ordenación para la clasificación los mismos criterios “COMPUESTOS”, “ALARMAS”, y “FAMILIA DE COMPUESTOS”.

Se utilizan como criterios de clasificación mediante este método bayesiano del software statgraphics:

- La probabilidad de pertenecer a cualquiera de los grupos de clasificación para cada compuesto es igual para todos ellos.
- La densidad de probabilidad de un punto de pertenecer a la esfera de influencia “coincidir con el vecino más cercano”.
- Coste de clasificar incorrectamente casos que pertenecen a grupos definidos.

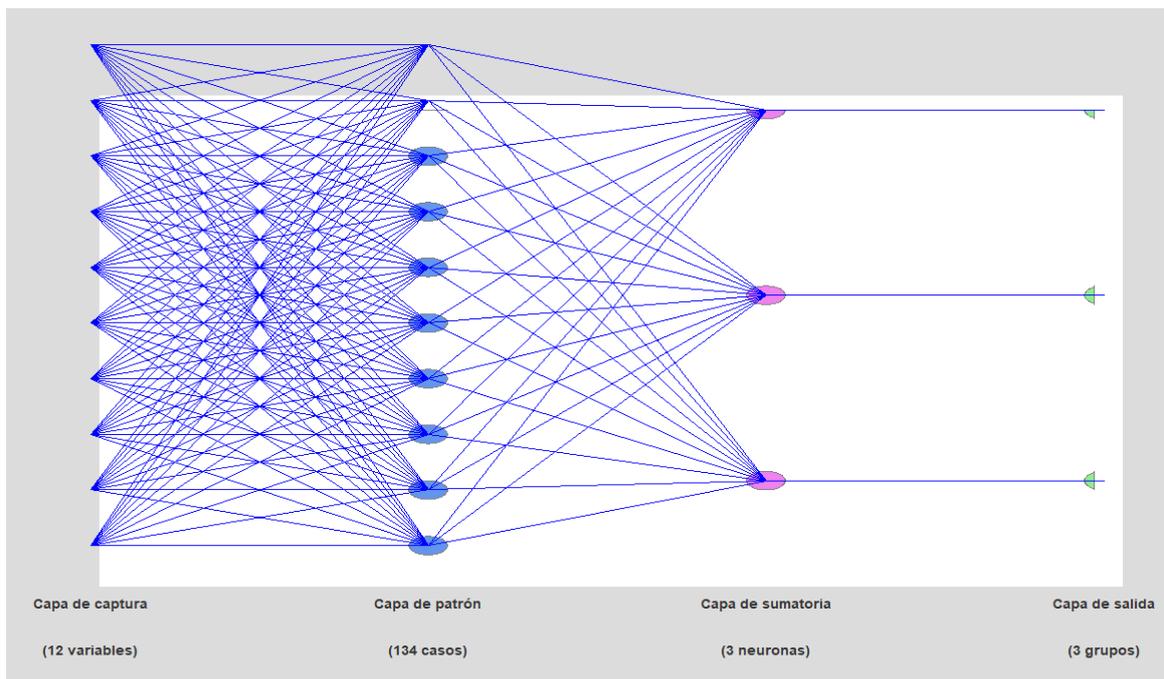


Figura 18: Representación gráfica de la red neuronal para clasificación "ALARMAS" con el método de compresión de datos y sin reducción de variables.

## **5.-EVALUACIÓN DE TRATAMIENTOS QUIMIOMÉTRICOS.**

Para la evaluación del tratamiento de datos y de los resultados que dichos tratamientos proporcionan en la generación de huellas olfativas, utilizadas en este TFM, se realiza un análisis de medias y varianzas ANOVA, utilizando el software statgraphics, que nos permite determinar cuáles son los tratamientos realizados a los datos que poseen una significancia determinante estadística, del 95 por ciento , para el valor del porcentaje de clasificación correcto por grupo, que se ha utilizado como parámetro de evaluación de los métodos.

Se ha seleccionado el ANOVA multivariado con interacción de hasta 3 niveles para conocer si alguno de los tratamientos realizados posee un efecto significativo, para el resultado final de porcentaje de aciertos, mediante la combinación con otro.

A continuación, se presentan sendas tablas que contienen el resumen de los datos, variables y criterios de clasificación utilizados y obtenidos en las diferentes técnicas de tratamiento de datos y quimiométricas mostradas anteriormente, y la tabla resumen de los resultados obtenidos, de las diferentes combinaciones datos y técnicas quimiométricas utilizadas en este TFM, que han generado un total de 36 modelos de librerías de huellas olfativas digitales en el proceso de aprendizaje del equipo.

Tabla 27: Características generales de los datos utilizados para la evaluación y entrenamiento de la e-nose BELEROFONTE III para la detección-identificación de HEDMs.

<b>Tabla resumen de datos para análisis de metodología de tratamiento de datos en la fase de entrenamiento del BELEROFONTE III para la detección / identificación de HEDMs - VOCs</b>			
<b>Entradas de datos</b>			
<b>Comprimidos</b>		<b>134</b>	
<b>No comprimidos</b>		<b>708</b>	
<b>Variables</b>			
<b>Sin reducción de dimensión</b>		<b>12</b>	
S'	Pendiente S'	S''	Pendiente S''
S' <sub>MQ6</sub> S' <sub>MQ8</sub> S' <sub>MQ135</sub>	PS' <sub>MQ6</sub> PS' <sub>MQ8</sub> PS' <sub>MQ135</sub>	S'' <sub>MQ6</sub> S'' <sub>MQ8</sub> S'' <sub>MQ135</sub>	PS'' <sub>MQ6</sub> PS'' <sub>MQ8</sub> PS'' <sub>MQ135</sub>
<b>Con reducción de dimensión</b>			
Análisis de componentes principales		<b>4</b>	
Análisis factorial		<b>3</b>	
<b>Métodos de clasificación</b>			
Análisis discriminante		Redes neuronales bayesianas	
<b>Grupos de clasificación:</b>			
<b>ALARMAS DE RIESGO</b>		<b>3</b>	
ALARMA		PELIGRO	NO
HEDMs		VOCs	AIRE FILTRADO
<b>FAMILIAS DE MATERIALES</b>		<b>4</b>	
EXPLOSIVOS	PROPULSORES	VOCs	AIRE FILTRADO
<b>COMPUESTOS</b>		<b>15</b>	
EXPLOSIVOS	PROPULSORES	VOCs	AIRE FILTRADO
5	5	4	1
C-3 Dinamita NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> TNT Pentrita	Pólvora A Pólvora B Pólvora C Pólvora D Pólvora E	Iso-butano Etanol Iso-propanol Acetona	Aire filtrado <sub>C- activo</sub>

	CLASIFICACIÓN		COMPRESION DE SEÑAL		REDUCCIÓN DE LA DIMENSIÓN		% VARIANZA (inicial)	N.º DATOS	N.º VARIABLES	%	
	MÉTODO	N.º GRUPOS	SEÑAL	FACTORABILIDAD	MÉTODO	CIERTO					
1	ALARMA	A.D.	3	NO	NO	ACP	SI	73,621	708	4	53,11
2	MATERIAL	A.D.	4	NO	NO	ACP	SI	73,621	708	4	37,57
3	COMPUESTO	A.D.	15	NO	NO	ACP	SI	73,621	708	4	55,37
4	ALARMA	R.N.B.	3	NO	NO	ACP	SI	73,621	708	4	99,58
5	MATERIAL	R.N.B.	4	NO	NO	ACP	SI	73,621	708	4	99,01
6	COMPUESTO	R.N.B.	15	NO	NO	ACP	SI	73,621	708	4	98,59
7	ALARMA	A.D.	3	SI	NO	ACP	SI	78,255	134	4	64,93
8	MATERIAL	A.D.	4	SI	NO	ACP	SI	78,255	134	4	58,96
9	COMPUESTO	A.D.	15	SI	NO	ACP	SI	78,255	134	4	58,21
10	ALARMA	R.N.B.	3	SI	NO	ACP	SI	78,255	134	4	94,03
11	MATERIAL	R.N.B.	4	SI	NO	ACP	SI	78,255	134	4	82,84
12	COMPUESTO	R.N.B.	15	SI	NO	ACP	SI	78,255	134	4	61,94
13	ALARMA	A.D.	3	NO	NO	AF	SI	100,001	708	3	51,84
14	COMPUESTO	A.D.	15	NO	NO	AF	SI	100,001	708	3	51,55
15	MATERIAL	A.D.	4	NO	NO	AF	SI	100,001	708	3	35,73
16	ALARMA	R.N.B.	3	NO	NO	AF	SI	100,001	708	3	99,49
17	COMPUESTO	R.N.B.	15	NO	NO	AF	SI	100,001	708	3	92,23
18	MATERIAL	R.N.B.	4	NO	NO	AF	SI	100,001	708	3	94,07
19	ALARMA	A.D.	3	SI	NO	AF	SI	100,001	134	3	64,93
20	COMPUESTO	A.D.	15	SI	NO	AF	SI	100,001	134	3	49,25

	CLASIFICACIÓN		COMPRESION DE SEÑAL	REDUCCIÓN DE LA DIMENSIÓN		% VARIANZA (inicial)	N.º DATOS	N.º VARIABLES	%		
	MÉTOD	N.º GRUPOS		FACTORABILIDAD	METODO						
21	MATERIAL	A.D.	4	SI	NO	AF	SI	100,001	134	3	65,67
22	ALARMA	R.N.B.	3	SI	NO	AF	SI	100,001	134	3	94,03
23	COMPUESTO	R.N.B.	15	SI	NO	AF	SI	100,001	134	3	50,75
24	MATERIAL	R.N.B.	4	SI	NO	AF	SI	100,001	134	3	79,1
25	ALARMA	A.D.	3	NO	NO	NO	NO	100	708	12	63,42
26	COMPUESTO	A.D.	15	NO	NO	NO	NO	100	708	12	70,76
27	MATERIAL	A.D.	4	NO	NO	NO	NO	100	708	12	61,86
28	ALARMA	R.N.B.	3	NO	NO	NO	NO	100	708	12	99,72
29	COMPUESTO	R.N.B.	15	NO	NO	NO	NO	100	708	12	99,44
30	MATERIAL	R.N.B.	4	NO	NO	NO	NO	100	708	12	99,58
31	ALARMA	A.D.	3	SI	SI	NO	NO	100	134	12	89,55
32	COMPUESTO	A.D.	15	SI	SI	NO	NO	100	134	12	67,91
33	MATERIAL	A.D.	4	SI	SI	NO	NO	100	134	12	73,13
34	ALARMA	R.N.B.	3	SI	SI	NO	NO	100	134	12	97,01
35	COMPUESTO	R.N.B.	15	SI	SI	NO	NO	100	134	12	61,94
36	MATERIAL	R.N.B.	4	SI	SI	NO	NO	100	134	12	85,82

Tabla 28: Tabla de datos utilizados para la evaluación, mediante ANOVA, de los métodos de procesamiento de datos llevados a cabo en este TFM para el entrenamiento del BELEROFONTE III para la detección / Identificación de compuestos HEDM y Precursores.

- A.D: ANÁLISIS DISCRIMINANTE.
- R.N.B: REDES NEURONALES BAYESIANAS.

## Resultados.

A continuación, se presenta un resumen y comentarios de los resultados obtenidos del análisis ANOVA, recogiendo las tablas completas del resultado del ANOVA en el apartado ANEXO VI de este TFM.

Tabla 29: Tabla resumen de los datos utilizados en la realización del ANOVA a 3 niveles para evaluar la eficacia de los métodos quimiométricos de tratamiento de señal propuestos en este TFM.

<b>Resumen de datos ANOVA</b>	
<b>Variable dependiente:</b>	% Acierto
<b>Factores de análisis:</b>	Clasificación. Compresión de señal. Método de reducción de dimensión. Método de clasificación.
<b>Nº de datos</b>	36 casos completos

### I. Tabla ANOVA.

Tabla 30: Tabla de resultados de ANOVA de 3 niveles para % de aciertos. En rojo factores o combinación con efecto significativo.

<i>Fuente</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES	
<b>A: CLASIFICACIÓN</b>	<b>0,003</b>
B: COMPRESION DE SEÑAL	0,060
<b>C: MÉTODO DE CLASIFICACIÓN</b>	<b>0,000</b>
<b>D: METODO DE REDUCCION DE DIMENSIÓN</b>	<b>0,004</b>
INTERACCIONES	
<b>AB</b>	<b>0,002</b>
<b>AC</b>	<b>0,015</b>
AD	0,494
<b>BC</b>	<b>0,000</b>
BD	0,989
<b>CD</b>	<b>0,020</b>
ABC	0,129
ABD	0,360
ACD	0,832
BCD	0,786

Tomando como nivel de confianza estadístico un valor del 95%, el ANOVA nos informa que todos los tratamientos de datos realizados, excepto la compresión de datos, poseen un efecto significativo, para el porcentaje de aciertos de clasificación, reflejados en la tabla 30. Además, existen interacciones entre pares de métodos, excepto para las combinaciones “Grupos de clasificación-Método de reducción de dimensión” y “Señal

comprimida–Método de reducción de dimensión”. Y en la combinación de factores a nivel 3 no existen interacciones significativas.

## II. Prueba de rango múltiple:

Esta prueba permite comprobar si existen diferencias significativas entre las medias de los diferentes niveles para cada factor-componente principal o variable del análisis [29]

Se realiza la prueba para cada uno de los factores / variables de interés:

### CLASIFICACIÓN:

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
ALARMA - COMPUESTO	*	12,8083
ALARMA - MATERIAL	*	8,19167
COMPUESTO - MATERIAL	*	-4,61667

Los tres grupos de clasificación seleccionados son significativamente diferentes a nivel de % de acierto (\*). Puesto que cada grupo de clasificación representa un nivel diferente de dificultad en la clasificación, identificado con lo que se ha planteado como diferentes usos de la e-nose, siendo las clasificaciones planteadas para su uso como detector ALARMA Y COMPUESTO y la clasificación COMPUESTO para el uso como identificador.

En función a las diferencias presentadas en la tabla podemos decir que el grupo de clasificación ALARMA (3 niveles) es el que presenta mayor porcentaje medio de acierto, seguido de MATERIAL (4 niveles) y por último el grupo COMPUESTO (15 niveles). Por lo tanto, cuanto mayor sea el número de niveles o grupos de identificación requeridos al e-nose menor será el porcentaje de aciertos esperado para la etapa de entrenamiento.

### COMPRESIÓN DE SEÑAL.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
NO - SI		3,49556

Se observa que el método de compresión no genera diferencia significativa entre los datos comprimidos 134 y los no comprimidos 708, lo cual implicaría un ahorro en el tratamiento de datos.

## MÉTODO DE REDUCCIÓN DE DIMENSIÓN DE DATOS

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
ANÁLISIS COMPONENTES PRINCIPALES - ANÁLISIS FACTORIAL		2,95833
ANÁLISIS COMPONENTES PRINCIPALES - NO	*	-8,83333
ANÁLISIS FACTORIAL - NO	*	-11,7917

Como se aprecia en el esquema anterior, ambos métodos de reducción de dimensión de datos son estadísticamente significativos (\*), siendo por lo tanto más favorable, para el incremento del porcentaje de acierto, no llevar a cabo este paso.

## MÉTODO DE CLASIFICACIÓN

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
ANÁLISIS DISCRIMINANTE - REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	*	-28,6344

Existe diferencia significativa entre las medias del porcentaje de aciertos en función del método de generación de librerías de huellas olfativas. Se observa que existe una diferencia que a simple vista es bastante importante, 28,6 %, a favor de la utilización de redes neuronales.

### III. Interacción de factores de nivel 2:

Como se indicó en la tabla de ANOVA existen ciertas interacciones de nivel 2 entre los factores/variables de interés que son estadísticamente significativas para el resultado de porcentaje de aciertos de clasificación. En este apartado se realiza un análisis visual

## CLASIFICACIÓN – COMPRESIÓN DE SEÑAL

Podemos observar como el factor compresión, que individualmente no era significativo, en combinación con la clasificación realizada si ofrece diferencias, concretamente para el caso de la identificación de compuestos. Siendo la diferencia favorable en un 19.65% para los casos sin compresión

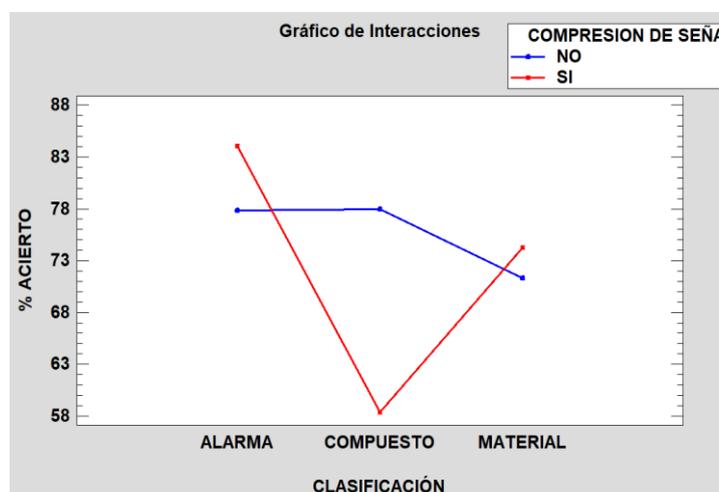


Figura 19: Gráfica de interacción "COMPRESIÓN DE SEÑAL – TIPO CLASIFICACIÓN".

## MÉTODO DE CLASIFICACIÓN – COMPRESIÓN DE SEÑAL

Otra de las interacciones de nivel 2 significativas en las que interviene la compresión de señal es aquella en la que se combina con el método de clasificación utilizado.

Disminuyendo la capacidad de clasificación de la técnica de redes neuronales e incrementando la del análisis discriminante.

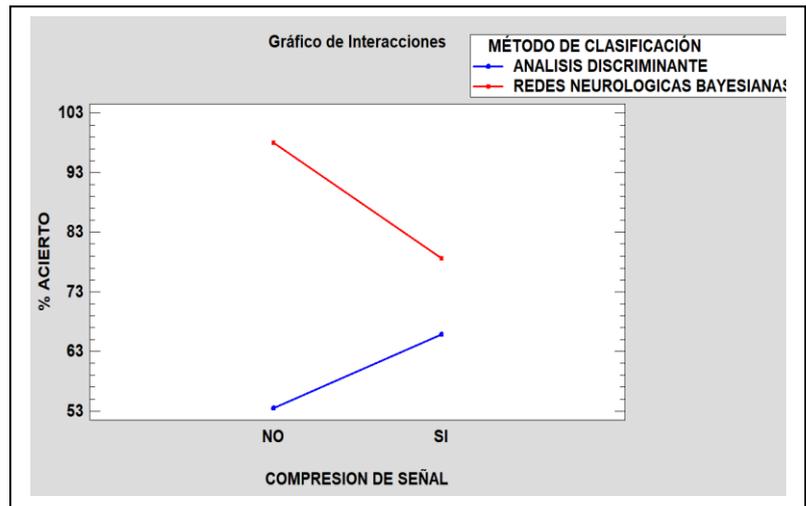


Figura 20: Gráfica de interacción “COMPRESIÓN DE SEÑAL – MÉTODO DE CLASIFICACIÓN”.

Por ello, analizando los resultados de los dos apartados anteriores sería conveniente, no efectuar el proceso de compresión de señal.

## CLASIFICACIÓN – MÉTODO DE CLASIFICACIÓN

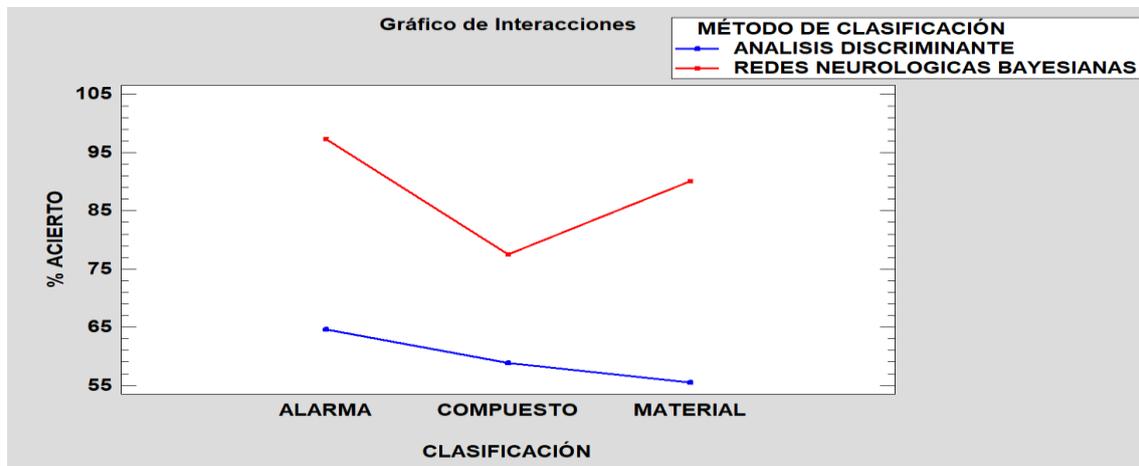


Figura 21: Gráfica de interacción “CLASIFICACIÓN – MÉTODO DE CLASIFICACIÓN”

Podemos observar que el método de clasificación por redes neuronales ofrece mejores resultados de porcentaje de aciertos para cualquiera de los tipos de clasificación que se puedan realizar. Este punto ya fue puesto de relieve al realizar la comparación de medias anteriormente, si bien, en ese caso, se refería para el global de procesos de tratamiento de datos.

## MÉTODO DE CLASIFICACIÓN–MÉTODO DE REDUCCIÓN DE LA DIMENSIÓN

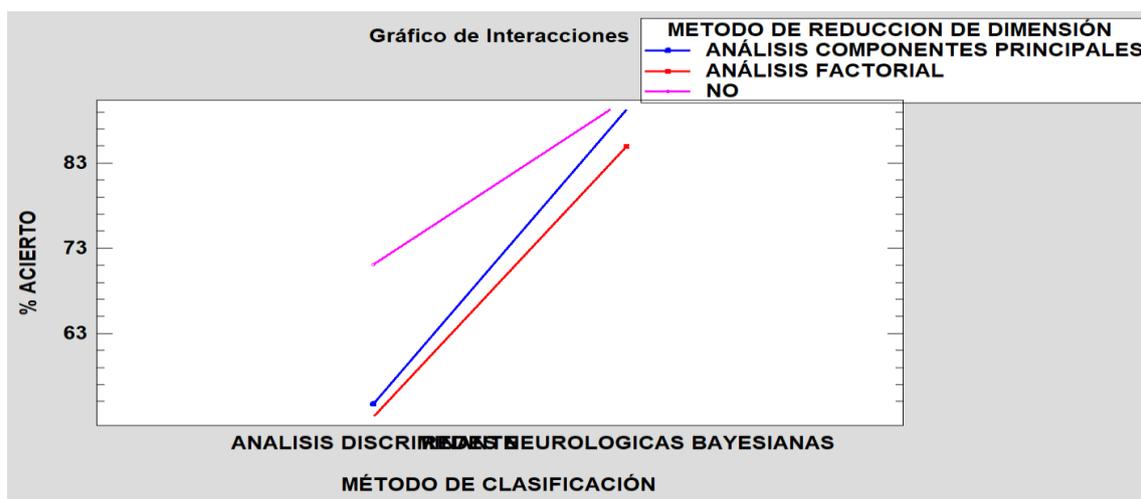


Figura 22: Gráfica de interacción “MÉTODO DE CLASIFICACIÓN – MÉTODO DE REDUCCIÓN DE DIMENSIÓN”

Se puede observar que en todos los casos la no compresión de señal ofrece mejores porcentajes de acierto, siendo significativamente más importante el incremento en el caso de la clasificación mediante análisis discriminante y no así en el caso de utilizar la técnica de redes neuronales.

Conclusiones del análisis ANOVA:

- I. El método de clasificación que mejores resultados proporciona, de los utilizados, es el Análisis por Redes Neuronales Bayesianas.
- II. El proceso de compresión de señal no posee por sí mismo significación en los resultados del porcentaje de aciertos y además en combinación con otros factores, como el método de clasificación utilizado, reduce sustancialmente la capacidad de discriminación durante el análisis.
- III. La reducción de dimensiones, al igual que en el caso de la compresión de datos, pero en menor medida, produce la disminución de los porcentajes de acierto; siendo sustancialmente más importante esa disminución para la técnica de reconocimiento de patrones de análisis discriminante.

Por lo tanto, de lo anteriormente indicado la secuencia de tratamiento de datos que mejores resultados puede proporcionar para obtener las bibliotecas de datos más robustas para la detección e identificación de HEDM o VOCs es la mostrada a continuación:

Tabla 31: Tratamiento de datos y técnicas quimiométricas que, a la vista de las evaluaciones realizadas en los apartados anteriores, proporcionan mejores resultados para la generación de patrones de identificación de olor.

<b>Tratamientos de señal y quimiométricos recomendados</b>	
<b>Pretratamiento de señales.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Eliminación de la línea base.</b></li> <li>• <b>Reducción de efectos de concentración.</b></li> </ul>
<b>Condensación.</b>	<b>No recomendada.</b>
<b>Reducción de dimensión.</b>	<b>No recomendada.</b>
<b>Aprendizaje / Generación de patrones de olor</b>	<b>Redes neuronales.</b>

## 6.- CONCLUSIONES.

1. Los sensores del equipo precisan alcanzar su temperatura de trabajo óptima, alrededor de 350°C, para proporcionar respuestas estables y reproducibles. Para ello, el tiempo de acondicionamiento del equipo es de aproximadamente una hora.
2. El equipo proporciona señales, en forma de potencial eléctrico, caracterizadas por la naturaleza de los compuestos HDEMs y VOCs. Y una vez realizado el correspondiente tratamiento quimiométrico de los datos es posible obtener respuestas diferenciadas para cada Grupo de materiales.
3. la técnica de clasificación por redes neuronales proporciona los mejores resultados para la identificación de los compuestos estudiados, con alta capacidad para la generación de alarmas y sin necesidad de realizar tratamientos de compresión y reducción de la dimensión de los datos.

Los resultados obtenidos aplicando los criterios anteriormente mencionados fueron:

CLASIFICACIÓN	N.º GRUPOS CLASIFICACIÓN	COMPRESION DE SEÑAL	REDUCCIÓN DIMENSION	MÉTODO DE CLASIFICACIÓN	% ACIERTO
ALARMA	3	NO	NO	REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	99,72
MATERIAL	4	NO	NO	REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	99,58
COMPUESTO	15	NO	NO	REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	99,44

Puesto que los resultados obtenidos, en la etapa de creación de la biblioteca de huellas olfativas, presentan un porcentaje de acierto superior al 90%, el método que se propone ofrece garantías suficientes para llevar a cabo un proceso de Validación.

## Bibliografía

- [1] R. López Sánchez, «Narices electrónicas para la detección de explosivos caseros,» de *DESEi+D 2017*, Toledo, 2017.
- [2] R. Díez Castellanos, *Detección de gases NOx mediante sensores eléctricos MOx. Posibilidades de aplicación y desarrollo en equipo e-nose para la detección y caracterización de sustancias explosivas*, Valladolid: UVA, 2017.
- [3] R. Díez Castellanos, «Detección de materiales energéticos mediante una nariz electrónica basada en sensores MOs,» de *DESEi+D 2018*, Valladolid, 2018.
- [4] European Comisión, Security Research Projects under the 7<sup>o</sup> Framework Programme for Research, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018, p. 626.
- [5] GOBIERNO DE ESPAÑA - MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN, «HORIZONTE EUROPA,» 15 junio 2021. [En línea]. Available: <https://www.horizonteeuropa.es/seguridad-civil-para-la-sociedad>.
- [6] R. S. T. M. H. M. A. S. B. G. A. S. R. M.B. Talawar, «Enviromentally compatible next generati3n green energetic materials,» *Journal of Hazardous Materials* 161, pp. 589-607, 2009.
- [7] M. d. T. E. y. e. R. Demográfico., «Sitio web de los Gases Licuados de Petr3leo.,» [En línea]. Available: <https://energía.gob.es/glp/Paginas/Index.aspx>. [Último acceso: 30 8 2021].
- [8] Asociación Nacional de Fabricantes de Explosivos, Manual de empleo de explosivos, Madrid: ANFEX, 2010.
- [9] E. L. Gómez, Estudio de los Explosivos Industriales, Madrid: Ediciones Interciencia, <2000.
- [10] Headquarters, Department of the ARMY, *Military Explosives*, Washington, 1990.
- [11] J. C. J. Almong, G. Eliceman, R. Filbert, M. Giangrande, P. G. M. Marshall, J. Oxley, G. Sapir, H. Schmidt, R. Smith y T. Swager, Explosives Detection, Oxford: ELSEVIER, 2009, p. 269.
- [12] H. K. Patel, *The Electronic Nose: Artificial Olfation Technology*, New Delhi: Springer, 2014.
- [13] R. Gutiérrez-Osuna y H. Nagle, «A Method for Evaluating Data-Preprocesisng Techniques for Odor Clasification with Array os Gas Sensors.,» *IEEE Transaction on Systems, Man, and Cybernetics-Part B: Cybernetics Vol 29. N3 5*, pp. 626-632, 1999.
- [14] J. Wang, «Microchip devices for detecting terrorist weapons,» *Analytica Chemical Acta* 507, pp. 3-10, 2004.
- [15] NATO, «Advanced Sensors for Safeti and Security,» de *Ecosystem of Innovations in Nanomaterials Based CBRNE Sensors and Threat Mitigation*, 1013.

- [16] M. J. Lefferts y M. R. Castell, «Vapour sensing of explosive materials,» *Royal Society of Chemistry - Analytical meyhods*, pp. 9005-9017, 2015-7.
- [17] R. Gutiérrez-Osuna, «Pattern Analysis for Machine Olfaction: A Review,» *IEEE Sensors Journal . Vol2 - Nº 3*, pp. 189-202, 2002.
- [18] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, «Chemical Sensors Definition and Clasification,» IUPAC, Great Britain, 1991.
- [19] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials*, Republica de Corea del Sur.: Springer, 2013.
- [20] J. F. McAleer, P. T. Moseley, j. O. Norris y D. E. Williams, «Tin Dioxide Gas Sensor. Part 1 - Aspects of the surface Chemistry revealed by Electrical Conductance Variation.,» *Journal of Chemical Society , 83*, pp. 1323-1346, 1987.
- [21] J. f. McAleer, P. T. Moseley, J. O. Norris, D. E. Williams y B. C. Tofield, «Tin Dioxide Gas Sensor Part. 2- The Role of Surface Aditives,» *Journal of Chemistry Society - 84(2)*, pp. 441-457, 1988.
- [22] A. A. Faramarz Hossein-Babaei, «Recognition of complex odors with a single generic tin oxide,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 156-163, 2014.
- [23] J. W. Gardner, «Detection of vapours and odors from multisensor array using pattern recognition . Part1: Principal component and cluster analysis,» *Sensors and Actuators Nº 4*, pp. 109-115, 1991.
- [24] «RS comercial electrónica,» 11 abril 2021. [En línea]. Available: <https://es.rs-online.com/web/>.
- [25] J. Burgos, «UCI Machine Learning Repository,» 15 abril 2019. [En línea].
- [26] L. Dang, F. Tian, L. Zhang, C. Kadri, X. Yin, X. W. Peng y S. Liu, «A novel classifier ensemble for recognition of multiple indoor air contaminants by an electronic nose,» *Sensor and Actuators A- 207*, pp. 67-74, 2014.
- [27] A. Savitzky y M. J. Golay, «Smoothing and diferentiation of data by simplified least squares procedures,» *Analytical chemistry . Vol 36 Nº 8*, pp. 1627-1638, 1964.
- [28] J. N. Miller y J. C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª Edición*, Madrid: Pearson Educación S.A., 2002.
- [29] B. F. Manly y J. A. N. Alberto, *Multivariate Statistical Methods:A primer*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2017.
- [30] EUROPOL, «European Unión Terrorism Situation and Trend Report,» 2019.
- [31] EUROPOL, «European Union Terrorism Situation and Trend report,» 2020.
- [32] EUROPOL, «European Union Terrorism Situation and Trend report,» 2021.

[33] UNIÓN EUROPEA, *Reglamento (UE) 2019/1148 del Parlamento Europeo y del Consejo*, 2019.

[34] Comisión Europea, *La UE refuerza el control de la adquisición y tenencia de armas de fuego*, 2017.

## ANEXO I: MATERIALES ENERGÉTICOS – HEDMs de interés para este TFM

Los materiales energéticos que tienen una amplia implantación en las sociedades industriales por la propiedad que poseen de tener elevadas potencias energéticas que se traduce en la posibilidad de liberar energía en muy breves periodos temporales que suelen transformarse en los efectos físicos de altas temperaturas y la generación de grandes cantidades de masas gaseosas; efectos que combinados son utilizados para producir desplazamientos bruscos de materiales o bien por medio de la generación de la correspondiente onda de choque o sónica efectos de rotura muy útiles en minería y obra civil.

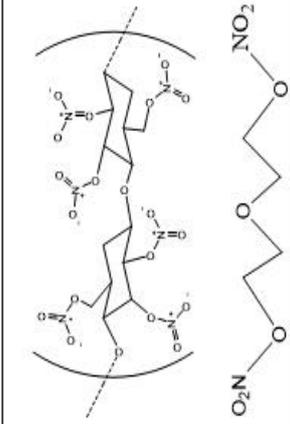
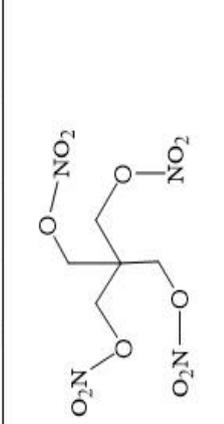
Una de las características más importantes para la detección de los HEDMs por medio del uso de e-noses es que los mismos sean capaces de desprender ya sea gases del propio compuesto o gases de descomposición, siendo este punto uno de los factores que más dificultan la detección olorosa de estos materiales ya que los mismos se caracterizan por su alta estabilidad química [9] y además por poseer muy bajas presiones de vapor.

Tabla 32: Tabla de características físicas de interés para la detección de HEDMs

	Peso molecular	Temperatura de fusión (°C)	Presión de vapor (Pa/25°C)	Presión de vapor (ppb/25°C)
HMX	296	280		
RDX	222	204	6,30E-06	6,24E+04
Ácido pícrico	229	122		
PETN	316	141	1,90E-06	1,88E+04
Tetryl	287	129		
TNT	227	81	9,90E-04	9,80E+06
AN (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	80	169	1,30E-03	1,29E+07
NG	227	13	6,20E-02	6,14E+08
DMNB	176	212	2,80E-01	2,77E+09
2,4-DNT	182	69	7,00E-01	6,93E+09
EGDN	152	-23	6,40E+00	6,34E+10
TATP	222	98	5,60E+00	5,54E+10
NM	61	-29	4,90E+03	4,85E+13

A continuación, se presentan los HEDMs utilizados para la creación del patrón de identificación de huellas digitales olfativas con el BELEROFONTE III y sus características químicas, físicas y el origen del que se han obtenido por el autor junto con imágenes de los mismos.

HEDM <sub>IFM</sub>	CLASIFICACIÓN	CARACTERÍSTICAS	COMPUESTO BASE	FÓRMULA	IMÁGENES
PÓLVORA A	PROPULSOR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Micro cilíndrica.</li> <li>• Color: negro.</li> <li>• Origen: militar.</li> </ul>	Nitrocelulosa		
PÓLVORA B	PROPULSOR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Micro esférica.</li> <li>• Color: negro.</li> <li>• Origen: militar.</li> </ul>			
PÓLVORA C	PROPULSOR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Escamas cuadradas.</li> <li>• Color: Verde grisáceo</li> <li>• Origen: civil.</li> </ul>			
PÓLVORA D	PROPULSOR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Micro cilíndrica con orificio central longitudinal.</li> <li>• Color: marrón anaranjado</li> <li>• Origen: militar.</li> </ul>			

HEDM TFM	CLASIFICACIÓN	CARACTERÍSTICAS	COMPUESTO BASE	FÓRMULA	IMÁGENES
PÓLVORA E	PROPULSOR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulverulento.</li> <li>• Color: Gris plateado.</li> <li>• Uso: civil. (pirotecnia)</li> </ul>	Perclorato potásico		
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	SAL EXPLOSIVA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulverulento cristalino.</li> <li>• Color: Blanco</li> <li>• Uso: militar y civil.</li> </ul>	Nitrato de amonio	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{H} \end{array} \right]^+ \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right]^-$	
DINAMITA	EXPLOSIVO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gelatinoso.</li> <li>• Color: Marfil</li> <li>• Uso civil.</li> </ul>	Nitrocelulosa Nitroglicol		
PENT PENTRITA	EXPLOSIVO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulverulento.</li> <li>• Color: Blanco</li> <li>• Uso: militar y civil.</li> </ul>	Tetranitrato de pentaeritritol		

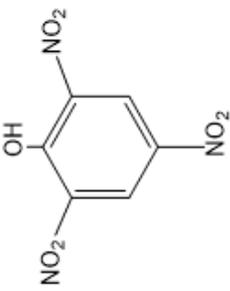
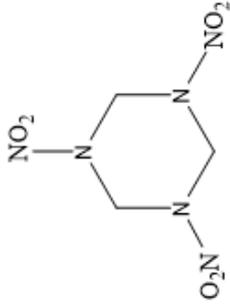
HEDM TFM	CLASIFICACIÓN	CARACTERÍSTICAS	COMPUESTO BASE	FÓRMULA	IMÁGENES
TNT	EXPLOSIVO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulverulento / sólido.</li> <li>• Color: Ocre.</li> <li>• Uso: militar.</li> </ul>	Trinitrotolueno		
C-3	EXPLOSIVO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plástico.</li> <li>• Color: Gris oscuro.</li> <li>• Militar</li> </ul>	Ciclotrimetilent rinitramina		

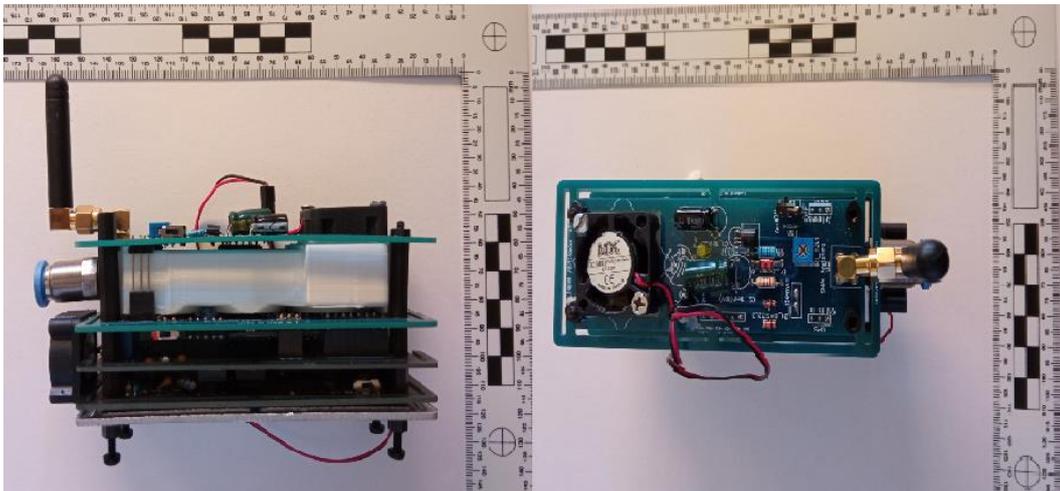
Tabla 33: Tabla de HEDMs utilizados para la obtención de datos con la e-nose BELEROFONTE III con los que se han realizado los procedimientos quimiométricos y estadísticos para la realización del presente TFM.

## ANEXO II: E-NOSE

### Componentes de *e-nose*

#### 1. Sistema de detección de señales: Modulo de sensores

El equipo consta de 3 sensores comerciales MOs, cuya superficie sensible se basa en el comportamiento de ciertos óxidos metálicos semiconductores, “MQ6”, “MQ8” y “MQ135”, detallados en el ANEXO III de este TFM, y su funcionamiento es controlado mediante hardware “Arduino”.



*Figura 23: Modulo de detección del BELEROFONTE III.*

2. Transductor de información. Construido mediante diseño y arquitectura propia, su funcionamiento se basa en tecnología Arduino. Recibe la señal bluetooth del cabezal de señores y la transforma para proporcionar una respuesta que se presenta como potencial eléctrico; variando el potencial entre los valores 0-5 volts en función de la naturaleza y concentración de los gases. El transductor recoge los datos proporcionados por los sensores y los almacena, registrando el momento temporal respecto al inicio de funcionamiento del equipo, en formato “csv” en una tarjeta de memoria micro-sd, para su posterior tratamiento y análisis.

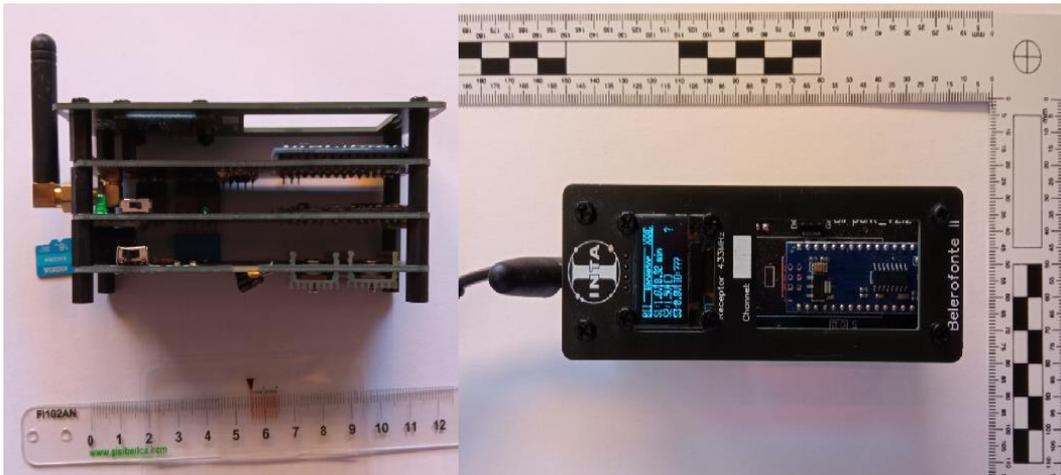


Figura 24: *Modulo transductor del BELEROFONTE III.*

3. Tratamiento de datos e identificación de patrones. Para el tratamiento de los datos se ha utilizado un ordenador portátil en el que, mediante la utilización de algoritmos, técnicas quimiométricas y software matemático “EXCEL2019” y “Statgraphics” se ha identificado las huellas olfativas de los diferentes compuestos estudiados para la creación de patrones de identificación.
  
4. Sistema de alimentación de energía. En este estadio del proyecto BELEROFONTE III se ha utilizado una fuente de alimentación de 12 volts que alimentaba todos los sistemas del equipo. Se ha renunciado a la portabilidad, requisito indicado como de interés en equipos ETD con anterioridad y que ha sido utilizado en etapas anteriores del proyecto, ya que la realización de los ensayos no precisaba de esta condición en este estadio.

### ANEXO III: sensores SEMICONDUCTOR DE OXIDO METÁLICO - MOS “MQ’s”

Los sensores MQ son sensores de tecnología quimioresistiva que utilizan como elemento semiconductor de su superficie sensible el SnO<sub>2</sub>.

Existe una gran variedad de sensores MQ y cada modelo está diseñado para detectar una o más sustancias gaseosas.

Los sensores de gases MQ suelen proporcionarse con una placa que contiene toda la electrónica necesaria para llevar a cabo las mediciones y obtener la lectura tanto como un valor analógico, como un valor digital. En nuestro proyecto dicha placa de electrónica ha sido diseñada y construida expresamente, para maximizar la sensibilidad, y sus componentes se encuentran en la electrónica propia del cabezal de sensores del equipo BELEROFONTE III.

Son sensores que se caracterizan por poseer sensibilidad diferencial

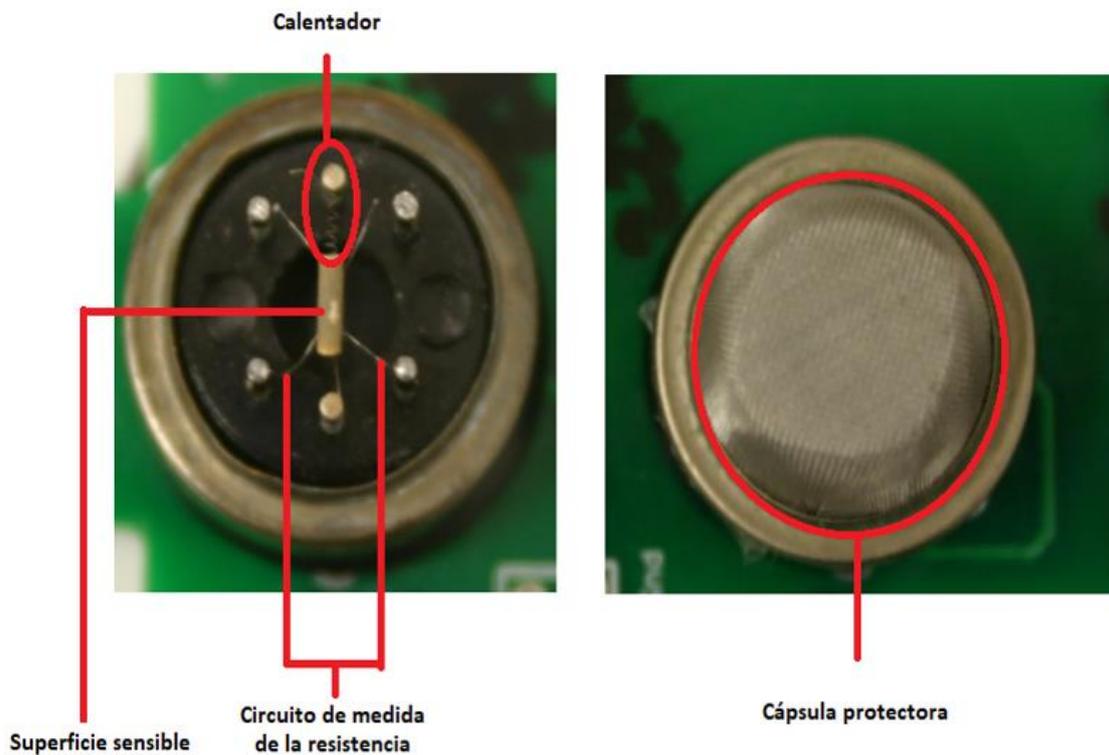


Figura 25: Componentes activos en la captura de señal del sensor MQ- 135

Tabla 34: Composición de los componentes de los componentes activos de los sensores MQ

	PARTES	MATERIALES
1	Superficie sensible a gases	SnO <sub>2</sub>
2	Electrodo	Au
3	Conexión del electrodo	Pt
4	Hilo calefactor	Ni - Cr
5	Tubo cerámico.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	Cobertura anti-explósión	Acero inoxidable
7	Anillo de cierre	Cu - Ni
8	Base de resina	Bakelita
9	Conectores pin	Cu - Ni

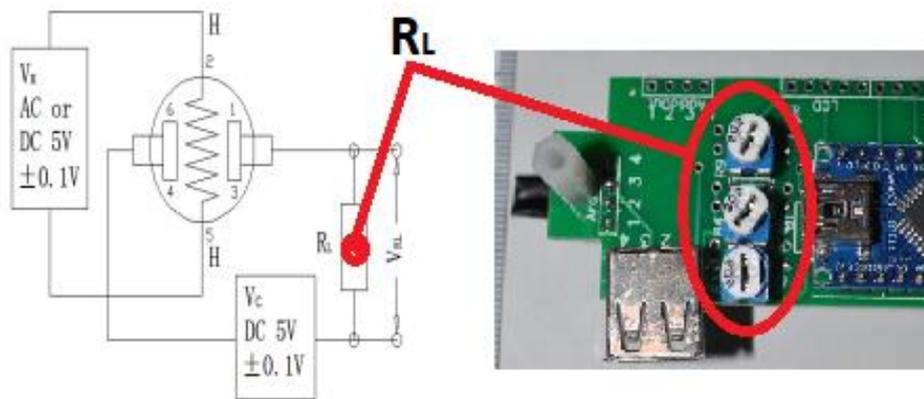


Figura 26 Esquema y detalle de mecanismo modificador de la sensibilidad de los sensores MQ y por ende del equipo de detección.

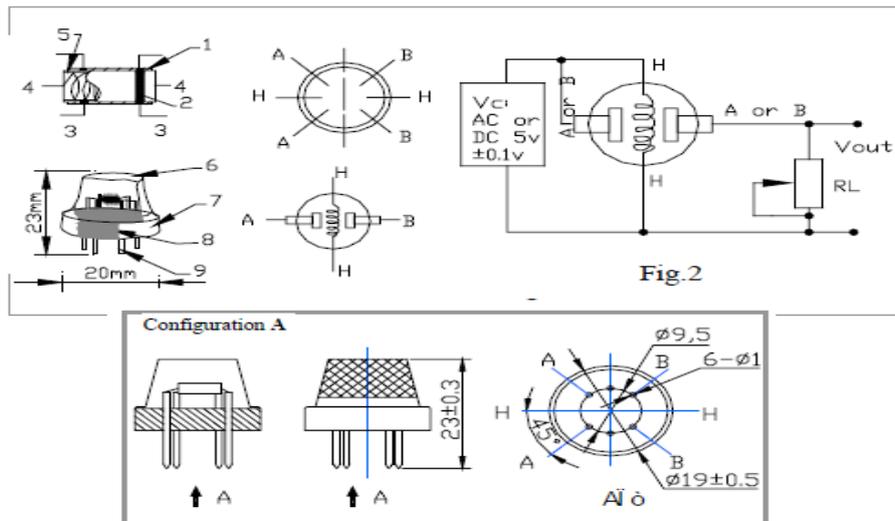


Figura 27: Componentes y esquema básico de los sensores MQ (data sheet MQ-135).

<b>MQx</b>	<b>GAS OBJETIVO</b>
<b>MQ 2</b>	<b>H<sub>2</sub>-COMBUST.</b>
<b>MQ 3</b>	<b>ALCOHOL</b>
<b>MQ 4</b>	<b>COMBUST.</b>
<b>MQ 5</b>	<b>COMBUST.</b>
<b>MQ 6</b>	<b>COMBUST.</b>
<b>MQ 7</b>	<b>CO.</b>
<b>MQ 8</b>	<b>H<sub>2</sub></b>
<b>MQ 9</b>	<b>CO-COMBUST.</b>
<b>MQ 135</b>	<b>NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub></b>

Tabla 35: Sensores de la familia MQ analizados en este TFM y gases para los que su uso es recomendado de acuerdo con su *data-sheet*.

## ANEXO VI: VOLÚMENES DE CONTRÓL de análisis.

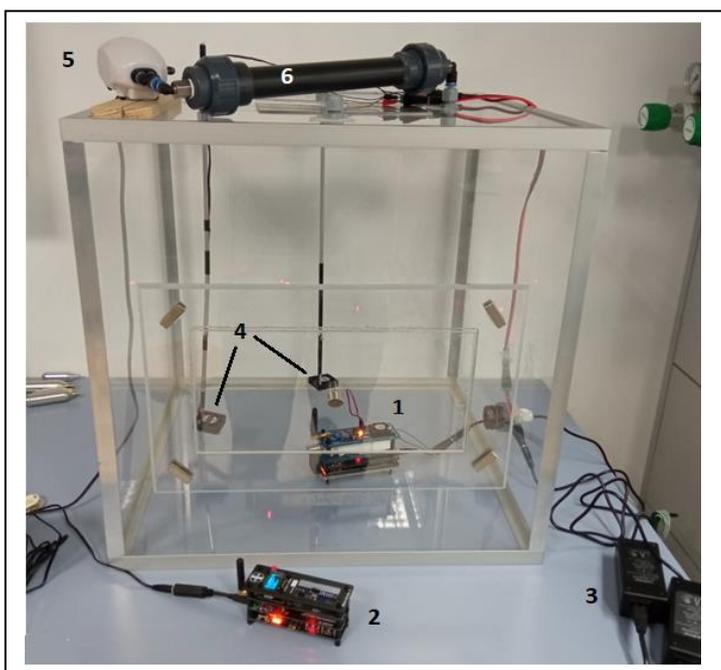
### a) Volumen de Control 1:

El volumen / Cámara de control 1:

Construido para la realización de ensayos en el laboratorio, consiste en un cubo de metacrilato transparente, de dimensiones conocidas y que posee diferentes aberturas que permiten conexiones y su cierre a demanda para controlar la atmósfera interior del mismo. La finalidad de este elemento es reducir las interferencias producidas por efecto de posibles gases interferentes mediante el control de la naturaleza de los gases que se ponen en contacto con la e-nose

Características:"Volumen de control 1"

- Material: Metacrilato de metilo
- Forma: Cubo de 500 mm cara interna.
- Situación de sensores en interior de cámara
- Ventilación interna forzada para conseguir una distribución homogénea de gases mediante la instalación de 2 ventiladores de 12 volts.
- Medida de la temperatura.
- Volumen:  $125 \pm 0.05$  litros.



Componentes principales del Volumen de Control 1.

1. Cabezal detector de sensores BELEROFONTE III.
2. Transductor y almacenador de datos BELEROFONTE III.
3. Alimentación del BELEROFONTE III.
4. Ventiladores de homogenización de la atmósfera interna.
5. Bomba de aire para regeneración de atmósfera.
6. Filtro de carbono activo para limpieza de aire.

### b) Volumen de control 2

*Ilustración 28 Disposición de componentes durante los ensayos realizados con este elemento*

El Volumen de Control 2 fue construido para la toma de datos con el BELEROFONTE III de los HEDMs y VOCs.

Permite aislar del ambiente dichos materiales y hacer circular a través de ellos aire filtrado, mediante carbón activo, por circulación forzada. Se realizó su construcción con materiales metálicos de baja reactividad a los gases que se iban a utilizar. La selección de estos materiales se realizó posteriormente a haber construido este equipamiento con conducciones de silicona de grado alimentario y comprobar que este material provocaba problemas de interferencia en las medidas, que se asociaron tanto por desprendimiento de gases propios del material como por adsorción de gases de los materiales analizados y la posterior desorción progresiva de los mismos. Para asegurar que los materiales metálicos no causaban los mismos problemas de interferencia por adsorción o deposición de restos de HEDMs, tras cada ensayo con alguno de los materiales se procedió a la limpieza de los tramos y cámaras, que pudieran haber estado en contacto con estos materiales, mediante baño en agua destilada y ultrasonidos. Este equipamiento fue dotado de llaves metálicas que permitían controlar el paso del aire filtrado por una u otra parte del circuito en función de estar realizando una toma de valores de las muestras o bien estar recogiendo la correspondiente línea base del equipo para los ensayos

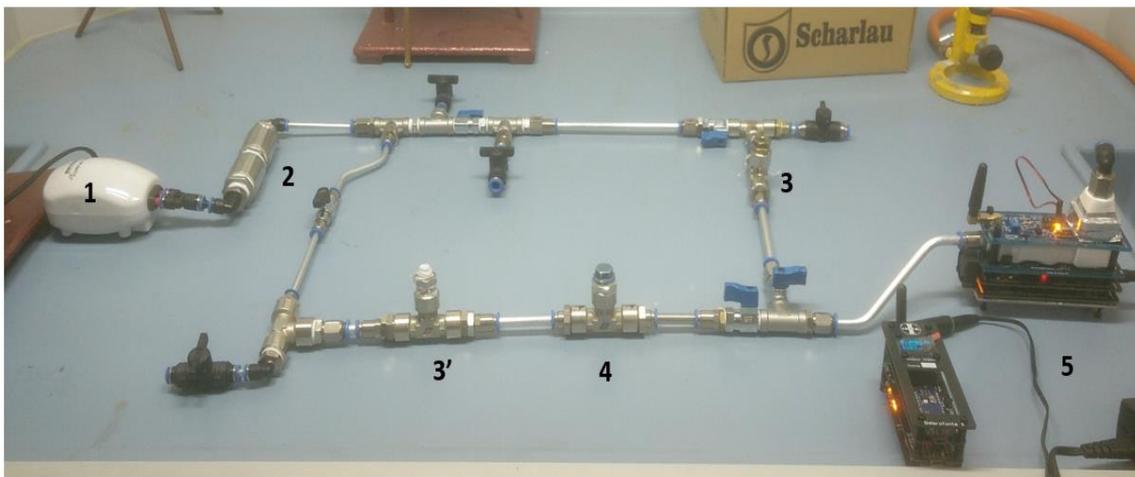


Ilustración 29: Componentes principales del "Volumen de Control 2" para los ensayos con HEDMs.

1. Bomba de aire atmosférico.
2. Filtro primario de aire por carbón activo.
3. Filtro secundario de aire por carbón activo
4. Cámara de contención de materiales energéticos.
5. e-nose.

## ANEXO V: GASES

Los gases utilizados en algunas de las etapas experimentales del proyecto BELEROFONTE III, tienen diferentes orígenes:

- **Aire limpio:**  
El aire filtrado o limpio se obtiene in situ en los ensayos que lo requerían y la metodología de producción ha consistido en hacer circular aire atmosférico a través de un cartucho de acero inoxidable que en su interior contenía carbón activo extraído de un filtro de gases DRAGER RD 40.

Tabla 36: Gases que pueden ser retenidos por el carbono activo utilizado para obtener aire filtrado/limpio para la e-nose.

RELACIÓN DE GASES RETENIDOS POR EL CARBÓN ACTIVO DEL FILTRO DRAGER RD40
Gases y vapores de compuestos orgánicos.
Gases y vapores inorgánicos.
Dióxido de azufre, ácido clorhídrico
Amoniaco y derivados.
Vapor de mercurio.

- **N<sub>2</sub>O:**  
Este gas se obtuvo de botellas de dicho gas, de pureza 99,9% , de origen comercial y uso alimentario.



Figura 30: Productos comerciales utilizados para la obtención de gases necesarios en este TFM

## ANEXO VI: TABLAS Y DATOS.

### 1. Tabla de ANOVA de estudio de comportamiento genérico de sensores MOs

Tabla de resultados de la significación de la influencia de la temperatura y la humedad ambiental en los resultados obtenidos por 14 sensores MOs diferentes, al ser expuestos a concentraciones de CO, a temperatura de trabajo de la superficie y flujo de aire a través de los sensores constantes.

*Tabla 37: Resultados de ANOVA para temperatura y humedad ambiental en ensayos de sensores MOs frente a diferentes concentraciones de CO. En rojo valores que indican significación estadística para un nivel de confianza del 95 %.*

Sensor	Fuente	Suma de cuadrados	gdl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
R1	B: Humidity (%r.h.)	0,0930054	575	0,000161749	1,92	0,0000
	B: Temperature (C)	0,0246642	68	0,000362708	3,22	0,0000
R2	B: Humidity (%r.h.)	0,8954	575	0,00155722	2,23	0,0000
	B: Temperature (C)	0,293396	68	0,00431465	4,43	0,0000
R3	B: Humidity (%r.h.)	3,86216	575	0,0067168	2,22	0,0000
	B: Temperature (C)	1,23049	68	0,0180954	4,26	0,0000
R4	B: Temperature (C)	0,678611	68	0,00997957	3,69	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	2,47994	575	0,00431295	2,68	0,0000
R5	B: Temperature (C)	1,60802	68	0,0236473	3,26	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	6,62019	575	0,0115134	2,98	0,0000
R6	B: Temperature (C)	2,12672	68	0,0312753	3,39	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	8,43405	575	0,0146679	2,90	0,0000
R7	B: Temperature (C)	4,39626	68	0,0646508	3,10	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	18,9524	575	0,0329607	3,08	0,0000
R8	B: Temperature (C)	1,65362	68	0,024318	5,33	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	4,45583	575	0,00774927	2,34	0,0000
R9	B: Temperature (C)	1,97979	68	0,0291146	5,92	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	4,80088	575	0,00834936	2,05	0,0000
R10	B: Temperature (C)	3,49746	68	0,0514332	5,73	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	8,77201	575	0,0152557	2,14	0,0000
R11	B: Temperature (C)	12,4612	68	0,183253	5,01	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	35,545	575	0,0618174	2,46	0,0000
R12	B: Temperature (C)	28,8799	68	0,424705	4,82	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	84,9715	575	0,147777	2,50	0,0000
R13	A: Temperature (C)	49,0285	68	0,721008	3,63	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	188,896	575	0,328515	3,29	0,0000
R14	B: Temperature (C)	81,5881	68	1,19982	4,62	0,0000
	B: Humidity (%r.h.)	250,921	575	0,436384	2,66	0,0000

## 2. Tabla de ensayo de comportamiento de sensores a concentraciones de N<sub>2</sub>O:

tiempo ensayo (min)	S' / ppm N <sub>2</sub> O			
	ppm	MQ 6	MQ 8	MQ 135
0	0	0,000	0,000	0,00
2	800	0,000	0,000	-0,200
10	1600	0,000	0,000	-0,200
15	2560	-0,157	0,000	-0,200
25	3360	-0,167	-0,001	-0,200
40	4160	-0,167	-0,062	-0,200
52	4960	-0,198	-0,062	-0,200
62	5760	-0,333	-0,062	-0,201
71	6320	-0,333	-0,062	-0,264
85	7120	-0,333	-0,062	-0,398
93	7920	-0,333	-0,062	-0,400
100	8720	-0,333	-0,064	-0,400
101	9520	-0,333	-0,064	-0,400
102	10320	-0,333	-0,062	-0,400

## 3. Tablas de ANOVA de tratamientos de datos quimiométricos y de métodos de clasificación supervisada utilizados en este TFM.

Las siguientes tablas de ANOVA son obtenidas utilizando el software estadístico statgraphics y son resultado de aplicar el análisis de medias y varianzas “ANOVA MULTIVARIABLE” al conjunto de variables/factores que se identifican como los métodos quimiométricos de tratamiento de datos y de clasificación no supervisados utilizados en este TFM y la variable dependiente el factor que deseamos evaluar y que se corresponde con el porcentaje de aciertos de clasificación obtenidos en los diferentes casos que sean generado combinando o no aplicando las técnicas anteriormente citadas.

### **ANOVA Multifactorial - % ACIERTO**

Variable dependiente: % ACIERTO

Factores:

CLASIFICACIÓN  
 COMPRESION DE SEÑAL  
 METODO DE REDUCCION DE DIMENSIÓN  
 MÉTODO DE CLASIFICACIÓN

Número de casos completos: 36

### Análisis de Varianza para % ACIERTO - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:CLASIFICACIÓN	1009,88	2	504,94	30,74	0,0037
B:COMPRESION DE SEÑAL	109,97	1	109,97	6,69	0,0609
C:METODO DE REDUCCION DE DIMENSIÓN	903,29	2	451,64	27,49	0,0046
D:MÉTODO DE CLASIFICACIÓN	7379,38	1	7379,38	449,20	0,0000
INTERACCIONES					
AB	1191,36	2	595,67	36,26	0,0027
AC	66,76	4	16,69	1,02	0,4940
AD	454,93	2	227,46	13,85	0,0159
BC	0,35	2	0,17	0,01	0,9893
BD	2265,44	1	2265,44	137,90	0,0003
CD	389,35	2	194,67	11,85	0,0209
ABC	96,19	4	24,04	1,46	0,3605
ABD	117,18	2	58,59	3,57	0,1291
ACD	23,10	4	5,77	0,35	0,8322
BCD	8,38	2	4,19	0,26	0,7865
RESIDUOS	65,71	4	16,43		
TOTAL (CORREGIDO)	14081,30	35			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

### Pruebas de Múltiple Rangos para % ACIERTO por CLASIFICACIÓN

Método: 95,0 porcentaje LSD

CLASIFICACIÓN	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
COMPUESTO	12	68,16	1,17	x
MATERIAL	12	72,78	1,17	x
ALARMA	12	80,97	1,17	x

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
ALARMA - COMPUESTO	*	12,81	4,59
ALARMA - MATERIAL	*	8,19	4,59
COMPUESTO - MATERIAL	*	-4,61	4,59

\* indica una diferencia significativa.

### Pruebas de Múltiple Rangos para % ACIERTO por COMPRESION DE SEÑAL

Método: 95,0 porcentaje LSD

COMPRESION DE SEÑAL	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
SI	18	72,22	0,9553	x
NO	18	75,72	0,9553	x

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
NO - SI		3,49	3,75

\* indica una diferencia significativa.

### Pruebas de Múltiple Rangos para % ACIERTO por METODO DE REDUCCION DE DIMENSIÓN

Método: 95,0 porcentaje LSD

METODO DE REDUCCION DE DIMENSIÓN	Casos	Media LS	Sigma LS
AF	12	69,05	1,17003
ACP	12	72,01	1,17003
NO	12	80,84	1,17003

METODO DE REDUCCION DE DIMENSIÓN	Grupos Homogéneos
AF	x
ACP	x
NO	x

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
ACP - AF		2,95833	4,5941
ACP - NO	*	-8,83	4,5941
AF - NO	*	-11,79	4,5941

\* indica una diferencia significativa.

### Pruebas de Múltiple Rangos para % ACIERTO por MÉTODO DE CLASIFICACIÓN

Método: 95,0 porcentaje LSD

MÉTODO DE CLASIFICACIÓN	Casos	Media LS	Sigma LS
ANÁLISIS DISCRIMINANTE	18	59,65	0,9553
REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	18	88,29	0,9553

MÉTODO DE CLASIFICACIÓN	Grupos Homogéneos
ANÁLISIS DISCRIMINANTE	X
REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	X

Contraste	Sig.
ANÁLISIS DISCRIMINANTE - REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	*

Contraste	Diferencia
ANÁLISIS DISCRIMINANTE - REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	-28,6344

Contraste	+/- Límites
ANÁLISIS DISCRIMINANTE - REDES NEUROLOGICAS BAYESIANAS	3,7511

\* indica una diferencia significativa.

Gráfico de Residuos para % ACIERTO

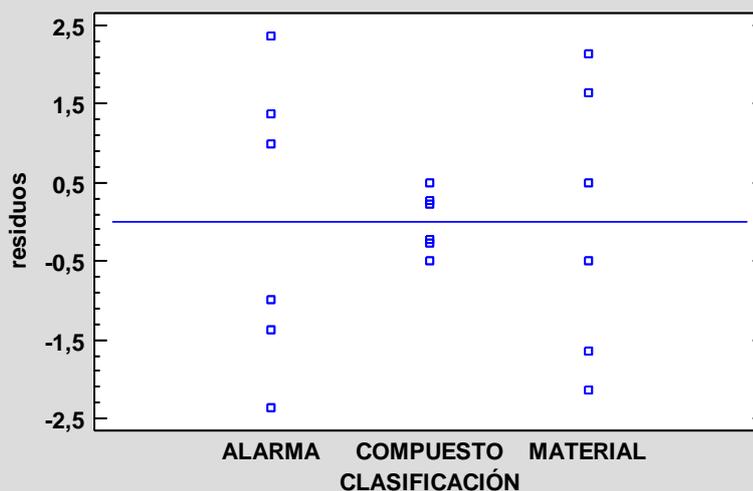


Gráfico de Resíduos para % ACIERTO

