

Stages of Development of an Electronic Nose: Correlation Results Using a Dynamic Dilution Olfactometer in Conjunction with Human Experts

A. Blanco, A. Durán, L. Becherán, P. Larrea, L. Hoinaski, H. de Melo, and A. R. Garcia

Abstract—The different measurement techniques employed for gas and odor assessments are usually expensive, complex and time-consuming. Moreover, using these tools individually does not provide exhaustive information about odors under analyses. Therefore, this paper presents the development of a simple and low-cost odorant data logger as the second stage of the development of an electronic nose, combined with a classical technique as dynamic threshold olfactometry. The odorant data logger allows the estimation of odor concentration and odor intensity ratio of 1-butanol vapors, and it is able to measure ethanol vapors. This instrument mainly comprises two commercial MOS sensors and an ATMEGA32 microcontroller. The odorant data logger showed an appropriate response to analytes' concentrations in parts per billion, detecting lower levels than reported by the sensors' manufacturer. Calibration curves were successfully adjusted to power-law functions, and the determination coefficients, R^2 , ranged from 93 to 99 %. An olfactometric analysis for 1-butanol vapors was performed, showing a suitable R^2 of 95.8 %. In order to estimate the odor concentration with the odorant data logger, a correlation with olfactometric values was also obtained. The values of R^2 were 97.9 % and 99.4 % for the TGS 2600 and TGS 2620 sensors, respectively. In addition, the odor intensity ratio was computed, as another estimated dimension of the odor. The results of this stage of the development are promising in terms of its future usage for several applications, which will be depending mainly on the sensors array and the processing tools.

Index Terms—Dynamic olfactometry, electronic nose, gas and odor measurements, odorant data logger.

I. INTRODUCCIÓN

EL olfato humano ha sido utilizado para analizar la calidad de alimentos, bebidas y perfumes, así como para diagnosticar enfermedades y evaluar olores ambientales [1]. Además, el sistema olfativo nos auxilia a identificar peligros e incluso a percibir emociones de otras personas [2].

A. Blanco-Rodríguez, Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis-SC, Brasil (anblancof@gmail.com) (Corresponding author)

A. Durán, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de la Habana (UH), La Habana, Cuba (duan@imre.uh.cu)

L. Becherán, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de la Habana (UH), La Habana, Cuba (liliam@imre.uh.cu)

P. Larrea, Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN), La Habana, Cuba (plarrea@ceaden.edu.cu)

L. Hoinaski, Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis-SC, Brasil (leohoinaski@gmail.com)

H. de Melo, Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis-SC, Brasil (h.lisboa@ufsc.br)

A. R. Garcia, Universidad del Valle de Itajaí (UNIVALI), Itajaí-SC, Brasil (garcia.ramirez@gmail.com)

La percepción del olor es un mecanismo complejo, que todavía no se ha comprendido profundamente [3]. Sin embargo, las dimensiones de un olor son parámetros que ayudan a "describir" los olores. Dos de las dimensiones más utilizadas son la concentración y la intensidad. La primera se refiere a la concentración química de la mezcla gaseosa, mientras que la intensidad se relaciona con una escala de sensaciones reconocida por el sistema olfativo [3]. Aquí es útil indicar que un odorante es un componente químico gaseoso que estimula el sistema olfativo humano, mientras que un olor es la respuesta sensorial del órgano olfativo ante un odorante [1] [3] [4].

Los olores se pueden caracterizar mediante el uso de métodos sensoriales que involucran la nariz humana y también a través métodos químicos (analíticos). Los métodos sensoriales pueden incluir dos tipos de respuestas. La primera depende de las propiedades objetivas del olor, tales como su concentración, mientras que la segunda está relacionada con la percepción de cada individuo (intensidad, por ejemplo). En ese sentido, se conocen dos técnicas de medición sensorial: aquellas que sólo utilizan la nariz humana sin la intervención de otro equipo, y las que combinan la nariz humana con aparatos como el olfactómetro [3].

La concentración de un olor puede cuantificarse en unidades de olor por metro cúbico ($\text{OU}\cdot\text{m}^{-3}$). Por otra parte, la intensidad del olor se mide a través de una "escala de referencia de intensidades", que está representada por categorías subjetivas de percepción [5]. Esta escala se puede dividir en nueve niveles, de acuerdo con la concentración química del odorante estándar utilizado (1-butanol). La escala varía desde una percepción denominada "sin olor", que coincide con el nivel de intensidad cero, hasta una percepción "extremadamente intensa", que se clasifica en el nivel de intensidad ocho. Estos dos niveles corresponden a cero y 15500 partes por millón (ppm) de 1-butanol, respectivamente [6].

Existen dos leyes que relacionan la concentración y la intensidad de un olor. Estas son las ecuaciones de Steven: $I = k \cdot (C)^n$ (Ecuación 1) y Weber-Fechner: $(I = a \cdot \log(C)) + b$ (Ecuación 2), donde I es la intensidad del olor, C es la concentración del olor, y a , b , k y n son constantes que dependen del odorante [3]. Según ambas, existe una relación no lineal entre la intensidad del olor y la concentración para diversos odorantes, aumentando la intensidad con el incremento de la concentración. Sin embargo, en las normas

correspondientes (*Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity*) [5] también se recomienda estimar las relaciones de intensidad percibidas como una comparación entre dos valores de intensidad. Esta herramienta permite describir la relación entre intensidad y concentración de un olor: $X/Y = (C_1/C_2)^n$ (Ecuación 3). El factor X/Y es la relación de intensidad, C_1 y C_2 son dos valores diferentes de concentración, y n es una constante [5].

Las técnicas que utilizan la nariz humana como elemento sensorial son relativamente caras, pues requieren de personal capacitado, para constituir los llamados paneles de expertos [3]. Además, los resultados generalmente presentan baja reproducibilidad y precisión, lo que se debe a la subjetividad de las mediciones. Sin embargo, a pesar de este carácter subjetivo, en la actualidad no pueden medirse estas propiedades con otro tipo de instrumentos.

Por otro lado, las técnicas analíticas incluyen métodos químicos clásicos y métodos instrumentales de análisis. La concentración de las diversas especies químicas presentes en la muestra se puede determinar por métodos cuantitativos. Otras técnicas analíticas más complejas, como la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM), se han utilizado ampliamente para la identificación y cuantificación de componentes gaseosos en mezclas. No obstante, un olor no se puede caracterizar en su conjunto a partir del análisis individual de sus componentes [7] [8]. Por lo tanto, aunque el análisis por CG-EM proporciona mediciones precisas y reproducibles, esta técnica no incluye los resultados que se alcanzan con el olfato humano. Además, el costo de los análisis y la restricción dada por las condiciones de laboratorio limitan el uso de la CG-EM.

Las narices electrónicas basadas en sensores de gases no específicos es otro tipo de instrumento de medición para análisis cuantitativo y cualitativo de olores. Estos sistemas permiten realizar mediciones in-situ y en tiempo real, así como análisis de tendencias en muestras de odorantes. Estos instrumentos pueden emplear sensores de óxidos metálicos semiconductores (MOS) disponibles comercialmente [9] [10] o sensores basados en polímeros conductores [1], entre otros. En estos dispositivos, el principio de medición se basa en la relación entre la resistencia eléctrica del sensor y la concentración del gas.

El desarrollo de una nariz electrónica involucra conocimientos sobre la física de los gases y la química de los odorantes, experiencia en el diseño de hardware electrónico y dominio de herramientas de programación. Por otra parte, es conocida la baja reproducibilidad de las mediciones con las narices electrónicas y la falta de estándares para su uso. En relación al hardware y los procedimientos de medición se han reportado diversas configuraciones y regímenes de operación. Por estas razones, la planificación del desarrollo de una nariz electrónica en una secuencia de etapas y el diseño de cada una de estas puede ser útil para lograr resultados satisfactorios. Estas etapas pueden incluir el diseño del hardware con bloques de sensado y sistema de adquisición de datos, el establecimiento de procedimientos de medición, y el desarrollo de herramientas de software para el pre-

procesamiento y procesamiento de datos en dependencia de la aplicación.

Las narices electrónicas se han utilizado para la medición en diversas áreas como la industria alimentaria [11] y aeroespacial [12], el diagnóstico médico [13] [14] [15], la detección de explosivos [16] y drogas [17], así como para el análisis de emisiones de gases contaminantes al medio ambiente [18] [19] [20] [21], entre otras aplicaciones.

A pesar de sus ventajas, las narices electrónicas son moderadamente precisas, específicas para su aplicación, y las diversas versiones que se encuentran disponibles comercialmente en la actualidad son costosas [22] [23].

Se conoce que el uso aislado de estas técnicas para medir gases y olores no siempre brinda información suficiente sobre las muestras analizadas. Por lo tanto, la comparación e integración entre los resultados de varios instrumentos puede ser útil, pues posibilita un análisis más robusto y detallado del odorante [24] [25]. Sin embargo, esta combinación de técnicas de medición no se realiza con frecuencia ya que el uso de varios instrumentos implica mayor complejidad y costo.

En un trabajo previo fue desarrollado un sistema simple para la detección de odorantes, utilizando un único sensor comercial MOS [26]. En esa investigación se obtuvieron respuestas eléctricas a partir de vapores de etanol y ácido acético. Con el objetivo de continuar las etapas de desarrollo de una nariz electrónica, se presenta un registrador de odorantes basado en dos sensores MOS comerciales. Se registraron las respuestas del sistema asociadas a diferentes concentraciones de etanol y 1-butanol. Además, se efectuaron mediciones olfatómetricas empleando un olfatómetro de dilución dinámica junto a un panel de expertos olores. Se realizó una correlación entre la respuesta de los sensores y las mediciones olfatómetricas para vapores de 1-butanol.

II. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El registrador de odorantes está constituido básicamente por una línea de transporte de fluidos, un *hardware* dedicado y *software* diseñado a la medida de la aplicación.

A. Soporte físico del registrador de odorantes

La línea de transporte de fluidos se desarrolló a partir de una cámara de concentración, bolsas Tedlar (DuPont™, Canadá) de 80 L; un filtro de carbón activado; tres válvulas de solenoide; una cámara de medición de acero inoxidable (837 cm³); una bomba de vacío; así como tuberías, conexiones y uniones de plástico (Fig. 1).

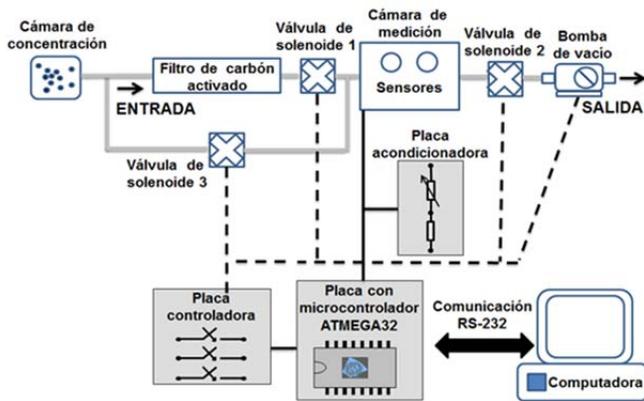


Fig. 1. Diagrama en bloques del registrador de odorantes.

El *hardware* de control y adquisición incluyó dos sensores MOS comerciales, ubicados dentro de la cámara de medición; una placa de acondicionamiento con un circuito divisor de tensión para cada sensor; una placa de control para las válvulas y la bomba; y un microcontrolador ATMEGA32 (ATMEL, E.U.A.) (Fig. 1). A través del microcontrolador se realizó la conversión de la señal analógica de entrada a digital, así como el procesamiento y el intercambio de datos con una computadora personal. Una fuente de alimentación de tensión (5 y 12 V DC) suministró la energía al sistema.

1) Línea de transporte de fluidos

Mediante la línea de transporte de fluidos se condujeron el odorante o el gas de referencia a través de la cámara de medición para obtener los llamados perfiles de los odorantes. Estas respuestas dinámicas de los sensores son pulsos eléctricos en el tiempo cuya envolvente depende de las características del odorante analizado. Cada perfil se obtiene mediante el establecimiento de una secuencia de cuatro etapas: línea base, transitorio de subida, estado estacionario y transitorio de recuperación. Se conoce que el tiempo de ejecución de cada etapa depende del flujo de gas, el tiempo de respuesta de cada sensor, la concentración y la interacción del sensor con el odorante, entre otros factores. Para la presente aplicación, los tiempos de ejecución de los perfiles fueron establecidos empíricamente en una fase previa a los experimentos.

La línea base se registró durante la primera etapa, abriéndose las válvulas 1 y 2, cerrándose la válvula 3 y conectando la bomba de vacío. Esto permitió que el flujo pasara a través del filtro para obtener el gas de referencia, que luego entra en la cámara de medición y así obtener la línea base. En la segunda etapa, se abrió la válvula 3 y se cerró la válvula 1, manteniendo la válvula 2 abierta y la bomba encendida. De esta manera, el odorante se condujo a la cámara con el fin de medir la respuesta transitoria de los sensores. En la tercera fase se cerraron todas las válvulas y se apagó la bomba, manteniendo el odorante confinado dentro de la cámara de medición. En la última etapa de la secuencia se repitió el estado inicial de las válvulas y la bomba para retornar a la línea base.

2) Sensores, circuito de acondicionamiento y etapa de adquisición

En el registrador de odorantes se emplearon los sensores TGS 2600 y TGS 2620. Según el fabricante, el sensor TGS 2600 posee alta selectividad y sensibilidad a bajas concentraciones (1-100 ppm) de monóxido de carbono, hidrógeno, isobutano y metano, así como vapores de etanol [27]. Por ello, este sensor ha sido ampliamente utilizado en filtros de aire para recintos interiores y vehículos, así como para monitorizar la calidad del aire. Por otra parte, el sensor TGS 2620 es sensible a los vapores de disolventes orgánicos, alcoholes y otros compuestos volátiles, con un rango de detección de 50 a 5000 ppm. El TGS 2620 es un sensor de uso general que se ha utilizado en detectores de etanol, de vapor orgánico y de disolventes, así como también en la industria de semiconductores [27].

Las señales de salida de los sensores se acondicionaron eléctricamente con un circuito divisor de tensión para su posterior procesamiento. Esta topología de circuito se empleó debido a su simplicidad y eficiencia [28] [29]. En la Fig. 2 se muestra el esquema eléctrico de un divisor de tensión junto a un sensor MOS.

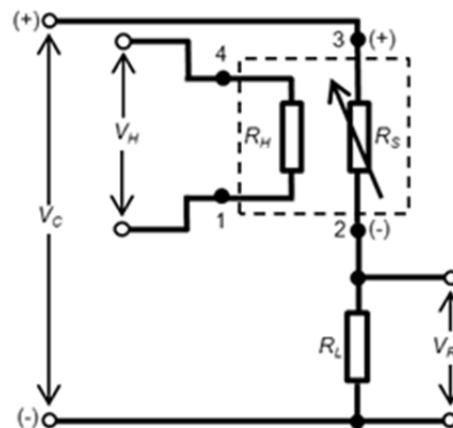


Fig. 2. Diagrama eléctrico del circuito de acondicionamiento.

En el circuito de la Fig. 2 se incluye la resistencia sensora (R_S) y una resistencia de carga R_L igual a 5 k Ω . V_C es la tensión de alimentación, típicamente igual a 5 V. R_H representa la resistencia del filamento calefactor, alimentado por una tensión V_H , también de 5 V. Se conoce que R_S varía de acuerdo a la concentración del gas, lo que a su vez produce variaciones en la corriente eléctrica a través de R_L . De ese modo, al medir los valores de tensión V_{RL} y siendo R_L constante, se puede calcular el valor de R_S , (Ecuación 4). Debe notarse que V_{RL} es el valor de tensión asociado a la concentración del odorante.

$$R_S = \frac{R_L \cdot (V_C - V_{RL})}{V_{RL}} \quad (4)$$

El valor de la resistencia de carga R_L se seleccionó para garantizar que la potencia disipada en R_S fuera inferior al valor de 15 mW [27]. Además, el fabricante sugiere el uso de $R_L = 5$ k Ω [26] [29]. Usando este valor, se obtuvo una respuesta de

tensión de salida suficientemente sensible para el intervalo de concentraciones en estudio.

Los valores de tensión V_{RL} de cada sensor se adquirieron por dos canales de un convertidor analógico-digital (ADC) incorporado en el microcontrolador. Con este dispositivo también se accionó la placa de control para manipular el estado de las válvulas y la bomba. El microcontrolador fue usado además para comunicarse con un Instrumento Virtual (IV) ejecutado en una computadora personal. La comunicación se estableció a través del puerto serie RS-232. El IV permitió recibir, procesar, visualizar y almacenar los perfiles de los odorantes previamente adquiridos.

B. Muestreo y medición con el registrador de odorantes

Para evaluar el sistema se seleccionaron muestras líquidas de etanol y 1-butanol con una composición del 95 % (densidad: 0,807 g.mL⁻¹, Quimex, Brasil) y 99,4 % en masa (densidad: 0,810 g mL⁻¹, Nuclear, Brasil), respectivamente. Esta elección se basó en el hecho de que los sensores MOS son sensibles a estos compuestos y, además, dichas sustancias son volátiles, inocuas y comercialmente disponibles a bajos precios.

El estudio se realizó siguiendo un procedimiento de dos etapas: preparación de muestras y medición. En la primera etapa se inyectaron las muestras líquidas dentro de la cámara de concentración para obtener las muestras de olor sin contaminación gaseosa. La segunda etapa consistió en obtener las respuestas de los sensores en forma de pulsos eléctricos para cada odorante analizado.

Durante el proceso de preparación de las muestras se empleó aire limpio de la salida de un filtro de carbón activado. Para controlar el volumen de aire suministrado a las bolsas Tedlar se utilizó un rotámetro ajustado a 10 L/min durante 8 min. Posteriormente, se inyectaron por separado diferentes volúmenes (entre 1 y 20 μ l) del analito líquido (etanol o 1-butanol) en las bolsas de Tedlar. Finalmente, cada bolsa se dejó reposar durante 45 min para favorecer la evaporación del líquido y homogeneizar las muestras.

A continuación, cada bolsa se colocó en la entrada del registrador para obtener los perfiles. Se registraron dos pulsos por cada bolsa y se realizaron mediciones bajo condiciones de laboratorio a 25 °C. Los períodos de tiempo de cada secuencia de perfil fueron: línea de base - 150 s, transitorio de subida - 60 s, estado estacionario - 40 s, y transitorio de recuperación - 150 s. Cada experimento se realizó asumiendo que las muestras líquidas se evaporaron completamente dentro de las bolsas. Las curvas de calibración se obtuvieron a partir de 10 réplicas de R_S por cada volumen inyectado de sustancia, siendo estos datos previamente ajustados a través de la substracción de la línea base. Los valores de R_S fueron calculados a partir de la Ecuación 4. Las curvas de calibración se presentaron mediante gráficos de caja (*box plots*), donde cada caja representó los valores de R_S del estado estacionario para el subconjunto de medición correspondiente. Para esta fase del pulso se consideró el intervalo de tiempo de los perfiles desde 210 hasta 250 s.

C. Mediciones olfatómicas

Las mediciones olfatómicas se realizaron utilizando un olfatómetro de dilución dinámica Odile 3500 (Odotech, Canadá), de acuerdo con la norma europea EN 13725. Las diluciones presentadas al panel de expertos fueron realizadas de forma decreciente y logarítmica. Se utilizó el 1-butanol por ser el analito estándar en este tipo de pruebas. Fueron realizadas cinco réplicas por cada volumen de entrada. Durante los experimentos, se midió el contenido de las bolsas primero con el registrador y luego con el olfatómetro.

D. Software

El desarrollo del *firmware* en el ATMEGA32 se realizó sobre la plataforma AVR-Studio (ATMEL, E.U.A.) y el compilador Gcc-AVR. El IV fue desarrollado utilizando la plataforma LabVIEW 7.1 (National Instruments, E.U.A.). Para el tratamiento matemático y estadístico de los datos, así como para la presentación gráfica de los resultados se utilizaron las aplicaciones EXCEL (Microsoft Office, E.U.A.) y OriginPro (OriginLab Corporation, E.U.A.).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos con el registrador de odorantes, desde la captura de los datos en forma de pulsos hasta la calibración de los sensores. También se analizan los resultados alcanzados a partir de la técnica de olfatometría dinámica, así como la correlación entre este sistema y el registrador desarrollado.

A. Obtención de los pulsos odorantes

En la Fig. 3 se presentan los pulsos, V_{RL} vs. tiempo, adquiridos con el registrador de odorantes.

Cada gráfico representa la familia de curvas de respuesta de un sensor para un analito. La diferencia de amplitud de los pulsos fue obtenida variando el volumen inyectado de cada sustancia.

De forma general, la respuesta del instrumento varía de acuerdo con la concentración del analito, pues se registra mayor amplitud en los pulsos con el incremento de la concentración de entrada. Vale resaltar que el intervalo de concentración empleado en los experimentos, entre 10 y 200 ppb, se encuentra por debajo del rango de detección reportado para los sensores MOS [27] [30]. También se debe notar que ambos sensores no responden igual ante el mismo analito. Por ejemplo, el sensor TGS 2600 presenta menor amplitud que el TGS 2620, considerando el mismo volumen inyectado de etanol o de 1-butanol.

Respecto al comportamiento temporal, en la mayoría de los casos el tiempo de recuperación de los perfiles resultó insuficiente, ya que no se alcanzó el valor de tensión V_{RL} inicial. Este hecho es más evidente para las concentraciones mayores, principalmente en las muestras de etanol, lo que puede estar asociado a un lento proceso de liberación del odorante adsorbido por el material sensor. Por este motivo, fue realizado un ajuste de la línea base para cada medición de la misma concentración del analito.

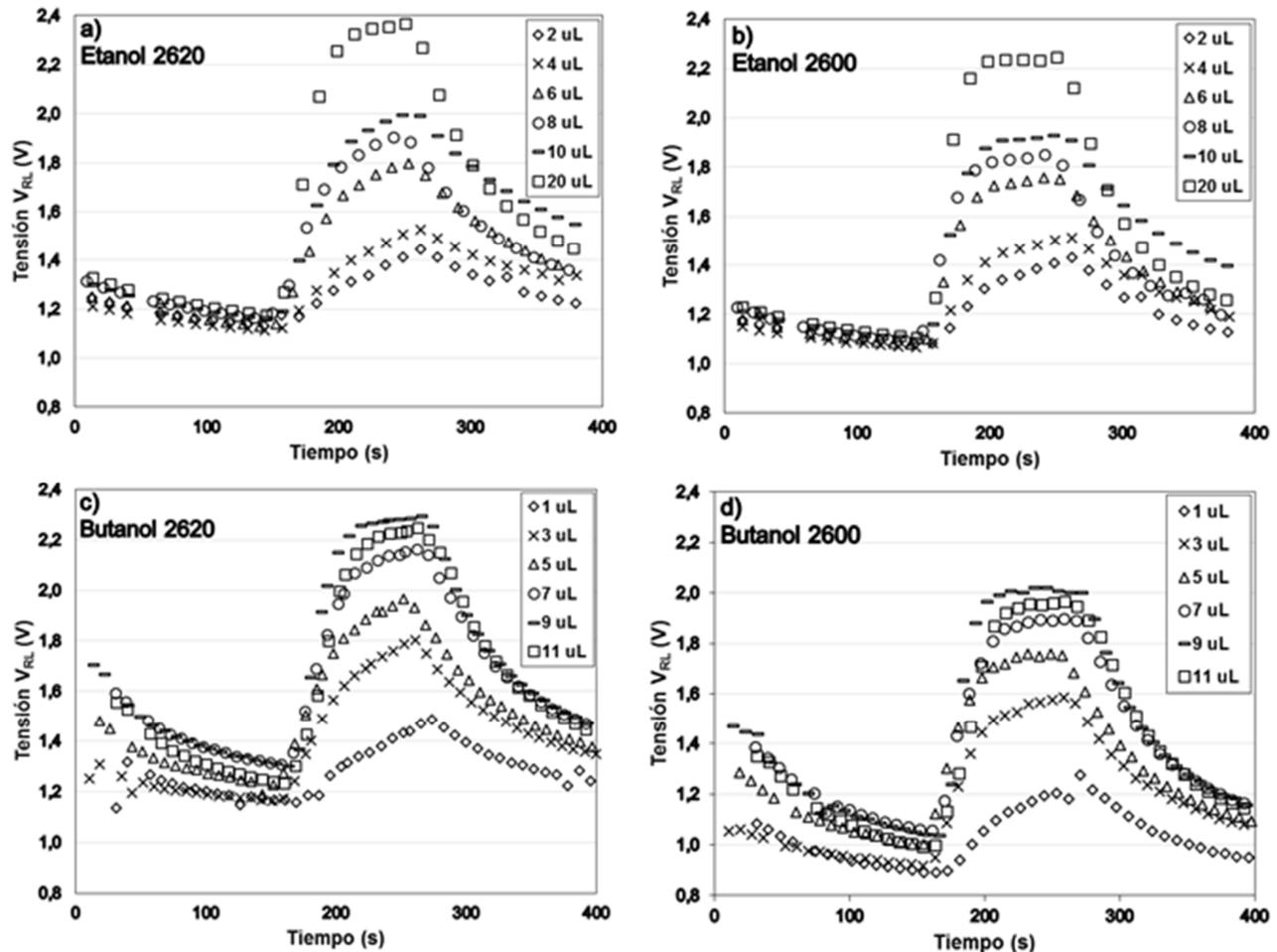


Fig. 3. Pulsos odorantes obtenidos con el registrador: (a) etanol-TGS 2620; (b) etanol-TGS 2600; (c) 1-butanol-TGS 2620; (d) 1-butanol-TGS 2600.

En general, el tiempo del transitorio de subida fue menor que el tiempo de recuperación, de acuerdo a lo reportado para este tipo de sensores [9]. También se observó que la fase de estado estacionario más plana correspondió a los perfiles del sensor TGS 2600, comparando con la respuesta equivalente del sensor TGS 2620. Esto se evidencia principalmente para volúmenes mayores que 5 μL (Fig. 3b y 3d).

B. Curvas de calibración para vapores de etanol y 1-butanol

En la Fig. 4 se muestran los gráficos de caja que representan las curvas de calibración para cada sensor del instrumento. También se calculó el promedio y la mediana de cada volumen inyectado, representados por un punto negro y una línea horizontal del mismo color, respectivamente. Ambos parámetros son ubicados en el centro de cada caja.

En los gráficos de la Fig. 4 se identifica que al aumentar el volumen inyectado, disminuye la dispersión de los datos alrededor de los valores promedios. A través de estos gráficos, también se nota la baja variabilidad del sensor TGS 2600, indicada por la pequeña altura de las cajas. Además, de los diagramas de caja se puede inferir poca existencia de valores atípicos (puntos *outliers*), lo que sugiere consistencia en las señales capturadas. Las curvas de color rojo en la Fig. 4 representan el mejor ajuste a los datos de entrada, lo que se corresponde con un comportamiento potencial para todos los

casos, reportado para los sensores utilizados [9] [27] [30]. Los resultados del ajuste de datos se presentan en cada gráfico, donde también se indican los coeficientes de determinación R^2 . En este sentido, el mejor ajuste se obtuvo para el 1-butanol, con ambos sensores, mostrando que aproximadamente el 98 % de la variabilidad de la respuesta puede ser explicada a través de un modelo potencial. Las mediciones a partir de vapores de etanol presentan menores coeficientes, siendo R^2 igual a 0,94 y a 0,93 para el sensor TGS 2600 y el TGS 2620 respectivamente.

C. Análisis olfatométrico de vapores de 1-butanol

En la Fig. 5 se presenta la curva experimental para estimar la concentración de olor (O.U.m^{-3}) a partir del volumen inyectado de 1-butanol (ppb) en las muestras de odorantes.

En el gráfico se muestran cinco grupos de datos, donde se indican los valores promedios, así como los valores extremos medidos. Los círculos representan el promedio geométrico mientras que las líneas horizontales marcan el máximo y el mínimo de la concentración de olor. De forma semejante a la sección anterior, aquí se obtuvo una relación potencial entre las variables observadas, con $R^2 = 0,96$. Este ajuste se indica a través de la línea continua de color rojo, mientras que las dos líneas rojas discontinuas muestran el límite de error para un nivel de confianza de 95 %. Se observa que el peor ajuste

ocurrió para la menor concentración de 1-butanol (12,5 ppb). Este desvío puede asociarse a errores de manipulación, ya que la inyección de pequeños volúmenes de muestras (1 µL) dificulta la exactitud de las mediciones. Sin embargo, la respuesta del jurado olfatométrico para el resto de las concentraciones se ubicó cerca de la línea de ajuste, lo que indica un comportamiento satisfactorio en la adquisición de

estos datos. Además, la respuesta olfatométrica muestra para todos los casos pequeñas variaciones alrededor de los promedios geométricos, lo que denota alta precisión en las mediciones. En este sentido, las menores variaciones se obtuvieron para 25 y 87,5 ppb, mientras la mayor se observó para 37,5 ppb.

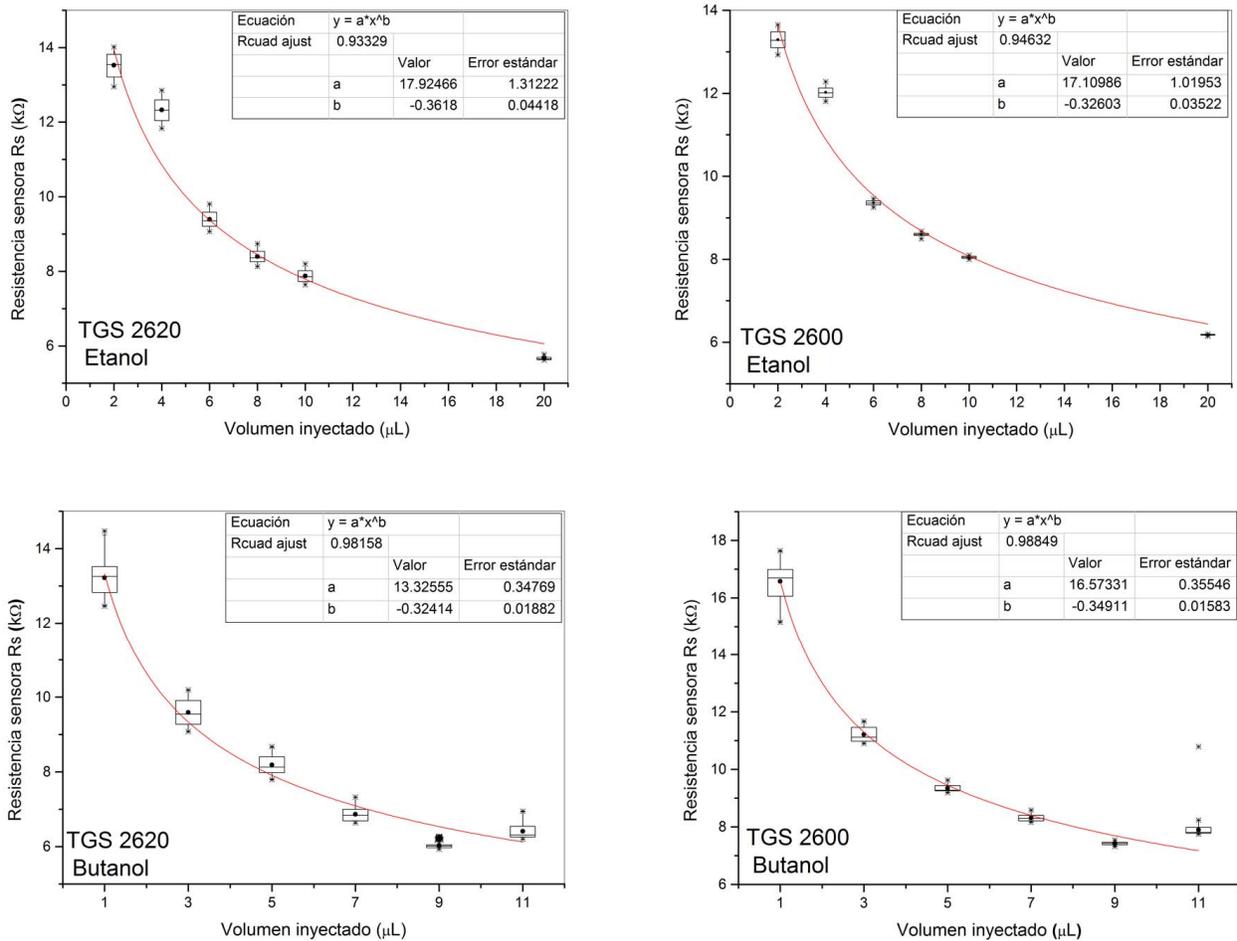


Figura 4. Curvas de calibración para vapores de etanol y 1-butanol.

La relación de intensidad, X/Y , fue estimada de acuerdo con la Ecuación 3. Las concentraciones seleccionadas C_1 y C_2 fueron 87,5 y 12,5 ppb, respectivamente. El coeficiente n fue 0,66 pues este es el valor reportado para el 1-butanol [5]. De ese modo, la relación de intensidad estimada fue igual a 3,61. A partir de este cálculo y bajo las condiciones experimentales descritas, se obtuvo que la intensidad de olor de la muestra X fue aproximadamente tres veces y media más fuerte que la de la muestra Y, la cual es siete veces menos concentrada que X.

D. Correlación entre la respuesta del registrador de odorantes y el jurado olfatométrico para vapores de 1-butanol

En la Tabla I se presentan los valores de R_s obtenidos con el sistema electrónico y los correspondientes valores estimados a través de las mediciones olfatométricas, para cada volumen

inyectado.

Cada valor de R_s representa el promedio de cinco réplicas. Para el caso de la olfatometría, el promedio de la concentración de olor se calculó a partir de tres mediciones, excluyendo las otras menos representativas. Este procedimiento de selección es común en la técnica olfatométrica para evitar valores lejanos del promedio que puedan afectar el resultado. Estos desvíos pueden suceder con frecuencia en la olfatometría, debido principalmente al componente subjetivo de este tipo de mediciones.

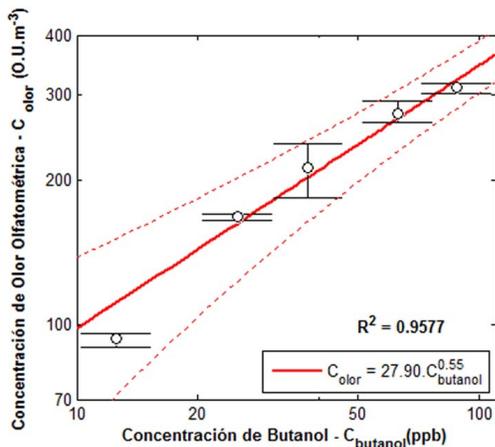


Fig. 5. Respuesta olfatométrica de acuerdo a la concentración de 1-butanol.

A partir de la Tabla I, se deduce el incremento de la concentración de olor con el aumento del volumen inyectado de 1-butanol, mientras que la resistencia sensora del registrador disminuye.

TABLA I

RESULTADOS OBTENIDOS CON EL OLFATÓMETRO Y EL REGISTRADOR DE ODORANTES

Volumen inyectado de 1-butanol (μL)	Concentración (ppb)	Concentración de olor* (U.O.m^{-3})	R_s^* TGS 2620 ($\text{k}\Omega$)	R_s^* TGS 2600 ($\text{k}\Omega$)
1	12,5	94 ± 2	$15,17 \pm 0,03$	$17,13 \pm 0,04$
2	25,0	168 ± 2	$12,96 \pm 0,03$	$13,24 \pm 0,03$
3	37,5	213 ± 16	$10,83 \pm 0,02$	$11,61 \pm 0,02$
5	62,5	275 ± 8	$8,65 \pm 0,01$	$9,80 \pm 0,004$
7	87,5	312 ± 5	$7,09 \pm 0,006$	$8,34 \pm 0,004$

*Promedio \pm desviación estándar.

En la Fig. 6 se muestra la correlación lineal negativa entre la respuesta olfatométrica y R_s .

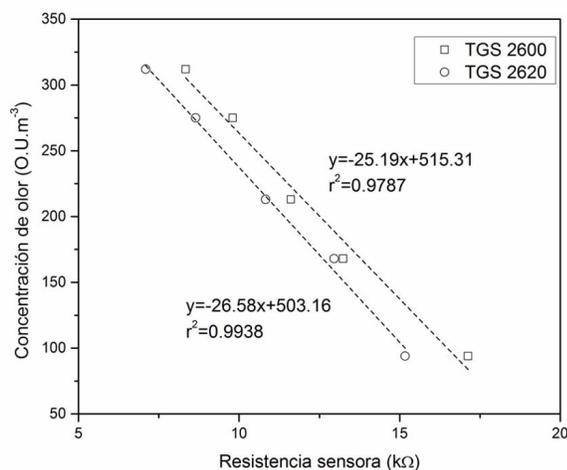


Fig. 6. Correlación entre la respuesta del registrador de odorantes y el análisis olfatométrico para vapores de 1-butanol.

Esta calibración confirma el potencial del sistema desarrollado para estimar bajas concentraciones de olores. Además, en comparación con la técnica olfatométrica, el registrador odorante permite realizar mediciones con mayor rapidez y a menores costos. No obstante, para obtener análisis multivariantes más completos se requiere el uso de más sensores y también de más odorantes (o mezclas) de entrada.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó y evaluó el desarrollo de un registrador de odorantes para la medición de vapores de etanol y 1-butanol. El instrumento está basado en dos sensores comerciales MOS y una plataforma de *hardware/software* desarrollada a la medida de la aplicación. Para la evaluación del sistema fue empleado un olfatómetro de dilución dinámica Odile 3500 junto a un jurado de especialistas, a modo de correlacionar la respuesta del registrador con las mediciones olfatométricas.

A través de la modulación de la concentración de los odorantes se obtuvieron y capturaron los pulsos de tensión eléctrica, que caracterizan los compuestos estudiados. La curva de calibración para ambos sensores mostró un comportamiento potencial, de acuerdo con el modelo teórico. Esto se verificó a partir del coeficiente de determinación, $R^2 > 93,3 \%$. El registrador de odorantes pudo detectar concentraciones de olores en niveles de ppb, utilizando los valores del estado estacionario de la respuesta sensora, lo cual no está reportado por el fabricante.

Entre la respuesta de olfatometría y la concentración de 1-butanol se obtuvo una correlación de tipo potencial. Este comportamiento se confirmó mediante el valor de R^2 , igual a $95,8 \%$ para un nivel de confianza de 95% . También se estimó la relación de intensidad para el rango de medición del instrumento, igual a $3,61$. La correlación entre las respuestas del olfatómetro y el registrador de odorantes proporcionó coeficientes R^2 iguales a $99,4 \%$ y $97,9 \%$ para los sensores TGS 2620 y TGS 2600, respectivamente, lo que mostró un mejor comportamiento del primero.

A partir de la integración de los resultados entre el registrador de odorantes y las mediciones olfatométricas se estimó la concentración de 1-butanol en O.U.m^{-3} , así como la relación de intensidades del analito. De ese modo, la actual propuesta puede ser útil para algunas aplicaciones de olfatometría como la certificación de especialistas, prueba que usualmente es lenta, tediosa y cara.

El sistema presentado puede ser una herramienta apropiada para análisis robusto de muestras gaseosas, pues combina las respuestas de dos instrumentos de diferente naturaleza. El registrador también tiene una alta flexibilidad debido a la concepción distribuida de sus componentes, el desarrollo propio de la aplicación *firmware* y la etapa actual del instrumento. Esto permite realizar modificaciones de *hardware/software* según requiera la aplicación. Estudios futuros deben ser conducidos a incrementar el número de sensores para obtener una mayor variabilidad en los datos de entrada y analizar compuestos más complejos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Projeto CAPES-MES 139/11 “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: Contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” y al Programa Estudantes-Convênio de Pós-Graduação (PEC-PG) da CAPES/CNPq – Brasil.

REFERENCIAS

- [1] M. Brattoli, G. de Gennaro, V. de Pinto, A. D. Lioirole, S. Lovascio, and M. Penza, “Odour detection methods: olfactometry and chemical sensors,” *Sensors*, vol. 11, no. 5, pp. 5290-322, 2011.
- [2] H. K. Patel, “Odor,” in *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology*, 1st ed., India, Springer, 2014, pp. 85-112.
- [3] P. Gostelow, S. A. Parsons, and R. M. Stuetz, “Odour measurements for sewage treatment works,” *Water Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 579-597, 2001.
- [4] R. Muñoz, E. C. Sivret, G. Parsci, R. Lebrero, X. Wang, I. H. Suffet, and R. M. Stuetz, “Monitoring techniques for odour abatement assessment,” *Water Res.*, vol. 44, no. 18, pp. 5129-5149, 2010.
- [5] Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity, ASTM E544, ASTM Committee on Standards, ASTM International, USA, 2010.
- [6] Q. Zhang, J. Feddes, I. Edeogu, and X. Zhou, “Correlation between odour intensity assessed by human assessors and odour concentration measured with olfactometers,” *Canadian Biosystems Engineering*, vol. 44, pp. 6.27-6.32, 2002.
- [7] G. Qu, M. M. Omotoso, M. G. El-Din, and J. J. Feddes, “Development of an integrated sensor to measure odors,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 144, no. 1-3, pp. 277-283, 2008.
- [8] V. Blanes-Vidal, M. N. Hansen, A. P. S. Adamsen, A. Feilberg, S. O. Petersen, and B. B. Jensen, “Characterization of odor released during handling of swine slurry: Part I. Relationship between odorants and perceived odor concentrations,” *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 18, pp. 2997-3005, 2009.
- [9] K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, and S. Clifford, “A review of gas sensors employed in electronic nose applications,” *Sensor Rev.*, vol. 24, no. 2, pp. 181-198, 2004.
- [10] General Information for TGS Sensors, Figaro, USA, 2004.
- [11] M. Falasconi, I. Concina, E. Gobbi, V. Sberveglieri, A. Pulvirenti, and G. Sberveglieri, “Electronic nose for microbiological quality control of food products,” *Int. J. Electrochem.*, vol. 2012, 2012.
- [12] M. Ryan. “Sniffing Out Air Quality with an Electronic Nose,” *Space Life Sciences Research Highlights*, NASA, dec. 2001, [Online] Available: <https://taskbook.nasaprs.com/publication/SBArchives/2001%20purple%20banner/Ryan-air%20quality%20electronic%20nose%20.pdf>
- [13] K. Witt, J. Inhestern, O. Guntinas-Lichius, and A. Voss, “Application of an electronic nose to detect head and neck cancer from exhaled breath,” *Biomed. Eng.*, vol. 57, no. SI-1 Track-E, pp. 1015-1015, 2012.
- [14] J. A. Covington, L. Wedlake, J. Andreyev, N. Ouaret, M. G. Thomas, C. U. Nwokolo, K. D. Bardhan, and R. P. Arasaradnam, “The detection of patients at risk of gastrointestinal toxicity during pelvic radiotherapy by electronic nose and FAIMS: a pilot study,” *Sensors*, vol. 12, no. 10, pp. 13002-18, 2012.
- [15] A. Asimakopoulos, D. Del Fabbro, R. Miano, M. Santonico, R. Capuano, G. Pennazza, A. D'Amico, and E. Finazzi-Agrò, “Prostate cancer diagnosis through electronic nose in the urine headspace setting: a pilot study,” *Prostate Cancer Prostatic Dis.*, vol. 17, no. 2, 2014.
- [16] S. Rahman, T. Usmani, and S. Saeed, “Review of Electronic Nose and Applications,” *International Journal of Computing and Corporate Research*, vol. 3, no. 2, 2013.
- [17] A. Voss, K. Witt, T. Kaschowitz, W. Poitz, A. Ebert, P. Roser, and K.-J. Bär, “Detecting Cannabis Use on the Human Skin Surface via an Electronic Nose System,” *Sensors*, vol. 14, no. 7, pp. 13256-13272, 2014.
- [18] L. Capelli, S. Sironi, and R. Del Rosso, “Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications,” *Sensors*, vol. 14, no. 11, pp. 19979-20007, 2014.
- [19] L. Guz, G. Łagód, K. Jaromin-Gleń, Z. Suchorab, H. Sobczuk, and A. Bieganski, “Application of gas sensor arrays in assessment of wastewater purification effects,” *Sensors*, vol. 15, no. 1, pp. 1-21, 2014.
- [20] H. De Melo Lisboa, T. Pagé, and C. Guy, “Aplicações do nariz eletrônico nas indústrias e na gestão de odores,” *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, vol. 5, no. 2, pp. 195-211, 2009.
- [21] H. Alam, and S. H. Saeed, “Modern applications of electronic nose: a review,” *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 52-63, 2013.
- [22] I. Moreno, R. Caballero, R. Galán, F. Matía, and A. Jiménez, “La Nariz Electrónica: Estado del Arte,” *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial*, vol. 6, no. 3, pp. 76-91, 2009.
- [23] T. Schwarzböck, “Market Review on Available Instruments for Odour Measurement,” dissemination approved by technical committee members Andreas Hartmann, Christophe Renner, Regina Gnirß, Xavier Chaucherie, ODOCO-ARTNOSE Project, Kompetenz-zentrum Wasser Berlin, 2012.
- [24] H. Sohn, N. Hudson, E. Gallagher, M. Dunlop, L. Zeller, and M. Atzeni, “Implementation of an electronic nose for continuous odour monitoring in a poultry shed,” *Sens. Actuator B-Chem*, vol. 133, no. 1, pp. 60-69, 2008.
- [25] Abdullah, A. Shakaff, A. Adom, A. Zakaria, F. Saad, and L. Kamarudin, “Chicken farm malodour monitoring using portable electronic nose system,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 30, pp. 55-60, 2012.
- [26] A. Blanco-Rodríguez, J. Jiménez Chacón, F. E. Noda García, C. de Albornoz, A. Durán, and A. R. García Ramírez, “Portable gas data logger based on temperature modulation of a single mos commercial sensor,” *Quim. Nova*, vol. 36, no. 9, pp. 1441-1446, 2013.
- [27] Technical Information for TGS2620, Figaro, USA, 2005.
- [28] Durán, “Desarrollo de instrumentación para lenguas y narices electrónicas,” Tesis doctoral, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Habana, Cuba, 2008.
- [29] Arshak, G. Lyons, L. Cavanagh, and S. Clifford, “Front-end signal conditioning used for resistance-based sensors in electronic nose systems: a review,” *Sensor Rev.*, vol. 23, no. 3, pp. 230-241, 2003.
- [30] Technical Information for TGS2600, Figaro, USA, 2004.

Andy Blanco Rodríguez. Ingeniero en Automática por la Universidad Tecnológica de la Habana “José Antonio Echeverría” (CUJAE), Cuba, 2006. Maestro en Ciencias, en Diseño de Sistemas Electrónicos por el Centro de Investigaciones en Microelectrónica (CIME) de la CUJAE, Cuba, 2009. Actualmente realiza doctorado en el Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), vinculado al Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), de la Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), Brasil.

Alejandro Durán Carrillo de Albornoz. Ingeniero en Electrónica (1998) y Doctor en Ciencias (2008) por la Universidad Tecnológica de la Habana “José Antonio Echeverría” (CUJAE), Cuba. Actualmente es investigador del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de La Habana (IMRE-UH).

Liliam Becherán Marón. Licenciada en Química (1995), Maestra en Ciencias en Química y Física de Polímeros (1998)

y Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de La Habana, Cuba (2012). Actualmente es investigadora del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de La Habana, Cuba (IMRE-UH).

Pedro Jorge Larrea Cox. Licenciado en Física por la Universidad de la Habana (UH), Cuba, 1986. Maestro en Ciencias, en Óptica y Láser por la Universidad Tecnológica de la Habana “José Antonio Echeverría” (CUJAE), Cuba, 1999. Actualmente es investigador del Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN) y profesor de la Facultad de Física de la Universidad de la Habana (UH), Cuba.

Leonardo Hoinaski. Ingeniero Sanitario y Ambiental, por la Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), Brasil, 2007. Maestro en Ingeniería Ambiental por la UFSC, Brasil, 2010. Doctor en Ingeniería Ambiental por la UFSC, 2015. Actualmente es investigador y profesor adjunto del Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la UFSC. Supervisor del Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr).

Henrique de Melo Lisboa. Ingeniero Civil por la UFSC, Brasil, 1980. Especialización en Hidrología por la Escuela de Hidrología de Madrid, España, 1981. Maestro en Meteorología por la Universidad de São Paulo, Brasil, 1986. Maestro en Chimie de La Pollution Atmosphérique et Phisique de l'Environnement por la Université de Paris VII (DEA - 1993). Doctorado en Polución Atmosférica por la Université de Pau Et Des Pays de L'Adour/ Ecole Des Mines D'alès, Francia, 1996. Actualmente es profesor Titular jubilado de la UFSC, profesor Voluntario del Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental en la UFSC y profesor colaborador del Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, de la UFSC.

Alejandro Rafael Garcia Ramirez. Ingeniero en Electrónica por la Universidad Tecnológica de la Habana “José Antonio Echeverría” (CUJAE), Cuba, 1989. Maestro y Doctor en Ingeniería Eléctrica por la Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), Brasil, 2009. Actualmente es investigador y profesor de Sistemas de Control y Robótica en la Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI), Brasil. También imparte clases en el curso de Maestría en Computación Aplicada y Robótica, UNIVALI.