Physical Engineering in Biomedicine

Research in Computing Science

Series Editorial Board

Editors-in-Chief:

Associate Editors:

Grigori Sidorov, CIC-IPN, Mexico Gerhard X. Ritter, University of Florida, USA Jean Serra, Ecole des Mines de Paris, France Ulises Cortés, UPC, Barcelona, Spain Jesús Angulo, Ecole des Mines de Paris, France Jihad El-Sana, Ben-Gurion Univ. of the Negev, Israel Alexander Gelbukh, CIC-IPN, Mexico Ioannis Kakadiaris, University of Houston, USA Petros Maragos, Nat. Tech. Univ. of Athens, Greece Julian Padget, University of Bath, UK Mateo Valero, UPC, Barcelona, Spain Rafael Guzmán, Univ. of Guanajuato, Mexico

Editorial Coordination:

Alejandra Ramos Porras Carlos Vizcaino Sahagún

Research in Computing Science es una publicación trimestral, de circulación internacional, editada por el Centro de Investigación en Computación del IPN, para dar a conocer los avances de investigación científica y desarrollo tecnológico de la comunidad científica internacional. **Volumen 148, No. 1,** enero de 2019. *Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título* No.: 04-2005-121611550100-102, expedido por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. *Certificado de Licitud de Título* No. 12897, *Certificado de licitud de Contenido* No. 10470, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas. El contenido de los artículos es responsabilidad exclusiva de sus respectivos autores. Queda prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio, sin el permiso expreso del editor, excepto para uso personal o de estudio haciendo cita explícita en la primera página de cada documento. Distribuida por el Centro de Investigación en Computación, Av. Juan de Dios Bátiz S/N, Esq. Av. Miguel Othón de Mendizábal, Col. Nueva Industrial Vallejo, C.P. 07738, México, D.F. Tel. 57 29 60 00, ext. 56571.

Editor responsable: Grigori Sidorov, RFC SIGR651028L69

Research in Computing Science is published by the Center for Computing Research of IPN. **Volume 148**, **No. 1**, January 2019. The authors are responsible for the contents of their articles. All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without prior permission of Centre for Computing Research.

Volume 148(1)

Physical Engineering in Biomedicine

Francisco Miguel Vargas Luna Teodoro Córdoba Fraga Rafael Guzmán Cabrera (eds.)









Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Computación México 2019

Copyright © Instituto Politécnico Nacional 2019

Instituto Politécnico Nacional (IPN) Centro de Investigación en Computación (CIC) Av. Juan de Dios Bátiz s/n esq. M. Othón de Mendizábal Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Zacatenco 07738, México D.F., México

http://www.rcs.cic.ipn.mx http://www.ipn.mx http://www.cic.ipn.mx

The editors and the publisher of this journal have made their best effort in preparing this special issue, but make no warranty of any kind, expressed or implied, with regard to the information contained in this volume.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored on a retrieval system or transmitted, in any form or by any means, including electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without prior permission of the Instituto Politécnico Nacional, except for personal or classroom use provided that copies bear the full citation notice provided on the first page of each paper.

Indexed in LATINDEX, DBLP and Periodica

Electronic edition.

ISSN 1870-4069

Editorial

The improvement of medical diagnoses is a daily demand of the patients, so by combining research experiences in the area of Medical Physics and Biomedical Engineering with the needs that exist in the medical area, it is looked for the benefits that impact on better life quality for persons by implementing better prediction models for a better understanding of the understudy systems, as well as the development of devices that allow us a better intervention of the medical area, which is sustained on the importance of the use of computers an all the smart electronic current devices that contribute to the clinical diagnosis.

In this volume of Research in Computing Science journal (RCS) a selection of papers is presented related to applications of physical engineering in biomedicine. The contributions published in this volume were carefully evaluated by scientific peers, all them members of a Technical Committee who are experts in the Medical Physics and Biomedical Engineering field.

In addition, a special acknowledgment to the *Universidad de Guanajuato* for the obtained support. Finally, we thank our reviewing Committee for their valuable participation as well as to authors for their submitted contributions. We hope the contributions in this volume will be useful to the reader interested in Medical Physics and Biomedical Engineering and their applications and related areas.

5

Francisco Miguel Vargas Luna Teodoro Córdoba Fraga Rafael Guzmán Cabrera Guest Editors

January 2019

ISSN 1870-4069

Page

Table of Contents

Clustering Techniques for Recognition of ADL Performed with Upper Limbs
Sergio Parra-Sánchez, Juan Manuel Gómez-González, A. Iraís Quintero-Ortega, Birzabith Mendoza-Novelo, Josá Jorge Delgado-Garca, Arturo Vega-González
Synthesis and Mechanical Characterization of Chitosan Threads for Biomedical Applications
I. Rodriguez, O. Rivera-Debernardi, A. Rosillo, I. Delgadillo-Holtfort, J. Delgado
Determinación de los parámetros de la curva de brillo de nanocristales de óxidos de itrio por el método de los tres puntos
Caracterización óptica, química y nuclear del ónix mexicano (CaCO3), correspondiente a la zona del semidesierto Zacatecano
Claudia Angélica Márquez-Mata, Héctor René Vega-Carrillo, Ma. Jesús Mata Chávez, José de Jesús Araiza-Ibarra
Reconocimiento y clasificación de vehículos implementando un acelerómetro digital
Marco Antonio Jasso-Juárez, Ignacio Hernández-Bautista, Juan José Carbajal-Hernández, Juan Francisco Mosiño, Raúl Santiago-Montero
Corrección de arrores del reconocedor de voz de Google usando mótricos

Corrección de errores del reconocedor de voz de Google usando métricas de distancia fonética	57
Diego Campos Sobrino, Mario Campos Soberanis, Iván Martínez Chin, Víctor Uc Cetina	

7

Clustering Techniques for Recognition of ADL Performed with Upper Limbs

Sergio Parra-Sánchez¹, Juan Manuel Gómez-González², A. Iraís Quintero-Ortega¹, Birzabith Mendoza-Novelo¹, José Jorge Delgado-Garca¹, Arturo Vega-González¹

¹ Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías, Guanajuato, Mexico

² Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Mexico

spsoaz@gmail.com, avega@fisica.ugto.mx

Abstract. Activities of Daily Living (ADL) have a background of selfsufficiency and survival function. Upper limbs participate actively in many ADL; particularly, activities related to feeding, communication, and grooming. The performance of such activities is a parameter of independence. Various researchers have studied ADL in a free-living environment by using inertial sensors. However, functional-activity recognition with low recognition rate is a persistent result. This work proposes the use of well-known clustering techniques for ADL recognition by using as feeding signal the vertical trajectory of wrist relative to the shoulder.

Keywords: activities of daily living, clustering, recognition of ADL.

1 Introduction

The International Classification of Functioning and Disability (ICF) define functioning as the positive aspects of the interaction between an individual (with a health condition) and that individual's contextual factors (environmental and personal factors) [1]. Hence, the interaction is evaluated through the ADL. Thus, by recognizing ADL during an extended period, we can evaluate functioning.

When a person has a disability that limits his/her movement, it is necessary to obtain information about his/her functional state. In other words, there is a need to know what the person does, and how does he/she perform. Thus, measuring functional movements has become paramount for rehabilitation interventions [2]. Therefore, it is necessary to get information about ADL performed by the person in a real-life scenario. For upperlimb movements, the most common sensors are accelerometers and gyroscopes [2-5]. However, the recognition of activities by using acceleration signals or any other device or combination of them have not shown acceptable results in an extensive set of activities.

The goal of this work was the evaluation of the Upper-limb functional-activity recognition based on clustering techniques. The target activities include eating, drinking, talking by phone, write on a computer, brushing teeth and combing hair. The input signal for this purpose was the vertical displacement of the wrist relative to the shoulder.

Sergio Parra-Sánchez, Juan Manuel Gómez-González, A. Iraís Quintero-Ortega, et al.

1.1 Clustering

Clustering is one of the most used techniques in the recognition of Activities of Daily Living [2-11]. Clustering analysis is the formal study of algorithms and methods to group objects according to measurements, perceived attributes, intrinsic features or likelihoods [12]. This technique consists of patterns classification (observations, signals, vectors) into groups (clusters). Every cluster shares common features that make it similar among their objects, and at the same time, these features make different from objects of another cluster or group.

2 Methods

2.1 Participants

Eight participants (7 men and one woman) between 23 and 42 ages were recruited. The exclusion criterion was upper-limb motor impairment. The measurement protocol was according to the Mexican norm NOM-012-SSA3-2012 and the Helsinki declaration of the World Medical Association (WMA). All participants signed a consent-informed letter, and the research protocol was approved by the institution's ethical committee (CIBIUG-EX01-2018).

2.2 Measurement Protocol

Participants wore an electro-hydraulic sensor able to measure the vertical component between two points. This device was located at the shoulder of the participants to measure the vertical component of the distance between wrist and shoulder during the execution of a set of activities. The participants were video-recorded while they performed a set of ADL.

2.3 Data Analysis and Clustering Recognition

Displacement's signals were filtered using a low-pass filter with 10 Hz cut-off frequency, and then were extracted the following set of features: maximum normalized vertical position, minimum normalized vertical position, standard deviation of vertical position, maximum vertical velocity, minimum vertical velocity, maximum vertical acceleration, average of acceleration, Spearman correlation between arms, kurtosis of position, three significant frequencies. Then, these features were reduced to five features by using Principal Components Analysis (PCA). PCA is a dimensional reduction technique based on axes rotation, new axes obtained are related to maximized variance. In this new space, the following clustering techniques were used to analyse data space: k-means, DBSCAN, and spectral clustering [13]. In this technique, the adjacency matrix was built by using a Gaussian similarity. A brief description of every one of the algorithms used in this research is presented in the following paragraphs.

10

k-means: The algorithm considers a data set **X**, and a set of clusters $C = \{C_1, ..., Ck\}$. Every cluster C_k is related to a point called centroid \mathbf{x}_{Ck} . Each observation or data point relates to the nearest cluster by a similarity function, such as the Euclidian distance. Thus by minimizing the sum of the distances of every point belonging to cluster C_k , it is possible to partition the data set.

DBSCAN: DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise) is an algorithm to discover arbitrarily shaped clusters. In this algorithm, a cluster is formed by dense regions (a portion of data space where the number of points is more significant than a criterion selected by the user). With this method exist the possibility to detect noise, being these, isolated points.

Spectral clustering: Spectral clustering is a graph-based algorithm, which often outperforms the traditional approaches [13]. In this algorithm, the dataspace is transformed to a graph (a set of dots joined among them), to do this; it is necessary a similarity measure, then all pairs of data are compared among them. Thus, similar data are nearer than different. By using the information about the structure of the graph, a matrix is built; finally, the eigenvectors of this matrix feed the k-means algorithm.

2.4 Clustering Evaluation

Relative evaluation of clustering methods was done by using internal and external indexes. The coefficients used are presented in the table 1. Indexes shown refers to the parameters defined in the following paragraph.

Consider $C = \{C_1, \ldots, C_k\}$, a clustering structure of a data set **X** and $P = \{P_1, \ldots, P_s\}$ is a defined partition of the data given by the user, in this sense, the partition reflects the intuition about data of the user. Then, refer to a pair of points ($\mathbf{x}_v, \mathbf{x}_u$) from the dataset using the following terms:

- **SS**: if both points belong to the same cluster of the clustering structure *C* and to the same group of partition *P*.
- **SD**: if points belong to the same cluster of *C* and to different groups of *P*.
- **DS**: if points belong to distinct clusters of *C* and to the same group of *P*.
- **DD**: if both points belong to different clusters of *C* and to distinct groups of *P*.

Now, let a, b, c and d the numbers of pairs in **SS**, **SD**, **DS** and **DD** respectively, then a + b + c + d = M. Which it is the number of all pairs formed with the data set. Let a, b, c and d be the quantity of pairs belonging to class: **SS**, **SD**, **DS**, **DD**.

In addition, a clustering validation was done using a random test based on Monte Carlo method [14], this method consists in the creation of artificial data (pseudo randomly) in the same dataspace, then applying the same algorithms and relative indexes is obtained a new result. This procedure was repeated 1000 times and as a result, a histogram was built; with this, it is possible to indicate differences in clustering results of our data and a data with a pseudo random structure. Then, the method is used to corroborate the non-random structure of data.

11

ISSN 1870-4069

Sergio Parra-Sánchez, Juan Manuel Gómez-González, A. Iraís Quintero-Ortega, et al.

3 Results and Discussion

Relative evaluation showed that the best recognition can be obtained using three clusters and becomes worst while this number increases.

Table 1 shows results of the relative evaluation index for three clusters only. In this table, the spectral clustering technique showed the poorest score, indicating that the kind of graph used does not reflect the cluster structure adequately. On the other hand, DBSCAN showed that data space is density-in-homogeneous due to the small results. On the other hand, the table 3 shows the percentage of recognition for each algorithm. Cells of the same colour per row belong to the same cluster.

Table 2 shows that the best clustering used was the k-means with a recognition score up to 90% for three clusters.

In addition, the Table 3 shows the recognition score for the different functional tasks. Finally, the random test evaluation indicates a non-random structure of data for all algorithms with a confidence interval up to 95%. This result agrees with those shown in table 2.

The Random test indicates a non-random structure of data for all algorithms and most of the coefficients used a confidence interval of 95%. The best technique was k-means (using 3 clusters) with recognition score up to 90%. Spectral clustering techniques showed a poor score, this indicates the graph does not reflect the cluster structure adequately. Furthermore, DBSCAN showed that data space is density-inhomogeneous.

These results suggest that clustering can be used to perform a recognition of ADL and could be used in an initial step as pre-processing, in more sophisticated recognition algorithms.

		e
Index	Expression	Reading
Fowlkes and Mallows index	$\mathbf{x} FM = \sqrt{\left(\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{a}+\mathbf{b}}\right)\left(\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{a}+\mathbf{c}}\right)}$	Bigger the better
Jaccard coefficient	$J = \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}$	Bigger the better
Silhouette	$S = \begin{cases} 1 - \frac{A}{B} & \text{if } A \le B \\ \frac{B}{A} - 1 & \text{if } A \ge B \\ A = \frac{1}{N_j} \sum_{x_j \in C_i} \boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j ^2 \\ B = \min\left(\frac{1}{N_{-i}} \sum_{x_j \notin C_i} \boldsymbol{x}_j - \boldsymbol{x}_i ^2\right) \end{cases}$	Bigger the better
Rand statistic	$R = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{d}}{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} + \mathbf{d}}$	Bigger the better
Cohesion parameter	$SSE = \sum_{C_{i}=1}^{k} \sum_{i \in =C_{i}} \boldsymbol{x}_{i} - \boldsymbol{x}_{C_{j}} $	Smaller the better
Separation measurement	$SSB = \sum_{j} N_{j} x_{C_{j}} - \boldsymbol{\mu} ^{2}$	Bigger the better

Table 1. Different coefficients used to evaluate clustering.

Table 2. Best scores for everyone algorithm analyzed using three clusters. NA indicates that the index cannot be applied due to the incompatibility between clustering algorithm and evaluation index.

Algorithm	Rand Statistic	Fowlkes & Mallows	Jaccard	SSB	SSE	Silhouette
K-means	1.80	0.76	0.86	0.21	6.17	0.51
DBSCAN	1.6	0.7	0.55	NA	NA	NA
Uspectral	1.19	0.36	0.59	NA	NA	NA

4 Conclusions

The K-means algorithm can group activities that belong to the same task; making easier the recognition process. Our results are promissory about the improvement of recognition rate in more sophisticated algorithms using the clustering as a preprocessing step. The clustering techniques can recognize functional activity in a categorized form.

Table 3. Recognition scores obtained for three clusters. Percentages of recognition were calculated using the known data partition. In table USC, NSCa and NSCb represents the algorithms: no-normalized spectral clustering, Normalized spectral clustering according to Shi and Malik, and Normalized spectral clustering according to Jordan, Ng, and Weiss. The cells with the same font color are in the same cluster, divided cells have a division of data between two clusters.

Algorithm	Eating	Drinking	Talking by phone	Writing on computer	Combing hair	Brushing teeth
K-means	93.7%	100%	80.6%	100%	69.8%	89.6%
DBSCAN	87.93%	92.65%	83.33%	91.67%	96.23%	93.62%
USC	81%	54%	62%	88%	77%	51%
NSCb	59.46%	85.24%	79.17%	86.11%	49.06% 30.19%	44.68% 44.68%
NSCa	61.26%	85.29%	77.08%	80.56%	40.06%	46.81%

Acknowledgments. We thank the support by DAIP-CIIC 319/2018.

References

- 1. World Health Organization: ICF: International classification of functioning, disability and health. World Health Organization Geneva (2001)
- Uswatte, G., Miltner, W.H.R., Foo, B., Varma, M., Taub, S.M.E.: Ambulatory monitoring of arm movement using accelerometry: An objective measure of upper-extremity rehabilitation in persons with chronic stroke. Stroke journal of the American Heart Association 31, pp. 662–667 (2005)
- Biswas, D., Cranny, A., Gupta, N., Maharatna, K., Achner, J., Klemke, J., Jöbges, M., Ortmann, S.: Recognizing upper limb movements with wrist worn inertial sensors using k-means clustering classification. Hum. Mov. Sci. 40, pp. 59–76 (2015)
- Avgerinakis, K., Briassouli, A., Kompatsiaris, I.: Activity detection and recognition of daily living events. In: Proceedings of the 1st ACM International Workshop on Multimedia Indexing and Information Retrieval for Healthcare. MIIRH'13, New York, NY, USA, ACM, pp. 3–10 (2013)
- 5. Zillmer, R.: Measurement of toothbrushing behaviour in a natural environment. Pers. Ubiquit. Comput. 17, pp. 29–33 (2011)
- Prabowo, O.M., Mutijarsa, K., Supangkat, S.H.: Missing data handling using machine learning for human activity recognition on mobile device. In: 2016 International Conference on ICT for Smart Society (ICISS), pp. 59–62 (2016)
- Chetty, G., White, M.: Body sensor networks for human activity recognition. In: 2016 3rd International Conference on Signal Processing and Integrated Networks (SPIN), pp. 660– 665 (2016)
- Batchuluun, G., Kim, J.H., Hong, H.G., Kang, J.K., Park, K.R.: Fuzzy system based human behavior recognition by combining behavior prediction and recognition. Expert Systems with Applications 81, pp. 108–133 (2017)

ISSN 1870-4069

Sergio Parra-Sánchez, Juan Manuel Gómez-González, A. Iraís Quintero-Ortega, et al.

- Biswas, D., Cranny, A., Gupta, N., Maharatna, K., Ortmann, S.: Recognition of elementary upper limb movements in an activity of daily living using data from wrist mounted accelerometers. In: Proceedings-2014 IEEE International Conference on Healthcare Informatics, ICHI 2014, pp. 232–237 (2014)
- Yazdansepas, D., Niazi, A.H., Gay, J.L., Maier, F.W., Ramaswamy, L., Rasheed, K., Buman, M.P.: A multi-featured approach for wearable sensor-based human activity recognition. In: 2016 IEEE International Conference on Healthcare Informatics (ICHI), pp. 423–431 (2016)
- Serrano, J.I., Lambrecht, S., del Castillo, M.D., Romero, J.P., Benito-Len, J., Rocon, E.: Identification of activities of daily living in tremorous patients using inertial sensors. Expert Systems with Applications 83, pp. 40–48 (2017)
- Jain, A.K.: Data clustering: 50 years beyond k-means. Pattern Recognition Letters 31, pp. 651–666 (2010)
- Planck, M., Luxburg, U.V.: A Tutorial on Spectral Clustering. Stat. Comput. 17, pp. 395– 416 (2006)
- 14. Sergios, T., Konstantinos, K.: Pattern Recognition. Academic Press, Elsevier (2009)

14

Synthesis and Mechanical Characterization of Chitosan Threads for Biomedical Applications

I. Rodriguez, O. Rivera-Debernardi, A. Rosillo, I. Delgadillo-Holtfort, J. Delgado*

University of Guanajuato, Sciences and Engineering Division, Mexico

isefer 10@hotmail.com, jorgedel@dci.ugto.mx

Abstract. Chitosan is a biopolymer widely used for many applications, especially in the biomedical field, due to its interesting properties like excellent sorption capability, biodegradability and biocompatibility. The presence of reactive groups in the structure of this biopolymer makes possible the attachment of different molecules. In this study a chitosan thread is synthesized, using a microfluidic technique with two merging channels of acidic chitosan and hydroxide, in order to use it as a controlled release device of drugs. Varying the flows of the fluids in the channels is possible to control the diameter of the thread, obtaining samples of medium and high molecular weight for each flow rate used in the synthesis. The obtained thread of chitosan was mechanically characterized performing tensile tests until failure and stress relaxation tests. An optical system of polarizers was set to visualize the alignment of the polymeric chains while the material is elongated during the tensile test. Young modulus is obtained for each type of sample to quantify the stiffness of the material, and relaxation times were calculated to observe the viscoelastic behavior. Alignment of the material was confirmed, since birefringence was shown.

Keywords: chitosan, thread, microfluidic, mechanical properties, birefringence.

1 Introduction

Chitosan is a lineal copolymer composed of repetitive units of D-glucosamine, which is the predominant unit, and N-acetyl-glucosamine linked by β -(1-4) glycosidic bonds (Fig. 1) [1].

Chitosan is obtained from partial deacetylation of chitin, which is found in the exoskeleton of crustaceans, insects and the cell wall of fungi [2]. The presence of the functional groups amino on C(2) and hydroxyl on C(3), C(6) in the structure of chitosan provides a material with interesting properties like excellent sorption capability, biocompatibility [3], biodegradability. Besides, it is hemostatic, antifungal and antimicrobial agent [1]. These properties allow the processing of the polymer into various geometries as nanoparticles, microparticles, scaffolds, sponges, hydrogels, beads and threads [4]. Some of the applications of the geometries enunciated are as wound dressing, tablet excipient [5], controlled release of drugs [6], gels with antibiotics [7] and gene, protein or peptide entrapment and delivery [11]. The methods

^{*} Corresponding authors: Isela F. Rodriguez Cabrera, Jorge Delgado.

Research in Computing Science 148(1), 2019

commonly used for synthesis of the various geometries are techniques based on emulsions, ionic gelation and coacervation/precipitation [10].



Fig. 1. Chemical structure of chitosan [18].

On the other hand, microfluidics is a technique that manipulates a small quantity of fluid in a chip constituted by an arrangement of channels with dimensions of tens of micrometers. These arrangement of channels allow the processing of the polymer to obtain a certain structure [8]. This technique provides high degree of control over the fluid dynamics, enhanced mass and heat transfer due to the large surface area and improved molecule encapsulation efficiency [9], being suitable for biomedical applications.

In this study a microfluidic technique is used to synthetize a chitosan thread for its future use in biomedical applications as a controlled released dispositive of drugs, employing chitosan of high and medium molecular weight. Tensile tests until fracture and stress relaxation tests were performed to characterize mechanical properties such as stiffness and viscoelastic behavior of the material, respectively.

2 Materials and Methods

2.1 Materials

Medium (190-310 kDa) and high (310-375 kDa) molecular weight chitosan, as well as glacial acetic acid and potassium hydroxide were purchased from Sigma-Aldrich.

2.2 Methods

Preparation of chitosan solution. Chitosan solutions 1.5 % (w/v) were prepared by dissolving chitosan in acetic acid 5 % (v/v) and left 24 hours for deaeration.

Microfluidic device. A microfluidic arrangement was used for the synthesis of chitosan threads (Fig. 2). This device consists in a slide with PTFE tubing (Cole-Parmer, inner diameter 1.42 mm) attached with fast setting epoxy adhesive. Two channels are jointed: the first (superior channel of Fig. 2) is connected to the second one through a needle with inner diameter of 0.84 mm. Fig. 2 shows an image of the needle inserted in the channel. The flows employed in the synthesis of chitosan threads are controlled by syringe pumps (Cole-Parmer), one pump for each channel of the microfluidic device.





Fig. 2. Microfluidic device. To the left, two syringe pumps used to pump to the device (shown in the center) the solutions of chitosan and KOH. The image shows the moment of exit of the chitosan thread from the needle inside the chip. After the exit, a section of tubing carries the thread to a basic bath.

Synthesis of chitosan threads. For the synthesis of chitosan threads the microfluidic device previously shown (Fig. 2) was used. The main channel contains potassium hydroxide 1.0 M and the secondary channel, a chitosan solution 1.5 % (w/v). Each channel is connected to a syringe pump that controls the flow rates employed for the synthesis according to Table 1.

Table 1. Flow rates used in the main channel (KOH) and the secondary channel (chitosan) for the formation of threads.

Flow rate of chitosan solution (ml/min)	5.0	3.0	0.5	0.3
Flow rate of KOH (ml/min)	1.0	1.0	0.3	0.3

Once the flows are joined, chitosan starts jellifying keeping the diameter established by the needle. The tubing section after the exit from the needle allows the neutralization and gelation of the wall of the thread. This prevents conglomerations of the thread in the collector bath that contains potassium hydroxide 1.0 M. The threads are left in the bath 24 hours, then they are rinsed and kept in deionized water.

Mechanical characterization. The mechanical characterization was performed on a home-made universal testing machine composed by a motorized translation stage and a load cell. An optical system of polarizers was set to visualize the alignment of the structure of 2 cm of chitosan thread while it is elongated during the tensile test until fracture. The samples were put through a progressive and slow strain (rate of 0.03 mm/s). Fracture is achieved and maximum stress and strain values are registered.

Mechanical properties measurements: fundamentals. External forces cause stress on materials. Stress (σ) is defined by the applied force (*F*) and the cross section (*A*) of the sample:

17

$$\sigma = \frac{F}{A}.$$
 (1)

ISSN 1870-4069

I. Rodriguez, O. Rivera-Debernardi, A. Rosillo, I. Delgadillo-Holtfort, J. Delgado

Changes in the length of the material are quantified by the strain (ε):

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L},\tag{2}$$

where, δ , is the elongation of the sample and *L* is the original length.

Elastic materials get back to their original length after the applied force ceases, within the so called elastic limit. Stress-strain plots for these materials are straight lines and the slope is the elastic modulus

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}.$$
 (3)

In solids, a common assumption when non-linear stress-strain behavior is observed, is a power-law constitutive equation [16].

$$\sigma = \mathbf{E}_{nl} \varepsilon^n. \tag{4}$$

In our case, the increment in birefringence suggested that a continuous alignment of polymer fibers is taking place. Before a linear stress - strain regime is observed, this continuous alignment can be fitted by this kind of power-law equation. The same power value "n" observed in all the fitting curves, 1.66 in average, fulfills the principle of equipresence required for constitutive equations [17] and gives us confidence in the use of the proposed power-law model.

For the linear stress - strain regime, observed after the non-linear regime, we used:

$$\sigma = \mathbf{E}_l \boldsymbol{\varepsilon}.\tag{5}$$

Viscoelastic materials show both elastic and viscous behavior that can be expressed using a time dependent stress function different from the strain function applied. Two characteristic phenomena of viscoelasticity are stress relaxation (stress decreases at constant strain) and mechanical hysteresis (loop in the stress-strain plot obtained from a load-unload test). In a relaxation stress test with a constant strain input, ε_0 , the Maxwell's model predicts:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}},\tag{6}$$

where τ is the relaxation time [14]. For extremely long relaxation times, and based on the serial expansion of the exponential, a linear approximation can be used:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \left(1 - \frac{t}{\tau} \right). \tag{7}$$

3 Results

3.1 Synthesis of Chitosan Threads Using a Microfluidic Technique

Eight types of samples were obtained according to Table 2, where it is shown the diameters of the threads depending of the flow rate used in the synthesis. The variation between samples is approximately ± 0.15 mm. Samples synthesized at high flow rates (H-1, H-2, M-5, M-6) exhibit a higher diameter, which indicates a swelling in the thread. Samples synthetized at lower flow rates (M-8, M-7, H-4, H-3) exhibit a lower

diameter than the diameter of the needle (0.84mm). The molecular weight does not influence the diameter of the threads, no matter what flow rate is used in the synthesis.

Table 2. Samples obtained from the synthesis of chitosan threads. Samples with prefix "H" are constituted of high molecular weight chitosan and samples with prefix "M" are constituted of medium molecular weight chitosan.

	Flow rate of chitosan solution	Flow rate of KOH solution	Diameter
Sample	(ml/min)	(ml/min)	(mm)
H-1	5.0	1.0	0.91
H-2	3.0	1.0	1.06
H-3	0.5	0.3	0.75
H-4	0.3	0.3	0.70
M-5	5.0	1.0	1.02
M-6	3.0	1.0	0.92
M-7	0.5	0.3	0.92
M-8	0.3	0.3	0.70

3.2 Mechanical Characterization

The stress–strain curves show two regions of different behavior as observed in Fig. 3. The first region exhibits a non-linear behavior. The material elongates, and the polymer chains start to align and order. The second region shows a linear behavior with peaks. At this strain, the material is aligned, and the polymer chains start to slide one from another (peaks shown in the curve) until the thread fractures. Samples of high molecular weight (H-1, H-2, H-3, H-4) resist higher stress, possibly due to an increase in the alignment of the polymer chains. This does not occur easily in samples of medium molecular weight. In contrast, samples of medium molecular weight resist higher strains; possibly due to the disorder of the polymer chains, being less fragile than the ordered polymer chains of samples of high molecular weight.



Fig. 3. Stress-strain curves from different samples of chitosan threads. (a) Samples of high molecular weight. (b) Samples of medium molecular weight. Both graphs have a Y offset= 30 between curves.

Table 3 collects all the mechanical properties obtained from tensile tests until fracture. The low variation of the exponent indicates that all samples are constituted from the same material and have the same relaxation mechanism.

19

ISSN 1870-4069

I. Rodriguez,	, O. Rivera-Debernardi,	A. Rosillo, I	. Delgadillo-Holtfort,	J. Delgado
---------------	-------------------------	---------------	------------------------	------------

Sample	Average maximum stress (kPa)	Average maximum strain (%)	Average non-linear Young Modulus (kPa)	Average lineal Young Modulus (kPa)	Exponent n
H-1	49	68	82	110	1.76
H-2	45	94	58	60	1.57
H-3	46	69	79	90	1.59
H-4	38	82	53	55	1.50
M-5	22	53	52	55	1.75
M-6	34	76	59	60	1.67
M-7	14	53	46	36	1.73
M-8	43	99	55	57	1.67

Table 3. Mechanical properties of chitosan threads.

Average maximum stress values obtained for all samples are consistent with values reported in literature for gelatin hydrogels obtained by microfluidic technique (kPa). Mechanical strength in these cases is bound to the flow used at synthesis, as in our case. It should be mentioned that microfluidic gelatin hydrogels show ultimate tensile strength (12 kPa) and maximum strain (30 %) lower than chitosan threads of this study [19].

Young modulus characterizes the stiffness of the material (Fig. 4). Samples of medium molecular weight are softer materials. Young modulus, linear and non-linear, obtained from the samples do not exceed 60 kPa. The value of the modulus, higher for samples of high molecular weight, suggests that the samples exhibit a more alignment with strain.

Young modulus obtained from chitosan threads of medium molecular weight in this study are consistent with values of Young modulus of 2 % agarose hydrogels (70 kPa), it should be mentioned after agarose hydrogels are modified with PEG-DMA Young modulus increases (90 kPa), as in our case with chitosan threads of high molecular weight (50-110 kPa) [20].



Fig. 4. Young modulus (linear and non-linear) of samples of high molecular weight (H) and medium molecular weight (M).

Synthesis and Mechanical Characterization of Chitosan Threads for Biomedical Applications

Alignment of the polymer chains of the material is visualized in Fig. 5. Starting the test, light is blocked by the polarizers; the thread is not illuminated except for a few dots from light reflections. As the thread is elongated it can be observed how light intensity increases, indicating the movement of the polymer chains. Birefringence is shown as the material is elongated. In this case, the material rotates light until it passes through the second polarizer and is caught by the camera.



Fig. 5. Visualization of the alignment of the polymer chains while the tensile test is being conducted with crossed polarizers. To the left, image of the start of the test. To the right, image during the test.

Fig. 6 shows low stress relaxation of chitosan threads for both molecular weights; the curve resembles a line. This behavior suggests that relaxation times are extremely long. The curve only shows a small portion of relaxation in the material. The percentage of diminished stress for samples of medium molecular weight is 0.5 % and for samples of high molecular weight is 0.4 %. Relaxation times obtained for samples of high and medium molecular weight were 1322 s and 1150 s, respectively. The viscous component is small. The elastic component is higher than the viscous component.



Fig. 6. Stress relaxation graph of high and medium molecular samples.

21

ISSN 1870-4069

I. Rodriguez, O. Rivera-Debernardi, A. Rosillo, I. Delgadillo-Holtfort, J. Delgado

4 Conclusions

Chitosan threads of high and medium molecular weight were synthesized using a microfluidic technique at different flow rates. The diameter of the threads shows a variation of ± 0.15 mm regarding the diameter of the needle (0.84 mm). The mechanical characterization demonstrates the elastic behavior of the thread and allows the quantification of the stiffness of the material. The stress-strain curves show the viscous and elastic component of the thread. The curve presents two regions, the first region being non-linear and the second region linear. The non-linear region corresponds to the material being elongated and as a consequence polymer chains align. The linear region corresponds to the material already ordered and aligned. The peaks of this region represent the polymer chains giving in and sliding one from another, contributing to the fracture of the material. Birefringence was shown by the material while it was elongated, the alignment of the polymer chains was visualized. Samples of high molecular weight resist higher stresses, while samples of medium molecular weight resist higher strains. The stiffness of the threads vary depending on the molecular weight and the flow rate used at synthesis. The use of fast flow rates and high molecular weight in the synthesis favor the alignment of the material. The values for the Young modulus of samples of medium molecular weight are 45-60 kPa depending on the sample. The Young modulus values of samples of high molecular weight are 50-110 kPa. Relaxation curves show that the material has very low stress relaxation, the percentage of diminished stress is 0.5 % and 0.4 % for medium and high molecular weight, respectively. Relaxation times for high and medium molecular weight were 1322 s and 1150 s, respectively. The viscous component is smaller than the elastic component in this material.

References

- 1. Rinaudo, M.: Chitin and chitosan: properties and applications. Progress in Polymer Science Vol. 31, pp. 603–63 (2006)
- Rudall, K.M.: Chitin and Its Association with Other Molecules. J. Polym. Sci. Part C-Polym. Symp. Vol. 28, pp. 83–102 (1969)
- Muzzarelli, R., Muzzarelli, C.: Chitosan chemistry: relevance to the biomedical sciences. Polysaccharides I. Vol. 186, pp. 1–67 (2005)
- 4. Barbosa, MA., Goncalves, IG., Moreno, PMD., Goncalves, RM., Santos, SG., Pego, AP., Amaral, IF.: Chitosan. Comprehensive Biomaterials II. Vol 2, pp. 279–305 (2017)
- Sawayanagi, Y, Nambu, N., Nagai, T.: Directly compressed tablets containing chitin or chitosan in addition to lactose or potato starch. Chem. Pharm. Bull. Vol. 30, pp. 2935– 2940 (1982)
- 6. Nagai, T., Sawayanagi, Y., Nambu, N.: Applications of chitin and chitosan to pharmaceutical preparations. Chitin, Chitosan Related Enzymes, pp. 21–39 (1984)
- 7. Aranaz, I., Harris, R., Navarro-Garcia, F., Heras, A., Acosta, N.: Chitosan based films as supports for dual antimicrobial release. Carb. Polym. vol 146, pp. 402–410 (2016)
- Fontana, F., Ferreira, M., Correia, A., Hirvonen, J., Santos, H.: Microfluidics as a cuttingedge tecnique for drug delivery applications. Journal of Drug Delivery Science and Technology, vol 34, pp. 76–87 (2016)
- 9. Whitesides, GM.: The origins and the future of microfluidics. Nature 442, vol. 7101, pp. 368–373 (2016)

Synthesis and Mechanical Characterization of Chitosan Threads for Biomedical Applications

- Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N., Aminabhavi, T.M.: Recent advances on chitosanbased micro- and nanoparticles in drug delivery. J. Control Release, vol. 100, pp. 5– 28 (2004)
- 11. Saad, A., Mathai, T., Kranthi, R., Sujata, S., Amit, A., Ira, B.: Chitosan as biomaterial in drug delivery and tissue engineering. International Journal of Biological Macromolecules. Article in Press (2017)
- 12. Beer, F., Johnston, J., DeWolf, J.: Mechanics of Materials, McGraw-Hill, USA (2001)
- 13. Fitzgerald, R.: Mecánica de Materiales. Alfaguara, México (2002)
- 14. Lakes, R.: Viscoelastic Materials. Cambridge University Press (2009)
- Vunain, E., Mishra, A.K., Mamba, B.B.: Fundamentals of chitosan for biomedical applications. In: Jennings, J.A., Bumgardner, J.D.: Chitosan Based Biomaterials. Elsevier, University of South Africa, Johannesburg, pp. 3–30 (2017)
- 16. De Tommasi, D. et al.: Phys. Rev. Lett. 100, 085502 (2008)
- Malvern, L.E.: Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1969)
- Rinaudo, M., Younes, I.: Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources: Structure, Properties and Applications. Mar. Drugs. vol. 13, pp. 1133–1174 (2015)
- Vedadghavami, A., Minooei, F., Mohammadi, M., Khetani, S., Kolahchi, A., Mashayekhan, S., Sanati-Nezhad, A.: Manufacturing of hydrogel biomaterials with controlled mechanical properties for tissue engineering applications. Acta Biomaterialia, vol. 62, pp. 42-63 (2017)
- Huang, G., Zhang, X., Xiao, Z., Zhang, Q., Zhou, J., Xu, F., Lu, T.: Cell encapsulating microfluidic hydrogels with enhanced mechanical stability. Soft Matter. vol. 8, Pp. 10687– 10694 (2012)

23

Determinación de los parámetros de la curva de brillo de nanocristales de óxidos de itrio por el método de los tres puntos

Francisco del Rosario Sánchez¹, Modesto Sosa^{2*}

¹ Universidad APEC, Escuela de Ingeniería, Santo Domingo, República Dominicana

²Universidad de Guanajuato, Campus León, División de Ciencias e Ingenierías, León, Gto., México

modesto@fisica.ugto.mx

Resumen. Se ha estudiado la respuesta termoluminiscente de muestras de óxido de itrio (Y₂O₃) irradiadas con rayos X, aplicando un rango de exposición entre 17.7 y 40 R y se han determinado los parámetros que caracterizan el orden de la cinética del material y la profundidad de trampas. Se empleó el método de los tres puntos para analizar la curva de brillo, la cual se reconstruyó a partir de un proceso de deconvolución desarrollado en este trabajo usando el software WebPlotDigitizer v3.8. Se empleó el método de los tres puntos para obtener los parámetros cinéticos. Se determinó que los materiales estudiados presentan una cinética de primer orden. La energía de activación se encontró con valores cercanos a 1 eV, lo cual está en concordancia con los reportados en la literatura para la mayoría de los materiales termoluminiscentes.

Palabras clave: óxido de itrio, curva de brillo, parámetros cinéticos.

Determination of the Glow Curve Parameters of Itrium Oxide Nanocrystals by the Three Point Method

Abstract. The thermoluminescent response of samples of yttrium oxide (Y2O3) irradiated with X-rays has been studied, applying a range of exposure between 17.7 and 40 R and the parameters that characterize the order of the kinetics of the material and the depth of traps have been determined. The three point method was used to analyze the glow curve, which was reconstructed from a deconvolution process developed in this work using the WebPlotDigitizer v3.8 software. The three-point method was used to obtain the kinetic parameters. It was determined that the studied materials show a kinetics of first order. The activation energy was found with values close to 1 eV, which is in agreement with those reported in the literature for most thermoluminescent materials.

pp. 25-35; rec. 2018-09-12; acc. 2018-10-22

^{*} Autor para correspondencia: M. Sosa.

Francisco del Rosario Sánchez, Modesto Sosa

Keywords: yttrium oxide, glow curve, kinetic parameters.

1. Introducción

La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz por ciertos materiales al ser calentados por debajo de su temperatura de incandescencia, habiendo sido previamente expuestos a un agente excitante tal como las radiaciones ionizantes. La luz emitida tiene una longitud de onda mayor que la radiación incidente (ley de Stoke); además, la longitud de onda de la luz emitida es una característica del material luminiscente.

La principal aplicación práctica de la TL es sin duda en la dosimetría de radiaciones o dosimetría termoluminiscente (TLD, por sus siglas en inglés). En esta actividad la TL ha alcanzado un gran desarrollo y un elevado grado de aceptación entre la comunidad científica internacional desde sus inicios [1].

Los materiales termoluminiscentes son ampliamente utilizados en las aplicaciones de Física Médica para determinar la dosis absorbida, tanto en pacientes como en el personal ocupacionalmente expuesto (POE). Asimismo, son de uso común en mediciones de los niveles de radiactividad ambiental en instalaciones hospitalarias. Las medidas de las dosis in vivo proporcionan una manera fiable y eficaz de verificar la exactitud global del proceso en los tratamientos de radiación [2], donde la dosis absorbida no se puede desviar más de un 5.0 % del valor prescrito, según las recomendaciones de la Agencia Internacional de Energía Atómica. La dosimetría in vivo proporciona realmente la dosis absorbida por los pacientes en las sesiones de tratamiento, lo que ayuda a descubrir y limitar los errores en los procedimientos terapéuticos [3]. Las muestras termoluminiscentes son muy convenientes para este uso, particularmente en los procedimientos de radioterapia [4,5].

Los modelos para el estudio de las propiedades dosimétricas de los diferentes materiales TL, se han basado históricamente en la correlación que se observa entre la evolución de los picos TL con la dosis recibida y tasas de calentamiento, entre otros factores, o en las bandas de absorción óptica generadas por la radiación [6]. Se han desarrollado teorías para describir este fenómeno, como son la de cinética de orden uno, dos, general y los diagramas de configuraciones; las cuales han sido tratadas por diferentes autores [7,8]. Pero estas teorías resultan muchas veces insuficientes cuando se desea realizar un análisis de la estructura de las curvas termoluminiscentes experimentales (curvas de brillo), por el hecho de que están constituidas por más de una señal TL, lo que hace necesario la implementación de métodos de deconvolución para obtener dichas señales [9-11].

La ventaja del método de deconvolución radica en que proporciona con gran precisión las señales independientes que se encuentran en las curvas de brillo TL experimentales; para lo cual se han desarrollado programas computacionales con ese propósito [12]. Los análisis realizados a curvas TL experimentales por medio de esta técnica y con base en la teoría cinética de orden general muestran cómo las variaciones en un material influyen en la cinética, las profundidades de las trampas y la energía de activación, entre otros parámetros fundamentales, lo cual se refleja en la forma de la curva de brillo [13].

Por su parte, diversos autores [14,15] han reportado las propiedades TL del óxido de itrio Y_2O_3 , utilizando diversos dopantes y campos de radiación. Se ha demostrado que

este material presenta una buena respuesta TL a las radiaciones ionizantes, resultando por tanto un buen candidato para dosimetría de radiaciones.

El Y₂O₃ es el compuesto del itrio más conocido, probablemente debido a su uso extendido en la industria para la fabricación de sustancias luminiscentes, así como a su elevada estabilidad térmica y una buena transmisión en la gama infraroja en una longitud de onda de 1 a 8 µm. En estado dopado con tierras raras, como el Y₂O₃:Eu³⁺, su espectro de excitación presenta una banda en 256 nm atribuida a una transición por transferencia de carga, así como otros picos angostos y pequeños localizados en 365, 384 y 395 nm respectivamente, que corresponden a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_$

El objetivo de este trabajo fue caracterizar la respuesta termoluminiscente de muestras a base de Y_2O_3 irradiadas con rayos X. Se estudiaron muestras de Y_2O_3 :Ce,Eu al exponerlas a un campo de radiación de rayos X.

2. Fundamentos teóricos

2.1 Modelo matemático del proceso de TL

La producción de solamente un tipo de trampas de carga dentro de un material termoluminiscente puede ser descrita por la siguiente expresión [16]:

$$\frac{dn}{dt} = \Phi f \left(N_0 + kt - n \right), \tag{1}$$

donde $\frac{dn}{dt}$ es la tasa de producción de trampas de carga, Φ es la tasa de la dosis, f es

la fracción de trampas vacías convertidas en cargas atrapadas, N_0 es la concentración de trampas vacías ya presentes en el cristal antes de la irradiación, kt es la cantidad de defectos producidos durante la radiación en un tiempo t y n es la concentración de cargas atrapadas en el tiempo t. La solución de esta ecuación considerando n = 0 en t = 0, está entonces dada por:

$$n = \left(N_0 - \frac{k}{\Phi f}\right) \left[1 - \exp\left(-\Phi ft\right)\right] + kt^{\prime}$$
(2)

la cual tiene dos componentes, una de saturación exponencial y otra lineal. La ecuación (2) puede ser modificada considerando que durante la radiación un cierto número de trampas vacías presentes antes de la radiación, N_0 , puede ser modificado por la radiación en sí misma. El aumento y la disminución de la concentración de defectos puede ser observada como la suma de las componentes de saturación de incremento y disminución.

La probabilidad p por unidad de tiempo de que un electrón atrapado escape de la trampa, está dada como:

27

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),\tag{3}$$

ISSN 1870-4069

Francisco del Rosario Sánchez, Modesto Sosa

donde *s* es el factor de frecuencia (s⁻¹), *E* es la energía térmica de activación requerida para liberar un portador de carga atrapado, llamada también profundidad de la trampa (eV), *k* es la constante de Boltzmann y *T* es la temperatura absoluta (K). El factor *s* representa la frecuencia de vibración de la red y tiene valores generalmente que están en el orden de $10^{12} - 10^{14}$ s⁻¹. El tiempo de vida τ , de los portadores de carga en el estado metaestable a la temperatura *T* está dado por $\tau = p^{-1}$.

La suposición básica de que ningún electrón liberado de una trampa es reatrapado conduce al concepto de cinética de primer orden. Si n es el número de electrones atrapados en el material y si la temperatura es mantenida constante, entonces n decrece con el tiempo de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \cdot \tag{4}$$

Integrando la ecuación (4) y usando la ecuación (3), se tiene que:

$$n = n_0 \exp\left(-st \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right),\tag{5}$$

donde n_0 es el número de electrones atrapados en $t_0 = 0$.

2.2 Cinética de primer orden

Consideremos una representación matemática para cada pico en una curva de brillo, con las siguientes suposiciones [17]:

- Irradiación del material a temperatura suficientemente baja para que ningún electrón sea liberado.
- Calentamiento a una tasa de temperatura constante.

La teoría de Randall-Wilkins asume un primer orden cinético y una única profundidad de trampa. Así, la intensidad termoluminiscente I, a cualquier temperatura T es directamente proporcional a la tasa de liberación de cargas, y está dada como:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right),$$
(6)

donde β es la tasa de calentamiento.



Fig. 1. Curva-solución de la ecuación (6). T_M es independiente de la concentración inicial de electrones atrapados n_0 .

ISSN 1870-4069

Determinación de los parámetros de la curva de brillo de nanocristales de óxidos de itrio...

Esta expresión puede ser evaluada por integración numérica y su resultado es una curva en forma de campana puntiaguda, conocida como curva de brillo, con máximo de intensidad a una temperatura característica T_M , como muestra la Figura 1.

Una relación importante que se obtiene al ajustar la Figura 1 es $\frac{dI}{dT} = 0$ para $T = T_M$.

De la ecuación (4) se obtiene que:

$$\ln(I) = \ln(n_0 s) - \frac{E}{kT} - \left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT', \tag{7}$$

de donde derivando respecto de T se llega a:

$$\frac{d\ln(I)}{dT} = \frac{E}{kT^2} - \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),\tag{8}$$

y considerando la condición $T = T_M$, se obtiene la expresión

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right). \tag{9}$$

De las ecuaciones anteriores se obtienen algunas conclusiones importantes:

- Para una trampa dada E y s son valores constantes y T_M se mueve hacia una mayor temperatura cuando la tasa de calentamiento aumenta.
- T_M es independiente de n_0 .
- La suma *S* de la integral de la curva de brillo está dada por:

$$S = \int_0^\infty I dt = -c \int_{n_0}^0 dn = c n_0 , \qquad (10)$$

esto es, *S* es proporcional al número inicial de cargas atrapadas, el cual a su vez es proporcional a la dosis de radiación.

Otras generalizaciones, como cinéticas de segundo orden y de orden general pueden ser consideradas cuando los fenómenos de reatrapamiento de portadores de carga llegan a ser dominantes [18].

3. Procedimiento experimental

Se analizaron ocho muestras, de las cuales siete fueron sintetizadas a base Y_2O_3 y la restante fue un dosímetro comercial TLD-100 (LiF:Mg,Ti); este último fue utilizado a manera de comparación. Para la caracterización, las muestras se sometieron inicialmente a un tratamiento térmico de borrado, con la finalidad de eliminar señales espurias en el material, el cual se desarrolló en tres etapas: Primero las muestras se mantuvieron durante 1 hora a 400 ± 1 °C en una mufla Terlab MA12D, luego se dejaron por 20 minutos a temperatura ambiente en un contenedor metálico, y posteriormente se empleó un horno Binder ED23, donde se mantuvieron a 100 ± 1 °C por 2 horas.

Posteriormente las muestras fueron irradias con una máquina de rayos X marca Siemens. Se emplearon valores de exposición en el rango de 17.7 a 40.0 R. La exposición se midió empleando una cámara de ionización Unfors ThinX RAD (Billdal,

ISSN 1870-4069

Suecia). Las muestras fueron irradiadas cinco veces, cada vez con niveles de exposición diferentes. Véase la Tabla 1.

Kilovoltaje (kV)	Carga de Trabajo (mAs)	Exposición (R)
53.5	5.6	17.7
70.0	12.5	23.1
81.0	20.0	26.8
109.0	32.0	36.0
121.0	80.0	40.0

Tabla 1. Parámetros de irradiación de la máquina de rayos X.

Finalmente se llevó a cabo el proceso de lectura, empleando un lector Harshaw TLD 3500. Los datos fueron procesados mediante el software WinREMS (Windows Radiation Evaluation and Management System). Se obtuvieron las curvas de brillo para cada muestra.

4. Determinación de los parámetros de la curva de brillo por el método de los tres puntos

A partir de la curva TL experimental del material y tomando en cuenta la forma inicial del pico TL, fue posible determinar los parámetros cinéticos asociados a las curvas de brillo, esto es: Orden de la cinética b, energía de activación E (eV) y factor de frecuencia s (s⁻¹) [19,20].

En este trabajo se empleó el método de los tres puntos para obtener la deconvolución de la curva de brillo y los parámetros cinéticos de los picos.

Consideremos la intensidad máxima del pico, la cual puede obtenerse como:

$$I_M = \frac{(A_M)^b}{N^{b-1}} s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right),\tag{11}$$

donde A_M es el área bajo la mitad derecha del pico, entre T_M y la temperatura final

 T_f . Definamos además las intensidades $\frac{I_M}{2}$ e $\frac{I_M}{4}$ de la forma:

$$\frac{I_M}{2} = \frac{(A_2)^b}{N^{b-1}} s \exp\left(-\frac{E}{kT_2}\right),$$
(12)

$$\frac{I_{M}}{4} = \frac{(A_{4})^{b}}{N^{b-1}} s \exp\left(-\frac{E}{kT_{4}}\right),$$
(13)

donde A_2 y A_4 son las porciones de áreas de la curva definidas entre las temperaturas T_2 y T_4 y la temperatura final T_f del pico, como se muestra en la Figura 2. Combinando las ecuaciones (11) y (12) se obtiene la expresión para la energía de activación *E*:

Research in Computing Science 148(1), 2019

ISSN 1870-4069

Determinación de los parámetros de la curva de brillo de nanocristales de óxidos de itrio...

$$E = \left[\ln 2 - b \ln\left(\frac{A_M}{A_2}\right)\right] \left[\frac{kT_M T_2}{T_M - T_2}\right].$$
 (14)

Similarmente, de las ecuaciones (11) y (13) se obtiene

$$E = \left[\ln 4 - b \left(\frac{A_M}{A_4} \right) \right] \left[\frac{k T_M T_4}{T_M - T_4} \right]^{\cdot}$$
(15)

Despejando b de las ecuaciones (14) y (15) se obtiene que

$$b = \frac{T_2 (T_M - T_4) \ln 2 - T_4 (T_M - T_2) \ln 4}{T_2 (T_M - T_4) \ln \left(\frac{A_M}{A_2}\right) - T_4 (T_M - T_2) \ln \left(\frac{A_M}{A_4}\right)}.$$
(16)

Por otro lado, el factor de frecuencia se obtiene en forma directa de la ecuación (9), esto es:

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right).$$
 (17)



Fig. 2. Curva de brillo ideal mostrando los tres puntos (T_M, I_M) , $(T_2, I_{M/2})$ y $(T_4, I_{M/4})$.

4.1 Ejemplo de deconvolución de una curva de brillo

Aplicamos el procedimiento descrito a la curva de brillo que se muestra en la Figura 3, correspondiente a una muestra de Y_2O_3 :Ce 0.5%, irradiada con una exposición de 36 R.

ISSN 1870-4069

Francisco del Rosario Sánchez, Modesto Sosa



Fig. 3. Curva de brillo de una muestra de Y₂O₃:Ce 0.5%, generada por el lector Harshaw.

Aplicando el software WebPlotDigitizer v3.8 a la Figura 3, obtenemos la tabla de valores para su reconstrucción. La Figura 4 muestra la curva reconstruida.



Fig. 4. Curva de brillo reconstruida a partir de los datos obtenidos.

Research in Computing Science 148(1), 2019

ISSN 1870-4069

Determinación de los parámetros de la curva de brillo de nanocristales de óxidos de itrio...

Nótese que aparentemente esta curva tiene un solo pico; no obstante, el modelo proporciona información de varios picos constituyentes, además del ruido. La Figura 5a muestra el pico principal (pico 1) de la curva de brillo extraído por el modelo.



Fig. 5. Picos de la curva de brillo reconstruidos a partir de los datos obtenidos.

Al extraer el primer pico de la curva queda la señal residual mostrada en la Figura 5b, en la cual se observa un pico (pico 2) de más baja temperatura y ruido a más alta temperatura. Si se aplica el modelo nuevamente al pico 2 y se extrae, se obtiene la señal mostrada en la Figura 5c, donde se observan dos picos de más baja intensidad (picos 3 y 4). A partir de las figuras anteriores se extraen los parámetros de la curva de brillo, los cuales se muestran en la Tabla 2.

Parámetros cinéticos	Pico 1	Pico 2
T_{M} (K)	501.14	402.57
$I_{M}(\mu A)$	320.35	57.65
T _{0 (K)}	327.82	327.82
β (K·s ⁻¹)	10.00	10.00
b	1.11	1.00
E(eV)	0.45	0.71

33

Tabla 2. Parámetros cinéticos de la curva de brillo mostrada en la Figura 3.

ISSN 1870-4069

Francisco del Rosario Sánchez, Modesto Sosa

5. Discusión y conclusiones

Se ha estudiado la respuesta termoluminiscente de diversos materiales al ser irradiados con rayos X, y se han determinado los parámetros que caracterizan el orden de la cinética del material y la profundidad de trampas. Se ha empleado el método de los tres puntos para analizar la curva de brillo, la cual fue previamente reconstruida a partir de un proceso de deconvolución desarrollado en este trabajo usando el software WebPlotDigitizer v3.8. El análisis realizado muestra que en los materiales estudiados los procesos de recombinación predominan sobre los de reatrapamiento, tal como se deduce del parámetro cinético b (ver tabla 2), que corresponde a una cinética cercana a primer orden. Por otra parte, el cálculo de la energía de activación arroja valores cercanos a 1 eV, lo cual está en concordancia con los reportados en la literatura para la mayoría de los materiales termoluminiscentes.

Agradecimientos. Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), proyecto 257599- CB2015 y por la DAIP-UG, convocatoria institucional 2018.

Referencias

- 1. Daniels, F., Boyd, C.A., Saunders, D.F.: Thermoluminescence as a research tool. Science 117, 343–349 (1953)
- Kron, T.: Applications of thermoluminescence dosimetry in medicine. Radiat. Prot. Dosimetry 85, 333–340 (1999)
- Bartolotta, A., Brai, M., Caputo, V., Di Liberto, R., Di Mariano, D., Ferrara, G., Puccio, P., Santamaria, A.S.: The response behaviour of LiF:Mg,Cu,P thermoluminescence dosimeters to high-energy electron beams used in radiotherapy. Phys. Med. Biol. 40, 211–220 (1995)
- 4. Belmonte, A.D., Baraja, J.M.D., Manso, M.L., del Rio, J.R.S.: Exit dose as a method to verify external radiotherapy treatments in vivo by TLD'S. Physica Medica 17, 7–9 (2001)
- Essers, M., Minjheer, B.J.: In vivo dosimetry during external photon beam radiotherapy. Int. J. Radiat. Oncology Biol. Phys. 43, 245–259 (1999)
- Azorín, J., Furetta, C., Scacco, A.: Preparation and properties of thermoluminescent materials. Physica Status Solidi 138, 9–46 (1993)
- McKeever, S.W.S., Rhodes, J.F., Mathur, V.K., Chen, R., Brown, M.D., Bull, R.K.: Numerical solutions to the rate equations governing the simultaneous release of electrons and holes during thermoluminescence and isothermal decay. Phys. Rev. B32, 3835– 3843 (1985)
- 8. McKeever, S.W.S., Chen, R.: Luminescence models. Radiat. Meas. 27, 625–661 (1997)
- 9. Pagonis, V., Mian, S., Kitis, G.: Fit of first order thermoluminescence glow peaks using the Weibull distribution function. Radiat. Prot. Dosimetry 93, 11–17 (2001)
- 10. Pagonis, V., Kitis, G.: Fit of second order thermoluminescence glow peaks using the Logistic distribution function. Radiat. Prot. Dosimetry 95, 225–229 (2001)
- Pagonis, V., Kitis, G.: On the possibility of using commercial software packages for thermoluminescence glow curve deconvolution analysis. Radiat. Prot. Dosimetry 101, 93– 98 (2002)
- Kitis, G., Gomez-Ros, J.M., Tuyn, J.W.N.: Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. J. Phys. D31, 2636– 2641 (1998)

Determinación de los parámetros de la curva de brillo de nanocristales de óxidos de itrio...

- Osorio, E., Gutierrez, O.D., Paucar, C.G., Hadad, C.Z.: Thermoluminescence glow curves analysis of pure and CeO₂-doped Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass ceramics. J. Luminescence 129, 657–660 (2009)
- 14. Phan, T.L., Phan, M.H., Vu, N., Anh, T.K., Yu, S.C.: Luminescent properties of Eu-doped Y₂O₃ nanophosphors. Physica Status Solidi 201, 2170–2174 (2004)
- Jacobsohn, L.G., Blair, M.W., Tomga, S.C., Brown, L.O., Bennett, B.L., Muenchausen, R.E.: Y2O3:Bi nanophosphor: Solution combustion synthesis, structure, and luminescence. J. Appl. Phys. 104, 124303 (2008)
- 16. Furetta, C., Weng, P.S.: Operational Thermolumiscence Dosimetry. World Scientific, Singapore (1988)
- Randall, J.T., Wilkins, M.H.F.: Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions. In: Proc. R. Soc. No. 184 (noviembre, 1945a), pp. 366–389 (1945)
- 18. Garlick, G.F.J., Gibson, A.F.: Proc. Phys. Soc. 60, 574 (1948)
- 19. Rasheedy, M.S.: A new evaluation technique for analyzing the thermoluminescence glow curve and calculating the trap parameters. Thermochimica Acta 429, 143–147 (2005)
- Rasheedy, M.S., El-Sherif, M.A., Hefnia, M.A.: Applications of the three points analysis method for obtaining the trap parameters and the separation of thermoluminescence glow curve into its components. Radiation Effects & Defects in Solids 161, 579–590 (2006)

35
Caracterización óptica, química y nuclear del ónix mexicano (CaCO₃), correspondiente a la zona del semidesierto Zacatecano

Claudia Angélica Márquez-Mata¹, Héctor René Vega-Carrillo¹, Ma. Jesús Mata Chávez², José de Jesús Araiza-Ibarra³

> ¹ Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Estudios Nucleares, Mexico

² Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, Mexico

> ³ Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Física, Mexico

angiemata200gmail.com, fermineutron@yahoo.com, manimata0gmail.com, araizaib@hotmail.com

Resumen. En este trabajo se presentan algunos rasgos principales del Ónix mexicano, así como la determinación de las características de las 6 muestras procedentes del semi-desierto zacatecano correspondiente al municipio de Mazapil, las cuales se clasifican de acuerdo con su color representativo: Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde. Las técnicas de caracterización estudiadas son: Espectroscopia de Energía Dispersa de Fluorescencia de Rayos X, Espectrometría Ultravioleta Visible y Espectroscopia Infrarroja. Con dichas técnicas se pudo estudiar las características químicas, físicas y ópticas del Ónix Mexicano; de donde se obtuvo la composición elemental, los picos de absorción, la estructura cristalina, los modos vibraciones y el ancho de banda (band gap) óptico. Al igual que se estudió las interacciones de estos materiales con la radiación. De este último estudio se obtuvo el coeficiente de interacción másico para la dispersión coherente e incoherente, el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton y producción de pares, en el núcleo y en el campo de electrones, al igual que el coeficiente de atenuación másico total y lineal total para las 6 muestras, esto con el fin de determinar su capacidad como blindaje.

Palabras clave: onyx mexicano, caracterización óptica, caracterización química, caracterización nuclear.

Optical, Chemical and Nuclear Characterization of Mexican Onyx (CaCO3) Corresponding to the Zacatecan Semi-desert Zone

Abstract. This paper presents some main features of the Mexican Onyx, as well as the determination of the characteristics of the six samples from the Zacatecan semi-desert corresponding to the municipality of Mazapil, which are classified according to their representative color: Yellow, Blue, Coffee, Orange, Red and

37

Claudia Angélica Márquez-Mata, Héctor René Vega-Carrillo, Ma. Jesús Mata Chávez, et al.

Green. The characterization techniques studied are: Dispersed Energy Spectroscopy of X-Ray Fluorescence, Visible Ultraviolet Spectrometry and Infrared Spectroscopy. With these techniques it was possible to study the chemical, physical and optical characteristics of the Mexican Onyx; from where the elemental composition was obtained, the absorption peaks, the crystalline structure, the vibration modes and the optical band gap. As well as the interactions of these materials with radiation was studied. From this last study, the mass interaction coefficient for the coherent and incoherent dispersion, the photoelectric effect, the Compton dispersion and the production of pairs, in the nucleus and in the electron field were obtained, as well as the total mass attenuation coefficient and total linear for the six samples, this in order to determine its capacity as a shield.

Keywords: Mexican onyx, optical characterization, chemical characterization, nuclear characterization.

1. Introducción

En el Estado Zacatecano, dentro de sus riquezas naturales, cuenta con una gran variedad de minerales no metálicos, tales como: caolines, fosforita, manganeso, cuarzo, perlita, y canteras. De las canteras las hay de mármoles, travertinos y ónix. Este último, es un mineral, llamado internacionalmente ónix mexicano debido a que fue en nuestro país donde se identificó por primera vez ya que México tiene vastos recursos, con características de gran calidad y belleza. El ónix es una roca cristalina de carbonatos de calcio, y proporciones menores de óxidos y protóxidos de fierro y manganeso que le dan las distintas tonalidades a las franjas de que está compuesta (1).

El Ónix mexicano (CaCO₃) perteneciente al grupo de las calcitas, se encuentra en rocas sedimentarias. Algunos de los minerales asociados al ónix son la siderita, el cuarzo, la pirita, la prehnita, la fluorita, la dolomita y la baritina. El sistema cristalino del ónix mexicano es hexagonal romboédrico, con brillo vítreo, donde su color depende de las impurezas existentes lo que también define las distintas variedades; cuenta con una dureza en la escala de Mohs de 3. Su exfoliación es muy perfecta, en tres planos oblicuos que siempre originan fragmentos romboédricos, por lo que se anula la fractura concoidea. La densidad registrada para este mineral varía de 2.6 a 2.8 g/cm^3 . Debido a que los ónix son minerales anisotrópicos presentan birrefringencia, esto quiere decir que tienen doble refracción, es decir que este mineral refleja dos rayos polarizados separados, lo que provoca dos valores distintos de índices de refracción, los cuales se calculan mediante la ley de Snell; los valores obtenidos para el ónix mexicano son: Nε= 1,658, Nω= 1,486. Es común encontrar maclas lamelares {01-12} y unas más simples y comunes como {0001}. El ónix mexicano cuenta con un relieve medio a alto, al igual que una birrefringencia extrema de 0.172 y un signo óptico uniáxico (-) (1, 2).

Se reportan constantemente estudios para determinar las características como blindajes de distintos materiales (3-5). Como para materiales de construcción (6, 7), minerales como son el Cuarzo, Pirita y distintas calcitas (8-11), plásticos y polímeros (12, 13), así como diferentes concretos con sus distintos agregados (14-17). Donde en los trabajos mencionados se preocupan por obtener el coeficiente de atenuación lineal, el coeficiente de atenuación másico, el número atómico efectivo, la capa de valor

medio, entre otros. Los métodos para obtener estos datos son variados desde cálculos como procedimientos experimentales o ambos.

El ónix se usa para hacer piezas de ornato, en la joyería y como elemento decorativo en la industria de la construcción. A pesar de que México es el mayor productor de ónix en el mundo, solo pocas características han sido determinadas. Dado que la densidad del ónix es similar a la del concreto tipo Portland, se puede usar como aditivo al concreto para aumentar su densidad y mejorar sus propiedades como blindaje para radiación. En la zona del semidesierto de Zacatecas existen bancos de ónix, de la región que abarca de Nuevo Mercurio a Mazapil, se obtuvieron 6 muestras de Ónix Mexicano, que de acuerdo a su color se clasifican como Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde con el objetivo de determinar las características ópticas, químicas y nucleares, esto para determinar su utilización como aditivo para concretos.

2. Materiales y métodos

2.1. Muestras

Del yacimiento de ónix mexicano, perteneciente a la zona del semi desierto Zacatecas, es decir de la ranchería de Nuevo Mercurio, Mazapil, hasta la cabecera municipal Mazapil; se obtuvieron 6 muestras de distintos tipos de ónix, los cuales se clasificaron de acuerdo a su color característico, Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde, esto para tener un mejor manejo de las muestras.

Las muestras se prepararon de dos maneras distintas, polvos y láminas. Para obtener los polvos primero se tomó un aproximado de 250 gr de cada muestra la cual se trituro con un mortero, hasta alcanzar particulas de aproximadamente de 0.5 cm de diámetro. La muestra triturada se lavó con agua y se dejó secar, después se pasó a una máquina pulverizadora que la redujo a 400 mallas.

Para la obtención de las láminas se pulió uno de los lados de la muestras con el Bromuro de Tungsteno con un grado de 400, hasta obtener una cara lisa; a continuación se procedio a pegar la muestra por el lado pulido a un porta objetos de vidrio con pegamento Bálsamo de Canada, con el fin desbastar y pulir la muestra para su análisis. Se continuo con el desbaste de la muestra con el bromuro de tungsteno en un grano de 180 hasta llegar a un grosor de 0.2 mm, ya con este grosor se continuo puliendo con el grano 400, hasta adelgazar la muestra, que se despegó del porta objetos y se limpío con acetona. En la tabla 1, se muestran los grosores de cada lámina obtendia para su caracterizacion.

Muestra	Grosor (mm)
Amarillo	1.0
Azul	0.8
Café	1.3
Naranja	1.0
Rojo	0.8
Verde	2.1

39

Tabla 1. Grosores de las láminas de roca para la espectrometría UV-Vis.

ISSN 1870-4069

Claudia Angélica Márquez-Mata, Héctor René Vega-Carrillo, Ma. Jesús Mata Chávez, et al.

2.2. Espectroscopia de energía dispersa de fluorescencia de rayos X

De cada muestra pulverizada se prepararon muestras representativas, esto con el fin de determinar su concentración elemental, que se obtuvo mediante la espectroscopia de energía dispersada de fluorescencia de rayos X (EDX). Para esto se usó espectrómetro de la marca Rigaku, modelo NEX QC⁺ QuantEZ. Este equipo usa un equipo de rayos X de 50 kV que opera con una potencia de 4 watts y las muestras se midieron en atmósfera de helio.

2.3. Espectrometría ultravioleta visible

Utilizando las láminas delgadas obtenidas de las 6 muestras se procede a obtener el rango de absorción y el ancho de banda (band gap), esto mediante la Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer precisely modelo lambda 35 con rango de medicion de 190-1100 nm. También, se usó el espectrofotómetro infrarrojo mediante Transformada de Fourier (FTIR) con rango de medición de 400-4000 cm⁻¹.

2.4. Espectroscopia infrarroja

Para este método de caracterización también se utilizaron los polvos obtenidos de las 6 muestras, los cuales se utilizaron para obtener las frecuencias vibraciones normales en cm⁻¹ en la forma amorfa y en tres cristalinas del carbonato de calcio.

2.5. Interacción con la materia

Los coeficientes de interacción de fotones ionizantes y la muestras de ónix se calcularon mediante el código XCOM, y con los datos obtenidos de la compocicion elemental. En esta caracterización se determinaron los coeficientes másicos de interacción para la dispersión Coherente, el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton, la producción de pares en el campo nuclear y la producción de pares en el campo electrónico para fotones de 10^{-3} a 10^5 MeV.

3. Resultados

3.1. Resultados obtenidos mediante la espectroscopia de energía dispersa de fluorescencia de rayos X

La composición elemental de las muestras de ónix mexicano amarillo, azul, naranja, verde, café y rojo obtenido de la zona del semi-desierto de Zacatecas que se obtuvo mediante EDX se muestra en la Tabla 2.

3.2. Resultados obtenidos mediante espectrometría ultravioleta visible

En la Figura 1 se muestran los espectros de absorción obtenidos con el UV-Vis, para ondas electromagnéticas de 190 a 1100 nm para cada tipo de roca.

40

Caracterización óptica, química y nuclear del ónix mexicano (CaCO3), correspondiente a la zona...

	Fracción en peso (%)					
Elemento	Amarillo	Azul	Café	Naranja	Rojo	Verde
С	17.10 ± 0.05	16.71 ± 1.68	14.86 ± 0.39	18.29 ± 0.50	13.48 ± 0.44	17.93 ± 0.39
0	56.46 ± 0.08	55.05 ± 3.36	52.76 ± 0.62	57.26 ± 0.34	50.88 ± 0.67	57.58 ± 0.64
Mg	0.24 ± 0.02	$0.05\pm0,\!02$	-	0.37 ± 0.06	0.15 ± 0.04	0.58 ± 0.06
Si	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.06 ± 0.03	-	0.10 ± 0.10	0.12 ± 0.01
S	0.39 ± 0.02	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.05	0.10 ± 0.01	-	-
Ca	24.81 ± 0.09	23.55 ± 0.24	31.00 ± 0.95	22.93 ± 0.21	34.22 ± 0.58	22.81 ± 0.91
Cu	0.24 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.54 ± 0.15	0.53 ± 0.06	0.46 ± 0.02	0.34 ± 0.06
Zn	0.15 ± 0.05	0.29 ± 0.01	0.29 ± 0.06	0.25 ± 0.02	0.26 ± 0.05	0.19 ±0.02
Sr	0.37 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.20 ± 0.12	-	0.18 ± 0.02	0.31 ± 0.05
Y	0.17 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.22 ± 0.05	0.13 ± 0.02	0.26 ± 0.04	0.14 ± 0.01

Tabla 2. Composición elemental de las muestras de ónix mexicano.



Fig. 1. Espectro UV-Vis de las muestras.

3.3. Resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja

En la figura 2 se muestran los espectros IR del ónix, donde se puede ver que el mayor rango esta entre $1174 \text{ a } 1770 \text{ cm}^{-1}$.

41

ISSN 1870-4069





Fig. 2. Espectro IR de las muestras.

3.4. Resultados obtenidos para obtener la interacción con la materia

En la figura 3 se muestran los coeficientes másicos de interacción para la dispersión Coherente, el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton y producción de pares, en el núcleo y en el campo de electrones, de los tipos de ónix analizados. En la figura 4 se muestra el coeficiente másico de atenuación total de los seis tipos de ónix analizados.

4. Discusión

De la composición elemental se puede observar que el elemento más abundante es el oxígeno cuya concentración es mayor al 50%, esto se debe a que la mayoría de los otros elementos forman óxidos. Después del oxígeno los elementos más abundantes son el Calcio y el Carbono lo que es congruente con la composición química que caracteriza al ónix que es CaCO₃. También, se observa que en una concentración menor las muestras de ónix tienen Mg, Si, S, Cu, Zn, Sr e Y en diferentes concentraciones para los diferentes tipos de ónix. Los elementos que se encuentra en concentración en su color.

En los datos obtenidos de la espectrometria Ultravioleta Vissible (UV-Vis) se puede obsrvas que, el ónix verde es el que presenta la menor capacidad de absorción, las otras muestras tienen un capacidad de absorición que varía de aproximadamente 1.6 a 2.3. Las 6 muestras tienen una banda de absorcion en el rango de 379 a 463 nm. El coeficiente de absorcion α se obtuvo mediante la ecuacion (1):

42

$$\alpha = 2,303\frac{A}{t} \tag{1}$$

Research in Computing Science 148(1), 2019

ISSN 1870-4069



Fig. 3. Coeficientes de interacción para las 6 muestras de ónix analizados.

donde A es la absorbancia y t es el grosor de la curvatura. El *band gap* óptico fue determinado mediante la ecuacion (2) [18,19]:

43

$$\alpha hv = A \left(hv - E_g \right)^n \tag{2}$$

ISSN 1870-4069

donde h es la constante de Plank, v es la frecuencia del foton, E_g es el bang gap óptico, A es una constante y n = ½, esto dado a que el band gap es indirecto. En la tabla 3 se presentan los resultados del band gap para cada muestra, aquí se puede observar el hecho de que los resultados son menores a los obtenidos en la literatura que oscilan entre los 6 eV para compuestos hiper puros de CaCO₃, esta diferencia se puede explicar por el hecho de que las muestras estudiadas son minerales con diversas impurezas en ellos. Por otro lado se puede decir que todavía se encuentran dentro del rango de los semiconductores los cuales cuentas con un band gap menos a 5 eV (20).



Fig. 4. Coeficientes de atenuación másico total los 6 tipos de ónix.

Muestra	Band gap óptico (eV)
Amarillo	3.49
Azul	3.06
Café	3.35
Naranja	3.05
Rojo	3.22
Verde	3.67

Tabla 3. Band gap óptico para cada ónix.

Los espectros detectados en la Espectroscopia Infrarroja (IR) nos indican la presencia de compuestos tales como alquinos, ácido carboxilico y alcanos. Los mayores picos están en el rango de 1174 a 1770 cm⁻¹, como también se registraron picos importantes en 419, 710, 874 y 1798 cm⁻¹ (21). Por otro lado, los modos vibracionales en las calcitas se pueden agrupar en tres categorias: externa de tipo traslatorio (T) y de tipo rotativo (R), y vibraciones internas (I). las vibraciones con una frecuencia en el rango de 700-900 cm⁻¹ corresponden principalmente a los modos vibracionales bending (I) de los iones de carbonato. Las frecuencias por encima de 1000 cm⁻¹ corresponden a los modos stretching (I) del carbonato (22, 23), que son los modos principales en estas muestras.

Caracterización óptica, química y nuclear del ónix mexicano (CaCO3), correspondiente a la zona...

Por otro lado se puede observar de la figura 3, las gráficas de los coeficientes de interacción con la materia que todas las muestras presentan una resonancia para la interacción fotoeléctrica para fotones de aproximadamente 4.04E(-3) MeV que corresponde a la resonancia del Calcio (24). Para fotones de energía menor a 0.06 MeV el evento más probable es la absorción fotoeléctrica, fotones de 0.06 a 18 MeV el evento más probable es la dispersión Compton y para fotones de 18 a 1E(5) MeV la producción de pares en el campo del núcleo atómico es el evento más probable. Este comportamiento nos permite predecir el uso de cualquier tipo de ónix como elemento decorativo o complementario en la construcción de recintos con equipos de rayos X operando a voltajes menores a 60 kV tendrá gran capacidad como blindaje.

Y finalmente, se puede ver en la figura 4, que es la gráfica que muestra el coeficiente másico de atenuación total de los seis tipos de ónix, que todas las muestras presentan la resonancia en la capa K del calcio (24). La densidad de los seis tipos de muestras de ónix es de aproximadamente 2.6 g/cm³, esto es mayor la densidad del concreto tipo Portland. Esto implica que otro de los usos potenciales del ónix es como agregado para el concreto, lo que le daría mejores capacidades de atenuación de la radiación.

5. Conclusiones

En este trabajo se determinaron las características ópticas, químicas y nucleares de ónix mexicano Amarillo, Azul, Café, Naranja, Rojo y Verde de la zona del semi desierto de Zacatecas. El oxígeno es el elemento más abundante debido a que el ónix está formado de óxidos. El elemento con menor número atómico es el Carbono (C) y el de mayor número atómico es el Litio (Y). El ónix verde es el material con la menor capacidad de absorción de ondas electromagnéticas en el rango de 190 a 110 nm, y el ónix rojo es el que presenta la mayor capacidad de absorción. Todos los tipos de ónix tienen una banda de absorción de 379 a 463 nm. Los anchos de banda (band gap) ópticos encontrados para las muestras oscilan entre 3.05 a 3.67 eV, lo que es menor a lo registrado en la literatura, esto se puede atribuir a las impurezas existentes en las muestras. Por otro lado, se puede decir que los ónix están dentro del rango de los semiconductores, ya que estos tienen un ancho de banda (band gap) menor a 5 eV. Por su composición elemental, el ónix presenta una resonancia en sus coeficientes másicos de interacción, para el caso de la absorción fotoeléctrica, que corresponde a la absorción de la capa K del Calcio. Para energías menores a los 60 keV, la absorción fotoeléctrica es el evento más probable, lo que implica que su blindaje en recintos con equipos de rayos menores a los 60 kV sería adecuado.

Agradecimientos. La primera autora agradece al CONACyT el apoyo para realizar estudios de posgrado. Al Ing. Luis Ernesto Olvera Rosas, docente de la Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, por su apoyo para la obtención de las muestras de ónix. Al Dr. Ciro Falcony Guajardo, miembro del equipo de investigación del departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por haber caracterizado las muestras por los métodos de EDX e IR. Al Dr. José Juan Ortega Sigala, docente investigador de la Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de

Claudia Angélica Márquez-Mata, Héctor René Vega-Carrillo, Ma. Jesús Mata Chávez, et al.

Zacatecas, por su apoyo incondicional en mediciones de la caracterización UV-Vis, al igual en los análisis de las mismas. Al Dr. Javier Alejandro Berumen Torres, miembro del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro, por su apoyo en los análisis de las caracterizaciones, así como su apoyo en todo el trabajo. Al C. Cristian Ramos Parga, estudiante de la Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, por su apoyo en la realización de las láminas delgadas y en la trituración de las muestras.

Referencias

- 1. Chávez, M.J.M.: Estudio Geológico para la Explotación de Ónix del Yacimiento La Cantera, del Municipio de Francisco R. Murguia, del estado de Zacatecas. Universidad Autónoma de Zacatecas (1993)
- 2. Crespo, P.P.G.: Atrás de Mineralogía Óptica (2016)
- el-Khayatt, A.M., Ali, A.M., Singh, V.P., Badiger, N.M.: Determination of mass attenuation coefficient of low Z dosimetric materials. Radiat Eff Detects Solids 169, 1038– 44 (2014)
- 4. El-Khayatt, A.M.: Calculation of photon shielding properties for some neutron shielding materials. Nucl Sci Tech. 28, 69 (2017)
- Ermis, E.E., Celiktas. C.: Mass attenuation coefficient calculations of different detector crystals by means of FLUKA Monte Carlo method. In: EPJ Web of Conferences 100, pp. 1–3 (2015)
- Mann, K.S., Kaur, B., Sidhu, G.S., Kumar, A.: Investigations of some building materials for γ-rays shielding effectiveness. Radiation Physics and Chemistry 87, 16–25 (2013)
- Akbulut, S., Sehhatigdiri, A., Eroglu, H., Çelik, S.: A research on the radiation shielding effects of clay, silica fume and cement samples. Radiation Physics and Chemistry 117, 88– 92 (2015)
- Han, I., Demir, L., Şahin, M.: Determination of mass attenuation coefficients, effective atomic and electron numbers for some natural minerals. Radiation Physics and Chemistry 78(9), 760–4 (2009)
- Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P. et al.: XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. Solid Earth Sciences 3(1), 16–29 (2018)
- Oto, B., Yıldız, N., Akdemir, F., Kavaz, E.: Investigation of gamma radiation shielding properties of various ores. Progress in Nuclear Energy 85, 391–403 (2015)
- Vega-Carrillo, H.R., Guzman-Garcia, K.A., Rodriguez-Rodriguez, J.A., Juarez-Alvarado, C.A., Singh, V.P., de León-Martinez, H.A.: Photon and neutron shielding features of quarry tuff. Annals of Nuclear Energy 112, 411–7 (2018)
- 12. Mann, K.S., Rani, A., Heer, M.S.: Shielding behaviors of some polymer and plastic materials for gamma-rays. Radiation Physics and Chemistry 106, 247–54 (2015)
- Li, R., Gu, Y., Zhang, G., Yang, Z., Li, M., Zhang, Z.: Radiation shielding property of structural polymer composite: Continuous basalt fiber reinforced epoxy matrix composite containing erbium oxide. Composites Science and Technology 143, 67–74 (2017)
- Rezaei-Ochbelagh, D., Azimkhani, S.: Investigation of gamma-ray shielding properties of concrete containing different percentages of lead. Applied Radiation and Isotopes 70(10), 2282–6 (2012)
- 15. Liu, J., Wang, D.: Influence of steel slag-silica fume composite mineral admixture on the properties of concrete. Powder Technology 320, 230–8 (2017)

Caracterización óptica, química y nuclear del ónix mexicano (CaCO3), correspondiente a la zona...

- Pedro, D., de Brito, J., Evangelista, L.: Evaluation of high-performance concrete with recycled aggregates: Use of densified silica fume as cement replacement. Construction and Building Materials 147, 803–14 (2017)
- Khodabakhshian, A., Ghalehnovi, M., de Brito, J., Asadi Shamsabadi, E.: Durability performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder. Journal of Cleaner Production 170, 42–60 (2018)
- Ghadami Jadval Ghadam, A., Idrees, M.: Characterization of CaCO3 Nanoparticles Systhesized by Reverse Microemulsion Technique in Different Concentration of Surfactant. SID 32(3), 27–35 (2013)
- Ramadin, Y., Al-Haj Abdallah, M., Ahmad, M., Zihlif, A., Al-Ani, S.K.J., Al-Ani, S.G.K.: Optical properties of epoxy-glass microballoons composite. Optical Materials 5(1), 69– 73 (1996)
- Vos, M., Marmitt, G.G., Finkelstein, Y., Moreh, R.: Determining the bang gap and mean kinetic energy af atoms from reflection electron energy loss spectra. The Journal of Chemical Physics 143, 104–203 (2015)
- 21. Andersen, F.A., Brecevic, L.: Infrared Spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. Acta Chemical Scandicavica 45, 1018–24 (1991)
- 22. Prencipe, M., Pascale, F., Zicovih-Wilson, C.M., Saunders, V.R., Orlando, R., Dovesi, R.: The vibration spectrum of calcite (CaCO3): an ab initio quantum-mechanical calculation. Physics and Chemistry of Minerals 31, 559–64 (2004)
- Dumbrava, A., Berger, D., Matei, C., Radu, M.D., Gheorghe, E.: Characterization and applications of a new composite material obtained by green synthesis, through deposition of zinc oxide onto calcium carbonate precipitated in green seaweeds extract. Ceramics International 44(5), 4931–6 (2018)
- Johnson, T.E., Birky, B.K.: Health Physics and Radiological Health. Philadelphia, Wolters Kluwer, 4th edition, pp. 81–105 (2012)

ISSN 1870-4069

Reconocimiento y clasificación de vehículos implementando un acelerómetro digital

Marco Antonio Jasso-Juárez¹, Ignacio Hernández-Bautista², Juan José Carbajal-Hernández³, Juan Francisco Mosiño¹, Raúl Santiago-Montero¹

¹ Instituto Tecnológico de León, División de Estudios de Posgrados e Investigación, México

² Cátedra CONACYT - Instituto Tecnológico de León, División de Estudios de Posgrados e Investigación, México

³ Centro de Investigación en Computación, Instituto Politécnico Nacional, México

marco.a.jasso.j@gmail.com, ihernandezb@conacyt.mx, jcarbajalh@cic.ipn.mx, jfmosino@gmail.com, raul.santiago@itleon.edu.mx

Resumen. En la actualidad, la contaminación por vibraciones urbanas es un problema creciente en las grandes ciudades. Este trabajo propone la creación de un sistema de análisis de las vibraciones producidas por automotores sobre avenidas urbanas. Mediante el procesamiento digital de señales provenientes de mediciones en el suelo, se presenta un método computacional que permite identificar diversas características como la magnitud, frecuencia y tipo de automotor. Resultados experimentales muestran evidencia un buen funcionamiento del sistema, proporcionando una herramienta que permitirá abordar estudios a mayor profundidad sobre los problemas que generan las vibraciones en vías de comunicación, así como su efecto en edificaciones circundantes.

Palabras clave: acelerómetro, vibraciones, reconocimiento de patrones, clasificación de vehículos, método *k-NN*.

Vehicle Recognition and Classification Using a Digital Accelerometer

Abstract. Today, the pollution by urban is a growing problem in big cities. This work proposes making of analysis system of vibrations generate by automotive above urban avenues. By digital processing of signals using the envelope of signals for measure of vibrations. Is present a computational method that allows identifying various characteristics such as the magnitude, frequency and the kind of automotive implementing a classifier 1-NN. Experimental results show evidence of good functioning of the system, providing a tool that will allow start studies to depeer about the problems generated by vibrations on communication routs, as well as their effect on nerby buildings.

Keywords: accelerometer, vibrations, pattern recognition, vehicle classification, kNN method.

pp. 49–56; rec. 2018-09-01; acc. 2018-10-23

49

Marco Antonio Jasso-Juárez, Ignacio Hernández-Bautista, Juan José Carbajal-Hernández, et al.

1. Introducción

Estudios estadísticos se utilizan como una herramienta para la evaluación y generación de estrategias que agilicen o mejoren el flujo vehicular. La principal tarea de estos estudios es contar las frecuencias y tipo de vehículos que pasan por una vía [1]. Aunque pareciera una tarea simple contar vehículos, resulta una tarea tediosa y complicada si el flujo de vehículos es grande. Es por eso que se comenzaron a utilizar sensores de inducción, siendo estos los más usado desde los años 60 [1].

A lo largo de varios años, se han probado diferentes sensores para la detección de vehículos [2–4] y posteriormente se implementaron técnicas de inteligenciar artificial para la clasificación de vehículos [1,5,6]. Esto permite conocer con mayor detalle cada clase con respecto a los datos de diversos sensores de tráfico. Los sensores de tráfico pueden ser clasificados en dos tipos: invasivos y no invasivos. Estos últimos son instalados sobre la superficie de las vialidades, volviéndolos más populares y recurrentes, por su fácil mantenimiento [4].

El acelerómetro, el cual mide vibraciones mecánicas que el vehículo propaga por la superficie [6,5,7], se puede considerar como un sensor no invasivo. La vibración de un vehículo es distinta entre los diferentes tipos, ya que comúnmente el modelo muy característico, creados a base del estudio estocástico de las vibraciones generadas por los vehículos, para cada clase es distinto y por ende la vibración resulta diferente [8]. El éxito de esto sistemas ha llevado a incorporar otros tipos de sensores [6] o el aplicar compensaciones mediante estudios sísmicos anticipados [5]; sin embargo, esto limita la capacidad de los sensores de vibraciones y no permite exportarlos de manera adecuada.

Este trabajo se centra en la implementación de un acelerómetro digital MMA8451Q, encontrando sus límites y generalizando el proceso de evaluación con un solo sensor para el reconocimiento y clasificación de vehículos automotores. En este caso se encontrarán las diferencias entre un auto y una camioneta. Sobre estas muestras se aplica un clasificador *k*-*NN* (*k*-*Nearest Neighbor*) para determinar la clase del vehículo, analizados mediante la ubicación de un solo umbral [9].

2. Sobre las vibraciones y la clasificación de vehículos

2.1. Clasificación de vehículos

La mayoría de las actividades humanas implican vibraciones en una u otra forma; por ejemplo, oímos porque nuestros tímpanos vibran y vemos por qué las ondas luminosas vibran. La respiración está asociada con la vibración de los pulmones y caminar implica el movimiento oscilatorio (periódico) de piernas y manos. El habla humana requiere el movimiento oscilatorio de la laringe y de la lengua. En años recientes, muchas aplicaciones de la vibración en el campo de la ingeniería han motivado a los investigadores, entre ellas el diseño de máquinas, cimientos, estructuras, motores, turbinas y sistemas de control [10].

Las vibraciones superficiales son una gran preocupación para los seres humanos, cuando estas vibraciones entran en los edificios, donde la mayor preocupación es que las vibraciones lleguen a afectar la estructura de los edificios, pero las oscilaciones son insuficientes para causar daños en la estructura; sin embargo, las vibraciones pueden afectar a las personas e incluso a muy bajo nivel pueden dañar la sensibilidad en equipos de laboratorio o afectar la manufactura de circuitos micro electrónicos [8].

Para determinar la clase de un vehículo de manera dinámica, se implementan sensores que puedan obtener las características del vehículo y dependiendo del enfoque se recaban diferentes tipos datos; por ejemplo, puede ser las dimensiones del vehículo mediante una cámara [11] para después aplicar una serie de filtros y técnicas de visión por computadora. También mediante la interrupción de la corriente mediante sensores de inducción, que registran la perturbación generada por el paso de un vehículo, apoyado por técnicas de inteligencia artificial para una clasificación más certera [1]. Un caso es el generado por la coalición de países nórdicos mediante el proyecto NorSIKT [2], donde se emplearon varios sensores para efectuar una clasificación de vehículos de forma más compleja resultando en 5 clases.

Con respecto al estudio de las vibraciones, la clasificación, ha implicado tener conciencia que se debe conocer el medio por el cual se propaga este fenómeno y utilizar métodos de inteligencia artificial suficientemente capaces para llegar a un resultado [5], o sustentar la información con datos de otros sensores involucrando también inteligencia artificial [6], siempre proporcionándole más información al sensor de vibraciones con más información.

2.2. Clasificador k-NN

El método de k vecinos más cercanos (k-NN) es un método de clasificación supervisado, es uno de los algoritmos de clasificación más eficientes y a la vez más simples que existen; este algoritmo está basado en el enfoque de métricas y está fundado en la suposición de que los patrones cercanos entre si pertenecen a la misma clase y por ello un nuevo patrón a clasificar se determina la proximidad de este patrón por medio de alguna medida de similitud. Generalmente se usa la distancia euclidiana y se va calculando la distancia con respecto a los n patrones ya existentes dentro del conjunto fundamental. Se clasifica a la clase del patrón k más cercano, donde k es un entero positivo generalmente impar [9].

El algoritmo por seguir para k = 1 es el siguiente:

- 1. Se escoge una métrica a utilizar (normalmente la Euclidiana).
- 2. Se calculan las distancias de un patrón \mathbf{x} desconocido por clasificar, a cada
- uno de los patrones del conjunto fundamental.
- 3. Se obtiene la distancia mínima.
- 4. Se asigna al patrón x a la clase del patrón con la mínima distancia.

Cuando se usa una k mayor a 1, se sigue el mismo procedimiento antes descrito, tan solo que para asignar la clase del patrón a clasificar se usa la regla de mayoreo.

3. Metodología y desarrollo

3.1. Sistema de medición de vibraciones

Teniendo en cuenta que únicamente se usa un solo sensor, importa la forma en que el sistema se encuentra consolidado.

51

Marco Antonio Jasso-Juárez, Ignacio Hernández-Bautista, Juan José Carbajal-Hernández, et al.

El sistema básicamente se encuentra conformado por tres partes o dispositivos comunicados, como indica la Fig. 1.



Fig. 1. Sistema de adquisición de datos en el orden como se obtienen los datos.

El acelerómetro digital MMA8451Q, tiene la capacidad de detectar las oscilaciones en los tres ejes fundamentales x, y, z; sin embargo, solo el eje z mide las vibraciones producidas por los vehículos automotores a nivel superficial [7], por lo que serán tomados los datos de este eje, también maneja una resolución de 8 bits a 14 bits, permite un rango de salida de datos entre 1.56 Hz y 800 Hz, utiliza el protocolo de comunicación I^2C y tiene una escala dinámica de $\pm 2g$, $\pm 4g$ y $\pm 8g$ [12]. La placa Arduino UNO [13], es implementado como un dispositivo de adquisición de los datos, debido a que ambos utilizan el mismo protocolo de comunicación I^2C [14] lo que permite una rápida transferencia de datos. Siendo el Arduino el puente de comunicación entre el sensor y la Pc, este último es el medio por el cual se observarán los datos provenientes del acelerómetro

3.2. Experimentación

Para esta etapa experimental, se diseña una prueba que se repetirá durante múltiples ocasiones. Se utilizan dos vehículos de diferentes clases: una camioneta GMC Safari modelo 93 con un peso aproximado de 2.0 Ton y un Nissan Sentra modelo 2016 con un peso aproximado de 1.2 Ton. La velocidad promedio para el experimento es entre 20 km/h y 30km/h. En la Fig. 2 se indica la distancia en la cual la prueba será registrada, evitando la perdida de datos.



Fig. 2. Esquema que representa como se lleva a cabo una prueba. La distancia total para iniciar y terminar la medición de las vibraciones es de 50 metros, donde la disposición del acelerómetro es la mitad de esta distancia.

Reconocimiento y clasificación de vehículos implementando un acelerómetro digital

3.3. Metodología usada

La cantidad de pruebas a efectuar para formar la base de datos en esta etapa experimental son 10 pruebas para cada uno de los vehículos. Para validar que la prueba fue adecuada, se cuenta con que el evento sea similar a la Fig. 3, donde la sección ovalada es la vibración producida al paso de un vehículo cerca del acelerómetro y las secciones dentro de los rectángulos son el comportamiento común del acelerómetro, por lo que estos datos se descartan, quedándonos solo con los datos contenidos dentro de la sección ovalada mostrado en la Fig. 3.



Fig. 3. Registro de un evento. Esta serie de datos implica dos partes, el comportamiento común del acelerómetro, y el evento tras el paso de un vehículo, en este caso un auto.



Fig. 4. Vibración producida por un auto (azul) comparada contra una camioneta (rojo), donde se indican los picos máximos (circulo superior) y los picos mínimos (circulo inferior).

Un método desarrollado para encontrar la separabilidad entre cada clase de vehículos es medir los picos máximos de cada prueba; estos se señalan en la Fig. 4. De esta manera se puede comprobar si los datos son factibles para integrar a la base de datos. Posteriormente para procesar los datos y generar un vector característico, se implementa un filtro digital FIR pasa banda descrita en (4) el cual emplea una banda de frecuencia de 100 Hz a 150 Hz e implementa el método de ventana, específicamente del tipo Hamming, este permite pasar las frecuencias características de las dos clases de vehículos, se determina el espectro de potencia elevando al cuadrado la señal filtrada y se encuentra la envolvente de los datos con (5) [15], el resultado para auto y

ISSN 1870-4069

Marco Antonio Jasso-Juárez, Ignacio Hernández-Bautista, Juan José Carbajal-Hernández, et al.

camioneta se muestra en la Fig. 5 en la cual se puede apreciar que existe una notable diferencias entre las señales de las dos clases de vehículos.

$$h[n] = 2f_a \frac{\sin(n\omega_a)}{n\omega_a} - 2f_b \frac{\sin(n\omega_b)}{n\omega_b},\tag{1}$$

$$w(n) = 0.54 - 0.46 \cos\left(2\pi \frac{n}{N}\right), \ 0 \le n < N,$$
(2)

$$h_d[n] = w[n]h[n], \tag{3}$$

$$H_d(\Omega) = \sum_{n=0}^{N-1} h_d[n] e^{-jn\Omega},\tag{4}$$

$$s[n] = \sum_{i=0}^{K-1} w[n-i] = \dots = s[n-1] + w[n] - w[n-K].$$
(5)



Fig. 5. Comparación entre la prueba de un auto contra una camioneta después de ser procesadas.

3.4. Clasificador k-NN

El clasificador usado es el *k*-NN, en su variante 1-NN, que se enfoca en la clasificación con respecto a la distancia métrica más corta [9]. Como no involucra una retroalimentación, el tiempo de computo no es extenso; sin embargo, el 1-NN efectúa la evaluación sobre toda la base de datos. Por lo tanto, al implementar el clasificador, se utilizará el 100% del entrenamiento.

4. Resultados y discusiones

La extracción de los picos máximos (valores positivos) y mínimos (valores negativos) permiten no solo saber la amplitud de su mayor oscilación, también se puede determinar una separación lineal entre los vehículos de clases distintas. Esta separación se determina diferenciando los picos máximos y mínimos del vehículo de cierta clase con los de un vehículo de la clase contraria y así generando un umbral. De los dos picos determinados, el máximo puede ser suficiente para determinar esta separabilidad.

La reducción del tamaño de las muestras y el procesamiento de estas, nos permiten ver de manera gráfica en la Fig. 6, una mejor separabilidad, lo que implica que se podrán obtener mejores resultados en las clasificaciones, que es el objetivo de los distintos procesamientos sobre la señal.

En la Tabla 1 (izquierda), se muestra el resultado de los porcentajes obtenidos de la clasificación realizada usando el 1-NN, en la cual se puede observar que se clasificaron bien ambas clases de vehículos. El 100% acierto indica que las pruebas son adecuadas para el clasificador 1-NN para determinar la clase de nuevas muestras; sin embargo, para justificar esta afirmación se implementa el método de validación *leave one out* [16] cuyos resultados de clasificación son buenos dados las pocas pruebas de la base de datos, estos resultados también se muestran en la Tabla 1 (derecha), mostrados los resultados de esta forma, permite observar el comportamiento de las pruebas de dos maneras diferentes, obviando que las base de datos es adecuada para la clasificación de nuevas instancias para las dos clases de vehículos.



Fig. 6. Distintas señales de autos (azul) y de camionetas (rojo). Es el resultado del procesamiento de las señales, permitiendo obtener una mejor perspectiva de la separabilidad de los datos.

 Tabla 1. Resultados de clasificación usando 1-NN con entrenamiento del 100% (izquierda) y usando validación leave one out (derecha).

Entrenamiento 100%		Leave one out		
Clase de vehículo	Porcentaje de clasificación	Clase de vehículo	Porcentaje de clasificación	
Auto	100%	Auto	80%	
Camioneta	100%	Camioneta	80%	

5. Conclusiones

El sistema de reconocimiento de vehículos resultó ser efectivo para medir el fenómeno de vibraciones comprobando su implementación. La efectiva clasificación de las pruebas actuales mediante el algoritmo implementado de clasificación permite identificar las clases de los vehículos y así determinar la clase a la que pertenecen, aunque se debe trabajar en incrementar el tamaño de la base de datos para hacer aún más efectiva la clasificación. Para obtener la mejor clasificación fueron fundamentales las técnicas de procesamiento de señales implementadas las cuales permitieron diferenciar de una manera más clara la característica de cada una de las clases.

Marco Antonio Jasso-Juárez, Ignacio Hernández-Bautista, Juan José Carbajal-Hernández, et al.

Referencias

- Oliveira, H.A., Barbosa, F.R., Almeida, O.M., Braga, A.P.S.: A vehicle classification based on inductive loop detectors using artificial neural networks. In: 2010 9th IEEE/IAS International Conference on Industry Applications - INDUSCON 2010. pp. 1–6 (2010)
- NorSIKT–Nordic System for Intelligent Classification of Traffic. Procedia Soc. Behav. Sci. 48, 1702–1712 (2012)
- 3. Traffic Detector Handbook. Federal Highway Administration (2006)
- 4. Elena Mimbela Project Manager, L.Y., Klein, L.A., Kent, P., Project Consultant John Hamrick, V.L., Project Consultant Karen Luces, V.M., Sylvia Herrera, N.: Summary Of Vehicle Detection And Surveillance Technologies Used in Intelligent Transportation Systems Submitted To: Federal Highway Administration s (FHWA) Intelligent Transportation Systems Joint Program Office Program Office. (2000)
- Lan, J., Lan, T., Nahavandi, S.: A Novel Application of a Microaccelerometer for Target Classification. IEEE Sens. J. 4, 519–524 (2004)
- Kleyko, D., Hostettler, R., Birk, W., Osipov, E.: Comparison of Machine Learning Techniques for Vehicle Classification Using Road Side Sensors. In: 2015 IEEE 18th International Conference on Intelligent Transportation Systems. pp. 572–577 (2015)
- 7. Hostettler, R., Birk, W., Lundberg Nordenvaad, M.: Feasibility of road vibrations-based vehicle property sensing. IET Intell. Transp. Syst. 4, 356 (2010)
- Hunt, H.E.M.: Stochastic modelling of traffic-induced ground vibration. J. Sound Vib. 144, 53–70 (1991)
- Hernández-Bautista, I., Carrasco-Ochoa, J.A., Martínez-Trinidad, J.F., Camacho-Nieto, O., Pogrebnyak, O.: Adjustment of Wavelet Filters for Image Compression Using Artificial Intelligence. Polibits 53, 23–30 (2016)
- 10. Rao, S.S.: Vibraciones mecánicas. Pearson Educación (2012)
- 11. Gupte, S., Masoud, O., Martin, R.F.K., Papanikolopoulos, N.P.: Detection and classification of vehicles. IEEE Trans. Intell. Transp. Syst. 3, 37–47 (2002)
- 12. Semiconductors, N.: MMA8451Q 3-Axis, 14-bit/8-bit Digital Accelerometer, Data sheet.
- 13. Arduino Uno Rev3, https://store.arduino.cc/usa/arduino-uno-rev3
- 14. AN10216-01 I Integrated Circuits 2 C Manual Jean-Marc Irazabal I Steve Blozis I. (2003)
- 15. Hostettler, R.: Master's Thesis Traffic Counting Using Measurements of Road Surface Vibrations. (2009)
- Shao, Z., Er, M.J., Wang, N.: An Efficient Leave-One-Out Cross-Validation-Based Extreme Learning Machine (ELOO-ELM) With Minimal User Intervention. IEEE Trans. Cybern. 46, 1939–1951 (2016)

Corrección de errores del reconocedor de voz de Google usando métricas de distancia fonética

Diego Campos Sobrino¹, Mario Campos Sobranis¹, Iván Martínez Chin 1,2 , Víctor Uc ${\rm Cetina}^{1,2}$

¹ SoldAI Research, Mérida, México

² Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Matemáticas, Mérida, México

{dcampos,mcampos}@soldai.com, imartinezchin@gmail.com, uccetina@correo.uady.mx

Resumen Los errores en los sistemas de reconocimiento de voz para el idioma español, como por ejemplo el de Google, ocurren con bastante frecuencia cuando se utilizan en aplicaciones de un dominio específico. Estos errores se presentan mayormente cuando se intenta reconocer palabras que son nuevas para el modelo de lenguaje del reconocedor y que son ad hoc al dominio. En este artículo se presenta un algoritmo que usa la distancia de Levenshtein sobre fonemas para reducir el error del reconocedor de voz. Los resultados preliminares muestran que es posible corregir los errores del reconocedor de manera importante mediante el empleo de esta métrica y el uso de un diccionario de frases específicas del dominio de la aplicación. El algoritmo que aquí se propone, a pesar de estar diseñado para dominios muy específicos, es de aplicación general. Es decir, las frases que deben ser reconocidas pueden ser definidas específicamente para cada aplicación, sin que el algoritmo deba modificarse. Basta con indicarle al algoritmo el conjunto de frases sobre las cuales debe trabajar. La complejidad del algoritmo es O(tn), donde t es el número de palabras contenidas en la transcripción que se requiere corregir y n es el número de frases específicas del dominio.

Palabras clave: reconocedor de voz, Levenshtein, corrector fonético.

Fixing Errors of the Google Voice Recognizer through Phonetic Distance Metrics

Abstract. The errors in speech recognition systems for Spanish language such as Google occur quite frequently when used in applications of a specific domain. These errors occur mostly when trying to recognize words that are new to the recognizer's language model and that are *ad hoc* to the domain. In this article we present an algorithm that uses Levenshtein distance on phonemes to reduce the error of the speech recognizer. The preliminary results show that it is possible to correct the errors of the recognizer in an important way by using this metric and the use of a

dictionary of specific phrases from the domain of the application. The algorithm proposed here, despite being designed for very specific domains, is of general application. That is, the phrases that must be recognized can be defined specifically for each application, without the algorithm having to be modified. It is enough to indicate to the algorithm the set of sentences on which it must work. The complexity of the algorithm is O(tn), where t is the number of words contained in the transcript to be corrected and n is the number of phrases specific of the domain.

Keywords: voice recognizer, Levenshtein, phonetic corrector.

1. Introducción

Tradicionalmente los algoritmos utilizados para transformar audio a texto han sido diseñados usando modelos probabilísticos, como los modelos ocultos de Markov. Sin embargo, con el resurgimiento de la redes neuronales, también se están desarrollando redes neuronales profundas [3], lo que ha permitido generar reconocedores de voz más precisos. Ahora bien, cuando estos reconocedores se utilizan en dominios muy específicos, es de esperarse que su error se incremente. Un dominio muy específico, en el contexto de este artículo, hace referencia a un problema de reconocimiento de voz en donde además de reconocer las palabras de un modelo general del idioma, también se requiere reconocer un conjunto de frases que contienen palabras que no existen en ese modelo general, ya que son palabras creadas y con significado exclusivamente dentro de una aplicación particular. Un caso muy claro donde se dan estos dominios muy específicos son los restaurantes, donde es común poner nombres llamativos a sus platillos o promociones. Por ejemplo en la frase "jueves mozzaleroso", "mozzareloso" es una palabra creada por el dueño de una pizzería, y es prácticamente imposible que sea reconocida por un reconocedor de voz para el idioma español. Para aliviar este problema el reconocedor de Google ofrece la opción de especificar una lista de frases específicas de nuestro dominio de aplicación con la finalidad de hacerlas más probables en su modelo de lenguaje, y como resultado tengan mayor probabilidad de ser seleccionadas como la palabra reconocida. Sin embargo, en la práctica esta estrategia no es tan efectiva y es muy fácil encontrar ejemplos en los cuales no funciona como se esperaría. Es importante hacer énfasis en que el algoritmo que aquí se propone, a pesar de estar diseñado para dominios muy específicos, es de aplicación general. Es decir, las frases que deben ser reconocidas pueden ser definidas específicamente para cada aplicación, sin que el algoritmo deba modificarse. Basta con indicarle al algoritmo el conjunto de frases sobre las cuales debe trabajar.

La forma más común de resolver los errores de reconocimiento de voz es desarrollando un módulo de post-procesamiento de las sentencias reconocidas. En [10] dicho módulo consiste en dos pasos. Primeramente, se genera un espacio de búsqueda conteniendo las palabras alternativas para los errores detectados y posteriormente a las palabras candidatas se les asigna un índice con el cual se decide el reemplazo de palabras más adecuado. Para asignar dicho índice

Corrección de errores del reconocedor de voz de Google usando métricas de distancia fonética

se utiliza un modelo estadístico de palabras que considera información tanto sintáctica como semántica, basado en las co-ocurrencias de las palabras. Otros investigadores han usado la *Distancia de Relevancia Normalizada* (DRN, o NRD por las siglas en inglés de Normalized Relevance Distance) para corregir estos errores [6]. Dicho método se basa en medir la similitud semántica entre palabras y ha demostrado tener una alta efectividad al usarse en tareas de reconocimiento continuo de voz. Con la NRD es posible identificar no sólo las co-ocurrencias sino hasta la correlación de importancia de los términos en el documento, incluso cuando las palabras están distantes una de otra. También se han propuesto métodos más prácticos, como el uso del corrector ortográfico de Bing [2].

Una propuesta de corrección de errores de reconocimiento basada en ngramas e información contextual lejana es usada en [11]. El método consiste en dos fases de corrección, inicialmente usando rasgos basados en n-gramas y en un segundo paso aplicando la corrección contextual mediante análisis semántico latente.

En [1] se utiliza un mecanismo de desarrollo evolutivo considerando una sentencia erróneamente reconocida como cigoto y haciéndola crecer con respecto a los genotipos propios del dominio de aplicación. A partir de ahí los fenotipos llenan los espacios vacíos en la sentencia con las palabras específicas del dominio.

Por su parte, [8] propone el uso de un modelo de regresión logística para clasificar alternativas de corrección de texto en una interfaz de reconocimiento de voz, lo cual afirman puede reducir el número de posibles correcciones.

En general, durante los últimos años se han propuesto variedad de métodos para reducir el error de los reconocedores de voz. Una revisión de las técnicas usadas recientemente se hace en [4], donde también se cuestiona la efectividad de las métricas tradicionales de evaluación de dichos sistemas, sin embargo para ello no se considera la similitud fonética para la corrección, ni para la evaluación de los resultados.

Otra métrica alternativa para la evaluación de sistemas de reconocimiento de voz propuesta en [5] considera la interpretación de la frase reconocida por parte de un humano, lo cual no necesariamente resulta de utilidad cuando el destino del reconocimiento de voz es el ulterior procesamiento del lenguaje por un algoritmo.

En este artículo se presenta un algoritmo para corregir los errores del reconocedor de voz de Google para el lenguaje español. Dicho algoritmo está diseñado para aplicaciones donde las palabras que se requieren reconocer son de un dominio muy específico y por lo tanto el modelo de lenguaje general que utiliza el reconocedor de Google presenta errores en su reconocimiento.

El resto del artículo está estructurado de la siguiente manera. En la Sección 2 se describe formalmente el problema de corrección de transcripciones de audio; en la Sección 3 se presenta el algoritmo y se analiza su complejidad en tiempo de cómputo; en la Sección 4 se describe el trabajo experimental realizado con la base de datos de una aplicación de restaurantes; finalmente en la Sección 5 se proporcionan las conclusiones junto con algunas ideas para desarrollar como trabajo futuro.

2. Definición del problema

Dada una transcripción de audio T de m palabras, donde n de esas m palabras fueron incorrectamente reconocidas, se requiere corregir los errores de reconocimiento mediante un algoritmo que sea suficientemente rápido para ser usado en tiempo real.

Comúnmente se pueden encontrar cuatro tipos diferentes de errores en el reconocimiento de las palabras que conforman una frase:

- 1. Sustitución. Cuando una palabra individual es incorrectamente reconocida y sustituida por otra (ej. "pistas" en lugar de "pizzas").
- 2. Unión de palabras. Cuando dos o más palabras contiguas son reconocidas como una sola (ej. "proceso" en lugar de "por eso").
- 3. Separación de palabras. Cuando una palabra es reconocida como dos o más palabras en secuencia (ej. "chile ta" en lugar de "chuleta").
- 4. División incorrecta. Cuando la separación entre dos palabras se ubica en el fonema incorrecto (ej. "pizarra García" en lugar de 'pizza ragazza").

3. Algoritmo

El procedimiento de corrección de transcripciones propuesto en el Algoritmo 1, toma como entrada una transcripción de audio producida por el sistema de reconocimiento de voz (Speech-to-text o STT por sus siglas en inglés) y un contexto compuesto por un conjunto de frases de una o más palabras *ad hoc* al dominio sobre el cual se realiza el reconocimiento; con estos elementos el algoritmo verifica si existe similitud fonética entre las palabras reconocidas en la frase de entrada y las proporcionadas en el contexto. Para verificar la similitud fonética, el algoritmo transforma la transcripción del sistema STT y las frases del contexto a su representación fonética en el sistema IPA (International Phonetic Alphabet), analiza que segmentos de la transcripción son susceptibles de ser corregidos y calcula su similitud com los elementos del contexto, eligiendo las frases contextuales con mayor similitud como frases candidatas. Estas frases candidatas son consideradas en orden descendente por su métrica de similitud y si es aplicable sustituyen al segmento de la transcripción original que corresponda.

Sea T_o la transcripción de audio originalmente producida por el sistema de reconocimiento de voz y $C = \{c_1, \ldots, c_n\}$ un conjunto de *n* frases específicas del contexto, el Algoritmo 1 modifica T_o para producir una transcripción corregida T_c . Para aplicar este algoritmo es necesario definir las siguientes especificaciones:

- Un criterio para la construcción del conjunto P de palabras fuera de contexto.
- Un tamaño de ventana v de la región vecina de p_i .
- Un mecanismo de construcción del conjunto S_i .
- Una métrica de distancia de edición $d(f_s, f_c)$. En este trabajo se utilizó la distancia Levenshtein.
- El umbral de decisión para la distancia de edición u.

Corrección de errores del reconocedor de voz de Google usando métricas de distancia fonética

Algoritmo 1 Algoritmo de corrección de transcripciones

	Y
Input: La transcripcion de audio original I_o , <i>n</i> frases especificas del contexto C $\{c_1, \ldots, c_n\}$, un umbral de distancia de edición normalizada u , y un tamaño ventana v de palabras vecinas	de
Output: Una transcripción corregida T	
Output: One transcription corregula T_c .	
1: Inicializar la transcripción corregida $T_c = T_o$.	
2: for all $c \in C$ do	
3: Generar la representación fonética f_c de la frase c .	
4: end for	
5: Construir el conjunto $P = \{p_1, \ldots, p_m\}$ con las palabras contenidas en T_o que s	son
consideradas fuera de contexto.	
6: for all $p_j \in P$ do	
7: Construir un conjunto S_j de subfrases susceptibles a reemplazo usando v .	
8: for all $s \in S_j$ do	
9: Generar la representación fonética f_s de la frase s .	
10: Calcular la distancia normalizada de edición $d(f_s, f_c)$ para toda f_c .	
11: end for	
12: Seleccionar el par (s^*, c^*) tal que $\arg\min_{s,c} d(f_s, f_c)$.	
13: if $d(f_s, f_c) < u$ then	
14: Agregar (s^*, c^*) al conjunto de candidatos a reemplazo R .	
15: end if	
16: end for	
17: if $R \neq \emptyset$ then	
18: Ordenar $R = \{(s_1^*, c_1^*), \dots, (s_L^*, c_L^*)\}$ ascendentemente en $d(f_s, f_c)$.	
19: for $i = 1$ hasta $i = L$ do	
20: If s_i^* no contiene palabras marcadas en T_o then	
21: Sustituir $s_i^* \operatorname{con} c_i^* \operatorname{en} T_c$.	
22: Marcar las palabras componentes de s_i^{\uparrow} en T_o .	
23: end if	
24: end for	
25: end if	
26: return T _c	

La complejidad del Algoritmo 1 es O(tn) y puede calcularse de la siguiente manera. La generación de la representación fonética en la línea 3 corre en tiempo lineal en la longitud de la frase c, por lo que podemos considerarla como una constante f. Esta línea a su vez se ejecuta n veces, dado que se consideran que existen n frases en C. Por lo tanto esta rutina se realiza fn veces.

La construcción del conjunto P en la línea 5 puede realizarse de diferentes formas. Si la solución se implementa comparando todas las combinaciones de los elementos del conjunto P con los elementos de la transcripción T_o , esta construcción requiere entonces mt operaciones.

La construcción del conjunto S_j en la línea 7, para una ventana v = 1, requiere de la creación de 4 subfrases de la siguiente manera. Sea la palabra pivote p_j el conjunto S_j se conformaría con las subfrases $\{p_j, p_{j-1}p_j, p_jp_{j+1}, p_{j-1}p_jp_{j+1}\}$.

61

ISSN 1870-4069

Esta construcción se realiza por cada una de las m palabras de P. Por lo tanto se requiere un total de 4m operaciones.

La generación de la representación fonética de la línea 9 requiere el mismo número de ejecuciones que la línea 3, esto es f repeticiones. Dado que esta generación se repite por cada m palabra de P y cada 4 elementos de S_j , el número total de veces que se ejecuta esta operación es 4fm.

Calcular la distancia de edición en la línea 10 se realiza para cada combinación de los elementos de C con los elementos de S_j , esto es $n \times 4$. A su vez esta rutina se repite m veces ya que se encuentra en el ciclo que comienza en la línea 6. Es decir, este cálculo requiere 4mn operaciones.

Seleccionar el par (s^*, c^*) de la línea 12 sólo requiere de igual forma que la línea 10, $n \times 4$ comparaciones, las cuales se ejecutan por cada una de las m palabras en P, ya que está dentro del ciclo que comienza en la línea 6. Es decir, esta operación se realiza 4mn veces.

La operación de agregar (s^*, c^*) al conjunto R se realiza en el peor de los casos m veces.

Ordenar ascendentemente los pares (s_i^*, c_i^*) en la línea 18, puede hacerse en L = m pasos a lo mucho, es decir m veces.

Finalmente, cuando L = m, la sustitución en la línea 21 y la marcación de palabras en la línea 22 se realizan a lo mucho m veces cada una, es decir en m + m operaciones.

En total se requieren ejecutar fn+mt+4m+4fm+4mn+4mn+m+m+m+moperaciones. Donde f es considerada una constante. Es decir, que la complejidad en el peor de los casos está determinada por el cálculo de la distancia de edición en la línea 10 y la selección del par (s^*, c^*) en la línea 12, las cuales son 4mn, es decir O(mn), donde m es el número de palabras por ser reemplazadas, siendo el peor de los casos cuando todas las palabras t de la transcripción T_o son reemplazadas, es decir, cuando m = t. Por lo tanto llegamos a la conclusión de que la complejidad del Algoritmo 1 es O(tn).

Ahora bien, en un diálogo típico las transcripciones T_o rara vez superan las 50 palabras. Además, los casos en donde todas las palabras de la transcripción requieren ser reemplazadas, contienen normalmente menos de 5 palabras. Esto significa que la corrección de las transcripciones puede realizarse sin ningún problema en tiempo real.

4. Trabajo experimental

Para probar la capacidad de corrección del algoritmo propuesto se implementó una aplicación sobre la plataforma de comunicación *asterisk* que recibe llamadas telefónicas y captura la señal acústica de las frases pronunciadas por el usuario. Se hicieron pruebas con usuarios enunciando frases específicas, cuyas grabaciones fueron posteriormente enviadas al servicio de Google (Google Cloud Speech API) para su reconocimiento.

Se realizaron experimentos utilizando 451 archivos de audio grabados por 9 diferentes usuarios vía telefónica dentro del contexto de levantamiento de pedi-

Corrección de errores del reconocedor de voz de Google usando métricas de distancia fonética

dos de una pizzería. Los ejemplos fueron simulados tomando como base conversaciones del levantamiento de órdenes del menú de una pizzería real. Como es común, el menú de la pizzería cuenta con diferentes ingredientes, especialidades y paquetes, muchos de los cuales contienen palabras provenientes de idiomas diferentes al español o nombres inventados con características que los hacen difíciles de identificar para sistemas de reconocimiento del habla con modelos de lenguaje de uso general.

Cada uno de los ejemplos fue grabado en un archivo de formato *flac* [13], y se registró en una base de datos la frase real pronunciada por el usuario y las transcripciones obtenidas como resultado de enviar la señal de audio al servicio proporcionado por Google en dos modalidades diferentes; la primera en el modo básico y la segunda incluyendo como contexto 34 frases propias del dominio de la pizzería, que según la documentación de la API de Google se ven favorecidas durante el proceso de reconocimiento, mejorando así la exactitud de los resultados.

Las peticiones a la API de reconocimiento de voz fueron realizadas enviando una petición http por el método POST a la URL https://speech.googleapis.com/ v1/speech:recognize con la siguiente configuración en formato JSON:

```
{
    config: {
        encoding: 'FLAC',
        sampleRateHertz: 8000,
        languageCode: 'es-US',
        profanityFilter: false,
        maxAlternatives: 1
    },
    audio: {
        content: base64String
    }
}
```

Para el caso de la modalidad de reconocimiento con contexto, a la petición le fue agregada la propiedad *SpeechContext* cuyo valor es un arreglo conteniendo las frases específicas del contexto. Se utilizó un conjunto de 34 frases propias del dominio de la pizzería, de entre una y tres palabras de longitud. Las frases pueden contener variaciones con errores ortográficos pero parecidas fonéticamente a la pronunciación correcta. El objeto *JSON* utilizado tiene la siguiente estructura:

63

```
config: {
    encoding: 'FLAC',
    sampleRateHertz: 8000,
    languageCode: 'es-US',
    profanityFilter: false,
    maxAlternatives: 1
```

ISSN 1870-4069

{

```
},
audio: {
    content: base64String
},
SpeechContext: [
    barbiquiu,
    buchelati,
    bustarela,
    dipdish,
    extra pepperoni,
    jueves mozzareloso,
    pizza de corazón,
    pizza ragazza,
    ...
]
```

}

Las transcripciones obtenidas del servicio de reconocimiento de voz fueron procesadas mediante el algoritmo de corrección fonética descrito en la sección 3. Como contexto C fue usado el mismo conjunto de 34 frases proporcionado al servicio de Google en su modalidad contextual.

Las especificaciones del algoritmo fueron las siguientes:

- El conjunto P corresponde a todas las palabras presentes en la transcripción de entrada que no se encuentran en C y con un tamaño mínimo de 4 caracteres. $P = \{p \mid p \in T_o, p \notin C, len(p) \ge 4\}$
- El tamaño de ventana fue v = 1.
- Para cada palabra p_j se consideraron sus vecinas inmediatas, construyéndose el conjunto de la siguiente manera $S_j = \{p_j, p_{(j-1)}p_j, p_jp_{(j+1)}, p_{(j-1)}p_jp_{(j+1)}\}.$
- La función $d(f_s, f_c)$ utilizada fue la distancia de Levenshtein estándar [9] con costo unitario para supresiones, inserciones y sustituciones. Dicha métrica fue normalizada con relación al máximo tamaño de las frases de entrada.
- Se experimentó con diferentes umbrales de decisión u para la función $d(f_s, f_c)$ para observar el impacto de este parámetro en los resultados del algoritmo.

Existen diversos métodos que han sido propuestos para comparar el desempeño de los sistemas reconocedores de voz [7][12], siendo el más común el uso de la métrica WER (*word error rate*). En este trabajo se evaluaron los resultados del algoritmo propuesto usando dicha métrica, entre la frase objetivo y la transcripción hipotética reconocida. Se define WER de la siguiente manera:

$$WER = \frac{S+D+I}{N},\tag{1}$$

donde S es el número de sustituciones, D el número de supresiones, I el número de inserciones y N el número de palabras en la frase objetivo. Los valores S, D, I y N fueron acumulados globalmente como resultado de calcular el número

Research in Computing Science 148(1), 2019

ISSN 1870-4069

de ediciones necesarias para transformar la transcripción hipotética en la frase objetivo correcta para cada uno de los 451 ejemplos.

Al calcular WER para los resultados de ambas versiones del servicio de Google se obtuvieron dos líneas de base que sirven de referencia para evaluar los resultados del algoritmo propuesto. El WER obtenido con la transcripción del servicio básico fue del 33.7%, mientras que la trascripción con el servicio contextualizado tuvo un WER de 31.1%. Si bien, estos valores parecen altos con relación a los resultados reportados en los sistemas de reconocimiento de uso general, hay que considerar que el conjunto de frases de ejemplo es muy específico del dominio, lo que aumenta la dificultad del problema. Además, la degradación en la señal producida por el uso de lineas telefónicas convencionales también afecta el desempeño.



Fig. 1. Resultados del algoritmo para diferentes valores de u tomando como entrada la transcripción básica del servicio TTS de Google.

La Figura 1 muestra el comportamiento del algoritmo al variar el parámetro u cuando se ejecuta tomando como entrada las transcripciones obtenidas con el servicio básico. El mejor resultado se obtiene cuando u = 0.4, donde el WER obtenido se reduce al 29.1 %. Tomando como línea de base la transcripción básica, el resultado mejora en un 4.6 % el WER global y el número de sentencias de ejemplo que fueron mejoradas en su reconocimiento fue de 97 de un total 325 frases que fueron reconocidas erróneamente por el servicio de Google.

La Figura 2 presenta los resultados cuando las frases de contexto son enviadas al servicio de Google y las transcripciones procesadas posteriormente por el

ISSN 1870-4069

algoritmo de corrección fonética. En este caso se observa una mejora en el WER alcanzando un mínimo del 27.3 % también con el parámetro u = 0.4. Con este valor el WER mejora en un 3.8 % con relación a la transcripción contextual y un 6.4 % con respecto a la transcripción básica. El número de sentencias mejoradas en este caso fue de 87 de un total de 319 reconocidas erróneamente por Google.



Fig. 2. Resultados del algoritmo para diferentes valores de u tomando como entrada la transcripción con contexto del servicio TTS de Google.

La Tabla 1 señala el número de errores en el reconocimiento para el total de 2664 palabras contenidas en los ejemplos de audio. A partir del reconocimiento básico el algoritmo de corrección fonética produce una reducción en el WER relativo del 12.7%. Cuando se aplica el algoritmo a la versión con contexto del reconocedor la mejora relativa en WER es del 10.3%.

Tabla 1. Número de errores de edición y WER relativo.

Modo de reconocimiento	Errores TTS	Errores corrector	WER relativo
Básico	897	774	13.6%
Con contexto	828	727	12.2%

Las Figuras 3 y 4 muestran el comportamiento en el porcentaje de sentencias erróneas corregidas al variar el umbral de distancia a partir de las transcripciones en las dos modalidades de reconocimiento de voz. Se observa que en ambos casos



Corrección de errores del reconocedor de voz de Google usando métricas de distancia fonética

Fig. 3. Por centaje de sentencias mejoradas con relación al total de sentencias con errores de reconocimiento en la transcripción básica.



Fig. 4. Porcentaje de sentencias mejoradas con relación al total de sentencias con errores de reconocimiento en la transcripción con contexto.

67

ISSN 1870-4069

al superar el valor de u = 0.4 las correcciones fonéticas comienzan a empeorar el reconocimiento, en lugar de mejorarlo.

Algunos ejemplos donde el proceso de corrección mejora el reconocimiento se observan en la Tabla 2. Se muestran casos donde el algoritmo logra corregir por completo la frase reconocida por Google, mientras que en otros casos donde la transcripción resultó bastante mala, se logra mejorar lo suficiente como para identificar el contexto de la frase.

Tabla 2. Ejemplos de frases mejoradas por el proceso de corrección fonética. Para cada ejemplo se proporciona la Frase Google (F. G.), la Frase Corregida (F. C.) fonéticamente y finalmente la Frase Objetivo (F. O.).

F. G.	Mándame una Buscar ella
F. C.	Mándame una bustarella
F. O.	Mándame una bustarella
F. G.	Voy a querer una grande de chile ta
F. C.	Voy a querer una grande de chuleta
F. O.	Voy a querer una grande de chuleta
F. G.	2 pizzas medianas y clover
F. C.	2 pizzas medianas meat lover
F. O.	2 pizzas medianas meat lover
F. G.	La pizarra García mediana
F. C.	La pizza ragazza mediana
F. O.	Una pizza ragazza mediana
F. G.	Pistas de Barbie dress up
F. C.	Pizzas de barbecue dress up
F. O.	Dos pizzas de barbecue con mucho queso
F. G.	Quiero un vitel aquí
F. C.	Quiero un Buccellati
F. O.	Quiero un Buccellati
F. G.	Un paquete de jugadores mozzareloso
F. C.	Un paquete de jueves mozzareloso
F. O.	Un paquete de jueves mozzareloso

5. Conclusiones y trabajo futuro

En este artículo se ha propuesto un algoritmo para corregir los errores del reconocedor de voz de Google en aplicaciones de dominios específicos. En los dominios específicos se tiene la ventaja de que es posible generar un diccionario reducido de palabras *ad hoc* a la aplicación y dicho diccionario puede utilizarse para corregir los errores de reconocimiento. En el algoritmo propuesto se utiliza la distancia de Levenshtein sobre fonemas para asignar índices a las palabras candidatas a ser usadas en las correcciones. El algoritmo se probó experimentalmente

Corrección de errores del reconocedor de voz de Google usando métricas de distancia fonética

para el idioma español, pero es suficientemente general como para emplearse con otros idiomas.

Como caso de estudio se utilizaron frases de un sistema automatizado que toma órdenes de comida para llevar, en restaurantes de pizza. En los resultados experimentales se muestra que con este algoritmo los errores del reconocedor pueden ser reducidos hasta en un 5.8% con relación a la transcripción básica del servicio de Google. El algoritmo logra mejorar el reconocimiento en alrededor del 30% de las frases que contienen errores. Aunque no en todos los casos la corrección es perfecta, se logra mejorar lo suficiente como para entender el contexto de la frase, lo cual cobra mayor importancia considerando que dicha transcripción corregida frecuentemente es utilizada como entrada para algoritmos de clasificación de intenciones y reconocimiento de entidades propios de un sistema de entendimiento automatizado de lenguaje natural.

Durante la experimentación se dieron algunos casos donde el algoritmo produce un artefacto erróneo, por ejemplo para la transcripción de entrada "En que consiste el jueves mozart el oso" se obtiene como resultado "En que consiste el jueves mozzareloso oso". Es posible que este tipo de casos puedan ser corregidos mediante diferentes criterios de selección de los conjuntos S_j en el algoritmo, lo que requiere sin duda alguna un análisis más cuidadoso. También se prevé como trabajo futuro explorar diferentes variedades de distancia de edición, incluyendo los costos para diferentes tipos de edición, como las supresiones, inserciones, sustituciones, y transposiciones.

Referencias

- Anantaram, C., Kopparapu, S.K., Kini, N., Patel, Ch.: Improving ASR Recognized Speech Output for Effective Natural Language Processing. In: ICDS 2015, The Ninth International Conference on Digital Society, pp. 17–21 (2015)
- Bassil, Y., Alwani, M.: Post-editing error correction algorithm for speech recognition using Bing spelling suggestion. International Journal of Advanced Computer Science and Applications (2012)
- 3. Becerra, A., de la Rosa, J.I., González, E.: A case study of speech recognition in Spanish: from conventional to deep approach. IEEE ANDESCON (2016)
- Errattahi, R., El Hannani, A., Ouahmane, H.: Automatic Speech Recognition Errors Detection and Correction: A Review. In: Abbas, M., Abdelali, A. (eds.) 1st International Conference on Natural Language and Speech Processing, Procedia Computer Science, vol. 128, pp. 32–37 (2018)
- Favre, B., Cheung, K., Kazemian, S., Lee, A., Liu, Y., Munteanu, C., Nenkova, A., Ochei, D., Penn, G., Tratz, S., Voss. C., Zeller, F.: Automatic Human Utility Evaluation of ASR Systems: Does WER Really Predict Performance?. In: Interspeech 2013, 14th Annual Conference of the International Speech Communication Association, pp. 3463–3467 (2013)
- Fusayasu, Y., Tanaka, K., Takiguchi, T., Ariki, Y.: Word-error correction of continuous speech recognition based on normalized relevance distance. In: International Joint Conference on Artificial Intelligence (2015)
- Gillick, L., Cox, S.J.: Some statistical issues in the comparison of speech recognition algorithms. In: International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing (1989)

ISSN 1870-4069

- Harwath, D., Gruenstein, A., McGraw, I.: Choosing Useful Word Alternates for Automatic Speech Recognition Correction Interfaces. In: Interspeech 2014, 15th Annual Conference of the International Speech Communication Association, pp. 949–953 (2014)
- Levenshtein, V.I.: Binary codes capable of correcting deletions, insertions and reversals. Soviet Physics Doklady, Vol. 10, 707 (1966)
- Li, B., Chang, F., Guo, J., Liu, G.: Speech recognition error correction by using combinational measures. In: IEEE International Conference on Network Infrastructure and Digital Content (2012)
- Nakatani, R., Takiguchi, T., Ariki, Y.: Two-step Correction of Speech Recognition Errors Based on N-gram and Long Contextual Information. In: Interspeech 2013, 14th Annual Conference of the International Speech Communication Association, pp. 3747–3750 (2013)
- Pallett, D., Fisher, W., Fiscus, J.: Tools for the analysis of benchmark speech recognition tests. In: International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing (1990)
- Sitio web del proyecto Flac. https://xiph.org/flac/, accedido por última vez el 15/05/2018.

ISSN 1870-4069

Electronic edition Available online: http://www.rcs.cic.ipn.mx