



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



**Desarrollo de un instrumento inteligente para la medición de H_2O_2
basado en sensor nanoestructurado y algoritmos de aprendizaje
automático**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ingeniería

Presenta:

Martín Antonio Verdugo Parra

Dr. Enrique Efrén García Guerrero

Director de tesis

Dr. Ulises Jesús Tamayo Pérez

Codirector de tesis

Ensenada, Baja California, México. Agosto 2025.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

**Desarrollo de un instrumento inteligente para la medición de H₂O₂
basado en sensor nanoestructurado y algoritmos de aprendizaje
automático**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ingeniería

Presenta:
Martín Antonio Verdugo Parra

y aprobada por el siguiente comité:


Dr. Enrique Efrén García Guerrero

Director de tesis


Dr. Ulises Jesús Tamayo Pérez

Codirector de tesis


Dr. Everardo Inzunza González

Miembro del Comité


Dr. Oscar Adrián Aguirre Castro

Miembro del Comité


Dr. Oscar Roberto López Bonilla

Miembro del Comité

Ensenada, Baja California, México. Agosto 2025.

Resumen de la tesis que presenta **Martín Antonio Verdugo Parra** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ingeniería, de la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) de la UABC. Ensenada, Baja California, México, agosto 2025.

Desarrollo de un instrumento inteligente para la medición de H_2O_2 basado en sensor nanoestructurado y algoritmos de aprendizaje automático

Resumen aprobado por:

Dr. Enrique Efraín García Guerrero

Director de tesis

Dr. Ulises Jesús Tamayo Pérez

Codirector de tesis

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), al ser una molécula clave en sistemas biológicos como indicador de estrés oxidativo, estar presente como subproducto residual de numerosos procesos industriales y ser ampliamente utilizado como desinfectante y antiséptico, resulta de suma importancia para su monitoreo, tanto para aplicaciones industriales como de investigación.

Entre las tecnologías desarrolladas para la detección de este compuesto, las nanopartículas de plata (Ag NPs) han demostrado un gran potencial como medio de detección colorimétrica y espectrofotométrica. Para mejorar el funcionamiento de las Ag NPs en la detección de H_2O_2 , se desarrolló un dispositivo portátil capaz de capturar imágenes espectroscópicas de las Ag NPs, el cual se utilizó para generar un conjunto de datos destinado al entrenamiento de la red neuronal YOLOv5.

El modelo resultante fue capaz de clasificar muestras de Ag NPs según su concentración de H_2O_2 a partir de imágenes generadas por el dispositivo. Se generó un conjunto de datos de 4800 imágenes correspondientes a 12 clases (concentraciones) distintas.

El modelo obtuvo una precisión promedio (mAP) de 0.91 con un umbral de confianza de 0.5, y de 0.74 al considerar umbrales de 0.5 a 0.95, lo que indica una detección de alta exactitud. Las curvas de precisión y recuperación mostraron igualmente un excelente desempeño del modelo. Además, el análisis ROC reportó un área bajo la curva de 0.91, lo que reafirma la capacidad del modelo como sensor para H_2O_2 .

Palabras clave: Palabras clave: redes neuronales, sensor inteligente, nanopartículas de plata, peróxido de hidrógeno.


Abstract of the thesis presented by **Martín Antonio Verdugo Parra** as a partial requirement to obtain the Master in Engineering degree in .

Development of an Intelligent Instrument for H₂O₂ Measurement Based on a Nanostructured Sensor and Machine Learning Algorithms

Abstract approved by:



PhD Enrique Eirén García Guerrero
Thesis Director



PhD Ulises Jesús Tamayo Pérez
Thesis Co-Director

Hydrogen peroxide (H₂O₂), being a key molecule in biological systems as an indicator of oxidative stress, a residual byproduct in numerous industrial processes, and widely used as a disinfectant and antiseptic, is of great importance for monitoring in both industrial and research applications.

Among the technologies developed for detecting this compound, silver nanoparticles (Ag NPs) have shown great potential as a colorimetric and spectrophotometric detection medium. To improve the performance of Ag NPs in detecting H₂O₂, a portable device capable of capturing spectroscopic images of Ag NPs was developed. This device was used to generate a dataset for training the YOLOv5 neural network.

The resulting model was able to classify Ag NP samples according to their H₂O₂ concentration using images generated by the device. A dataset of 4800 images was created, corresponding to 12 different classes (concentrations).

The model achieved a mean average precision (mAP) of 0.91 with a confidence threshold of 0.5, and 0.74 when considering thresholds from 0.5 to 0.95, indicating highly accurate detection. The precision and recall curves also demonstrated excellent model performance. Additionally, the ROC analysis reported an area under the curve (AUC) of 0.91, reaffirming the model's potential as an H₂O₂ sensor.

Keywords: neural networks, intelligent sensor, silver nanoparticles, hydrogen peroxide.

Dedicatoria

A mis padres, Rosana Parra Villegas y Martín Verdugo Valenzuela, por continuar brindándome su amor y apoyo incondicional.

A mi hermano, Sebastián Verdugo Parra, por siempre motivarme a seguir creciendo y ser un ejemplo a seguir.

A Cecilia.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) y a la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD), por brindarme el respaldo institucional, así como el acceso a sus instalaciones y laboratorios para la realización de este trabajo.

De igual forma, agradezco al Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo económico otorgado mediante la beca durante el desarrollo de mis estudios de Maestría, lo cual fue fundamental para la culminación de esta etapa formativa.

Agradezco profundamente a mis directores de tesis, el Dr. Ulises de Jesús Tamayo Pérez y el Dr. Enrique Efrén García Guerrero, por su invaluable orientación, constante acompañamiento académico y por haber compartido generosamente sus conocimientos y experiencia a lo largo de este proceso formativo.

Extiendo mi sincero agradecimiento al comité evaluador de este trabajo, conformado por el Dr. Everardo Inzunza Gonzáles, el Dr. Oscar Roberto López Bonilla y el Dr. Oscar Adrian Aguirre Castro, por su tiempo, disponibilidad y valiosas observaciones que contribuyeron a enriquecer este documento.

Tabla de contenido

Página

| | |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Resumen en español | ii |
| Resumen en inglés | iii |
| Dedicatoria | iv |
| Agradecimientos | v |
| Lista de figuras | viii |
| Lista de tablas | ix |
| | |
| Capítulo 1. Introducción | |
| | |
| Capítulo 2. Hipótesis y objetivos | |
| 2.1. Hipótesis | 3 |
| 2.2. Objetivos | 3 |
| 2.2.1. Objetivo general | 3 |
| 2.2.1.1. Objetivos específicos | 3 |
| | |
| Capítulo 3. Marco teórico y antecedentes | |
| 3.1. Sensores espectrofotométricos | 5 |
| 3.2. Nanopartículas de plata | 6 |
| 3.3. Aprendizaje de máquina y redes neuronales | 8 |
| | |
| Capítulo 4. Metodología | |
| 4.1. Diseño y fabricación de dispositivo | 10 |
| 4.2. Síntesis de Ag NPs | 11 |
| 4.3. Base de datos | 12 |
| 4.4. Preprocesamiento | 14 |
| 4.5. Entrenamiento | 14 |
| 4.6. Espectrofotómetro UV-Vis | 15 |
| | |
| Capítulo 5. Resultados y Discusión | |
| 5.1. Síntesis de Ag NPs por el método de Turkevich | 17 |
| 5.2. Espectrofotometría UV-Vis | 17 |
| 5.3. Fabricación de dispositivo sensor | 19 |
| 5.4. Creación de conjunto de datos | 20 |
| 5.5. Entrenamiento de redes neuronales | 21 |
| 5.5.1. Pruebas de dispositivo sensor | 28 |
| | |
| Capítulo 6. Conclusiones | |
| 6.1. Trabajo a futuro | 30 |
| Literatura citada | 32 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Anexos | 36 |
| Anexo A. Código utilizado para la toma de imágenes espectroscópicas | 36 |

Lista de figuras

Figura

Página

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Esquema general de un espectrofotómetro, compuesto por una fuente de luz policromática, un monocromador y un fotodetector, que permiten medir la absorbancia de una muestra. | 6 |
| 2. Dispositivo sensor construido con <i>Raspberry Pi 4</i> , módulo <i>Picam</i> y espectroscopio de mano. | 10 |
| 3. Preparación de soluciones y arreglo de síntesis para las nanopartículas de Ag. | 11 |
| 4. Síntesis y almacenamiento de nanopartículas de Ag. | 12 |
| 5. Configuración experimental para la adquisición de datos espectrales. | 12 |
| 6. Diagrama de flujo del procedimiento de captura de imágenes espectroscópicas para distintas concentraciones de H_2O_2 . | 13 |
| 7. Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific GENESYS 10S Vis utilizado para la caracterización óptica de las nanopartículas de plata. | 16 |
| 8. Espectro de absorbancia UV-Vis de la suspensión de Ag NPs. Se observa una banda de absorción centrada en los 450 nm. | 18 |
| 9. Espectros de absorbancia UV-Vis de muestras de Ag NPs sometidas a distintas concentraciones de H_2O_2 . Se observa una disminución en la intensidad de la banda de absorbancia conforme aumenta la concentración del peróxido. | 19 |
| 10. A) diseño de la carcasa del dispositivo sensor en Tinkercad, B) tapas, C) piezas de soporte y D) dispositivo ensamblado con componentes impresos en 3D y fijados con tornillos M3. | 20 |
| 11. Ejemplos de imágenes captadas por el dispositivo sensor, mostrando el espectro de luz transmitido para muestras de Ag NPs. A) 17.6 mM, B) 87.3 mM y C) 189.8 mM concentraciones de H_2O_2 . | 21 |
| 12. Métricas de rendimiento del modelo YOLOv5 durante el entrenamiento | 22 |
| 13. Curva F1-Confianza del modelo YOLOv5. Se observa un valor máximo de F1 de 0.88 a un umbral de confianza de 0.342. | 26 |
| 14. Curva Precisión-Confianza del modelo YOLOv5. A mayor umbral de confianza, la precisión aumenta. | 27 |
| 15. Curva Recuperación-Confianza del modelo YOLOv5. A mayor umbral de confianza, la recuperación disminuye. | 27 |
| 16. Matriz de confusión del modelo YOLOv5 para la clasificación de espectros de Ag NPs con distintas concentraciones de H_2O_2 . | 28 |
| 17. Curva ROC obtenida a partir del conjunto de pruebas, mostrando la capacidad discriminativa del modelo YOLOv5 con un AUC de 0.914. | 29 |

Lista de tablas

| Tabla | Página |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1. Concentraciones de H ₂ O ₂ utilizadas para la preparación del conjunto de datos. . . | 14 |
| 2. Resultados de Entrenamiento YOLOv5 por Época | 22 |

Capítulo 1. Introducción

Debido a la gran versatilidad del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), este compuesto ha adquirido una importancia significativa en aplicaciones tanto industriales como de investigación. En las áreas médica y biológica, es ampliamente utilizado como antiséptico o limpiador de heridas [1], debido a sus propiedades desinfectantes y antimicrobianas [2]. Además, está presente de forma natural en las células como biomarcador de estrés oxidativo [3, 4, 5, 6].

Por ello, la detección precisa y eficiente de H_2O_2 cobra particular relevancia en el ámbito biomédico, especialmente en la investigación y diagnóstico de enfermedades como el cáncer, el Alzheimer y diversas condiciones cardiovasculares, en las cuales el monitoreo del estrés oxidativo celular es un factor clave.

En el sector industrial, el peróxido de hidrógeno es comúnmente utilizado como blanqueador en textiles y papel [7], ya que al degradarse sólo produce agua (H_2O) y oxígeno (O_2) [8], misma propiedad que ha propiciado su aplicación como desinfectante y esterilizante en las industrias farmacéuticas y de alimentos [9]. Sin embargo, la presencia excesiva de H_2O_2 puede representar un riesgo para la salud [10], por lo que su monitoreo se vuelve vital para garantizar la seguridad de los alimentos y productos de consumo directo.

De igual manera, en el área ambiental, el H_2O_2 es utilizado para el tratamiento de aguas residuales [11, 12], ya que es capaz de degradar compuestos dañinos y contaminantes orgánicos, lo que hace que su monitoreo sea importante para optimizar la eficiencia del tratamiento y minimizar el impacto ambiental. En los campos químico y energético, también se emplea como agente oxidante en procesos de síntesis y en reacciones utilizadas en sistemas de propulsión [13, 14], entre los que se incluyen combustibles para cohetes, celdas de combustible y generadores químicos de oxígeno [15, 16], gracias a su capacidad de liberar energía mediante reacciones redox.

Existen diversas técnicas para la detección y cuantificación de H_2O_2 , cada una con sus ventajas y limitaciones. Entre ellas se encuentran los métodos titulométricos, que consisten en añadir una solución de concentración conocida a la muestra que se está analizando en pequeños pasos hasta completar por completo la reacción entre ambas soluciones [17]. Esta metodología es una de las más rentables y relativamente sencilla de realizar, pero también es una de las más lentas, suele ser menos sensible—especialmente para mediciones de concentraciones bajas—y no permite el monitoreo continuo de concentraciones [18].

Los sensores electroquímicos, por su parte, basados en mediciones de corriente o voltaje, ofrecen alta sensibilidad, un bajo límite de detección y, en algunos casos, la posibilidad de crear dispositivos minia-

turizados portátiles [19, 20], además de la capacidad de realizar mediciones en tiempo real de forma continua. Sin embargo, estos requieren de calibración constante y son susceptibles a fallos causados por interferencias electromagnéticas o por la degradación de los electrodos del dispositivo [21, 22, 23].

Los métodos de detección espectrofotométricos son de los más utilizados para la cuantificación de compuestos químicos como el H_2O_2 . Estos se basan en medir la cantidad de luz que absorbe la muestra a longitudes de onda específicas y poseen una alta sensibilidad, además de ser relativamente sencillos de utilizar, lo que los convierte en una excelente metodología para su uso en laboratorios [24, 25], pero debido a que requieren de una preparación muy precisa de las muestras, además de equipo de laboratorio costoso, esta metodología no es viable para su uso en mediciones en tiempo real o mediciones de campo que requieren portabilidad [26].

Otras metodologías comúnmente utilizadas para mediciones de H_2O_2 incluyen técnicas colorimétricas, de fluorescencia o quimioluminiscencia, que suelen ofrecer gran selectividad y sensibilidad, además de ser de las más sencillas de utilizar [27, 28]. Estas presentan también grandes desventajas, como baja estabilidad o la necesidad del uso de instrumentos especializados si se requiere de mediciones cuantitativas de mayor precisión [29, 30].

Así, a pesar de haber una gran variedad de métodos para la detección y medición de H_2O_2 , aún existe un interés en el desarrollo de un sistema que mitigue las limitaciones del resto de metodologías y logre preservar las ventajas de estas, lo que abre la posibilidad del desarrollo de un sistema optoelectrónico fácil de usar, compacto y de bajo costo que conserve la precisión del equipo de laboratorio y la portabilidad para su uso en mediciones de campo o en tiempo real.

Capítulo 2. Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

La combinación del uso de nanopartículas de plata con algoritmos de aprendizaje automático proporciona un medio eficaz para la detección y cuantificación de H_2O_2 en soluciones, mediante el análisis de los cambios en la intensidad de absorbancia de las nanopartículas.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

- Desarrollar un dispositivo inteligente capaz de detectar y monitorear de forma sencilla la presencia de H_2O_2 en soluciones, utilizando un sensor nanoestructurado en conjunto con algoritmos de aprendizaje automático.

2.2.1.1. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de plata (Ag NPs) a través del método de síntesis de nanopartículas metálicas de Turkevich.
- Utilizar la espectrofotometría UV-Vis para evaluar el funcionamiento de la dispersión de nanopartículas de plata como sensor de H_2O_2 al comparar el espectro de absorbancia de las Ag NPs combinadas con H_2O_2 a distintas concentraciones.
- Diseñar y fabricar un dispositivo que combine componentes optoelectrónicos para la medición de la concentración de H_2O_2 en muestras a distintas concentraciones.
- Crear una base de datos a partir de mediciones espectrofotométricas sobre muestras de Ag NPs a distintas concentraciones de H_2O_2 .

- Entrenar y evaluar algoritmos de aprendizaje automático para la detección inteligente de H_2O_2 , utilizando la base de datos obtenida.

Capítulo 3. Marco teórico y antecedentes

3.1. Sensores espectrofotométricos

Se le conoce como espectrometría al conjunto de técnicas utilizadas en la ciencia para analizar la interacción entre la materia y la radiación electromagnética, ya sea con el fin de identificar o cuantificar sustancias [31]. En esencia, la espectrometría consiste en medir la intensidad de la luz en función de la masa, longitud de onda o frecuencia, dependiendo del objeto de estudio o la técnica empleada. En el caso de la espectrofotometría, que incluye el espectro ultravioleta (UV) e infrarrojo (IR), es posible identificar la presencia de moléculas en base al espectro de emisión o absorción característicos de las mismas [32], lo que ha llevado al desarrollo y uso de técnicas espectrofotométricas en campos como la química, física y biología para la identificación y cuantificación de sustancias [33]. Estas técnicas se basan en el uso de la ley de Beer-Lambert, la cual establece una relación entre la intensidad de la luz que entra a un medio que contiene una única especie atenuante y la intensidad de la luz que sale del mismo, considerando además la longitud del camino óptico que atraviesa la muestra y la absorptividad molar de la sustancia [34] (Ecuación 1). Este principio ha permitido el desarrollo de espectrofotómetros, dispositivos que emplean una fuente de luz policromática, un monocromador y un fotodetector [35] (Figura 1), y que son capaces de realizar mediciones precisas de la absorción de la luz (absorbancia) por una muestra, favoreciendo su amplio uso en aplicaciones de identificación y cuantificación de compuestos.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \ell c \quad (1)$$

Ecuación 1. Ley de Beer-Lambert, donde:

- I_0 es la intensidad de la luz incidente (entrante),
- I es la intensidad de la luz transmitida (saliente),
- A es la absorbancia,
- ε es la absorptividad molar de la sustancia,
- ℓ es la longitud del camino óptico,

- c es la concentración de la especie absorbente.

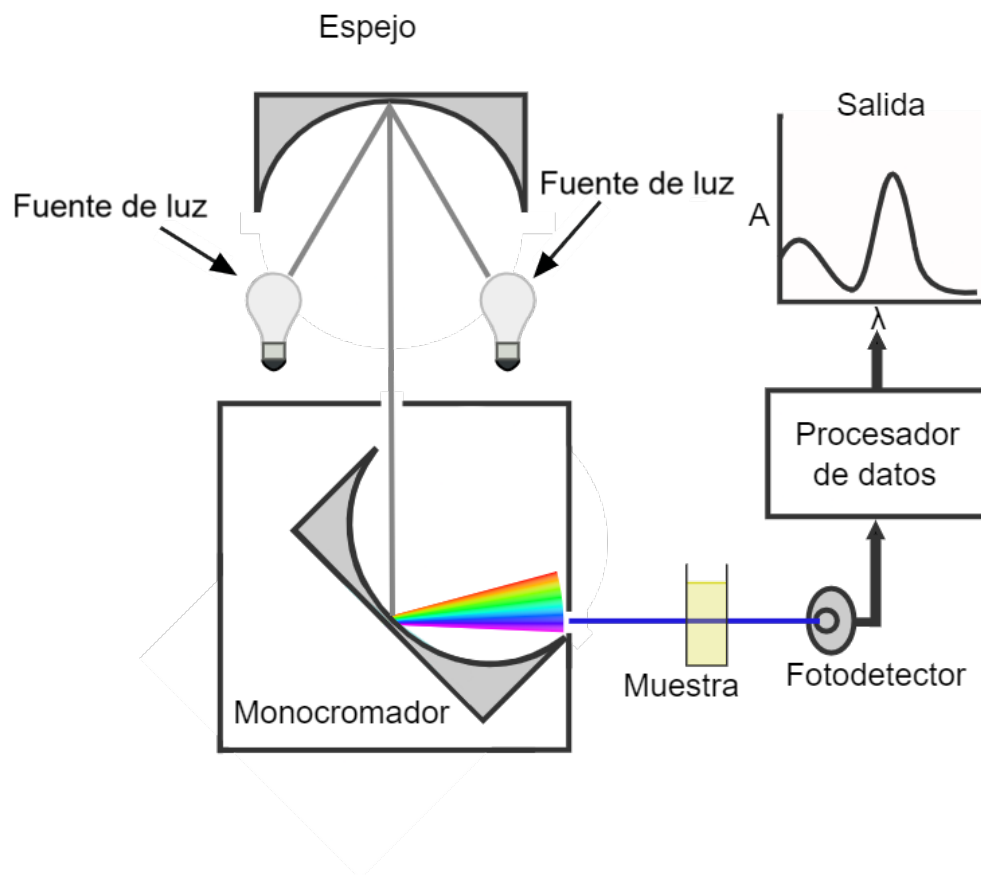


Figura 1. Esquema general de un espectrofotómetro, compuesto por una fuente de luz policromática, un monocromador y un fotodetector, que permiten medir la absorbancia de una muestra.

3.2. Nanopartículas de plata

Debido a las propiedades únicas presentes en la materia con estructuras a escala nanométrica (1×10^{-6} m), los nanomateriales se han convertido en una pieza clave para el desarrollo de nuevas tecnologías, incluyendo todo tipo de sensores [36].

Gracias a su elevada área superficial, los nanomateriales presentan características ópticas, eléctricas, mecánicas y químicas que no se encuentran en materiales a mayor escala [37]. Estas propiedades les permiten participar eficazmente en mecanismos de detección de moléculas objetivo con alta sensibilidad y selectividad.

Una de las clasificaciones de nanomateriales más relevantes para el desarrollo de nuevos sensores son

las nanopartículas, término utilizado para describir materiales cuyas dimensiones no exceden la escala nanométrica en ninguna dirección, por lo que se consideran adimensionales (0D).

Entre estas, las nanopartículas metálicas destacan gracias a su comportamiento catalítico y sus propiedades ópticas y electrónicas, las cuales dependen estrechamente del tamaño y el área superficial de las mismas [38].

Una de sus principales ventajas en aplicaciones ópticas es su capacidad para presentar resonancia de plasmón superficial, lo cual les confiere un espectro de absorción característico que depende de su composición, tamaño y morfología [39].

Gracias a esta versatilidad y a la disponibilidad de numerosos métodos sencillos para su síntesis, las nanopartículas metálicas se han aplicado ampliamente en sensores ópticos, electroquímicos y catalíticos [40, 41].

Estos sensores han demostrado ser eficaces en la detección de diversos compuestos de interés, tales como:

- compuestos orgánicos como la glucosa, relevantes en aplicaciones biomédicas;
- contaminantes como metales pesados, de interés en el monitoreo ambiental;
- especies reactivas como el H_2O_2 , cruciales en aplicaciones industriales y de salud.

Las nanopartículas de plata (Ag NPs) se han consolidado como uno de los nanomateriales más ampliamente utilizados en el desarrollo de tecnologías de sensores [42, 43, 44], gracias a sus propiedades ópticas y químicas distintivas.

En particular, su capacidad para presentar resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR) permite que absorban y dispersen luz a longitudes de onda específicas, generalmente dentro del espectro visible, entre los 400 y 500 nm [45, 46], lo que corresponde al color azul.

Además, las propiedades catalíticas excepcionales de las Ag NPs, junto con su alta selectividad, las hacen particularmente aptas como medio de detección para H_2O_2 [47, 48, 49]. En esta reacción, las nanopartículas catalizan la descomposición del H_2O_2 en agua y oxígeno. A su vez, el H_2O_2 oxida las Ag NPs, degradándolas y generando cambios observables y cuantificables en la coloración y la absorbancia del sistema [50].

Esta interacción sirve como base para el diseño de sensores ópticos de H_2O_2 utilizando Ag NPs como componente activo.

3.3. Aprendizaje de máquina y redes neuronales

Una de las tecnologías que ha ganado mayor relevancia en los últimos años es el uso de algoritmos de aprendizaje de máquina, una rama de la inteligencia artificial enfocada en el desarrollo de algoritmos capaces de reconocer patrones y tomar decisiones a partir de conjuntos de datos, sin necesidad de programar explícitamente cada tarea que realiza el sistema [51, 52, 53].

Dado que estas técnicas se basan en la identificación de patrones en los datos, los algoritmos de aprendizaje de máquina pueden realizar predicciones sobre nuevos datos distintos a los empleados durante su entrenamiento [54, 55]. Esto los hace especialmente útiles en aplicaciones donde la relación entre las variables de entrada y salida es demasiado compleja para ser modelada mediante métodos analíticos tradicionales.

Una de las clases más relevantes dentro del aprendizaje de máquina son las redes neuronales artificiales (ANNs, por sus siglas en inglés), las cuales son modelos de aprendizaje supervisado que se entrenan con datos etiquetados [56, 57].

Estas redes están inspiradas en la estructura y función de las neuronas del sistema nervioso, y están formadas por nodos o “neuronas” organizadas en capas: una capa de entrada que recibe los datos, una o más capas ocultas que procesan la información, y una capa de salida que genera el resultado final [58].

De forma fundamental, la conexión entre neuronas tiene un peso que indica la importancia de los valores transmitidos, y cada neurona posee un sesgo que ajusta la salida independientemente de la entrada. Cada neurona calcula una suma ponderada de sus entradas, la cual es procesada por una función de activación que determina si la señal debe propagarse hacia la siguiente capa [59].

El entrenamiento del modelo ANN se realiza mediante algoritmos como *backpropagation* (retropropagación) o *gradient descent* (descenso de gradiente), que ajustan los pesos para minimizar de forma iterativa la función de pérdida del modelo [60, 61]. A lo largo de un número determinado de ciclos de entrenamiento (épocas), la red es capaz de aprender patrones complejos y mejorar su rendimiento.

Gracias a su gran eficacia para el manejo de grandes conjuntos de datos con un gran número de carac-

terísticas, las redes neuronales artificiales (ANNs, por sus siglas en inglés) se han convertido en herramientas importantes para su uso en aplicaciones de aprendizaje automático, particularmente en el análisis de imágenes, sonido, lenguaje y clasificación de señales, incluyendo datos biomédicos [62, 63, 64, 65].

Entre las aplicaciones de las ANNs para el análisis de imágenes, una de las que más ha destacado es la clasificación y detección de objetos, especialmente en el campo de visión por computadora (computer vision). Para estas tareas, las redes neuronales asignan datos de entrada a una categoría predefinida, basándose en las características extraídas del dato de entrada y los datos usados para entrenamiento [66].

Uno de los modelos más utilizados en este ámbito es YOLOv5 (You Only Look Once, sólo miras una vez, versión 5), basado en redes neuronales convolucionales (CNN) y diseñado para la detección y clasificación de objetos rápida y en tiempo real a través de visión por computadora, dividiendo la imagen de entrada en una cuadrícula, realizando detecciones de extremo a extremo de la imagen en una sola barrida [67, 68].

Este modelo, gracias a su eficiencia computacional y precisión, se ha convertido en uno de los más utilizados para su uso en dispositivos embebidos o sistemas con recursos computacionales limitados, lo que permite que sea utilizado para analizar de forma automática imágenes de enfermedades en plantas, diagnóstico médico, control de calidad, vigilancia, entre otros, incluyendo interpretación de datos espectroscópicos.

La integración de redes neuronales artificiales (ANNs) en tecnologías de sensores ha permitido una mejora significativa en el desarrollo de nuevas y más precisas aplicaciones de sensores, además de facilitar el procesamiento, la interpretación y el uso de metodologías de detección.

Contrario a otros sistemas de detección, que dependen de calibración y reglas o umbrales definidos de forma explícita, las redes neuronales pueden aprender patrones de mayor complejidad a partir de datos con características difíciles de tomar en cuenta al momento de interpretar y clasificar datos por métodos tradicionales.

Gracias a su capacidad para filtrar ruido, detectar anomalías y clasificar datos de entrada de forma automática, las ANNs permiten la integración eficiente de sensores físicos con algoritmos de aprendizaje automático, facilitando el desarrollo de sensores de alta precisión que requieren mínima intervención humana.

Capítulo 4. Metodología

4.1. Diseño y fabricación de dispositivo

Se llevó a cabo el diseño y fabricación del dispositivo a partir de la computadora monoplaca *Raspberry Pi 4*, utilizando el módulo de cámara *Picam* y un espectroscopio de mano (Figura 10). El funcionamiento del dispositivo está basado en el de un espectrofotómetro, donde la radiación de una fuente de luz es pasada a través de un selector de longitud de onda, resultando en un haz de luz monocromático, el cual se pasa a través de una muestra que absorbe parte de la luz incidente, resultando en un haz de luz de menor intensidad, que es medido por un fotodetector, calculando la cantidad de luz absorbida.

De forma similar, el dispositivo propuesto es capaz de medir la cantidad de luz absorbida por una muestra a distintas longitudes de onda, con dos diferencias clave: el uso de una cámara para observar simultáneamente el espectro completo de luz visible, y el acomodo de la muestra directamente frente a la fuente de luz, difractando el haz emitido tras atravesar la muestra.

El diseño de la carcasa donde se montaron los componentes del dispositivo sensor fue realizado en el software en línea de diseño asistido por computadora *Tinkercad*, y fabricado mediante manufactura aditiva (impresión 3D) utilizando la impresora 3D *Ender 3* de *Creativity*.

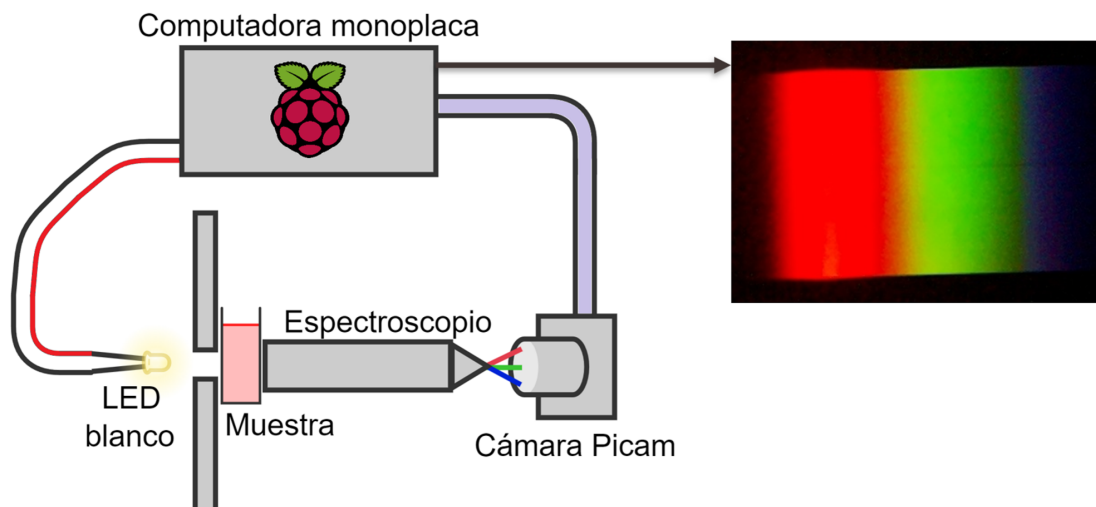


Figura 2. Dispositivo sensor construido con *Raspberry Pi 4*, módulo *Picam* y espectroscopio de mano.

4.2. Síntesis de Ag NPs

Se realizó la síntesis de nanopartículas de plata a partir del proceso de síntesis de nanopartículas metálicas de *Turkevich*. Para esto, se pesaron 34 mg de AgNO_3 y se diluyeron en un matraz aforado de 50 mL con agua destilada, obteniendo una solución de AgNO_3 a 4.0 mM. De forma similar, se pesaron 29 mg de citrato de sodio ($\text{NaH}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$) y se diluyeron en un matraz aforado de 10 mL, obteniendo una solución de citrato de sodio a 10 mM.

Se vertió la solución de AgNO_3 en un vaso de precipitados de 100 mL y se colocó sobre un agitador magnético con calentamiento (Figura 3). Cuando la solución alcanzó los 80 °C, se agitó con un ultrasonificador, y se inició la síntesis de nanopartículas al gotear la solución de citrato de sodio 10 mM durante 5 minutos, manteniendo la temperatura de la mezcla constante en 80 °C (Figura 4).

Tras 30 minutos de reacción, la solución fue retirada del agitador magnético y se continuó la agitación ultrasónica por 30 minutos adicionales. Finalmente, la suspensión de nanopartículas fue almacenada para posteriores pruebas.

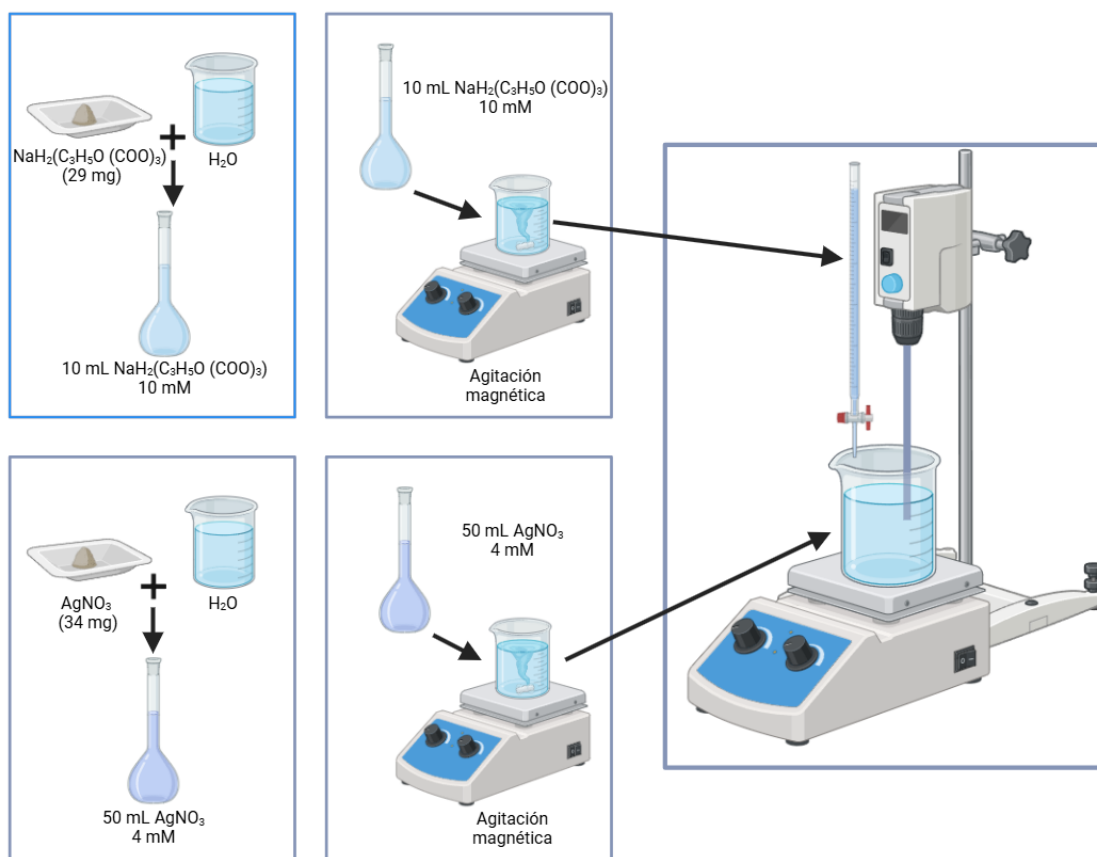


Figura 3. Preparación de soluciones y arreglo de síntesis para las nanopartículas de Ag.

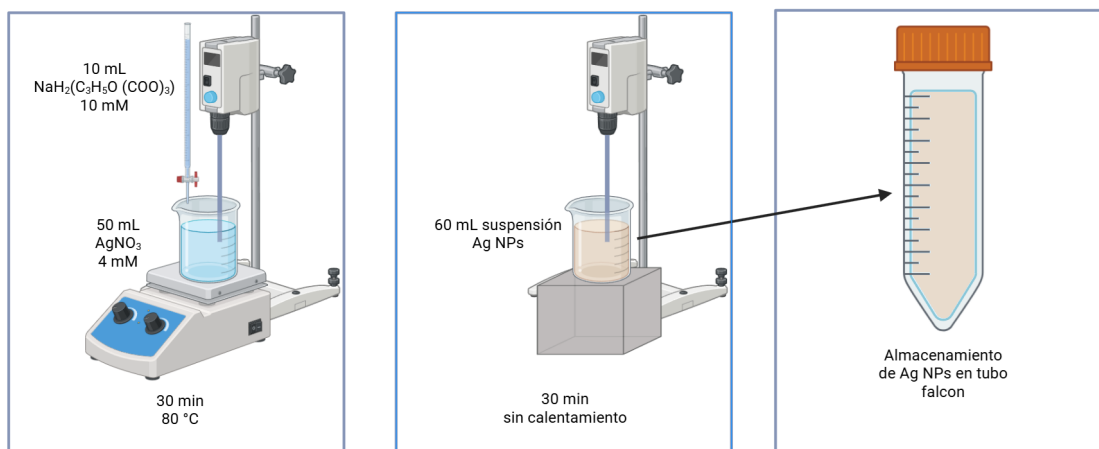


Figura 4. Síntesis y almacenamiento de nanopartículas de Ag.

4.3. Base de datos

Para la creación del conjunto de datos, se utilizó el módulo de cámara Picam de 5 MP, con un lente de 12 mm gran angular, en conjunto con el espectroscopio de refracción Gain Express de 55 mm y un diodo emisor de luz (LED) blanco para iluminar la muestra (Figura 5).

Este sistema permitió capturar el espectro de luz transmitido a través de las muestras, lo cual fue esencial para la generación de la base de datos utilizada en el entrenamiento de los modelos de aprendizaje automático.

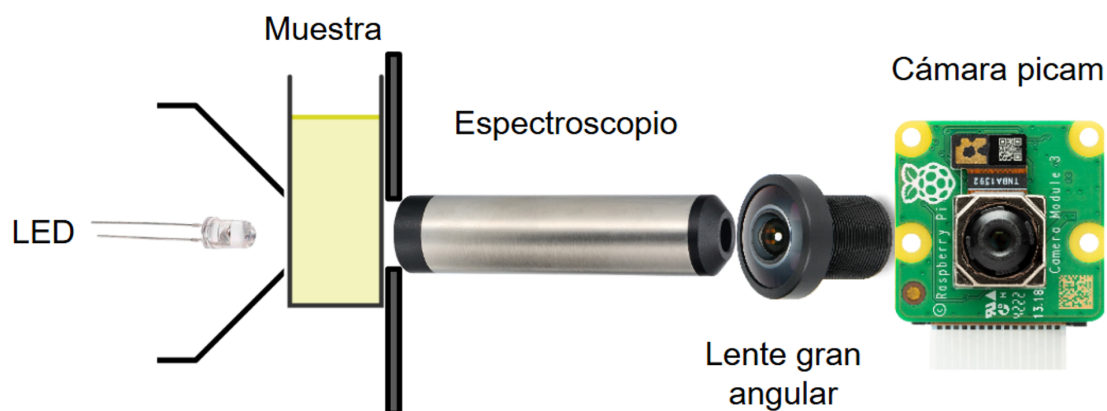


Figura 5. Configuración experimental para la adquisición de datos espectrales.

Se capturó la imagen espectroscópica de Ag NPs a distintas concentraciones de H_2O_2 agregando H_2O_2

en pequeños incrementos (Tabla 1) sobre una muestra de 1 mL de Ag NPs dentro de una cubetilla desechable para espectrofotómetro UV-Vis de poliestireno. La mezcla se sonicó durante 5 minutos, y posteriormente fue colocada en el portamuestras del dispositivo.

Con el sistema de captura se registraron 200 imágenes por cada muestra. Se prepararon 12 clases correspondientes a diferentes concentraciones, repitiendo el procedimiento para cada una, lo que resultó en un total de 400 imágenes por clase y 4800 imágenes en total (Figura 6).

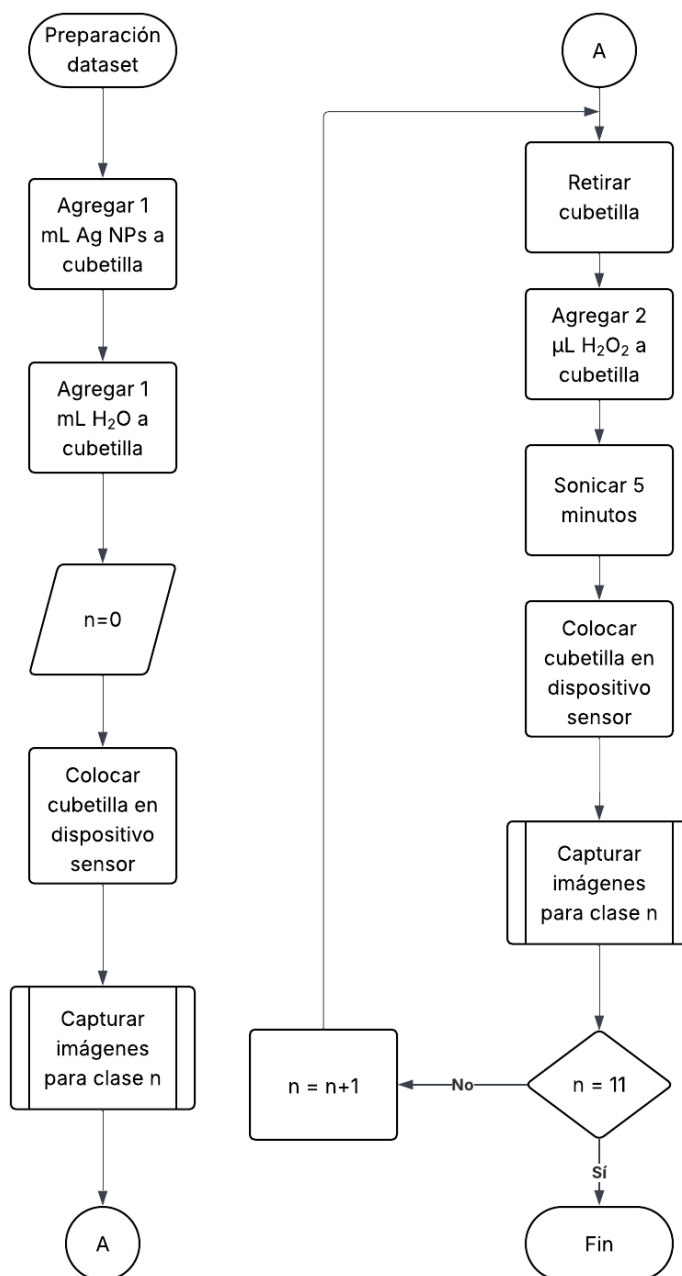


Figura 6. Diagrama de flujo del procedimiento de captura de imágenes espectroscópicas para distintas concentraciones de H_2O_2 .

Tabla 1. Concentraciones de H_2O_2 utilizadas para la preparación del conjunto de datos.

| Clase | $[H_2O_2]$ (mM) | $[H_2O_2]$ (ppm) |
|-------|-----------------|------------------|
| 0 | 0.00 | 0 |
| 1 | 17.60 | 597 |
| 2 | 35.14 | 1192 |
| 3 | 52.60 | 1785 |
| 4 | 70.00 | 2376 |
| 5 | 87.33 | 2964 |
| 6 | 104.58 | 3550 |
| 7 | 121.78 | 4133 |
| 8 | 138.90 | 4715 |
| 9 | 155.95 | 5293 |
| 10 | 172.94 | 5870 |
| 11 | 189.96 | 6445 |

4.4. Preprocesamiento

Para el preprocesamiento de datos, se aplicaron una serie de técnicas de procesamiento de imágenes para preparar cada imagen capturada por el dispositivo para su uso en el entrenamiento de la red neuronal. Se aplicó un filtro de reducción de ruido y se utilizó la ecualización de histograma para minimizar perturbaciones y mejorar el contraste, respectivamente. Finalmente, se realizó una normalización espectral mediante reescalado para ecualizar la representación de las características individuales de cada muestra.

Las imágenes utilizadas, de dimensiones 640×480 , se conservaron en formato de 3 canales (color), con el fin de preservar las características del espectro de cada muestra.

4.5. Entrenamiento

Antes de comenzar el entrenamiento del modelo, se organizó de forma apropiada el conjunto de datos que se utilizó para el entrenamiento. Para preparar el conjunto de datos para el método de evaluación *holdout*, este se dividió en tres carpetas: una conteniendo los datos utilizados para entrenamiento (*train*), otra para validación (*val*), y otra para pruebas con datos no utilizados en el entrenamiento (*test*), conteniendo el 70, 20 y 10 % de las imágenes, respectivamente.

A su vez, estas carpetas están divididas en dos subcarpetas: *images*, conteniendo las imágenes utilizadas

para el entrenamiento en formato `.jpg`, y `labels`, conteniendo las etiquetas que relacionan cada imagen con su clase en formato de documentos de texto `.txt`.

Se realizó el entrenamiento del modelo YOLOv5 con el conjunto de datos preparado utilizando los pesos (*weights*) preentrenados de YOLOv5x, desarrollado a lo largo de 100 épocas, con un tamaño de lote (*batch size*) de 16 y tamaño de imagen de entrada de 640×640 píxeles. Se utilizó el optimizador de descenso de gradiente estocástico (SGD), con tasa de aprendizaje inicial de 0.01, factor de momento de 0.937 y decaimiento de peso de 0.0005.

Se habilitaron parámetros de aumentación de datos, incluyendo variaciones en el espacio HSV (matiz, saturación y valor), escalado (hasta 50%), traslación (hasta 10%) y aumento de mosaico. El entrenamiento se realizó sin congelar capas, permitiendo la adaptación de todas las capas al conjunto de datos.

4.6. Espectrofotómetro UV-Vis

Con el fin de obtener el espectro de absorbancia y caracterizar las propiedades ópticas de las Ag NPs, se utilizó la espectrofotometría UV-Vis mediante el espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 10S Vis (Figura 8). Este instrumento provee información sobre la correcta síntesis de las nanopartículas, así como su concentración y un estimado de su tamaño.

Para ello, se colocaron 2 mL de la suspensión de Ag NPs dentro de una cubetilla de cuarzo, la cual fue cargada en el espectrofotómetro para realizar un barrido de absorbancia en el rango de 200 a 800 nm de longitud de onda. Además, este procedimiento fue utilizado para comprobar la viabilidad del uso de Ag NPs como medio detector de H_2O_2 , mediante la realización de una medición espectrofotométrica para cada concentración de H_2O_2 preparada.

Se obtuvo una curva de calibración de absorbancia contra concentración de H_2O_2 , donde la intensidad de la absorbancia disminuye en función de la concentración presente de H_2O_2 .



Figura 7. Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific GENESYS 10S Vis utilizado para la caracterización óptica de las nanopartículas de plata.

Capítulo 5. Resultados y Discusión

5.1. Síntesis de Ag NPs por el método de Turkevich

Utilizando el método de síntesis de nanopartículas metálicas de Turkevich, descrito en la Sección 4.2 se llevó a cabo la obtención de Ag NPs.

Durante el proceso de síntesis, se observó un cambio progresivo en la coloración de la solución, pasando de un tono blanquecino transparente a un color amarillo-marrón oscuro, lo cual es característico de la formación de nanopartículas de plata debido a su resonancia de plasmón superficial localizada.

La suspensión coloidal obtenida fue almacenada en un tubo Falcon de 50 mL y reservada para posteriores caracterizaciones y experimentos.

5.2. Espectrofotometría UV-Vis

Utilizando la espectrofotometría UV-Vis, se obtuvo el espectro de absorbancia para la suspensión de Ag NPs sintetizada, en un rango de 200 a 600 nm de longitud de onda (Figura 8).

El espectro obtenido muestra una banda de absorbancia prominente centrada alrededor de los 450 nm, correspondiente al color azul del espectro visible, lo cual es un comportamiento característico de la resonancia de plasmón superficial localizada en nanopartículas de plata.

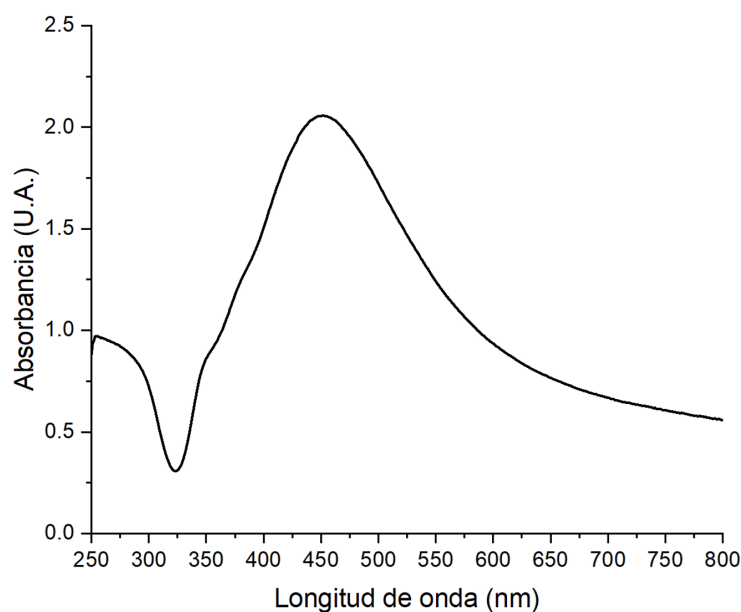


Figura 8. Espectro de absorbanca UV-Vis de la suspensión de Ag NPs. Se observa una banda de absorción centrada en los 450 nm.

Así mismo, la espectrofotometría UV-Vis permitió corroborar la viabilidad del uso de mediciones espectrofotométricas para la detección de H_2O_2 sobre muestras de Ag NPs.

Al medir el espectro de absorbanca de las muestras de Ag NPs a distintas concentraciones de H_2O_2 , se logró establecer una clara relación entre la concentración de H_2O_2 sobre la muestra, resultando esta inversamente proporcional a la intensidad de la banda de absorbanca de las Ag NPs.

En la Figura 9 se observa que a mayor concentración de H_2O_2 , la curva característica de absorbanca de las Ag NPs pierde intensidad progresivamente, hasta mostrarse completamente plana al llegar a 189.86 mM de H_2O_2 , indicando la degradación total de las nanopartículas en la muestra.

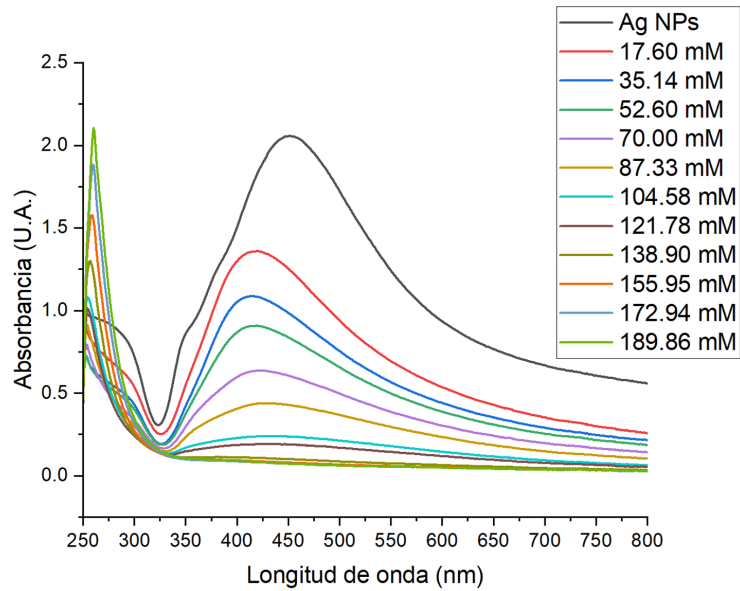


Figura 9. Espectros de absorbanza UV-Vis de muestras de Ag NPs sometidas a distintas concentraciones de H₂O₂. Se observa una disminución en la intensidad de la banda de absorbanza conforme aumenta la concentración del peróxido.

5.3. Fabricación de dispositivo sensor

Se diseñó una carcasa para contener y fijar la computadora monoplaca a los componentes ópticos necesarios para el dispositivo sensor utilizando el software de diseño asistido por computadora Tinkercad (Figura 10 A), B) y C)). Esta se fabricó a través de manufactura aditiva utilizando la impresora 3D Creality Ender 3, y se ensambló utilizando tornillos de acero M3 (Figura 10 D)).

El dispositivo consiste en una lámpara LED que ilumina el soporte portamuestras, el cual deja pasar la luz de la lámpara a través de la muestra para hacer incidir el haz sobre la entrada del lente espectroscopio, el cual está colocado frente a la cámara Picam, proyectando a esta la imagen del espectro de luz emitido por la lámpara que pasa a través de la muestra.

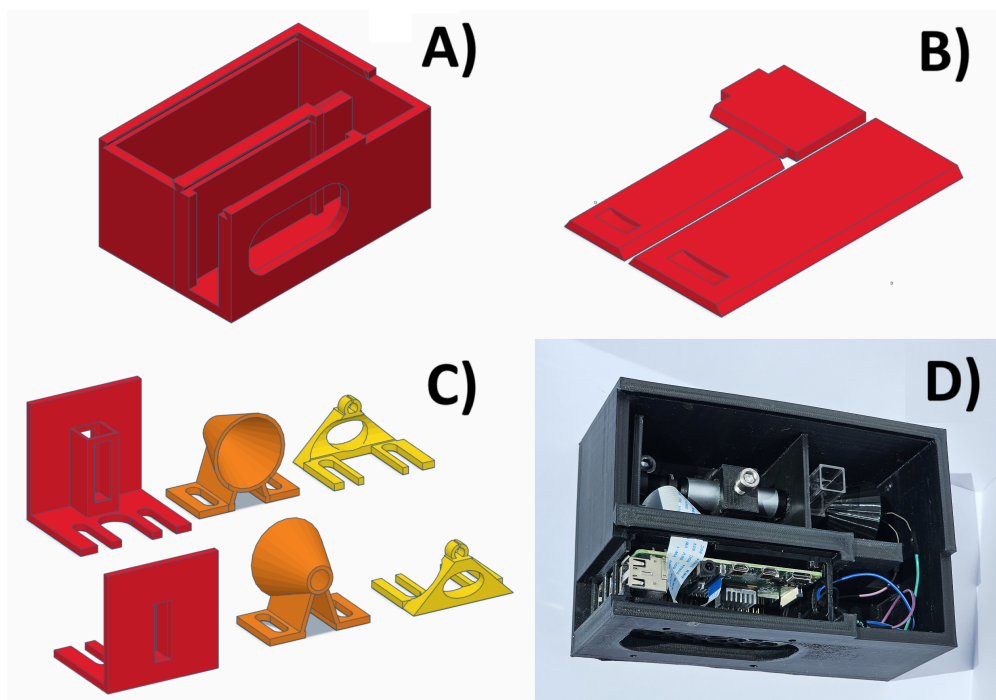


Figura 10. A) diseño de la carcasa del dispositivo sensor en Tinkercad, B) tapas, C) piezas de soporte y D) dispositivo ensamblado con componentes impresos en 3D y fijados con tornillos M3.

5.4. Creación de conjunto de datos

El dispositivo fabricado, al hacer uso de imágenes captadas a través de una cámara para realizar mediciones e inferencias a través del modelo de red neuronal YOLOv5, es capaz de capturar imágenes aptas para su uso en la fabricación del conjunto de datos para el entrenamiento del modelo. Por lo tanto, se utilizó para capturar imágenes de muestras de Ag NPs a distintas concentraciones de H_2O_2 , capturando 400 imágenes de Ag NPs a cada una de 12 concentraciones de H_2O_2 , resultando en un conjunto de datos de 4800 imágenes.

Cada imagen contiene el espectro de luz que atraviesa la muestra, el cuál aumenta su intensidad conforme aumenta la concentración de H_2O_2 presente en la misma (Figura 11).

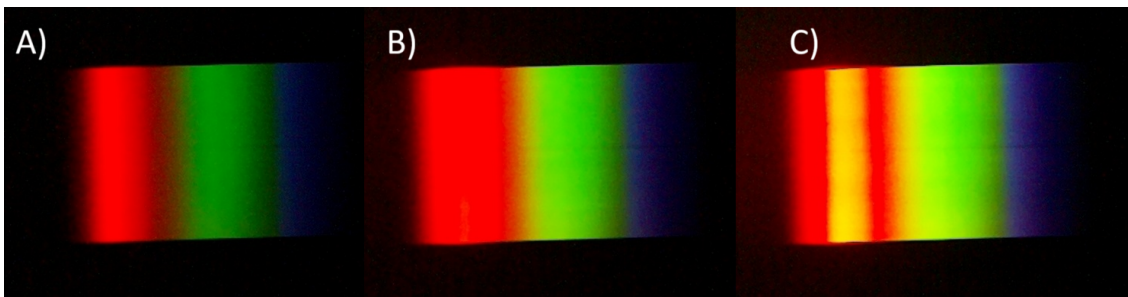


Figura 11. Ejemplos de imágenes captadas por el dispositivo sensor, mostrando el espectro de luz transmitido para muestras de Ag NPs. A) 17.6 mM, B) 87.3 mM y C) 189.8 mM concentraciones de H_2O_2 .

5.5. Entrenamiento de redes neuronales

Se realizó el entrenamiento de la red neuronal a partir del modelo YOLOv5, utilizando el conjunto de datos de imágenes del espectro de luz que atraviesa Ag NPs a distintas concentraciones de H_2O_2 generado por el dispositivo. Durante este proceso, el modelo alcanzó un alto rendimiento en el conjunto de datos de validación, al haber presentado una precisión promedio (mAP) de 0.807 para un umbral de IoU (intersección sobre unión) de 0.5 (mAP@0.5, Figura 12 A)), y una precisión promedio de 0.7965 para múltiples umbrales (mAP@0.5:0.95, Figura 12 B)), indicando una alta capacidad del modelo para la detección de objetos con alta precisión, incluso bajo condiciones de umbral más estrictas.

La recuperación promedio del modelo fue de 0.92 (recall, Figura 12 C)), indicando una alta capacidad del modelo para identificar el espectro presente en las imágenes, mientras que la precisión promedio fue de 0.7068 (precision, Figura 12 D)), lo que sugiere la posibilidad de falsas detecciones positivas o errores al clasificar los espectros detectados.

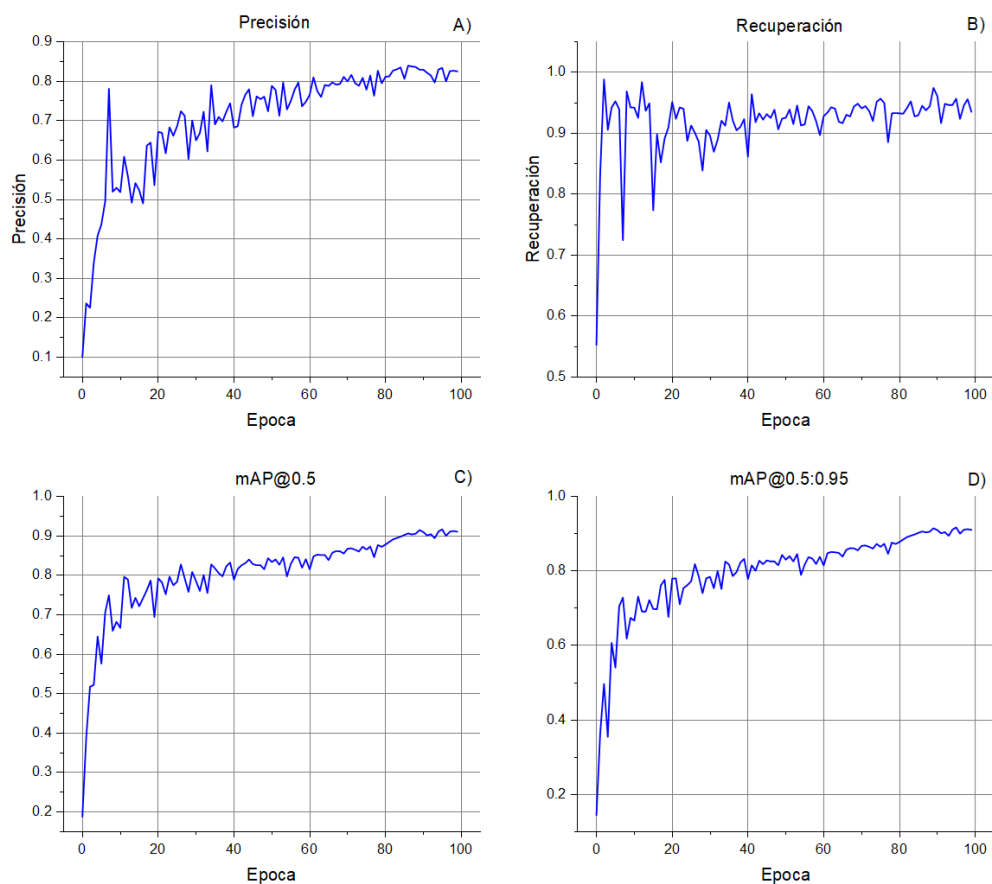


Figura 12. Métricas de rendimiento del modelo YOLOv5 durante el entrenamiento

Los resultados de validación por época se presentan en la Tabla 2

Tabla 2. Resultados de Entrenamiento YOLOv5 por Época

| Época | Precisión | Recuperación | mAP@0.5 | mAP@0.5:0.95 |
|---------|-----------|--------------|---------|--------------|
| 1.00000 | 0.23663 | 0.83315 | 0.38806 | 0.36310 |
| 2.00000 | 0.22542 | 0.98822 | 0.51736 | 0.49659 |
| 3.00000 | 0.33997 | 0.90551 | 0.52204 | 0.35476 |
| 4.00000 | 0.40839 | 0.94215 | 0.64481 | 0.60686 |
| 5.00000 | 0.43688 | 0.95238 | 0.57608 | 0.54065 |
| 6.00000 | 0.49587 | 0.93940 | 0.70586 | 0.70520 |
| 7.00000 | 0.78077 | 0.72437 | 0.74955 | 0.72830 |
| 8.00000 | 0.51978 | 0.96877 | 0.65952 | 0.61824 |
| 9.00000 | 0.52991 | 0.94247 | 0.68200 | 0.67415 |

Continúa en la siguiente página

| Época | Precisión | Recuperación | mAP@0.5 | mAP@0.5:0.95 |
|----------|-----------|--------------|---------|--------------|
| 10.00000 | 0.51845 | 0.94193 | 0.66675 | 0.66675 |
| 11.00000 | 0.60881 | 0.92515 | 0.79635 | 0.73115 |
| 12.00000 | 0.55912 | 0.98384 | 0.78948 | 0.69126 |
| 13.00000 | 0.49221 | 0.93671 | 0.71758 | 0.69080 |
| 14.00000 | 0.54166 | 0.94916 | 0.74303 | 0.72210 |
| 15.00000 | 0.52347 | 0.77352 | 0.72149 | 0.69782 |
| 16.00000 | 0.49020 | 0.89822 | 0.74193 | 0.69756 |
| 17.00000 | 0.63673 | 0.85214 | 0.76193 | 0.76099 |
| 18.00000 | 0.64452 | 0.89137 | 0.78713 | 0.77621 |
| 19.00000 | 0.53636 | 0.90949 | 0.69433 | 0.67662 |
| 20.00000 | 0.67143 | 0.95129 | 0.79235 | 0.77974 |
| 21.00000 | 0.66960 | 0.92367 | 0.78232 | 0.77987 |
| 22.00000 | 0.61716 | 0.94229 | 0.75201 | 0.71060 |
| 23.00000 | 0.68289 | 0.93991 | 0.79667 | 0.75448 |
| 24.00000 | 0.66146 | 0.88744 | 0.77474 | 0.76191 |
| 25.00000 | 0.68610 | 0.91252 | 0.78359 | 0.77207 |
| 26.00000 | 0.72401 | 0.90048 | 0.82760 | 0.81838 |
| 27.00000 | 0.71202 | 0.88612 | 0.79202 | 0.78575 |
| 28.00000 | 0.60251 | 0.83889 | 0.75788 | 0.74032 |
| 29.00000 | 0.70036 | 0.90550 | 0.80859 | 0.78023 |
| 30.00000 | 0.65003 | 0.89588 | 0.78538 | 0.78412 |
| 31.00000 | 0.66837 | 0.86954 | 0.76032 | 0.75364 |
| 32.00000 | 0.72258 | 0.88941 | 0.80073 | 0.80010 |
| 33.00000 | 0.62208 | 0.92043 | 0.75537 | 0.75164 |
| 34.00000 | 0.78990 | 0.91244 | 0.82770 | 0.82528 |
| 35.00000 | 0.69038 | 0.95023 | 0.81741 | 0.81741 |
| 36.00000 | 0.70944 | 0.92122 | 0.80566 | 0.78641 |
| 37.00000 | 0.69810 | 0.90479 | 0.79770 | 0.79729 |
| 38.00000 | 0.72279 | 0.91042 | 0.82302 | 0.82219 |
| 39.00000 | 0.74409 | 0.92321 | 0.83256 | 0.83234 |
| 40.00000 | 0.68217 | 0.86121 | 0.78910 | 0.77849 |

Continúa en la siguiente página

| Época | Precisión | Recuperación | mAP@0.5 | mAP@0.5:0.95 |
|----------|-----------|--------------|---------|--------------|
| 41.00000 | 0.68578 | 0.96394 | 0.81629 | 0.81517 |
| 42.00000 | 0.74029 | 0.91813 | 0.82555 | 0.80061 |
| 43.00000 | 0.76567 | 0.93286 | 0.83099 | 0.82769 |
| 44.00000 | 0.77946 | 0.92213 | 0.84004 | 0.81836 |
| 45.00000 | 0.71127 | 0.93135 | 0.82845 | 0.82830 |
| 46.00000 | 0.76161 | 0.92504 | 0.82567 | 0.82552 |
| 47.00000 | 0.75457 | 0.93853 | 0.82555 | 0.82555 |
| 48.00000 | 0.76071 | 0.90625 | 0.81549 | 0.81541 |
| 49.00000 | 0.72390 | 0.92386 | 0.84353 | 0.84308 |
| 50.00000 | 0.78826 | 0.92549 | 0.83371 | 0.83004 |
| 51.00000 | 0.77821 | 0.93892 | 0.84039 | 0.83987 |
| 52.00000 | 0.71265 | 0.91499 | 0.82680 | 0.82550 |
| 53.00000 | 0.79660 | 0.94542 | 0.84549 | 0.84549 |
| 54.00000 | 0.72835 | 0.91284 | 0.79717 | 0.78943 |
| 55.00000 | 0.74949 | 0.91434 | 0.82863 | 0.81774 |
| 56.00000 | 0.77818 | 0.94453 | 0.84614 | 0.83737 |
| 57.00000 | 0.79698 | 0.93614 | 0.84469 | 0.83322 |
| 58.00000 | 0.73647 | 0.91997 | 0.81925 | 0.81860 |
| 59.00000 | 0.74805 | 0.89691 | 0.84096 | 0.83806 |
| 60.00000 | 0.76541 | 0.92802 | 0.81493 | 0.81474 |
| 61.00000 | 0.80987 | 0.93387 | 0.84785 | 0.84777 |
| 62.00000 | 0.77513 | 0.94264 | 0.85266 | 0.85111 |
| 63.00000 | 0.76012 | 0.94035 | 0.85131 | 0.85001 |
| 64.00000 | 0.79058 | 0.91882 | 0.85142 | 0.84862 |
| 65.00000 | 0.78797 | 0.91636 | 0.83856 | 0.83856 |
| 66.00000 | 0.79689 | 0.93027 | 0.85737 | 0.85686 |
| 67.00000 | 0.79141 | 0.92752 | 0.86147 | 0.86139 |
| 68.00000 | 0.79296 | 0.94408 | 0.86111 | 0.86072 |
| 69.00000 | 0.81107 | 0.94847 | 0.85542 | 0.85542 |
| 70.00000 | 0.79965 | 0.94096 | 0.86747 | 0.86735 |
| 71.00000 | 0.81610 | 0.94455 | 0.86842 | 0.86842 |

Continúa en la siguiente página

| Época | Precisión | Recuperación | mAP@0.5 | mAP@0.5:0.95 |
|----------|-----------|--------------|---------|--------------|
| 72.00000 | 0.79497 | 0.93634 | 0.86495 | 0.86485 |
| 73.00000 | 0.78853 | 0.92002 | 0.86050 | 0.86002 |
| 74.00000 | 0.80883 | 0.95173 | 0.87269 | 0.87269 |
| 75.00000 | 0.77867 | 0.95658 | 0.86539 | 0.86488 |
| 76.00000 | 0.81441 | 0.94962 | 0.87310 | 0.87310 |
| 77.00000 | 0.76310 | 0.88532 | 0.84612 | 0.84585 |
| 78.00000 | 0.82654 | 0.93262 | 0.87694 | 0.87626 |
| 79.00000 | 0.79471 | 0.93315 | 0.87241 | 0.87241 |
| 80.00000 | 0.81102 | 0.93257 | 0.87789 | 0.87785 |
| 81.00000 | 0.81226 | 0.93208 | 0.88453 | 0.88453 |
| 82.00000 | 0.82695 | 0.94130 | 0.89121 | 0.89121 |
| 83.00000 | 0.83019 | 0.95221 | 0.89473 | 0.89456 |
| 84.00000 | 0.83492 | 0.92747 | 0.89812 | 0.89789 |
| 85.00000 | 0.80615 | 0.92962 | 0.90256 | 0.90229 |
| 86.00000 | 0.83958 | 0.94512 | 0.90621 | 0.90621 |
| 87.00000 | 0.83749 | 0.93766 | 0.90363 | 0.90363 |
| 88.00000 | 0.83607 | 0.94396 | 0.90548 | 0.90548 |
| 89.00000 | 0.82954 | 0.97438 | 0.91476 | 0.91476 |
| 90.00000 | 0.82920 | 0.96109 | 0.90997 | 0.90997 |
| 91.00000 | 0.82151 | 0.91664 | 0.90113 | 0.90113 |
| 92.00000 | 0.81448 | 0.94820 | 0.90429 | 0.90429 |
| 93.00000 | 0.79690 | 0.94613 | 0.89436 | 0.89436 |
| 94.00000 | 0.82990 | 0.94636 | 0.91117 | 0.91117 |
| 95.00000 | 0.83382 | 0.95679 | 0.91676 | 0.91676 |
| 96.00000 | 0.79956 | 0.92344 | 0.90040 | 0.90040 |
| 97.00000 | 0.82568 | 0.94525 | 0.91068 | 0.91068 |
| 98.00000 | 0.82647 | 0.95583 | 0.91235 | 0.91235 |
| 99.00000 | 0.82507 | 0.93498 | 0.91055 | 0.91055 |

Así mismo, se obtuvieron las curvas métricas dependientes del umbral de confianza (confidence) del

modelo, donde la curva F1-confianza (Figura 13) promedio alcanzó un valor máximo de F1 de 0.88 a un umbral de confianza de 0.342, siendo este el punto óptimo para maximizar el desempeño de precisión y recuperación del modelo para todas las clases.

La curva precisión-confianza (Figura 14) demostró una clara tendencia del modelo a obtener mayor precisión conforme aumenta el umbral, mientras que la curva recuperación-confianza (Figura 15) muestra una disminución de la recuperación promedio al incrementar el umbral de confianza. Ambos resultados son esperados, ya que a mayor umbral de confianza el modelo descarta predicciones de baja confianza (posibles falsos positivos), lo que incrementa la precisión; sin embargo, también elimina verdaderos positivos con menor confianza, reduciendo la recuperación.

Al analizar estas curvas clase por clase, se observa que los resultados promedio para todas las clases presentan un desempeño menor en comparación con la mayoría de las clases individuales. Esto se debe a que cuatro de las clases mostraron un desempeño considerablemente inferior al resto, correspondientes a las concentraciones más altas de H_2O_2 en la muestra (138 mM, 155 mM, 172 mM y 189 mM). En consecuencia, se obtuvieron mejores resultados para las clases restantes, especialmente a valores altos del umbral de confianza, pero un peor desempeño en las concentraciones elevadas de H_2O_2 bajo estas condiciones, lo cual indica un rango óptimo de detección de entre 0 mM y 121 mM de H_2O_2 .

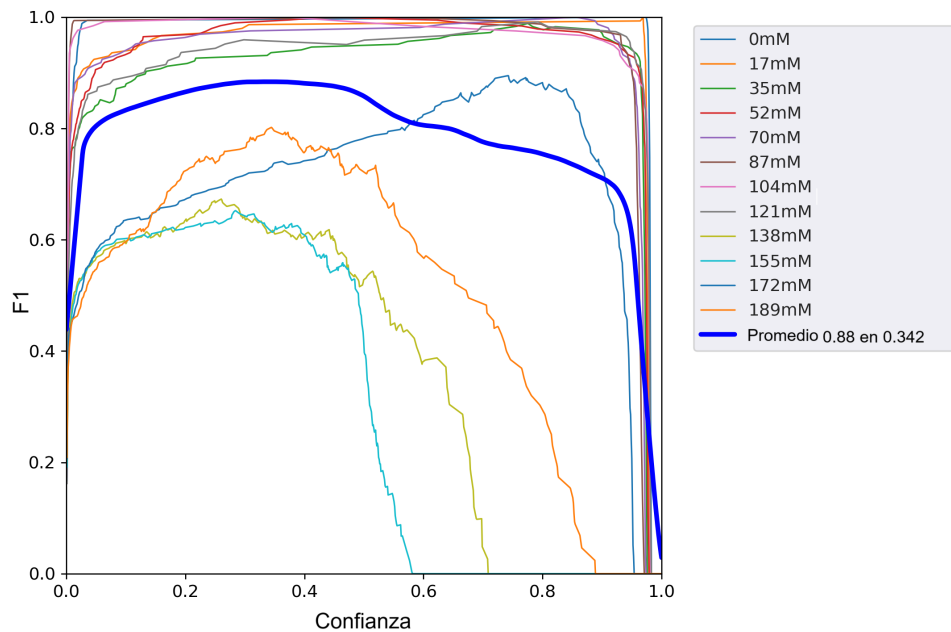


Figura 13. Curva F1-Confianza del modelo YOLOv5. Se observa un valor máximo de F1 de 0.88 a un umbral de confianza de 0.342.

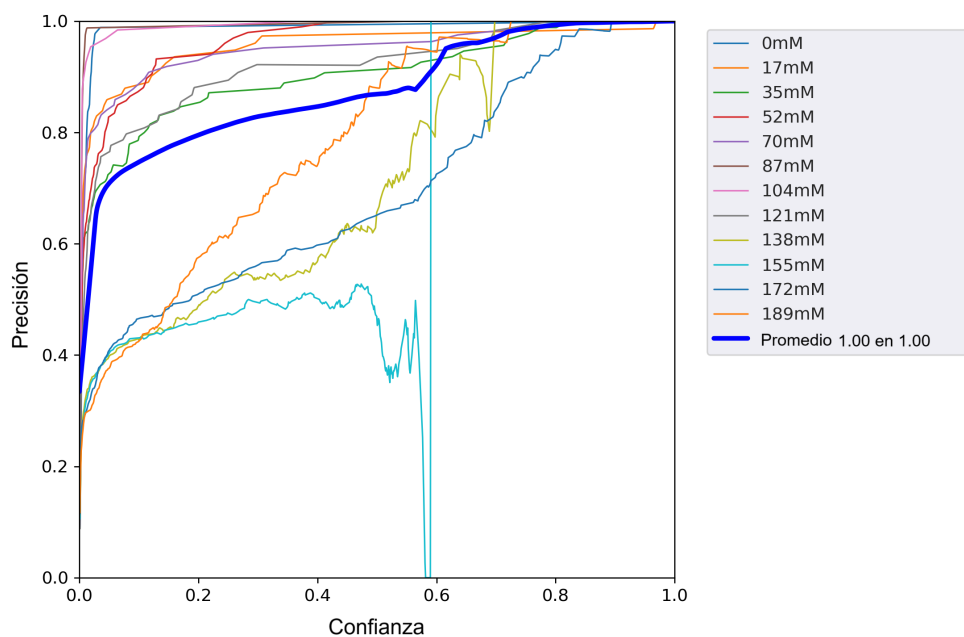


Figura 14. Curva Precisión-Confiianza del modelo YOLOv5. A mayor umbral de confianza, la precisión aumenta.

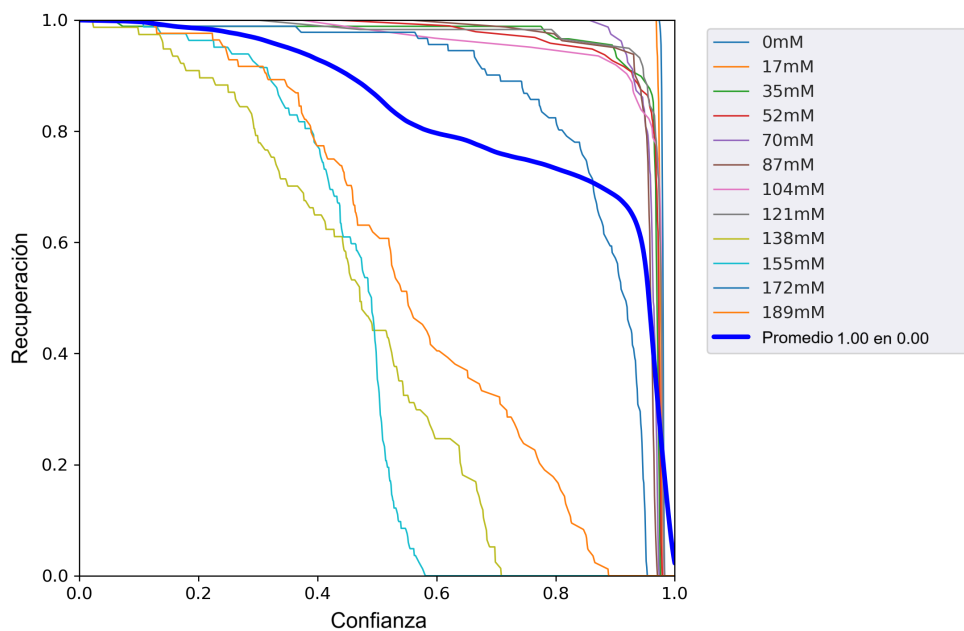


Figura 15. Curva Recuperación-Confiianza del modelo YOLOv5. A mayor umbral de confianza, la recuperación disminuye.

De la misma manera, la matriz de confusión (Figura 16) muestra el rendimiento del modelo clase por clase, donde se refleja de forma más clara el comportamiento del mismo. El modelo presenta tasas de clasificación muy cercanas al 100 % para las clases correspondientes a las concentraciones más bajas de

H₂O₂ (0–121 mM).

Sin embargo, a partir de una concentración de 138 mM, el modelo presenta un aumento significativo en la confusión entre estas clases y sus clases adyacentes, lo que indica una disminución en la capacidad del modelo para distinguir entre las características de los espectros correspondientes a estas concentraciones. Esto se debe a la degradación casi total de las nanopartículas de plata (Ag NPs) en las muestras con mayor concentración de H₂O₂, lo que da como resultado espectros muy similares entre sí. Estos resultados reafirman que el rango efectivo de medición del modelo se encuentra entre 0 y 121 mM de H₂O₂.

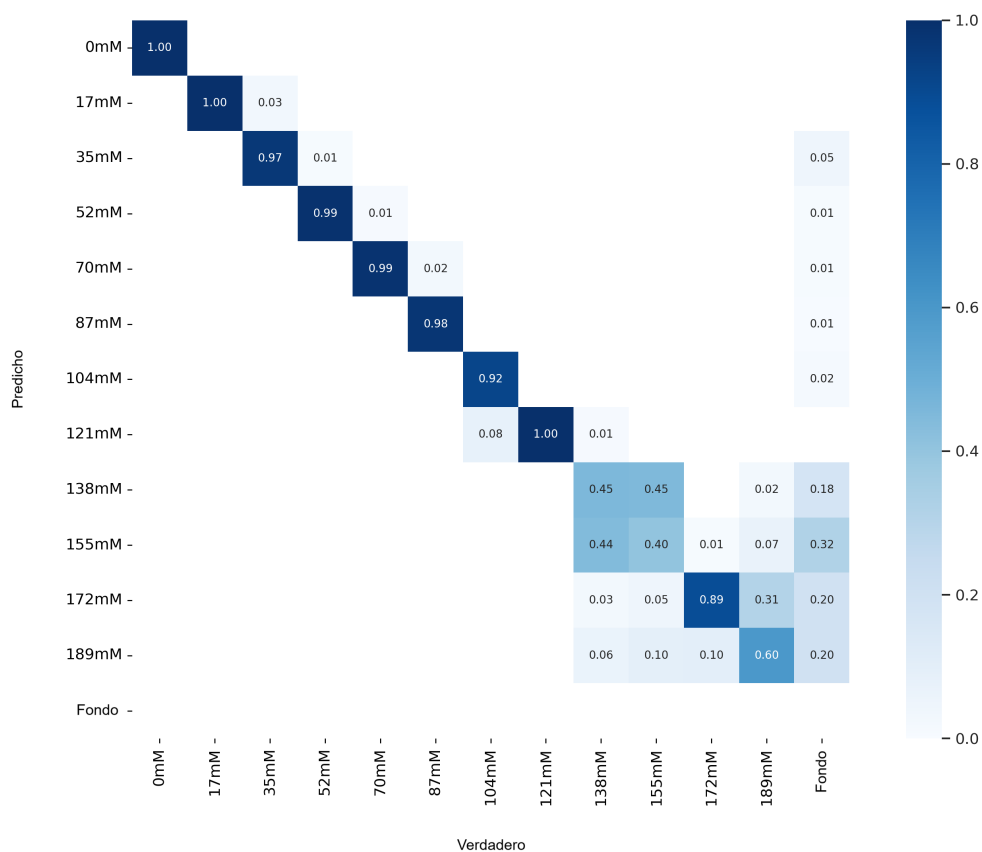


Figura 16. Matriz de confusión del modelo YOLOv5 para la clasificación de espectros de Ag NPs con distintas concentraciones de H₂O₂.

5.5.1. Pruebas de dispositivo sensor

Además de las métricas de evaluación obtenidas durante la validación, se realizaron pruebas adicionales utilizando los datos del subconjunto reservado exclusivamente para pruebas, los cuales no fueron

empleados durante el entrenamiento del modelo.

Se llevaron a cabo inferencias sobre un total de 561 imágenes con el fin de realizar el análisis ROC (Receiver Operating Characteristic, Figura 17). Los resultados obtenidos demuestran una elevada capacidad discriminativa del modelo, con un *Area Under the Curve* (AUC) de 0.914.

Este valor fue calculado a partir de 64 puntos de umbral de confianza diferentes, con valores de confianza en el rango de 0.9831 a 0.9864, lo que indica que el modelo asigna altos niveles de confianza a sus predicciones y mantiene una alta capacidad para distinguir entre clases incluso al trabajar con datos externos al conjunto de entrenamiento.

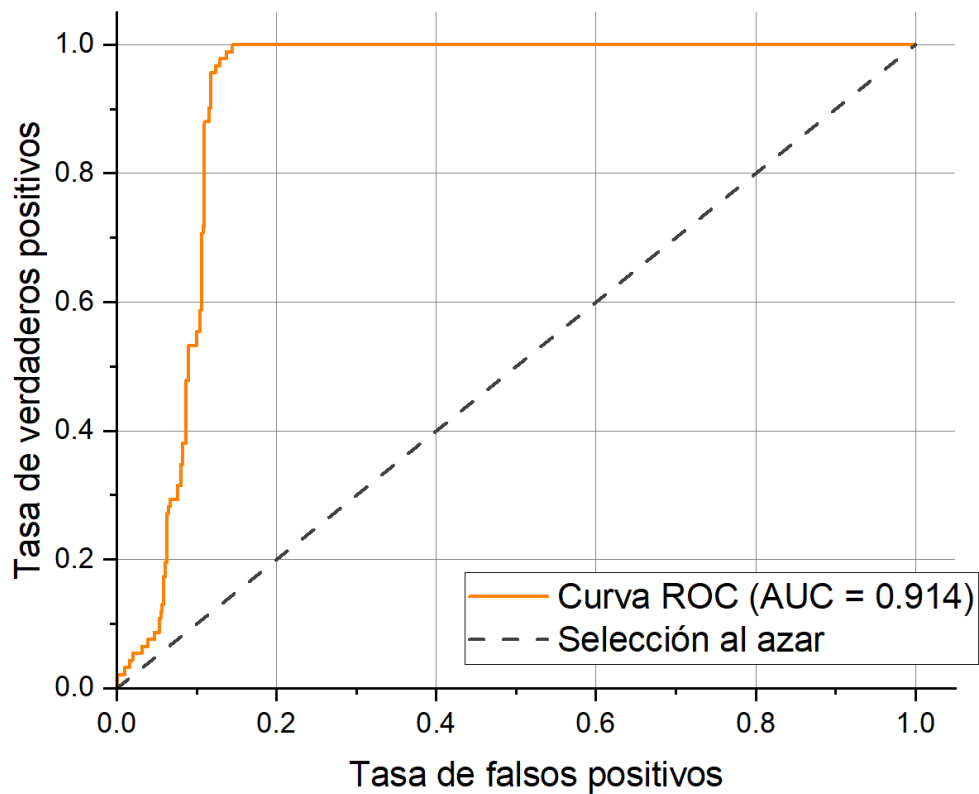


Figura 17. Curva ROC obtenida a partir del conjunto de pruebas, mostrando la capacidad discriminativa del modelo YOLOv5 con un AUC de 0.914.

Capítulo 6. Conclusiones

Se llevó a cabo el proceso de síntesis de nanopartículas metálicas mediante el método de Turkevich, obteniéndose una suspensión de Ag NPs que presentó un espectro de absorbancia característico, con una banda de absorbancia intensa centrada en los 450 nm de longitud de onda.

Asimismo, mediante el uso de espectrofotometría UV-Vis se verificó el funcionamiento de las Ag NPs como medio de detección de H_2O_2 , lo cual permitió el desarrollo de un dispositivo sensor portátil.

Este dispositivo fue empleado para generar un conjunto de datos compuesto por 4800 imágenes espectroscópicas de Ag NPs expuestas a distintas concentraciones de H_2O_2 . Dicho conjunto de datos fue utilizado para entrenar un modelo de red neuronal basado en YOLOv5, orientado a la clasificación de las imágenes espectroscópicas de acuerdo con la concentración de H_2O_2 en la muestra colocada en el dispositivo.

El modelo entrenado mostró un alto rendimiento en la mayoría de las clases, particularmente para concentraciones bajas de H_2O_2 (0 a 121 mM), tal como lo evidencian las métricas de F1, precisión y recuperación, así como la diagonalidad predominante observada en la matriz de confusión.

Sin embargo, para concentraciones más elevadas (138–189 mM), el modelo presentó una disminución en la especificidad, atribuida a la degradación total de las Ag NPs en presencia de altas concentraciones de H_2O_2 . Esta degradación provoca espectros similares entre clases adyacentes, dificultando su clasificación precisa por parte del modelo.

En consecuencia, se concluye que el rango efectivo de medición del sensor fabricado es de 0 a 121 mM de H_2O_2 , mostrando alto potencial para aplicaciones de detección cuantitativa en este intervalo.

6.1. Trabajo a futuro

Como parte del trabajo futuro, se propone optimizar el diseño del sistema óptico del dispositivo sensor, incorporando elementos que mejoren la calidad y resolución espectral de las imágenes captadas. Esto permitiría una mejor diferenciación entre espectros correspondientes a concentraciones elevadas de H_2O_2 .

También se contempla la ampliación del conjunto de datos, incrementando el número de muestras y capturas por clase, así como la incorporación de nuevas condiciones experimentales que simulen entornos

reales de aplicación.

Se recomienda explorar el uso de modelos alternativos de redes neuronales, tales como Vision Transformers (ViT) o modelos de segmentación espectral, que podrían mejorar la capacidad de clasificación en escenarios complejos.

Además, podría considerarse la adaptación del sistema para la detección de otras sustancias químicas o biomarcadores, lo que ampliaría su aplicabilidad en campos como la salud, el medio ambiente o la industria alimentaria.

Finalmente, la integración del modelo entrenado en una plataforma embebida completamente funcional, capaz de procesar y clasificar en tiempo real, representa un paso clave hacia la utilización práctica y autónoma del dispositivo sensor.

Literatura citada

- [1] V. Patel, P. Kruse, and P. R. Selvaganapathy. Solid state sensors for hydrogen peroxide detection. *Biosensors*, 11(1):9, 2020.
- [2] K. B. R. Teodoro, F. L. Migliorini, W. A. Christinelli, and D. S. Correa. Detection of hydrogen peroxide (h₂o₂) using a colorimetric sensor based on cellulose nanowhiskers and silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 212:235–241, 2019.
- [3] J. R. Stone and S. Yang. Hydrogen peroxide: A signaling messenger. *Antioxidants & Redox Signaling*, 8(3–4):243–270, 2006.
- [4] S. Loukides, I. Horvath, T. Wodehouse, P. J. Cole, and P. J. Barnes. Elevated levels of expired breath hydrogen peroxide in bronchiectasis. *Am J Respir Crit Care Med*, 158(3):991–994, 1998.
- [5] S. D. Varma and P. S. Devamanoharan. Hydrogen peroxide in human blood. *Free Radical Research Communications*, 14(2):125–131, 1991.
- [6] T. Ahmad et al. Recent advances in electrochemical sensing of hydrogen peroxide (h₂o₂) released from cancer cells. *Nanomaterials*, 12(9):1475, 2022.
- [7] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, and J. L. G. Fierro. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. *Angew Chem Int Ed*, 45(42):6962–6984, 2006.
- [8] O. Tantawi, A. Baalbaki, R. El Asmar, and A. Ghauch. A rapid and economical method for the quantification of hydrogen peroxide (h₂o₂) using a modified hplc apparatus. *Science of The Total Environment*, 654:107–117, 2019.
- [9] J. E. Giarretta, H. Duan, F. Oveissi, S. Farajikhah, F. Dehghani, and S. Naficy. Flexible sensors for hydrogen peroxide detection: A critical review. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14(18):20491–20505, 2022.
- [10] B. Halliwell, M. V. Clement, and L. H. Long. Hydrogen peroxide in the human body. *FEBS Letters*, 486(1):10–13, 2000.
- [11] C. Zaharia, D. Suteu, A. Muresan, R. Muresan, and A. Popescu. TEXTILE WASTEWATER TREATMENT BY HOMOGENEOUS OXIDATION WITH HYDROGEN PEROXIDE. *Environ. Eng. Manag. J.*, 8(6):1359–1369, 2009.
- [12] M. Ksibi. Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 119(2–3):161–165, jun 2006.
- [13] J. Sharma, I. M. Mishra, and V. Kumar. Mechanistic study of photo-oxidation of bisphenol-a (bpa) with hydrogen peroxide (h₂o₂) and sodium persulfate (sps). *Journal of Environmental Management*, 166:12–22, jan 2016.
- [14] S. Kato, J. Jung, T. Suenobu, and S. Fukuzumi. Production of hydrogen peroxide as a sustainable solar fuel from water and dioxygen. *Energy Environ. Sci.*, 6(12):3756, 2013.
- [15] N. Luo, G. H. Miley, R. J. Gimlin, R. L. Burton, J. Rusek, and F. Holcomb. Hydrogen-peroxide-based fuel cells for space power systems. *Journal of Propulsion and Power*, 24(3):583–589, may 2008.
- [16] S. Fukuzumi and Y. Yamada. Hydrogen peroxide used as a solar fuel in one-compartment fuel cells. *ChemElectroChem*, 3(12):1978–1989, nov 2016.
- [17] S. J. Kalembasa and D. S. Jenkinson. A comparative study of titrimetric and gravimetric methods for the determination of organic carbon in soil. *J Sci Food Agric*, 24(9):1085–1090, sep 1973.

- [18] T. L. da Silva, E. Aguiar-Oliveira, M. R. Mazalli, E. S. Kamimura, and R. R. Maldonado. Comparison between titrimetric and spectrophotometric methods for quantification of vitamin c. *Food Chemistry*, 224:92–96, jun 2017.
- [19] G. Hanrahan, D. G. Patil, and J. Wang. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. *J. Environ. Monitor.*, 6(8):657, 2004.
- [20] N. T. Brannelly and A. J. Killard. An electrochemical sensor device for measuring blood ammonia at the point of care. *Talanta*, 167:296–301, may 2017.
- [21] R. Sha, N. Vishnu, and S. Badhulika. Mos2 based ultra-low-cost, flexible, non-enzymatic and non-invasive electrochemical sensor for highly selective detection of uric acid in human urine samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 279:53–60, January 2019.
- [22] I. S. Muratova, L. A. Kartsova, and K. N. Mikhelson. Voltammetric vs. potentiometric sensing of dopamine: Advantages and disadvantages, novel cell designs, fundamental limitations and promising options. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207:900–906, February 2015.
- [23] M. J. McGrath and C. N. Scanail. *Sensing and Sensor Fundamentals*, pages 15–50. Apress, 2013.
- [24] T. R. Martz, J. J. Carr, C. R. French, and M. D. DeGrandpre. A submersible autonomous sensor for spectrophotometric ph measurements of natural waters. *Anal. Chem.*, 75(8):1844–1850, March 2003.
- [25] S. Khan, D. Newport, and S. Le Calvé. Gas detection using portable deep-uv absorption spectrophotometry: A review. *Sensors*, 19(23):5210, November 2019.
- [26] S. Damirchi, A.-K. K. Maliheh, T. Heidari, Z. Es'haghi, and M. Chamsaz. A comparison between digital camera and spectrophotometer for sensitive and selective kinetic determination of brilliant green in wastewaters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 206:232–239, January 2019.
- [27] G. Alberti, C. Zanoni, L. R. Magnaghi, and R. Biesuz. Disposable and low-cost colorimetric sensors for environmental analysis. *IJERPH*, 17(22):8331, November 2020.
- [28] J. Wasswa, N. Mladenov, and W. Pearce. Assessing the potential of fluorescence spectroscopy to monitor contaminants in source waters and water reuse systems. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 5(2):370–382, 2019.
- [29] K. Tandey et al. Nanomaterial-enabled portable paper-based colorimetric and fluorometric devices: Progress in point-of-care diagnosis. *Coordination Chemistry Reviews*, 514:215919, September 2024.
- [30] B. Roda et al. Shining light on biosensors: Chemiluminescence and bioluminescence in enabling technologies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 180:117975, November 2024.
- [31] R. Morris. Spectrophotometry. *CP Essential Lab Tech*, 11(1), November 2015.
- [32] L. M. Bachmann and W. G. Miller. Spectrophotometry. In *Contemporary Practice in Clinical Chemistry*, pages 119–133. Elsevier, 2020.
- [33] Polish Academy of Sciences Committee on Metrology and Scientific Instrumentation. Metrology and measurement systems, 2013. ISSN 0860-8229.
- [34] I. Oshina and J. Spigulis. Beer–lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations. *J. Biomed. Opt.*, 26(10), 2021.

- [35] H. Lam. Performance verification of uv - vis spectrophotometers. In *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*, pages 153–172. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2004.
- [36] J. R. Peralta-Videa, L. Zhao, M. L. Lopez-Moreno, G. de la Rosa, J. Hong, and J. L. Gardea-Torresdey. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1):1–15, 2011.
- [37] E. Roduner. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 35(7):583, 2006.
- [38] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53:101174, 2019.
- [39] V. Mody, R. Siwale, A. Singh, and H. Mody. Introduction to metallic nanoparticles. *J Pharm Bioall Sci*, 2(4):282, 2010.
- [40] F. Wang and S. Hu. Electrochemical sensors based on metal and semiconductor nanoparticles. *Microchim Acta*, 165(1–2):1–22, 2009.
- [41] N. Ally and B. Gumbi. A review on metal nanoparticles as nano-sensors for environmental detection of emerging contaminants. *Materials Today: Proceedings*, Aug 2023.
- [42] G. Alberti, C. Zanoni, L. R. Magnaghi, and R. Biesuz. Gold and silver nanoparticle-based colorimetric sensors: New trends and applications. *Chemosensors*, 9(11):305, 2021.
- [43] P. Proposito, L. Burratti, and I. Venditti. Silver nanoparticles as colorimetric sensors for water pollutants. *Chemosensors*, 8(2):26, Mar 2020.
- [44] M. Zahran, Z. Khalifa, M. A.-H. Zahran, and M. Abdel Azzem. Recent advances in silver nanoparticle-based electrochemical sensors for determining organic pollutants in water: a review. *Mater. Adv.*, 2(22):7350–7365, 2021.
- [45] A. Baran et al. Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles using ananas comosus fruit peels: Anticancer and antimicrobial activities. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021:1–8, Nov 2021.
- [46] S. M. Rakib-Uz-Zaman et al. Biosynthesis of silver nanoparticles from cymbopogon citratus leaf extract and evaluation of their antimicrobial properties. *Challenges*, 13(1):18, May 2022.
- [47] X. Shang, P. Chen, W. Ling, and T. Hang. Nonenzymatic h₂o₂ sensor based on an antibacterial hierarchical polypyrrole nanopillar/silver nanoparticle array. *Adv Materials Inter*, 11(24), Jul 2024.
- [48] N. D. Hai et al. Phytosynthesis of silver nanoparticles@graphene oxide using mangifera indica leaves extract at room temperature: The simultaneous effects of synthesis conditions on controlled particle size and colorimetric sensing of h₂o₂. *Diamond and Related Materials*, 138:110264, Oct 2023.
- [49] K. S. Kumar and T. Ramakrishnappa. Green synthesized uncapped ag colloidal nanoparticles for selective colorimetric sensing of divalent hg and h₂o₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4):105365, Aug 2021.
- [50] X. Cai, E. E. L. Tanner, C. Lin, K. Ngamchuea, J. S. Foord, and R. G. Compton. The mechanism of electrochemical reduction of hydrogen peroxide on silver nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(3):1608–1614, 2018.

- [51] M. H. Mobarak et al. Scope of machine learning in materials research—a review. *Applied Surface Science Advances*, 18:100523, Dec 2023.
- [52] Z. Chen, F. Xiao, F. Guo, and J. Yan. Interpretable machine learning for building energy management: A state-of-the-art review. *Advances in Applied Energy*, 9:100123, Feb 2023.
- [53] N. Nazareth and Y. V. Ramana Reddy. Financial applications of machine learning: A literature review. *Expert Systems with Applications*, 219:119640, Jun 2023.
- [54] M. Mohtasham Moein et al. Predictive models for concrete properties using machine learning and deep learning approaches: A review. *Journal of Building Engineering*, 63:105444, Jan 2023.
- [55] C. L. Andaur Navarro et al. Systematic review identifies the design and methodological conduct of studies on machine learning-based prediction models. *Journal of Clinical Epidemiology*, 154:8–22, Feb 2023.
- [56] K. Yamazaki et al. Spiking neural networks and their applications: A review. *Brain Sciences*, 12(7):863, Jun 2022.
- [57] L. Chen et al. Review of image classification algorithms based on convolutional neural networks. *Remote Sensing*, 13(22):4712, Nov 2021.
- [58] M. G. M. Abdolrasol et al. Artificial neural networks based optimization techniques: A review. *Electronics*, 10(21):2689, Nov 2021.
- [59] M. V. Narkhede et al. A review on weight initialization strategies for neural networks. *Artificial Intelligence Review*, 55(1):291–322, Jun 2021.
- [60] L. G. Wright et al. Deep physical neural networks trained with backpropagation. *Nature*, 601(7894):549–555, Jan 2022.
- [61] Y. Xue et al. A self-adaptive gradient descent search algorithm for fully-connected neural networks. *Neurocomputing*, 478:70–80, Mar 2022.
- [62] M. Tripathi. Analysis of convolutional neural network based image classification techniques. *JIIP*, 3(2):100–117, Jun 2021.
- [63] H. Azgomi et al. Diagnosis of some apple fruit diseases by using image processing and artificial neural network. *Food Control*, 145:109484, Mar 2023.
- [64] E. A. Hosseini, M. Schrimpf, Y. Zhang, S. Bowman, N. Zaslavsky, and E. Fedorenko. Artificial neural network language models predict human brain responses to language even after a developmentally realistic amount of training. *Neurobiology of Language*, 5(1):43–63, 2024.
- [65] M. Skowron et al. Detection and classification of rolling bearing defects using direct signal processing with deep convolutional neural network. *Electronics*, 13(9):1722, 2024.
- [66] A. Sungeetha and R. Sharma R. Design an early detection and classification for diabetic retinopathy by deep feature extraction based convolution neural network. *JTCSSST*, 3(2):81–94, 2021.
- [67] R. Chen and Y. Chen. Improved convolutional neural network yolov5 for underwater target detection based on autonomous underwater helicopter. *JMSE*, 11(5):989, 2023.
- [68] Q.-H. Phan, V.-T. Nguyen, C.-H. Lien, T.-P. Duong, M. T.-K. Hou, and N.-B. Le. Classification of tomato fruit using yolov5 and convolutional neural network models. *Plants*, 12(4):790, 2023.

Anexos

Código utilizado para la toma de imágenes espectroscópicas

Listing .1. Código Python para la adquisición de imágenes espectroscópicas utilizando una Raspberry Pi y una cámara Pi.

```
import RPi.GPIO as GPIO
import time
import cv2
import os
from picamera2 import Picamera2

# Set up the GPIO pin for the LED
LED_PIN = 18 # The GPIO pin where the LED is connected
GPIO.setmode(GPIO.BCM) # Use BCM pin numbering
GPIO.setup(LED_PIN, GPIO.OUT) # Set the pin as an output

# Set up PWM on the LED pin
pwm = GPIO.PWM(LED_PIN, 1000) # PWM frequency set to 1000 Hz
pwm.start(0) # Start PWM with 0% duty cycle (LED off)

def main():
    # Prompt the user for the folder name
    folder_name = input("Enter the folder name: ")

    # Initialize the camera
    picam2 = Picamera2()
    picam2.configure(picam2.create_preview_configuration())
    picam2.start()

    # Initialize image counter across all cycles
    image_counter = 1

    # Set up the folder path using the user input
    folder_path = f'{folder_name}'

    # Create the folder for saving images if it doesn't exist
    if not os.path.exists(folder_path):
        os.makedirs(folder_path)

    print("Press 'S' to capture images, 'Q' to quit.")

    while True:
```

```
# Capture a frame from the camera for preview
frame = picam2.capture_array()
cv2.imshow('Camera Preview', frame)

# Wait for key press
key = cv2.waitKey(1) & 0xFF

if key == ord('s') or key == ord('S'):
    pwm.ChangeDutyCycle(50) # Turn the LED on
    time.sleep(1)

    for i in range(50): # Capture 50 images
        print(f"Capturing image {image_counter}...")
        time.sleep(0.75)
        image = picam2.capture_array()
        filename = os.path.join(folder_path, f'{folder_name}_{image_counter}
            }.jpg')
        cv2.imwrite(filename, image)
        image_counter += 1

    print("Press 'S' to capture images, 'Q' to quit.")
    pwm.ChangeDutyCycle(0) # Turn off the LED

elif key == ord('q') or key == ord('Q'):
    print("Exiting...")
    break

picam2.stop()
cv2.destroyAllWindows()

# Cleanup GPIO settings on exit
try:
    if __name__ == "__main__":
        main()
finally:
    pwm.stop()
    GPIO.cleanup()
```