



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Análisis de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de QCM en función del espesor de la película sensible

Tesis presentada al posgrado en Física aplicada como requisito para la obtención del grado de:

Maestría en Física Aplicada

Presenta:

Miguel Angel Moreno Acosta

Asesorado por:

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla, Pue.

3 de enero del 2022

Título: Análisis de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de QCM en función del espesor de la película sensible.

Estudiante: Miguel Angel Moreno Acosta

COMITÉ

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Presidente

Dra. Georgina Beltrán Pérez
Secretario

Dr. José Lorenzo Muñoz Mata
Vocal

Dr. Jorge Edwin Sánchez Sosa
Suplente

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Asesor

Dedicatoria

A mi abuelo Pedro Moreno Ortega quien ya no estuvo para ver la finalización de esta tesis, que sepa que le agradezco por todas sus enseñanzas, que esta tesis es el resultado de lo que me ha enseñado.

Gracias por siempre creer en mí.

Agradecimientos

A mi familia gracias por su apoyo incondicional durante estos años. Gracias a mis padres y a mi hermano, por siempre apoyarme y creer en mí en cada momento, que nunca podre recompensarlos por todo lo que hacen por mí y estaré siempre agradecido con ustedes.

A mi novia lupita por su apoyo, compañía y por crecer cada día juntos.

A mi asesor el Dr. Severino Muñoz Aguirre por toda su dedicación, paciencia y apoyo en la realización de esta tesis y de todos los proyectos y apoyándome para poder continuar con mis objetivos.

A todos mis amigos que han formado parte de mi vida.

A la institución de CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por el apoyo económico para la realización de mis estudios y esta tesis.

Índice

Dedicatoria.....	4
Agradecimientos.....	5
Resumen.....	10
Capítulo 1 Introducción.....	12
1.1 Antecedentes.....	12
1.2 Justificación.....	14
1.3 Objetivos.....	15
Capítulo 2 Marco Teórico.....	17
2.1 Nariz Electrónica.....	17
2.2 Sensores de Gas.....	18
2.3 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).....	18
2.4 Ecuación de Sauerbrey.....	19
2.5 Ecuación de Concentración de Gas en el Sistema Dinámico.....	21
2.6 Etil Celulosa.....	22
2.7 Etanol.....	23
2.8 Técnicas de Depósito para Películas Sensibles.....	24
2.9 Cálculo del espesor.....	24
2.10 Análisis de la respuesta en el sistema dinámico.....	25
2.11 Sistema de primer orden.....	26
2.12 Modelos de ajuste.....	28
2.12.1 Método de ajuste por Mínimos Cuadrados.....	28
2.12.2 Método de ajuste de Gauss-Newton.....	30
2.12.3 Método de ajuste de Levenberg-Marquardt.....	31
Capítulo 3 Desarrollo Experimental.....	34
3.1 Sensores de gas a base de QCM.....	34
3.2 Método de depósito Drop Casting.....	35
3.3 Sistema dinámico.....	36
3.4 Sistema de válvulas.....	37
3.5 Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico.....	38
3.6 Diagrama de flujo del modelo.....	39
3.7 Funcionamiento del programa.....	40

4.1 Sensores elaborados.....	45
4.2 Análisis de la ganancia de tiempo	46
4.3 Comparación con los datos obtenidos en un estudio previo.....	59
Capítulo 5 Conclusiones.....	65
5.1 Trabajo futuro	66
Bibliografía.....	68

Resumen

Se realiza el estudio respuesta transitoria de los sensores utilizando un modelo bi-exponencial para la respuesta de los sensores de gas, la estrategia para reducir el tiempo de medición de los sensores de gas es hacer una predicción de la respuesta en estado estable del sensor a partir de la respuesta transitoria, esto se logra mediante el análisis de la respuesta transitoria tomando los primeros puntos experimentales, ajustando punto a punto (ajustes sucesivos) a un modelo bi-exponencial de la respuesta del sensor hasta obtener un valor de la respuesta en estado estable sin tener que alcanzar dicho estado. Para esto realizará un programa de computadora implementando 2 métodos de regresión no lineales por mínimos cuadrados el método de Gauss-Newton y Levenberg-Marquardt, con la finalidad de reducir el tiempo de medición de la respuesta experimental. Los sensores se desarrollan con diferentes espesores de película sensible y son medidos en un sistema dinámico, se tiene que las condiciones ambientales de temperatura y humedad relativa son parámetros importantes que intervienen en la respuesta de los sensores, por lo que estas condiciones son controladas en valores inferiores a 25 °C y 20% RH respectivamente. Para este trabajo se fabricaron sensores de gas a base de microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) para realizar mediciones, cada uno tiene un valor diferente de espesor de película sensible a base de etil celulosa los cuales son expuestos a etanol en un sistema dinámico. Se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis de la respuesta obtenida de manera experimental comparado con lo que se obtiene mediante la predicción de la respuesta de los sensores bajo diferentes concentraciones de etanol. Finalmente, se tiene una reducción en el tiempo de medición ocupando el método de predicción que permite obtener un valor de respuesta final en promedio de un 10% del tiempo que le lleva alcanzar la respuesta en estado estable.

Palabras Clave: Sensor de gas, QCM, Espesor de película sensible, Predicción, Respuesta transitoria.

Capítulo 1 Introducción

1.1 Antecedentes

El cerebro es el encargado de controlar las funciones del organismo y procesar la información que recibe de los sentidos. Estas actividades se procesan mediante el sistema nervioso, el cual se puede describir, como si fuera una red de circuitos eléctricos. De esta forma, se identifican diferentes grupos denominados sistemas sensitivos los cuales reciben y procesan información del entorno y pueden ser el sistema auditivo, el sistema visual o el sistema olfativo [1].

El sistema olfativo es un sistema químico, se denomina así porque logra percibir los compuestos químicos que están en el ambiente. Este sistema está formado por las fosas nasales, las neuronas receptoras del olfato, el bulbo olfativo y el cerebro. Se necesitan todas estas etapas para realizar la identificación de un aroma en el ser humano. Con la finalidad de ayudar al hombre en tareas específicas que podrían poner en riesgo su vida y tener condiciones para una vida segura surge la necesidad de desarrollar un dispositivo que emule el proceso de identificación de aromas, para esto se realiza la construcción de una nariz electrónica [2].

Una nariz electrónica se define como un instrumento compuesto por un conjunto de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos. La mayoría de las narices electrónicas actualmente se ocupan en la clasificación de aromas y detección de olores. Sin embargo, también son usadas en diferentes campos como en el cuidado del medio ambiente, la industria alimenticia, la seguridad [3] y la medicina [4], cada una con ventajas técnicas y económicas frente a otros procesos de detección.

Una parte fundamental de las narices electrónicas son los sensores de gas que se emplean para la detección, en este caso se ocupan microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés) [5], Estas funcionan con el efecto piezoeléctrico inverso que al ser sometido a una diferencia de potencial oscila a diferentes frecuencias [6,7]. Su respuesta se basa en cambios de frecuencia ante un cambio de masa, estos dispositivos tienen un tiempo de respuesta en el orden de minutos. El tiempo de medición de la respuesta de los sensores es actualmente un problema importante para la detección de gases, debido a que algunos gases pueden ser peligrosos para la salud humana ya que pueden provocar asfixia y muerte por esta razón se requiere estudiar los parámetros físicos que intervienen en la respuesta, principalmente se utiliza la respuesta de estado estable el cual es el parámetro más utilizado para discriminar, clasificar e identificar una variedad de compuestos [8,9]. Aunque este método es confiable y efectivo, el problema es que se requieren tiempos de medición

prolongados para alcanzar la estabilización de la respuesta medida del sensor para una clasificación óptima, como se puede observar en la Fig. 1 otros autores también han realizado mediciones en sistemas similares con dispositivos QCM, notando que el tiempo de medición es prolongado en el orden de minutos y poca definición del estado estable [10,11,12]. Entonces para mejorar la calidad de las narices electrónicas, es necesario reducir el tiempo de medición, así como buscar un método para lograr que esta respuesta se obtenga de manera más rápida y eficiente [12,13].

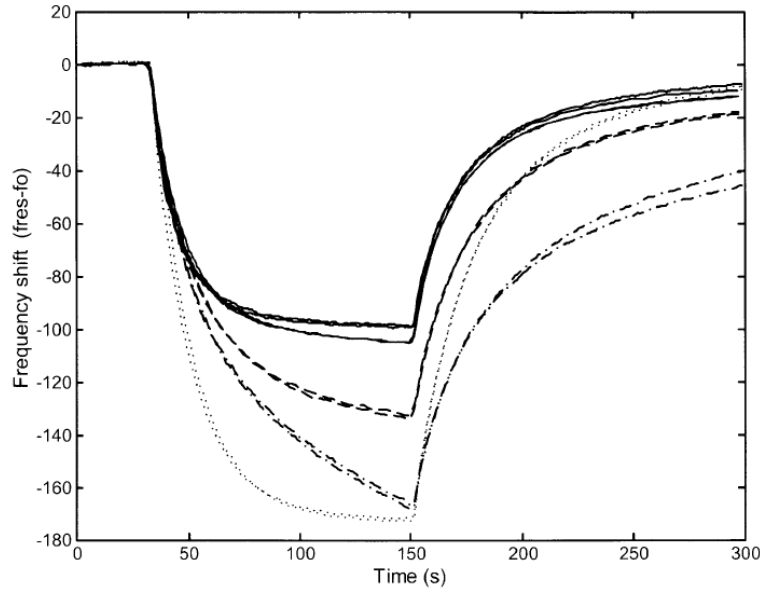


Fig. 1: Respuestas transitorias del sensor n. 1. Solución A: sólido, solución B: sólido gris, solución C: punteado gris, solución D: punteado con guiones y solución E: punteado [12].

La estrategia para reducir el tiempo de medición de los sensores de gas es hacer una predicción de la respuesta del sensor. Esto se logra mediante el análisis de respuesta transitoria basado en ajustes sucesivos de las curvas para predecir la respuesta del estado estable.

Se ha mostrado que la respuesta de los sensores QCM aun estímulo de en escalón se comporta como un sistema de segundo orden, por lo que no se ajusta a una exponencial simple como la de un sistema de primer orden. Por lo tanto, se propone validar un modelo bi-exponencial Ec. 1 [10,11], que es la suma de dos términos exponenciales con diferentes constantes de tiempo el cual describe el comportamiento de la curva de respuesta de los sensores QCM.

$$y = C - (k_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + k_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (1)$$

Donde C es el parámetro asociado a la respuesta en estado estable, k_1 y k_2 son constantes, τ_1 y τ_2 son constantes de tiempo.

1.2 Justificación

La reducción del tiempo de medición de cualquier dispositivo electrónico para la detección de gases es fundamental, ya que ciertos gases o sustancias llegan a ser nocivos para la salud humana ya que pueden causar enfermedades cardiovasculares, asfixia o muerte en un par de segundos, los principales contaminantes atmosféricos pueden ser: óxido nitroso (NO_2), partículas en suspensión, ozono terrestre (O_3) y dióxido de azufre (SO_2), también por decir algunos gases de manera industrial como el gas arsina, el amoníaco, gas de cloro que pueden irritar los pulmones, causando tos o falta de aire edema pulmonar y la muerte, estos químicos se usan ampliamente en una variedad de ambientes industriales [13], de modo que reducir el tiempo de detección ante estos gases llega a ser crucial para salvar vidas.

Existe una gran variedad de sensores de gas diseñados para recibir información de un estímulo externo y transformarlo en una magnitud eléctrica, esto para cuantificar y analizar la información proporcionada. Se pueden clasificar por su funcionamiento, por el tipo de señal de salida, el rango de valores de salida y el tipo de variable física medida.

Los sensores de gas basados en microbalanzas de cristal de cuarzo QCM, su respuesta se basa en cambios de frecuencia ante un cambio de masa cabe señalar que los sensores basados en QCM, son dispositivos que transforman una información química en una señal analítica [14]. En el desarrollo de las narices electrónicas se utilizan con frecuencia las matrices de sensores de gas a base de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) ya que tienen la ventaja de poseer una alta sensibilidad, bajos costos producción y su simplicidad de fabricación, una desventaja es que sus respuestas tienden a ser lentas en el orden de minutos o incluso hasta horas. Por tal motivo, reducir el tiempo de medición de la respuesta obtenida de estos sensores de gas es importante ya que esto permitirá el mejoramiento de sistemas de detección para ser más rápidos, confiables y eficientes para realizar dicha labor, que finalmente nos ayuden para el reconocimiento y clasificación de compuestos orgánicos volátiles, utilizando herramientas estadísticas como análisis de componentes principales (PCA) [15] y análisis de discriminantes (DA).

Actualmente se han investigado diferentes estrategias para reducir el tiempo de medición de los sensores de gas, como puede ser la reducción en el procesamiento de la señal de respuesta del sensor, diferentes tipos de sensores, cambiando la estructura de la película de detección introduciendo nanoestructuras dentro de la película o mediciones bajo ciertas condiciones que permitan un óptimo resultado del sensor entre otras, todos estos esfuerzos conllevan

procesos más costosos que hasta cierto punto no garantizan una reducción considerable en el tiempo que tiene la respuesta del sensor.

Lo que se propone para reducir el tiempo de medición de estos sensores gas es hacer una predicción de la respuesta en estado estable del sensor a partir de la respuesta transitoria [16,17]. Esto se logra mediante el análisis de la respuesta transitoria tomando los primeros puntos experimentales, ajustando punto a punto (ajustes sucesivos) a un modelo bi-exponencial de la respuesta del sensor hasta obtener un valor de la respuesta en estado estable sin tener que alcanzar dicho estado. Para esto realizará un programa de computadora implementando 2 métodos de regresión no lineales por mínimos cuadrados [18] el método de Gauss-Newton y el método de Levenberg-Marquardt [19,16], con la finalidad de reducir el tiempo de medición de la respuesta experimental se realizó un algoritmo implementado en una computadora.

En este trabajo utilizamos sensores de gas a base de QCM con una película de etil celulosa para detectar etanol, medidos en un sistema dinámico. Se busca estudiar el comportamiento de los parámetros del modelo bi-exponencial respecto a diferentes espesores de película sensible bajo las mismas condiciones de temperatura y humedad relativa; ya que se pueden emplear como indicadores en la discriminación de compuestos orgánicos volátiles. Por trabajos anteriores sabemos que la respuesta de los sensores medidas en un sistema dinámico tiene un comportamiento lineal respecto al espesor de la película sensible. Se ha notado que a mayor espesor de película sensible mayor será nuestra respuesta.

1.3 Objetivos

Objetivo general

Predicción de la respuesta en estado estable a partir de la respuesta transitoria de sensores de gas con base en resonadores de cuarzo en función del espesor de la película sensible.

Objetivos específicos

- Desarrollo de nuevos sensores con diferentes espesores de película sensible.
- Adecuación del sistema dinámico.
- Medir los sensores realizados en el sistema dinámico.
- Análisis de las respuestas de los sensores.
- Estudio de la respuesta transitoria.
- Predicción de la respuesta en estado estable usando un modelo bi-exponencial.

Capítulo 2 Marco Teórico

2.1 Nariz Electrónica

La primera nariz mecánica fue reportada por Wilkens y Hatman en 1964 y fue descrita como un sensor electroquímico, compuesto por un alambre de metal pulido con un microelectrodo, consiste en un alambre de metal pulido con microelectrodos en contacto con una superficie de varilla porosa. Este arreglo se sumergía en una solución que contenía electrolitos, posteriormente variaron los electrodos, los electrolitos y el diferencial de potencial aplicado, para construir distintos tipos de sensores [2].

En 1990 Gardner y Bartlett definieron una nariz electrónica como: "un instrumento compuesto por un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos" [7]. Esto depende de las características químicas del gas, para que los sensores sean afines a dicho gas. El arreglo de la nariz electrónica transforma una entrada química en una señal eléctrica lo que produce para cada aroma un único patrón de respuesta Fig. 2.

Por lo tanto, es importante saber qué sensores de gas ocupamos para la nariz electrónica, en este caso se ocuparán microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) los cuales son dispositivos piezoeléctricos que responden con cambios de frecuencia ante la presencia de un cambio de masa sobre él.

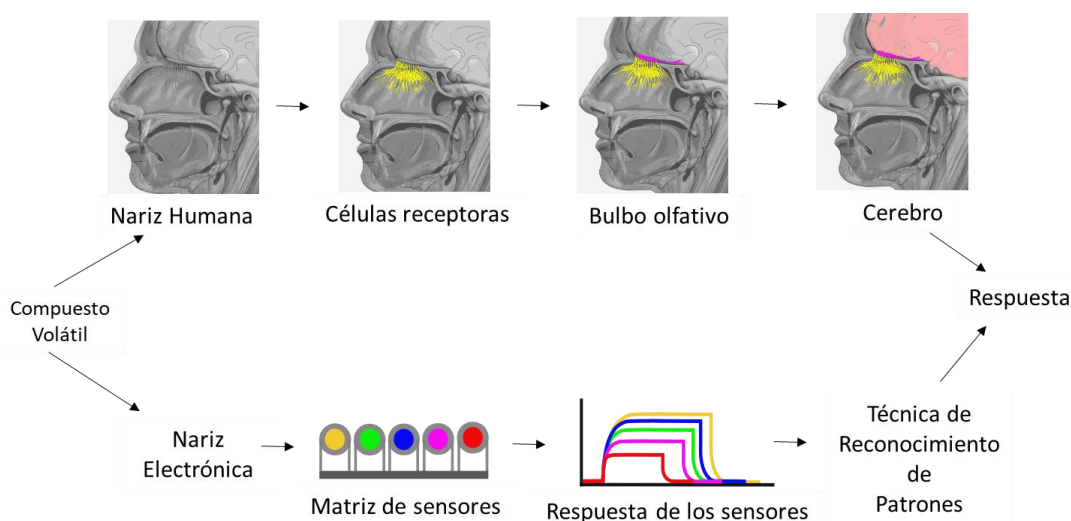


Fig. 2: Comparación entre nariz electrónica y humana.

2.2 Sensores de Gas

Una parte fundamental de las narices electrónicas son los sensores de gas que se emplean para la detección, existen diferentes tipos de sensores de gas los cuales se pueden clasificar según su funcionamiento, el tipo de señal de salida, el rango de valores de salida, el nivel de integración y el tipo de variable física medida, algunos de ellos son: los basados en semiconductor de óxido metálico (Metal-Oxide Semiconductor), los de ondas acústicas de superficie (Surface Acoustic Wave, SAW), los ópticos, los de fotoionización, los basados en resistencia y los de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) [25-26].

Se seleccionan los de QCM para realizar nuestros sensores de gas, decimos que para pasar de dispositivo a sensor de gas se tiene que depositar una película sensible sobre ambos lados del electrodo una de las ventajas de trabajar con este tipo de sensores, es la facilidad de fabricación, así como su bajo costo de producción y que pueden medir pequeñas variaciones de masa en el orden de microgramo. Para este trabajo en específico se utilizaron QCM de 12 MHz con una película sensible de etil celulosa y son expuesto a vapores de etanol.

2.3 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Los QCM Fig. 3, están constituidas por un disco de cristal de cuarzo al cual se le fijan los electrodos para la estimulación y censado, son dispositivos que funcionan bajo el efecto piezoeléctrico inverso que al ser sometidos a una diferencia de potencial oscilan a diferentes frecuencias [18], pueden detectar pequeñas variaciones de masa, del orden de 1 microgramo y esto genera una señal de salida en forma de un cambio de frecuencia.

La frecuencia natural de oscilación depende de varios factores, tales como el espesor del cuarzo, densidad de cuarzo, el tipo de corte o módulo de cizalla del cuarzo, aunque la oscilación puede ser afectada por las condiciones ambientales como la temperatura, humedad, presión, etc.

Para poder convertir los QCM en sensores de gas lo que hacemos es elaborar una solución de polímero sensitivo, esta se deposita sobre el electrodo por el método de drop casting y al secarse produce una película sensible que interacciona con el gas que queremos detectar [27]. Esta película sensitiva lleva a cabo dos procesos: el de adsorción donde las moléculas de gases se adhieren en la superficie de la película y la disolución que es cuando las moléculas se mueven de un lugar con mayor concentración a uno con menor concentración.

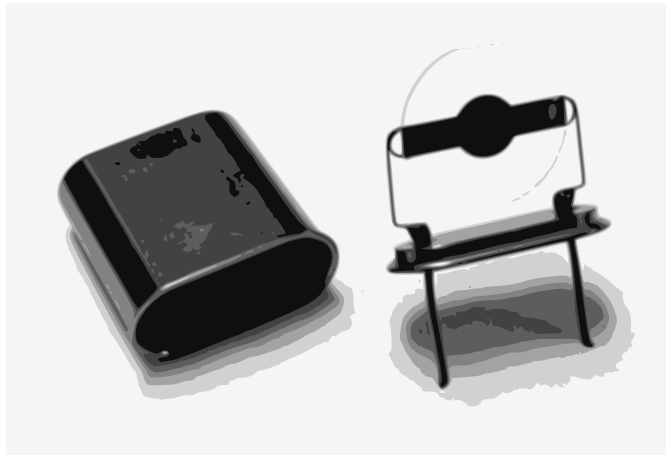


Fig. 3: QCM con cubierta metálica removida.

La respuesta de los sensores se presenta como un cambio de frecuencia producida por los cambios de masa adherida a la película sensible. La respuesta de estos sensores se relaciona con el espesor y el tipo de película ocupada, otros parámetros importantes que necesitamos controlar son la humedad y la temperatura ya que necesitamos tener reproducibilidad en las mediciones. Este tipo de sensor se ha utilizado especialmente para detectar gases, alcoholes, hidrocarburos, etc., lo que ha motivado que su aplicación se amplíe en diversas ramas de conocimiento.

2.4 Ecuación de Sauerbrey

Los QCM son dispositivos altamente sensibles a las pequeñas variaciones de masa que en ella ocurren. Esto se debe a los cambios que experimenta la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo. El cambio de frecuencia depende tanto de las propiedades físicas como de las propiedades del medio adyacente. Podemos partir de la frecuencia fundamental de vibración natural de un material piezoeléctrico viene dada por $f_0 = \frac{v_0}{2l}$. Como resultado, esa frecuencia depende de las propiedades intrínsecas del material y de la dimensión que determina el estado de vibración, en este caso el espesor. Por lo tanto, si las propiedades físicas del material se consideran constantes, la frecuencia está determinada sustancialmente por su espesor y se puede escribir como $f_0 = \frac{N}{l}$, donde N es la llamada constante de frecuencia y depende del material y del tipo de corte. Por tanto, un cambio en el espesor implicará una variación en la frecuencia de vibración del sistema. Esta variación se puede obtener matemáticamente de una manera simple para la frecuencia f_0 . En consecuencia, se obtiene la siguiente relación Ec. 2:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = - \frac{\Delta l}{l} \quad (2)$$

El cambio en el espesor se puede escribir de acuerdo con el cambio de masa como:

$$\Delta l = \frac{\Delta m}{\rho_v A_s} \quad (3)$$

donde A_s es la superficie. Considerando la relación entre el espesor y la frecuencia, la variación de la frecuencia establecida por la Ec. 2 se puede escribir como:

$$\Delta f = \frac{f_0^2}{\rho_v N} - \frac{\Delta m}{A_s} = -C_f \rho_s \quad (4)$$

La ecuación anterior indica que, si la frecuencia de resonancia es escogida como parámetro, el corrimiento en la frecuencia de resonancia provee una medición sobre la densidad de masa superficial sobre el sensor. Si bien para obtener esta ecuación solo se ha considerado que el espesor del material ha incrementado, las propiedades del material han sido usadas para relacionar los cambios de masa y el espesor, por lo que la ecuación es aún válida para masas de diferentes compuestos a usar como película sensible. Por lo que es una aproximación determinada bajo ciertas condiciones [6].

La ecuación de Sauerbrey mostrada en Ec. 5, relaciona el cambio en la frecuencia de resonancia con la masa acumulada sobre el cristal. En la Ec. 3, nos describe una relación lineal entre el cambio de masa con el cambio de frecuencia y se define en términos de las propiedades del cristal del cuarzo (densidad y tipo de corte), podemos relacionar de la Ec. 4 el factor de sensibilidad C_f mostrado en la Ec. 6.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A_s} \quad (5)$$

$$C_f = \frac{2f_0^2}{\rho_v N} \quad (6)$$

donde:

- Δf , es el cambio de frecuencia del cristal en Hz .
- f_0 , es la frecuencia natural de resonancia del cristal de cuarzo en Hz .
- A , es el área efectiva del cristal en cm^2 .
- ρ_q , es la densidad del cuarzo con valor de 2.684 g/cm^3 .
- μ_q , es el modulo de cizalla del cuarzo con valor de $2.947 \times 10^{11} \text{ g/(cm)(s}^2\text{)}$.
- Δm , es el cambio de masa en gr .

2.5 Ecuación de Concentración de Gas en el Sistema Dinámico

La concentración se define como la cantidad de una sustancia que se disuelve en relación con la sustancia que lo disuelve, las unidades en las que se expresa esta relación son partes por millón (ppm), también se pueden expresar cualitativamente usando términos como diluido para concentraciones bajas o concentrado para concentraciones altas, como su nombre indica, debe haber una diferencia de orden de magnitud de 10^6 entre la masa o el volumen entre sustancias comparadas. En el presente trabajo fue necesario conocer el valor de la concentración del compuesto orgánico volátil que pasa por el sistema dinámico para eso se utilizó la siguiente Ec. 7:

$$C = \frac{kD_r \times 10^3}{F} \quad (7)$$

Siendo D_r la velocidad de evaporación esta se calcula mediante la técnica de peso perdido Ec. 8, k un factor de corrección para factores ambientales Ec. 9:

$$D_r = \frac{m \times 10^6}{t} \quad (8)$$

$$k = \left(\frac{22.4}{\mu}\right) \left(\frac{273 + T}{273}\right) \left(\frac{P}{760}\right) \quad (9)$$

- C es la concentración en *ppm*
- D_r es la velocidad de evaporación en *gr/min*.
- k es un factor de corrección de factores ambientales.
- F es el flujo en *ml/min*.
- m es la masa de la muestra en *kg*.
- t es el tiempo en *min*.
- μ , es el peso molecular de etanol en *kg/mol*.
- T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$
- P es la presión atmosférica en *mmHg*.

Por medio de esta técnica se puede encontrar la velocidad de evaporación de cualquier compuesto, así como calcular la concentración que fluirá por el sistema, en este trabajo se utilizó la ecuación de concentración para hallar los valores de concentración del etanol para cada flujo y para diferentes temperaturas, la cual se presenta en la Tabla. 1.

Tabla. 1: Concentración de etanol en ppm a diferentes flujos y temperaturas [28].

Flujo (<i>ml/min</i>) / Temperatura (°C)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
100	1914 ppm	3475 ppm	6653 ppm	10672 ppm
200	957 ppm	1738 ppm	3326 ppm	5336 ppm
300	638 ppm	1158 ppm	2218 ppm	3557 ppm
400	479 ppm	869 ppm	1663 ppm	2668 ppm
500	383 ppm	695 ppm	1331 ppm	2134 ppm

2.6 Etil Celulosa

Dentro de las diferentes películas que se pueden usar están los materiales poliméricos, el concepto de polímero deriva de las palabras griegas poly y mers que quiere decir "muchas partes" estos pueden usarse para diferentes propósitos. Los polímeros ofrecen múltiples ventajas para la creación de sensores por su bajo costo, técnicas de fabricación simples, pueden ser depositados sobre diferentes tipos de sustratos y que se tiene una extensa elección de estructuras moleculares. Para este trabajo se escoge la etil celulosa, que es un compuesto que resulta de la unión de dos radicales alquílicos a través de un puente de oxígeno, lo que tenemos es un éter de celulosa formado por reacción del cloruro de etilo con celulosa alcalina Fig. 4 su grupo funcional del tipo R-O-R [29]. Algunas de sus propiedades son:

- Fórmula química es $C_{20}H_{38}O_{11}$
- Peso molecular de 454.513 g/mol .
- Es un polímero insoluble en agua.
- Forma de polvo y de color beige
- Soluble en la mayoría de los solventes orgánicos tales como cloroformo, acetato de etilo y ácido clorhídrico.
- Se degrada si está bajo la luz solar o la luz ultravioleta.

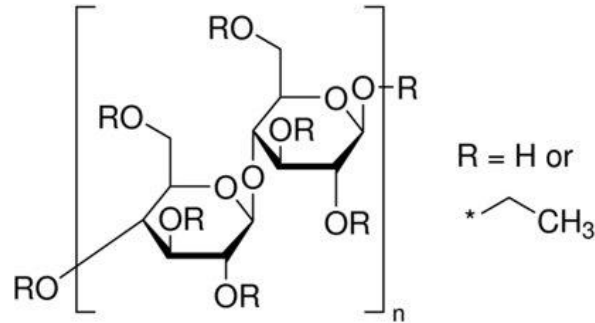


Fig. 4: Molécula de Etil Celulosa [30].

2.7 Etanol

Es un compuesto químico también conocido como alcohol etílico Fig. 5, es un alcohol que se presenta en condiciones normales de presión y temperatura como un líquido incoloro e inflamable, el cual posee un olor característico. Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ y se encuentra en varias bebidas alcohólicas, también industrialmente se usa como disolvente. Es importante tener en cuenta su toxicidad ya que en cantidades superiores a 5500 ppm produce irritación ocular, náuseas, vómitos, dolor de cabeza, depresión, somnolencia y otros dolores intensos. [31], tiene un comportamiento estable debido a que su punto de ebullición es de 78.3 C y de fusión es de -130 C. Algunas de sus propiedades son:

- Se encuentra en estado de agregación líquido.
- Apariencia incolora.
- Volátil.
- Densidad con valor de 810 kg/cm^3 ($0,810 \text{ g/cm}^3$).
- Masa molecular 46,07 UMA.
- Punto de fusión $-130 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Punto de ebullición $78,6 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Temperatura crítica $241 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Presión crítica 63 atm .
- Inofensivo a bajas concentraciones.

La Fig. 4 muestra como está compuesta la molécula de etanol.

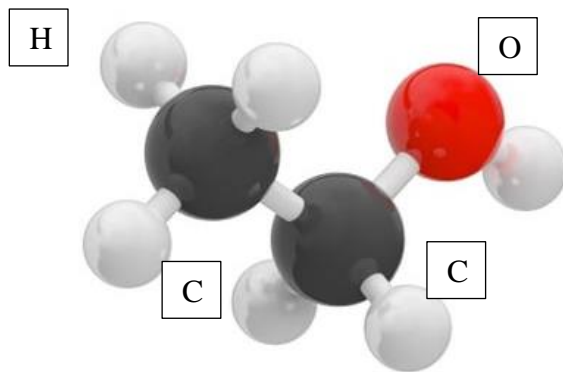


Fig. 5: Molécula Etanol [32].

2.8 Técnicas de Depósito para Películas Sensibles

Dentro del desarrollo de sensores de gas, la película sensible depositada sobre los electrodos del QCM es una parte fundamental, esta película cambia las propiedades superficiales del sensor haciendo que perciba en mayor o menor cantidad el gas que queremos medir y de esto depende la respuesta del sensor. Es por lo que la técnica de depósito empleada debe ser adecuada para que el desarrollo de los sensores sea el óptimo. En el caso de los sensores de gas existe una amplia variedad de métodos de depósito como serían: inmersión, evaporación, spray, drop casting y atomización ultrasónica. Cada una de estas técnicas poseen diferentes ventajas y desventajas. En el presente trabajo se depositaron las películas sensibles por el método de drop casting [33].

2.9 Cálculo del espesor

Una vez realizados los barridos de frecuencia se puede comparar un sensor sin película y un sensor con película sensible, y todo esto queda en términos del cambio de frecuencia del QCM. Una vez obtenido el cambio de frecuencia se calcula el espesor de las películas para los sensores, para esto usamos la ecuación de Sauerbrey que es la Ec. 5, y considerando la densidad del material depositado Ec. 10.

$$\rho_{EC} = \frac{\Delta m}{V} \quad (10)$$

Por lo tanto, se obtiene una expresión con la cual se puede estimar el espesor medio de las películas teniendo en cuenta el volumen.

$$V = A E \quad (11)$$

Donde

- Δm es la cantidad de material depositado como película sensible en mg .
- V es el volumen en ml .
- ρ_{EC} es la densidad volumétrica de la etil celulosa con valor de $1.5 g/ml$.
- A es el área de los electrodos en cm^2 .
- E es el espesor o grosor de la película de etil celulosa en μm .

Ahora, sustituimos en la ecuación de sauerbrey Ec.2, obteniendo la estimación del espesor en términos del cambio de frecuencia, la frecuencia natural de oscilación del QCM y propiedades de la etil celulosa, obtenemos una ecuación para el cálculo del espesor Ec. 12.

$$E = \frac{\Delta f}{k_q f_0^2 \rho_{EC}} \quad (12)$$

Donde

- Δf es el cambio de Frecuencia del cristal en Hz .
- k_q se asocia a las propiedades del cuarzo con valor de $2.264 \times 10^{-6} cm^2 s/gr$.
- f_0 es la frecuencia natural de resonancia del cuarzo en Hz .
- ρ_{EC} es la densidad volumétrica de la etil celulosa con valor de $1.5 g/ml$.

2.10 Análisis de la respuesta en el sistema dinámico

Las respuestas en el sistema dinámico Fig. 6 están compuestas por dos partes importantes: la respuesta transitoria y respuesta en el estado estable. La respuesta transitoria es la forma en la que responde un sistema al pasar de un estado inicial a uno final esto se observa en la región I y II, por otro lado, la respuesta en estado estable aparece cuando la salida de datos es constante como se observa en la región número III [28], este modelo se logra gracias al sistema de válvulas ya que es donde se da el estímulo de tipo escalón. Aunque existen otros tipos de estímulos como pueden ser; rampa y parabólica, la ventaja de ocupar la forma en escalón es que trabajar con ella es muy sencillo.

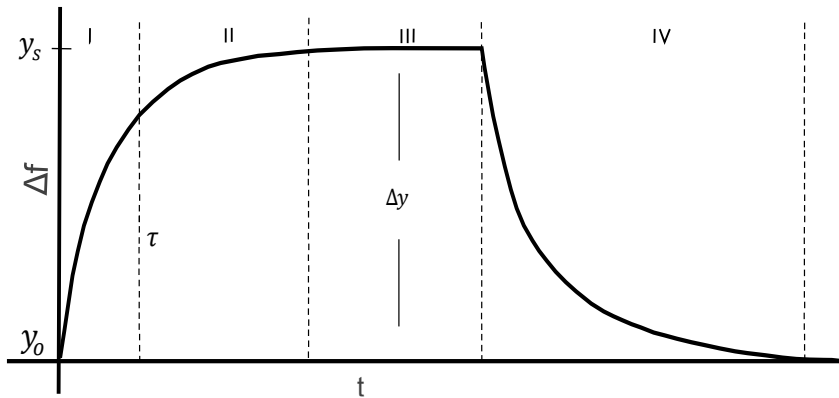
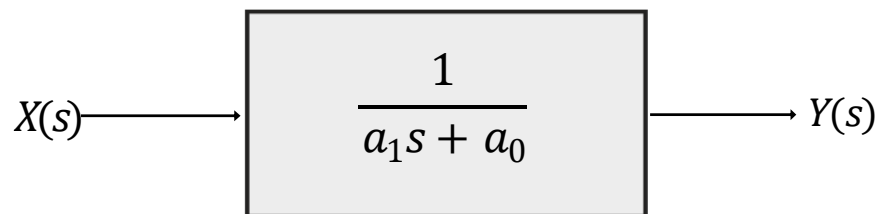


Fig. 6: Gráfico de la respuesta transitoria (I y II) y el estado estable (III).

2.11 Sistema de primer orden



En un sistema de primer orden existen dos dispositivos uno almacena energía y otro que la disipa [34]. Partiendo de la ecuación diferencial, se tiene la relación entre la entrada $x(t)$ y la salida $y(t)$.

$$x(t) = a_1 \frac{dy(t)}{dt} + a_0 y(t) \quad (13)$$

Aplicando la transformada de Laplace, para pasar del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia compleja de la place, donde $Y(s)$ es la salida y $X(s)$ es la entrada, la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1}{a_1s + a_0} \quad (14)$$

De la ecuación anterior debemos dividir por a_0 y teniendo en cuenta que la sensibilidad estática está dada como $k = \frac{1}{a_0}$ y la constante de tiempo $\tau = \frac{a_1}{a_0}$ del sistema la anterior, se obtiene la función de transferencia.

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1/a_0}{a_1 s/a_0 + a_0/a_0} \quad (15)$$

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{k}{\tau s + 1} \quad (16)$$

Posteriormente despejamos $X(s)$ nos queda lo siguiente:

$$Y(s) = \frac{k}{\tau s + 1} X(s) \quad (17)$$

Aplicando a este sistema una entrada en escalón unitario cuya transformada de Laplace es $X(s) = \frac{1}{s}$, al sustituir esto a la función de transferencia.

$$Y(s) = \frac{k}{\tau s + 1} \frac{1}{s} \quad (18)$$

y separando en fracciones parciales se obtiene la siguiente expresión:

$$Y(s) = \frac{k}{s} - \frac{k}{s + \frac{1}{\tau}} \quad (19)$$

Lo que nos interesa es pasar al dominio del tiempo, por tanto, aplicamos la transformada inversa de la place para regresar obteniendo lo siguiente:

$$Y(t) = k(1 - e^{-t/\tau}) \quad (20)$$

Se ha mostrado que la respuesta de los sensores QCM aun estímulo de en escalón no se comporta como un sistema de primer orden, por lo que no se ajusta a una exponencial simple como la de un sistema de primer orden. Por lo tanto, se propone validar aplicando un modelo bi-exponencial Ec. 1 [10-11], que es la suma de dos términos exponenciales con diferentes constantes de tiempo el cual describe el comportamiento de toda la curva de la respuesta de los sensores QCM.

$$y(t) = C - (k_1 e^{-t/\tau_1} + k_2 e^{-t/\tau_2})$$

Donde C es el parámetro asociado a la respuesta en estado estable, k_1 y k_2 son constantes, τ_1 y τ_2 son constantes de tiempo.

2.12 Modelos de ajuste

El ajuste de curvas surge cuando se trata de interpretar los datos de un experimento, los resultados se pueden interpretar de una mejor manera cuando se conoce la ecuación a el método al cual se ajustan los datos, lo que matemáticamente puede llegar a ser muy difícil [30]. Un aspecto que se debe tener en cuenta al elegir el modelo es verificar que el tipo de curva que se propone concuerde con el comportamiento de los datos experimentales. Para este trabajo nosotros validaremos un modelo propuesto el cual se ha venido comprobando en trabajos anteriores [20].

Se llama “regresión” al proceso de ajustar una ecuación a unos datos, se utiliza con frecuencia el criterio de mínimos cuadrados esto puede ser para una regresión lineal y no lineal. En el caso de la regresión lineal, la solución es única y el método es preciso, mientras que en la regresión no lineal la solución es aproximada y el método se tiene que realizar bajo un enfoque iterativo hasta encontrar los parámetros que cumplan con el ajuste.

Para los dos casos el objetivo es el mismo encontrar las mejores estimaciones de los parámetros y la precisión de estos. Una manera de hallar los parámetros óptimos es probar con distintos valores iniciales.

Para este trabajo realizamos el ajuste de curvas con diferentes métodos por mínimos cuadrados no lineales, aplicando el método de Gauss-Newton y el método de Levenberg-Marquardt, para la resolución del problema.

2.12.1 Método de ajuste por Mínimos Cuadrados

El método de mínimos cuadrados [36,37], se basan en minimizar la diferencia entre el conjunto de datos y una función modelo que se aproxime a los datos. Dado un conjunto de datos $d(t_i, y_i)$ y una función modelo $\vartheta(x, t_i)$, obtenemos la diferencia entre las funciones con la ecuación $r_i(x) = \vartheta(x, t_i) - y_i$, donde y_j es el componente y del punto de los datos en t_i , por lo tanto, la función objetivo es:

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (r_i(\mathbf{x}))^2 \quad (21)$$

Al minimizar $f(\mathbf{x})$, podemos encontrar los parámetros con mayor precisión para hacer coincidir el modelo propuesto con los datos observados, r_i tiene el nombre de residual o residuo. Esta ecuación incluye todos los valores de las componentes r_i del vector residual.

$$\mathbf{r}(\mathbf{x}) = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_m)^T \quad (22)$$

Entonces podemos reescribir (19) usando el vector residual $f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{r}(\mathbf{x})\|_2^2$. Ahora para calcular el gradiente de $f(\mathbf{x})$, es necesario encontrar el gradiente del vector residual. El jacobiano $J(\mathbf{x})$, es una matriz de $\nabla r_i(\mathbf{x})$:

$$J(\mathbf{x}) = \left[\frac{\partial r_i}{\partial x_j} \right] = \begin{bmatrix} \nabla r_1(\mathbf{x})^T \\ \vdots \\ \nabla r_m(\mathbf{x})^T \end{bmatrix} \quad (23)$$

El gradiente y el hessiano de la función objetivo se pueden expresar en términos del jacobiano:

$$\nabla f(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^m r_i(\mathbf{x}) \nabla r_i(\mathbf{x}) = J(\mathbf{x})^T \mathbf{r}(\mathbf{x}) \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 f(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^m r_i(\mathbf{x}) \nabla r_i(\mathbf{x})^T + \sum_{i=1}^m r_i(\mathbf{x}) \nabla^2 r_i(\mathbf{x}) \\ &= J(\mathbf{x})^T J(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^m r_i(\mathbf{x}) \nabla^2 r_i(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (25)$$

En muchos casos, el gradiente de cada residuo r_i es relativamente fácil de calcular, haciendo en el jacobiano una sustitución conveniente con $J(\mathbf{x})$ y $J(\mathbf{x})^T$. En los casos en que el residuo

esté extremadamente cerca de la solución, $\nabla^2 f(x)$ se puede aproximar mediante los primeros términos. Estas aproximaciones se utilizan para los métodos de Gauss-Newton y Levenberg-Marquardt.

2.12.2 Método de ajuste de Gauss-Newton

Aquí, el problema de mínimos cuadrados no lineales aplicando el método de Gauss-Newton [23] es un problema de optimización sin restricciones, el cual se define por:

$$\min f(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (r_i(x))^2 \quad (26)$$

Donde $f(x)$ es la función objetivo y $r_i(x)$ es la función residual definida de la siguiente manera:

$$r_i(x) = \theta(t_i, x) - y_i, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (27)$$

Teniendo que $\theta(t_i, x)$ es la función propuesta y y_i son los datos observados, el gradiente de $f(x)$ es:

$$g(x) = J(x)^T r(x) \quad (28)$$

Donde $J(x)$ es la matriz jacobiana de la función residual $r(x)$ y la matriz hessiana está dada como:

$$G(x) = \sum_{i=1}^m (S_i(x) + \nabla r_i(x)^T \nabla r_i(x)) \quad (29)$$

Entonces:

$$S(x) = \nabla^2 r(x) r(x) \quad (30)$$

Ahora, escriba la función objetivo $f(\mathbf{x})$ como la expansión de la serie de Taylor de segundo orden, que es el modelo cuadrático, queda:

$$q(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{r}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{r}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{r}(\mathbf{x}_k) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) + \frac{1}{2} (\mathbf{S}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)^2 \quad (31)$$

Observe que diferenciando Ec. 25 con respecto a \mathbf{x} y dejando igual a cero, tenemos:

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{r}(\mathbf{x}_k) + (\mathbf{S}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) = \mathbf{0} \quad (32)$$

Reordenar esta ecuación, se obtiene la siguiente ecuación normal:

$$(\mathbf{S}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) = -\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{r}(\mathbf{x}_k) \quad (33)$$

Después de desarrollar el álgebra, sea $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{k+1}$, entonces se obtiene:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - (\mathbf{S}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k))^{-1} \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{r}(\mathbf{x}_k) \quad (34)$$

Al reescribir el término S_{GN} , la ecuación de Gauss-Newton se obtiene de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{k+1} &= \mathbf{x}_k - S_{GN} \\ S_{GN} &= -(\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k))^{-1} \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{r}(\mathbf{x}_k) \end{aligned} \quad (35)$$

2.12.3 Método de ajuste de Levenberg-Marquardt

Este algoritmo iterativo puede ser visto como una combinación de los métodos de máximo descenso o descenso de gradiente y el método de Gauss-Newton [24].

Solo por hablar un poco del método de descenso en gradiente, es una optimización del método que implica dar pasos proporcionales al gradiente negativo de la función en el punto actual. Su expresión de iteración es:

$$x_{k+1} = x_k - \lambda_k \nabla f(x_k) \quad (36)$$

Este método no se mostrará a detalle, pero es importante aclarar que funciona de una manera opuesta a la de Gauss-Newton, el descenso de gradiente se acercará rápidamente a la solución desde la distancia, pero su convergencia se volverá muy lenta cuando esté cerca de la solución.

Otro método comúnmente utilizado para los problemas de mínimos cuadrados es el método de Levenberg-Marquardt. Este método usa la misma aproximación para la matriz Hessiana dejándola en términos de la matriz Jacobiana como en el método de Gauss-Newton.

$$x_{k+1} = x_k - S_{LM} \quad (37)$$
$$S_{LM} = -(J(x_k)^T J(x_k) + \lambda I)^{-1} J(x_k)^T r(x_k)$$

Donde λ es un valor constante para este trabajo y para poder realizar una comparación entre ambos métodos el factor se escoge con un valor suficientemente pequeño de 1×10^{-4} y I es una matriz identidad, lo que hace este método es afectar la identidad de la matriz $J(x_k)^T J(x_k)$, sumando λI lo cual garantiza que esa matriz sea invertible.

Capítulo 3 Desarrollo Experimental

3.1 Sensores de gas a base de QCM

Para desarrollar nuestros sensores se tienen que llevar a cabo ciertos pasos para convertir los QCM en un sensor de gas, para esto ocupamos QCMs con valor de 12 MHz en modo fundamental, lo que significa que, a sus frecuencias naturales de oscilación, sus múltiplos son llamados armónicos de la frecuencia fundamental.

El proceso se enlista a continuación:

1.- Se realizan barridos de frecuencia Fig. 7 con el fin de analizar si nuestro dispositivo funciona de una manera óptima, para esto se requiere un generador de funciones, un osciloscopio los cuales se conectan a un divisor de voltaje Fig. 8, conformado por una resistencia de 1 k Ω y un QCM mediante un programa en la computadora se realiza una interfaz para adquirir los datos de voltaje y frecuencia del QCM de esta información se obtienen variables como el pico de resonancia, donde el QCM, también se determina la frecuencia de resonancia, es decir, el valor mínimo de voltaje que se observa al hacer un barrido de frecuencia.

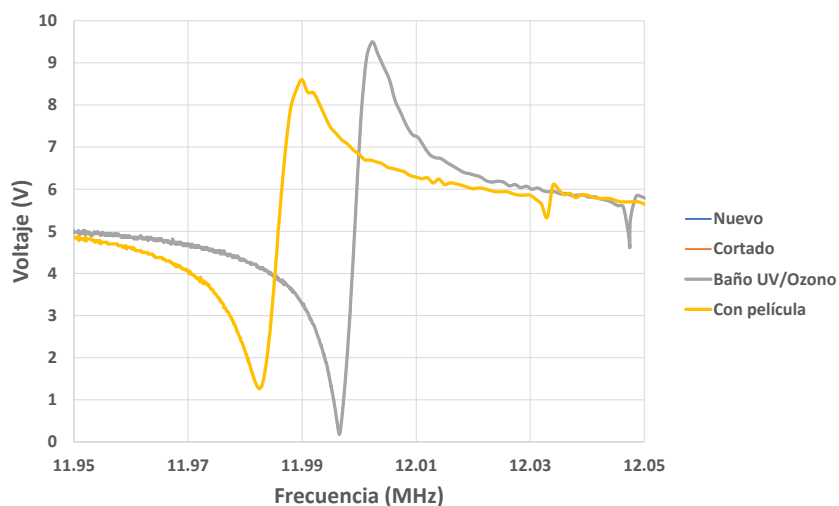


Fig. 7: Barridos de frecuencia del sensor 1 en los diferentes procesos de elaboración.

2.- Se hace un barrido de frecuencias en diferentes procesos de elaboración:

- Cuando el QCM es nuevo sin retirar la cubierta metálica.
- Después de retirar la cubierta metálica que protege la oblea de cuarzo.
- Al aplicar un baño UV/Ozono que limpia la superficie de compuestos orgánicos que se adhieren a la oblea.

- Después del depósito de la película sensible en la superficie del electrodo.

3.- Para la elaboración de la película sensible que se depositará sobre el electrodo del QCM, se utiliza etil celulosa, se elabora una solución de 1 mg/ml de etil celulosa diluida en cloroformo. Las soluciones se depositan por el método de drop casting con la ayuda de una micropipeta que se coloca sobre el electrodo del QCM.

4.- Al realizar los depósitos de la película sensible se depositaron 5 μ l de solución en el electrodo de los QCMs.

5.- Las mediciones de respuesta de los sensores se realizaron bajo diferentes concentraciones con valores 721 ppm, 869 ppm, 1158 ppm, 1737 ppm, 3475 ppm.

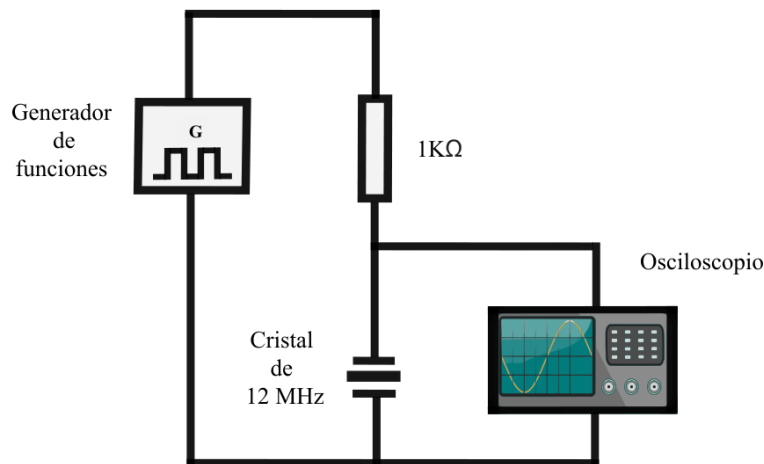


Fig. 8: Circuito para realizar los barridos de frecuencia de los QCM.

3.2 Método de depósito Drop Casting

El método de depósito de drop casting Fig. 9 es el método de depósito de películas más sencillo que existe. El proceso consiste en graduar una micropipeta y colocarle una punta la cual se llena con la solución deseada para posteriormente aplicarla sobre ambos lados del electrodo del QCM. La ventaja que tenemos al aplicar este método es su facilidad y practicidad al realizar el depósito, la desventaja más grande que se tiene al hacer este tipo de depósito es la poca reproducibilidad de sensores, ya que no se puede asegurar tener una película uniforme y que siempre la solución se mantenga únicamente sobre el electrodo, teniendo el error humano como un factor importante.

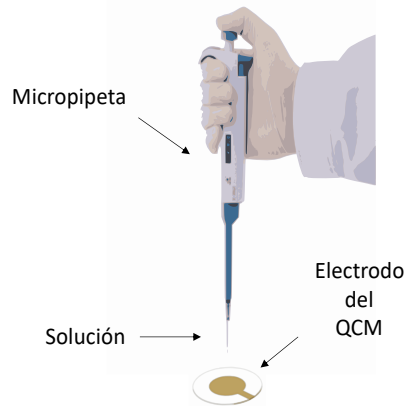


Fig. 9: Método de Drop Casting.

3.3 Sistema dinámico

Este sistema se emplea para realizar la caracterización de los sensores desarrollados. Los componentes del sistema dinámico se observan en la Fig. 10. El sistema dinámico está formado por una bomba de aire que está unida a un filtro de humedad, el flujo se divide y pasa por dos mangueras que están conectadas a dos flujómetros digitales: el primero lleva aire, el segunda pasa por la cámara de evaporación que contiene el compuesto a medir. Estos a su vez están conectados a un sistema de válvulas que van hacia la celda de medición que es donde se coloca el sensor a caracterizar y posteriormente salen hacia el exterior del laboratorio (H.e). Los flujómetros y el sistema de válvulas son controladas por un microcontrolador, este tiene un teclado de forma que se puede cambiar la cantidad de flujo y las condiciones de las válvulas, ahí se decide si deja pasar aire o gas por el sensor.

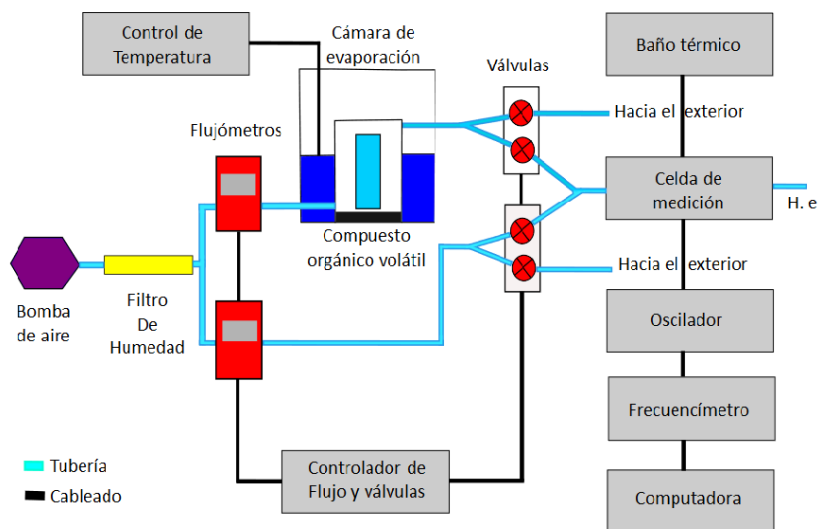


Fig. 10: Diagrama del Sistema Dinámico.

3.4 Sistema de válvulas

Una parte fundamental en nuestro arreglo experimental es el sistema de válvulas ya que con este sistema generamos el estímulo en forma en escalón para aplicarlo al sensor. El proceso se ilustra en la Fig. 11 a), primero se deja fluir aire seco por el sistema dinámico, por da un sentido realizamos eso para obtener una línea base que es cuando la respuesta de nuestro sensor aun no inicia, los flujos siempre deben ser continuos y en ningún momento se detienen.

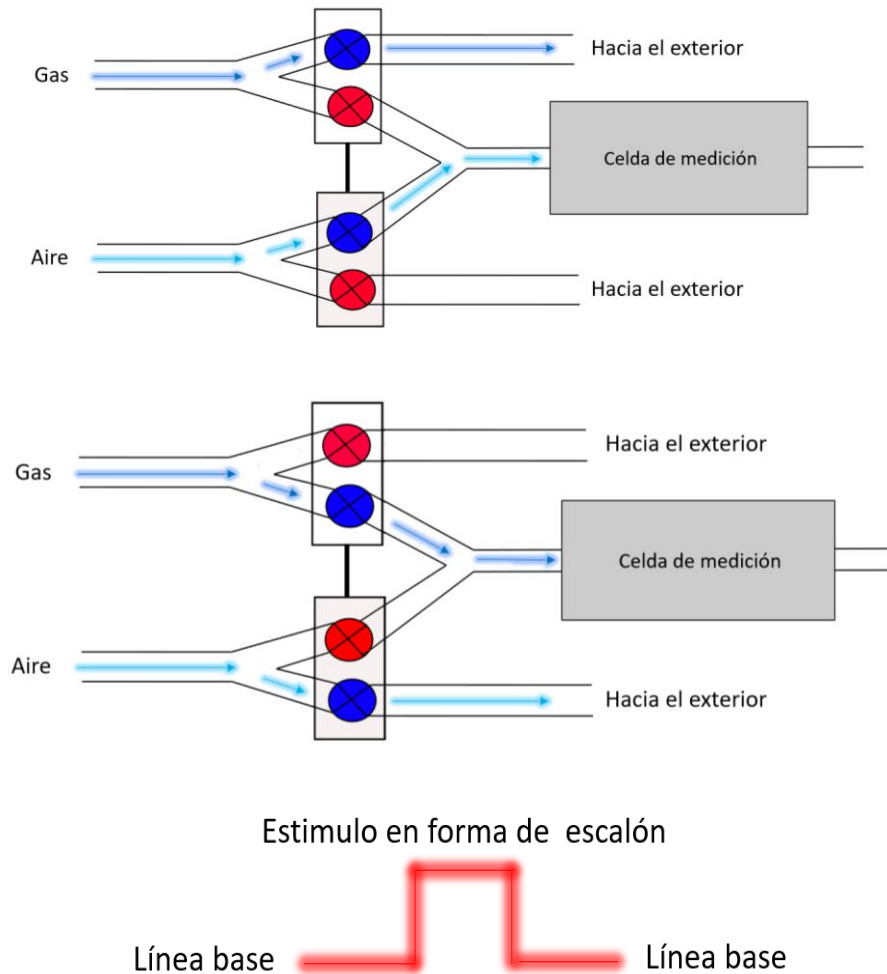


Fig. 11: De manera descendente a) Diagrama del sistema de válvulas, pasa aire seco, b) pasa el compuesto a medir, c) estímulo en escalón.

Posteriormente realizamos un cambio de válvulas como se observa en Fig. 11 b) cerramos el flujo de aire seco y en su lugar estará pasando el gas que nosotros queremos detectar, eso da lugar al estímulo en forma de escalón Fig. 11 c) que se aplica al sensor, esta respuesta es una de las más simples de interpretar ya que en un momento no se tiene respuesta y al aplicar el estímulo se tiene un valor de respuesta, por último, una vez que nuestro sensor llegue al estado estable, cerraremos el flujo del gas y volveremos a pasar aire seco para regresar a nuestra línea base.

3.5 Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico

El proceso para obtener las gráficas de las respuestas de nuestros sensores en el sistema dinámico fue el siguiente:

1.- Se enciende el baño térmico, el control de temperatura y la bomba de agua para que el sistema se encuentre en las condiciones de temperatura, 25 °C en la celda de medición y 30 °C en la cámara de evaporación de la muestra. Posterior a eso se activa el sistema de válvulas y se hace pasar aire a la celda de medición para que esté a la humedad relativa deseada, por debajo del 20%. Se deja todo esto por 40 minutos para que se alcancen condiciones estables.

2.- Cuando pasaron los 40 minutos y las condiciones son estables, colocamos el vial de etanol dentro de la cámara de evaporación y procedemos a colocar el sensor de gas dentro de la celda de medición conectando las terminales del QCM al circuito oscilador que envía la señal que produce a la computadora. Los datos se registran y se envían a la computadora, las cuales se despliegan en una interfaz en la pantalla para su monitoreo.

3.- Se espera que se estabilice el sensor bajo las condiciones del paso 1, una vez estable se realiza la primera medición bajo un flujo de 500 ml/min pasando primero aire limpio observando que la línea base del sensor esté estable o tenga un valor constante.

4.- Posterior a eso se realiza un cambio de válvulas provocando que el aire con etanol mezclado pase por la celda de medición y llegue al sensor, provocando así un cambio en su frecuencia, este cambio se aprecia desde la interfaz y se espera el tiempo hasta que la respuesta se vuelva a estabilizar.

5.- Se realiza nuevamente el cambio de válvulas haciendo que nuevamente pase aire limpio y se espera hasta que se estabilice la línea base de nuestro sensor, manteniendo siempre el mismo flujo.

6.-Este proceso se repite para diferentes flujos de aire: 100,200,300 y 400 ml/min, para ir cambiando la concentración de etanol, todas las mediciones realizadas son bajo la misma temperatura de 25 °C y humedad relativa menores a 20% dentro de la celda de medición y 30 °C en la cámara de evaporación. Durante todo el proceso se realiza el monitoreo de la frecuencia del sensor y al final de cada medición se guardan los datos en una computadora para su posterior análisis.

7.- Se analizan las respuestas de los sensores, para obtener sus respectivos valores de respuesta y se grafican. En la Fig. 12 se muestra un ciclo de medición típico donde se puede observar el cambio de válvulas y la aplicación del pulso de concentración.

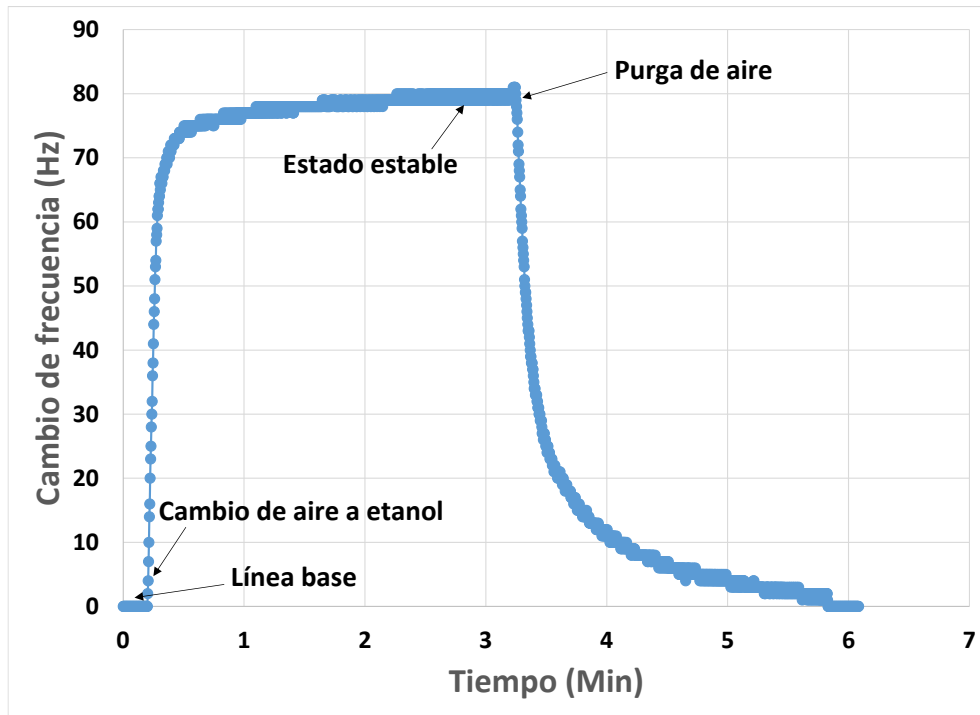


Fig. 12: Ciclo de medición típico, respuesta a 869 ppm de etanol bajo condiciones controladas de temperatura y humedad (25 °C y 7% RH).

3.6 Diagrama de flujo del modelo

Para aplicar ambos métodos no lineales se requiere el enfoque por mínimos cuadrados ajustando de manera iterativa, dicho método se deberá ir ajustando punto a punto al modelo elegido y tener la certeza que el modelo propuesto se ajuste a la respuesta del sensor a base de QCM medidos en el sistema dinámico. Para este trabajo se propone validar el modelo bi-exponencial propuesto en la Ec. 1 al ajustar de manera iterativa nuestros valores de respuesta obtenida de manera experimental. El algoritmo implementado Fig. 13 en esta parte empieza cargando los datos de respuesta (y, t), se necesita una estimación de los parámetros iniciales C, k, τ_1, b y τ_2 , posteriormente se realiza el método de ajuste escogido ya sea el método de Gauss-Newton o el de Levenberg-Marquardt, para el cual se necesita conocer las derivadas parciales de la función objetivo (modelo bi-exponencial) respecto de cada uno de los parámetros. Como criterio de convergencia se propuso obtener un coeficiente de correlación mayor a 0.8, por lo que se pregunta si es que ese valor es mayor al factor de correlación seleccionado, si es así se asume que el algoritmo convergió y se muestran los datos, si aún es menor al valor de convergencia se itera nuevamente y así sucesivamente hasta que se cumpla alguna de las dos opciones ya sea que alcance el valor de convergencia deseado o que se llegue a un número máximo de iteraciones. Posteriormente se guardan los valores de los parámetros y se toma el siguiente dato se aplica nuevamente el modelo y así sucesivamente

hasta que finalicen todos los datos obtenidos de manera experimental. Al final se muestran los datos y se grafica la respuesta experimental contra el ajuste obtenido con los nuevos valores.

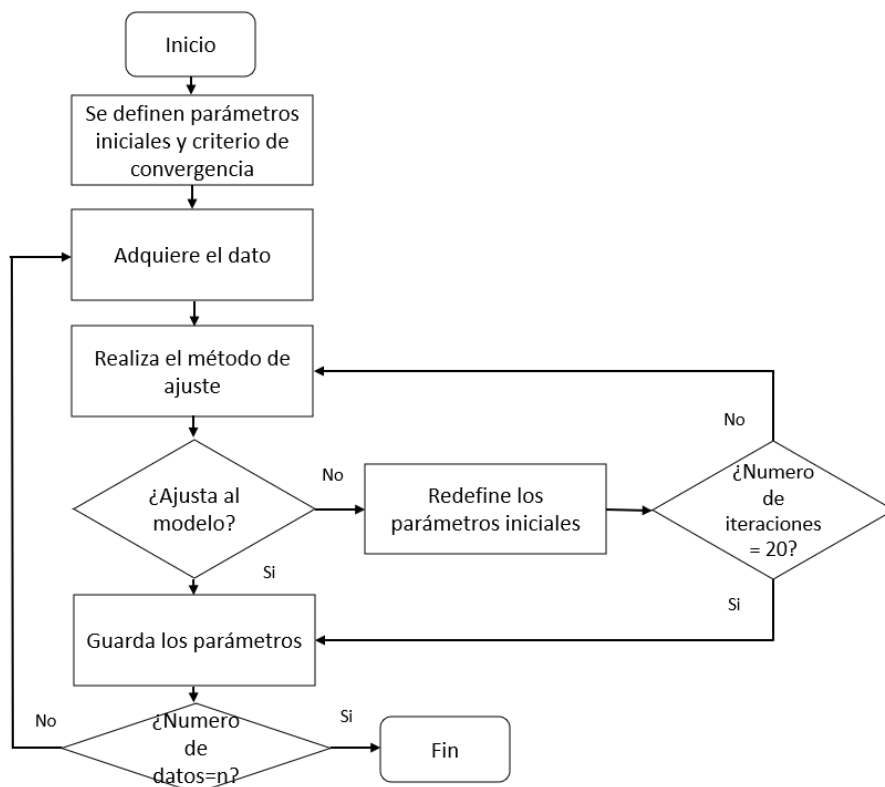


Fig. 13: Diagrama de flujo del algoritmo de ajuste

3.7 Funcionamiento del programa

Para mostrar cómo es que funciona este algoritmo y la predicción de la respuesta, se realiza como ejemplo el análisis para una respuesta experimental mostrando como obtenemos los datos, en este caso se realiza para el sensor 1 para la respuesta en un flujo de 400 ml/min, con una concentración de 869 ppm. Se tiene la respuesta obtenida de manera experimental, en la siguiente tabla se muestran los valores de t y y respectivamente:

$t [s]$	$y [Hz]$
0	0
0.2	3
0.4	5
0.6	8
⋮	⋮
90	37

Se propone validar el modelo bi-exponencial propuesto con anterioridad mostrado en la Ec. 1, con la finalidad de dar certeza en si es un ajuste pertinente para la respuesta de nuestros sensores QCM.

$$y = C - (k_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + k_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (38)$$

Para este método es necesario proponer valores para una estimación inicial para cada parámetro de la expresión anterior, por lo que se proponen los mostrados en la Ec. 39, estos parámetros iniciales fueron definidos por el usuario del programa por ser los que mejor ajuste poseen:

$$C = 1, k_1 = 26, \tau_1 = 4, b = 4, \tau_2 = 29 \quad (39)$$

Calculando la matriz jacobiana de nuestro modelo de la Ec. 36, que está compuesta por las primeras derivadas parciales respecto a cada uno de los parámetros del modelo se obtiene Ec. 40:

$$J = \begin{bmatrix} 1 & -e^{-\frac{t_i}{\tau_1}} - b e^{-\frac{t_i}{\tau_2}} & -\frac{k e^{-\frac{t_i}{\tau_1}} t_i}{\tau_1^2} & -k e^{-\frac{t_i}{\tau_2}} & -\frac{k b e^{-\frac{t_i}{\tau_2}} t_i}{\tau_2^2} \end{bmatrix} \quad (40)$$

El proceso es iterativo entonces se va tomando punto a punto y se va ajustando a nuestro modelo bi-exponencial, así sucesivamente hasta analizar todos los datos experimentales de la respuesta del sensor se muestran los valores finales en la Ec. 41:

$$C = 37.386, k_1 = 25.958, \tau_1 = 6.6769, b = 0.44517, \tau_2 = 30.026 \quad (41)$$

En la Fig. 14 se muestra la evolución del parámetro C en el tiempo para ambos métodos Gauss-Newton y Levenberg-Marquardt, se observa cómo es la predicción de la respuesta en estado estable a partir de la respuesta transitoria, es decir, que a partir de 10s el valor obtenido del parámetro C será cercano al que se obtiene al final de la respuesta final en 90s. como se muestra en ambos métodos se tiene un comportamiento bastante estable con 20 iteraciones.

En la Fig. 15 se muestra el ajuste obtenido del modelo con 20 iteraciones y la respuesta del sensor obtenida de manera experimental, se puede observar que la línea de ajuste pasó claramente por varios puntos experimentales, y el coeficiente de correlación es $R^2 = 0.9896$, lo que confirmó un muy buen ajuste del modelo a la respuesta medida del sensor.

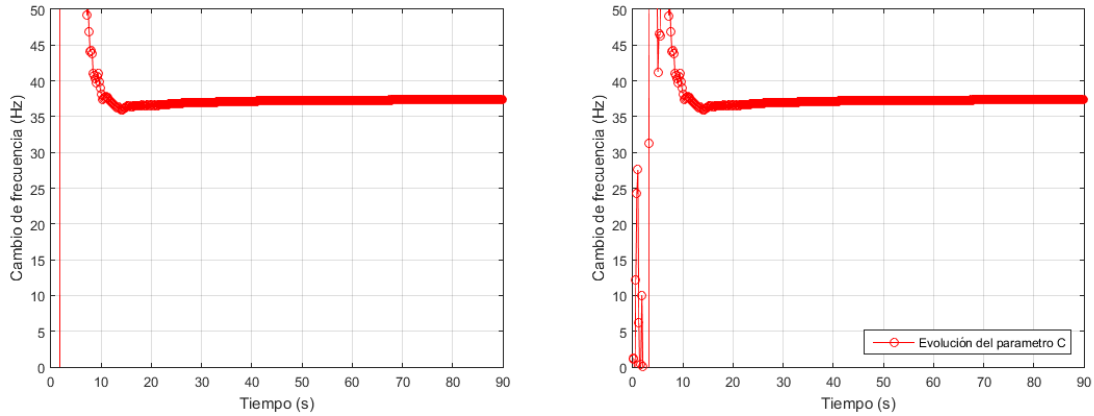


Fig. 14: Evolución del parámetro C del sensor 1 a una concentración de 869 ppm de etanol, lado izquierdo método de Gauss-Newton lado derecho método de Levenberg-Marquardt.

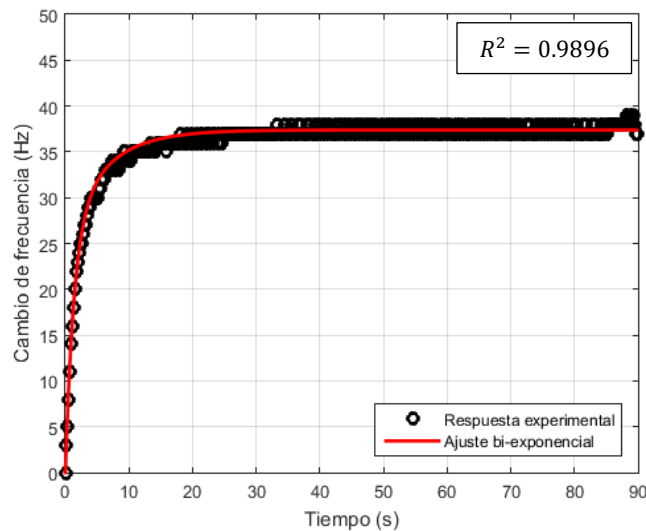


Fig. 15: Ajuste de la respuesta del sensor a una concentración de 869 ppm de etanol.

Para ilustrar de mejor manera como se comparan los valores obtenidos mediante el ajuste y los valores obtenidos de manera experimental para diferente número de datos Fig. 16, se observa cómo se va ajustando de una mejor manera al modelo bi-exponencial cuando el número de datos va aumentando, se puede observar en comparación con la Fig. 15 es que a pesar de que la evolución del parámetro C se establece antes de 10s o 50 puntos este aun no llega a un ajuste óptimo para la respuesta del sensor pero es una buena aproximación a los valores finales.

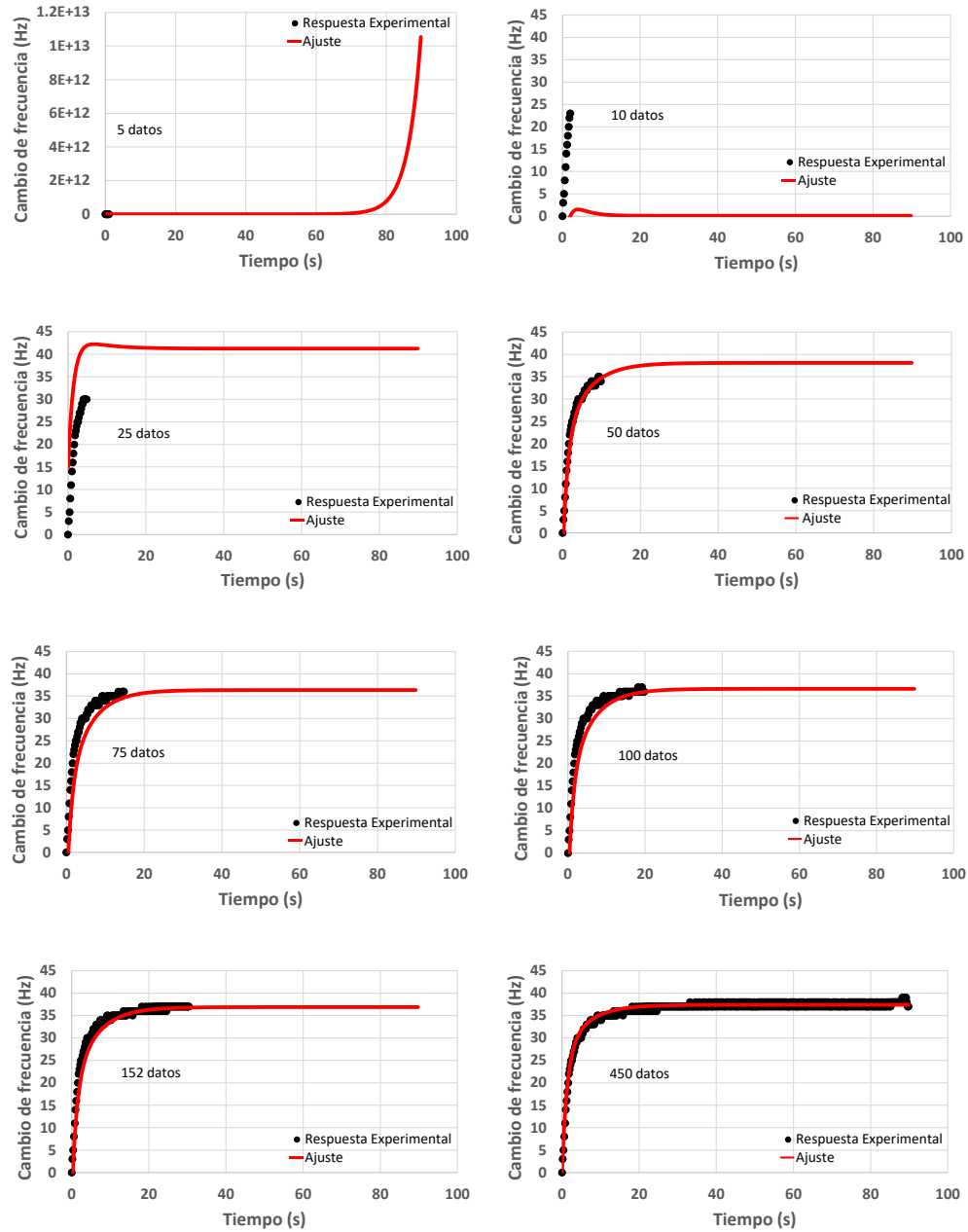


Fig. 16: Ajuste de la respuesta del sensor 1 a una concentración de 869 ppm de etanol, para diferentes números de datos.

Capítulo 4 Análisis de resultados

4.1 Sensores elaborados

Se construyeron 4 sensores a base de QCM, a todos los cristales se les realizó sus respectivos barridos de frecuencia en los diferentes procesos de elaboración explicados en el apartado 2.1, para asegurar que eran adecuados en la realización de mediciones. Una vez hecho esto se pasó a la parte del depósito de la película sensible, para este trabajo las películas fueron fabricadas con etil celulosa, las características de cada sensor se describen en la siguiente Tabla. 2, tenemos los valores de f_0 UV/Ozono, que es el valor del pico de resonancia del cristal sin material depositado en su superficie, también tenemos f_0 Película Depositada, el cual es el valor del pico de resonancia del cristal ya con la película sensible depositada sobre el electrodo. Se puede observar que hay un cambio entre el valor con y sin película en la superficie, este cambio lo expresamos como Δf , que es la diferencia de los picos de resonancia y finalmente con estos datos se calcularon los espesores con la (Ec.9), teniendo como resultado diferentes espesores de película sensible para cada uno el cual era un objetivo del trabajo.

Tabla. 2: Valores de los 4 sensores realizados

Sensor 1	Baño UV/Ozono	Película Depositada	Sensor 2	Baño UV/Ozono	Película Depositada
f_0 (MHz)	11.997	11.988	f_0 (MHz)	11.997	11.986
Factor Q	2.63E+03	2.24E+03	Factor Q	2.38E+03	1.79E+03
Δf (Hz)	-	8210	Δf (Hz)	-	10840
Espesor (μm)	-	0.22	Espesor (μm)	-	0.29

Sensor 3	Baño UV/Ozono	Película Depositada	Sensor 4	Baño UV/Ozono	Película Depositada
f_0 (MHz)	11.997	11.996	f_0 (MHz)	11.996	11.982
Factor Q	2.21E+03	1.62E+03	Factor Q	2.03E+03	1.91E+03
Δf (Hz)	-	13160	Δf (Hz)	-	14010
Espesor (μm)	-	0.35	Espesor (μm)	-	0.38

Por ultimo los sensores elaborados son medidos en el sistema dinámico bajo diferentes concentraciones de etanol y se obtienen los valores de respuesta en estado estable obtenidos de las respuestas completas para cada sensor Tabla. 3 y se realiza el análisis de las respuestas para poder observar la relación que tiene el espesor con el cambio de frecuencia mediante una regresión lineal Fig. 17, notamos que a mayor espesor de película sensible mayor será nuestra respuesta bajo las mismas condiciones.

Tabla. 3: Valores de respuesta, con su respectivo valor de concentración de etanol.

Concentración/Respuesta	Sensor 1 (Hz)	Sensor 2 (Hz)	Sensor 3 (Hz)	Sensor 4 (Hz)
721 ppm	32	50	66	80
869 ppm	38	53	70	83
1158 ppm	42	60	80	93
1737 ppm	49	73	95	112

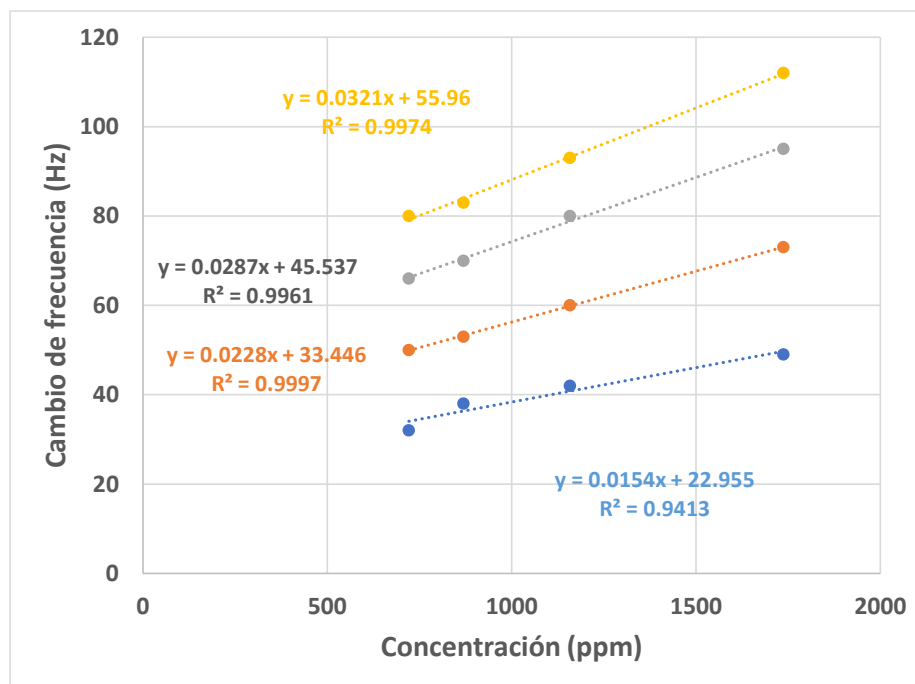


Fig. 17: Respuesta de nuestros sensores con condiciones de 25 °C y 7% RH.

4.2 Análisis de la ganancia de tiempo

A continuación, se describen los resultados obtenidos mediante el programa, este proceso se realizó para cada una de las respuestas obtenidas de manera experimental teniendo un total de 16 respuestas para diferentes concentraciones con los 2 métodos propuestos el de Gauss-Newton y el de Levenberg-Marquardt, mostrando la evolución de todos los parámetros y haciendo una comparación entre ambos métodos bajo diferente número de iteraciones.

Partimos analizando el número de iteración para ambos métodos Fig. 18-1 y Fig.18-2, empezamos mostrando la evolución del parámetro C para el método de Gauss-Newton de lado izquierdo y del lado derecho el método de Levenberg-Marquardt, de manera descendente se tienen los diferentes números de iteraciones en este caso se utilizaron 2, 4, 10

y 20 iteraciones, como se muestra en ambos métodos se tiene un comportamiento bastante estable para 2 y 20 iteraciones pasando los 15s. Para 4 y 10 iteraciones en el método de Gauss-Newton se observa perdida de información ya que el modelo tiende a tener singularidades en la matriz Jacobiana y por ende una pérdida de convergencia por algunos lapsos de tiempo.

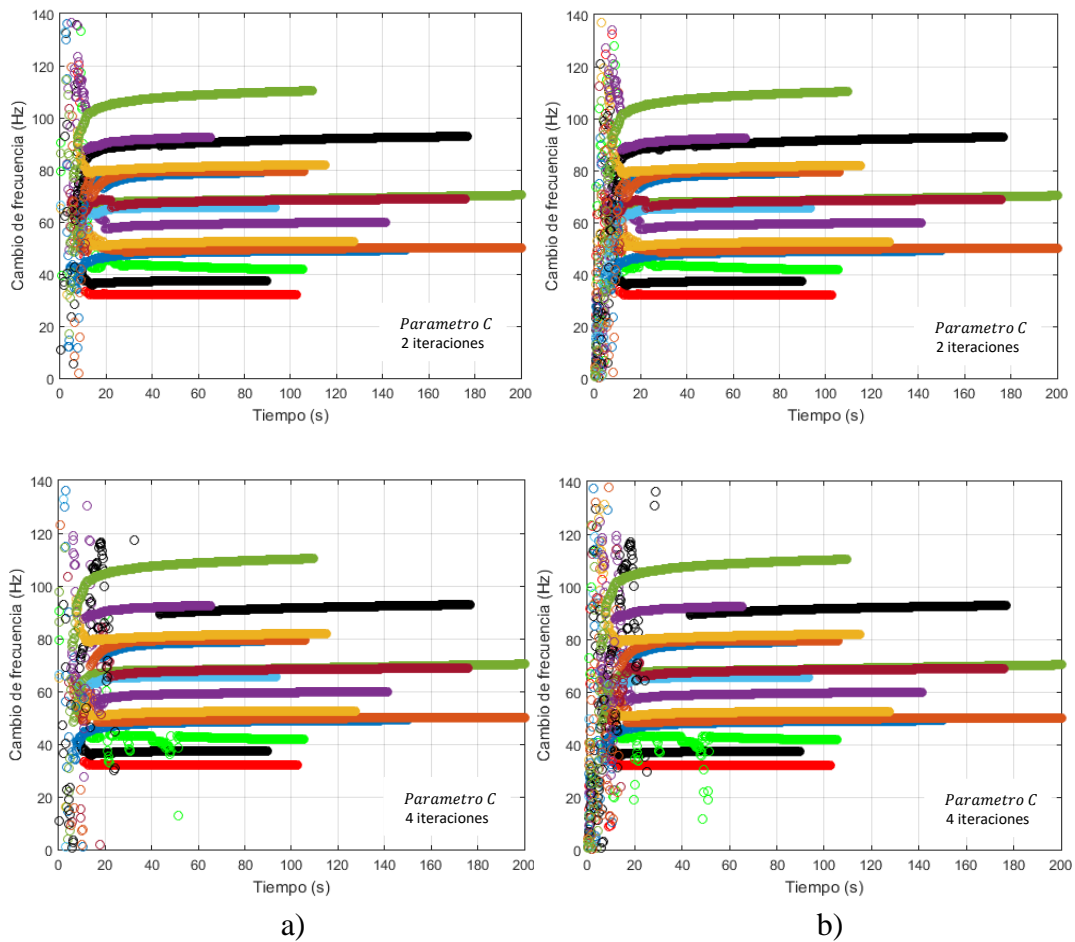


Fig. 18-1: Evolución de parámetro C con diferentes números de iteraciones de manera descendente se tiene 2 y 4 mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

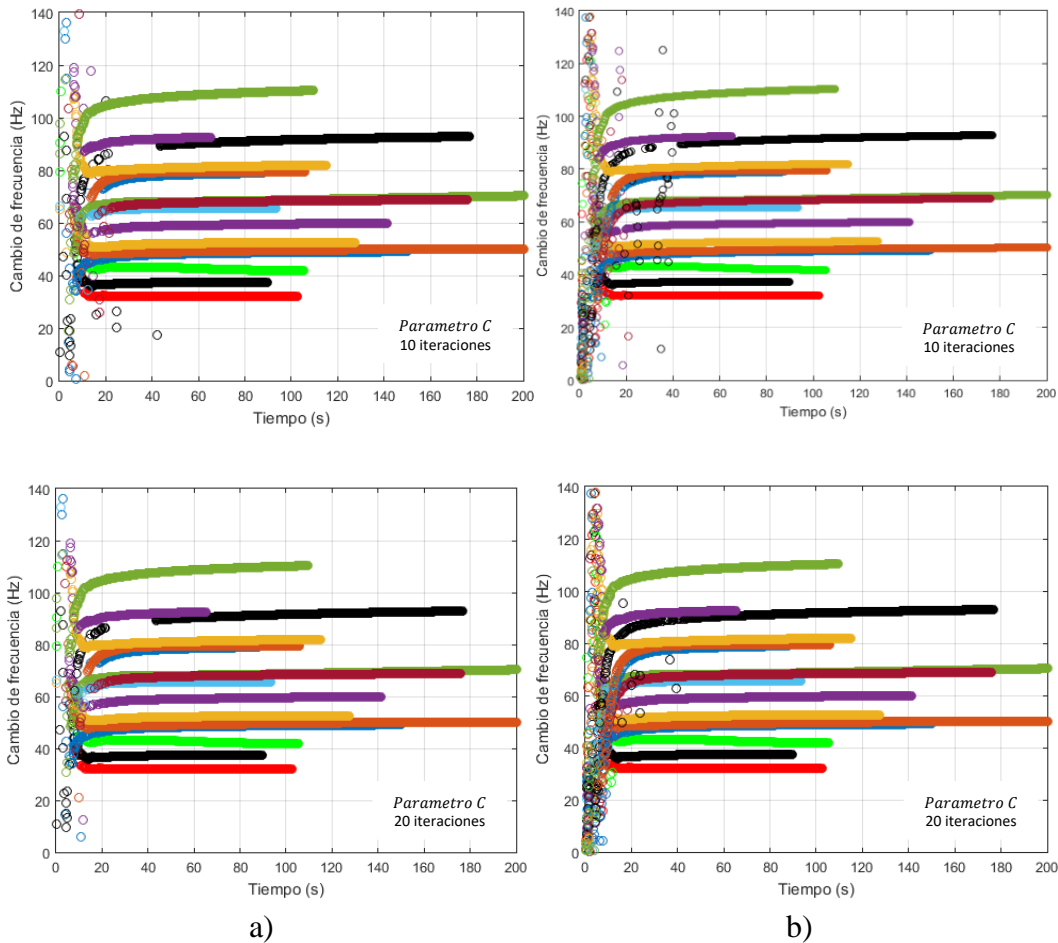


Fig. 18-2: Evolución de parámetro C con diferentes números de iteraciones de manera descendente se tiene 10 y 20, mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

Para el método de Levenberg-Marquardt con 4 y 10 iteraciones, se muestra una pérdida de convergencia por ciertos tramos, en este método no se tiene pérdida de información solo que los puntos llegan a ser lejanos, para este parámetro se podría decir que con 2 y 20 iteraciones tenemos un comportamiento óptimo donde se alcanza a apreciar el comportamiento completo del parámetro, más adelante se muestra la evolución de los demás parámetros solamente con 2 y 20 iteraciones, ya que para 4 y 10 en ambos casos se tiene una pérdida de información y la convergencia no se alcanza hasta pasar un valor mayor iteraciones.

En la Fig. 19-1 y Fig.19-2 se presenta la evolución de todos los parámetros a) para 2 iteraciones por el método de Gauss-Newton que la evolución del parámetro C es bastante estable, pero para los demás parámetros se tienen problemas de estabilización, se tienen mucha variación y en algunos casos el ajuste no tiene convergencia, también existe pérdida de información, esto se puede apreciar de 10s a 41s. Caso muy similar en la parte b) para 2 iteraciones por el método de Levenberg-Marquardt, se tiene que el parámetro C es estable de

manera similar al método anterior, también el ajuste se tiene problemas de convergencia en intervalos similares.

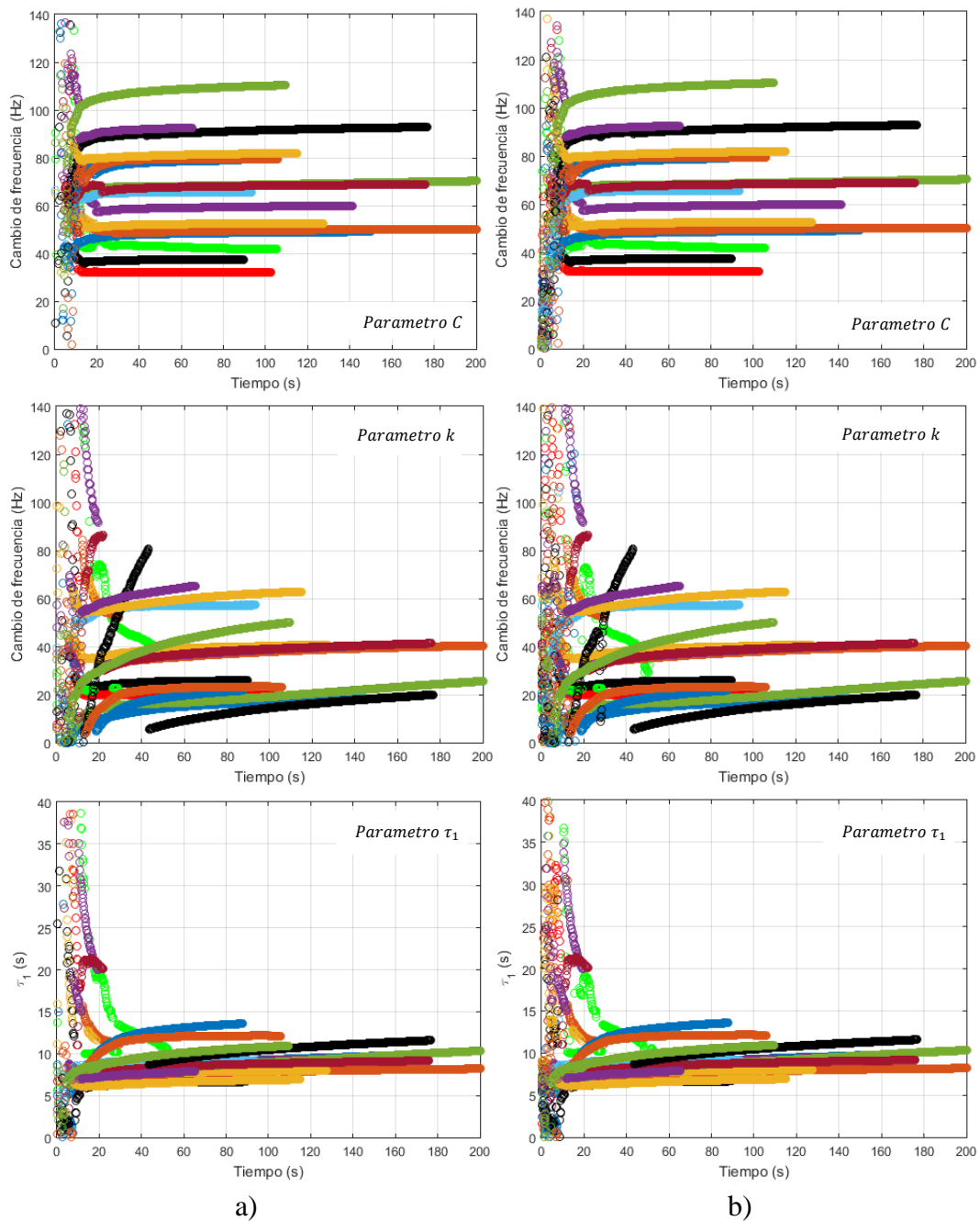


Fig. 19-1: Evolución de los parámetros C , k , τ_1 de manera descendente respectivamente con 2 iteraciones, por el método a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

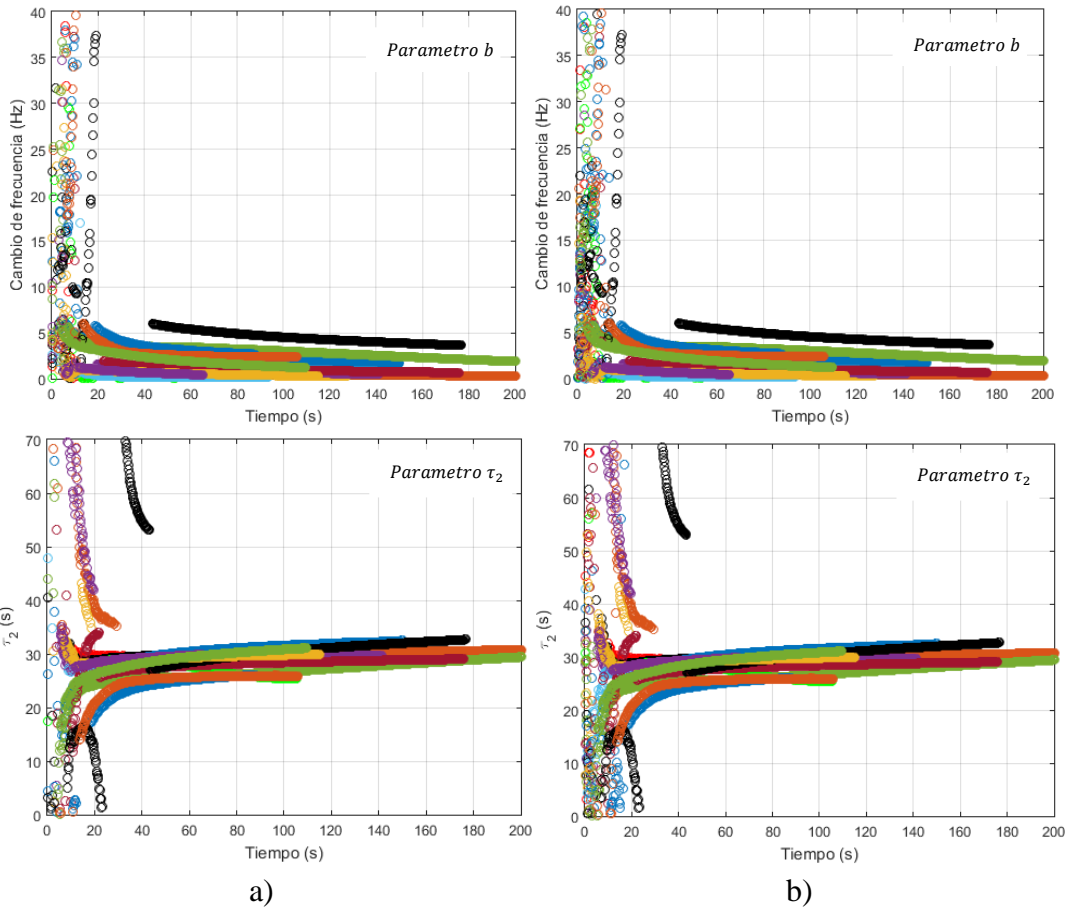


Fig. 19-2: Evolución de los parámetros b y τ_2 de manera descendente respectivamente con 2 iteraciones, por el método a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

En la Fig. 20-1 y Fig. 20-2 se presenta la evolución de todos los parámetros a) para 20 iteraciones por el método de Gauss-Newton la evolución del parámetro C , τ_1 , b y τ_2 son estables pasando 15s, se tiene poca variación, aunque sigue presentando para algunas respuestas perdida de información en tramos, aunque después de un lapso llega a la convergencia. Caso muy similar en la parte b) con 20 iteraciones por el método de Levenberg-Marquardt, se tiene que los parámetros C , τ_1 , b y τ_2 son estables desde 15s de manera similar al método anterior, para este método en específico notamos que no existe perdida de información y los valores siempre tienen convergencia, notando un comportamiento bastante estable comparación del método de Gauss-Newton.

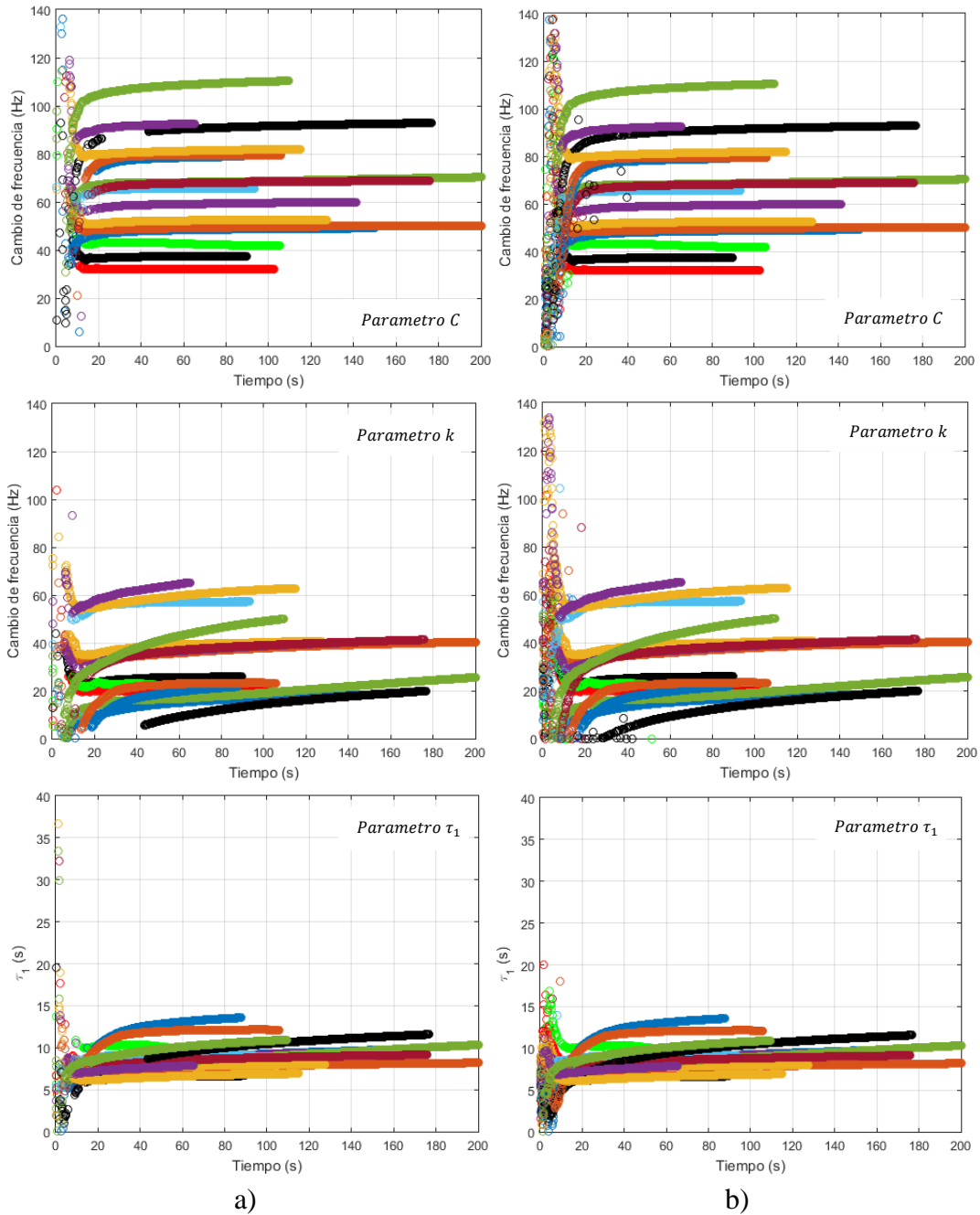


Fig. 20-1: Evolución de los parámetros C , k , τ_1 de manera descendente respectivamente con 20 iteraciones, por el método a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

De la Fig. 20-1 y Fig. 20-2, se muestra la evolución de los parámetros del modelo, se observó, para ambos métodos que con 20 iteraciones se aprecia una estabilización mucho mejor en los valores que con solo 2 iteraciones. También notamos que a partir del segundo 15, el ajuste se estabiliza. Por tal motivo los datos finales se realizaron con 20 iteraciones y se hará el análisis de los valores obtenidos en 15s los cuales se comparan con los valores finales para saber si se realiza una aproximación adecuada.

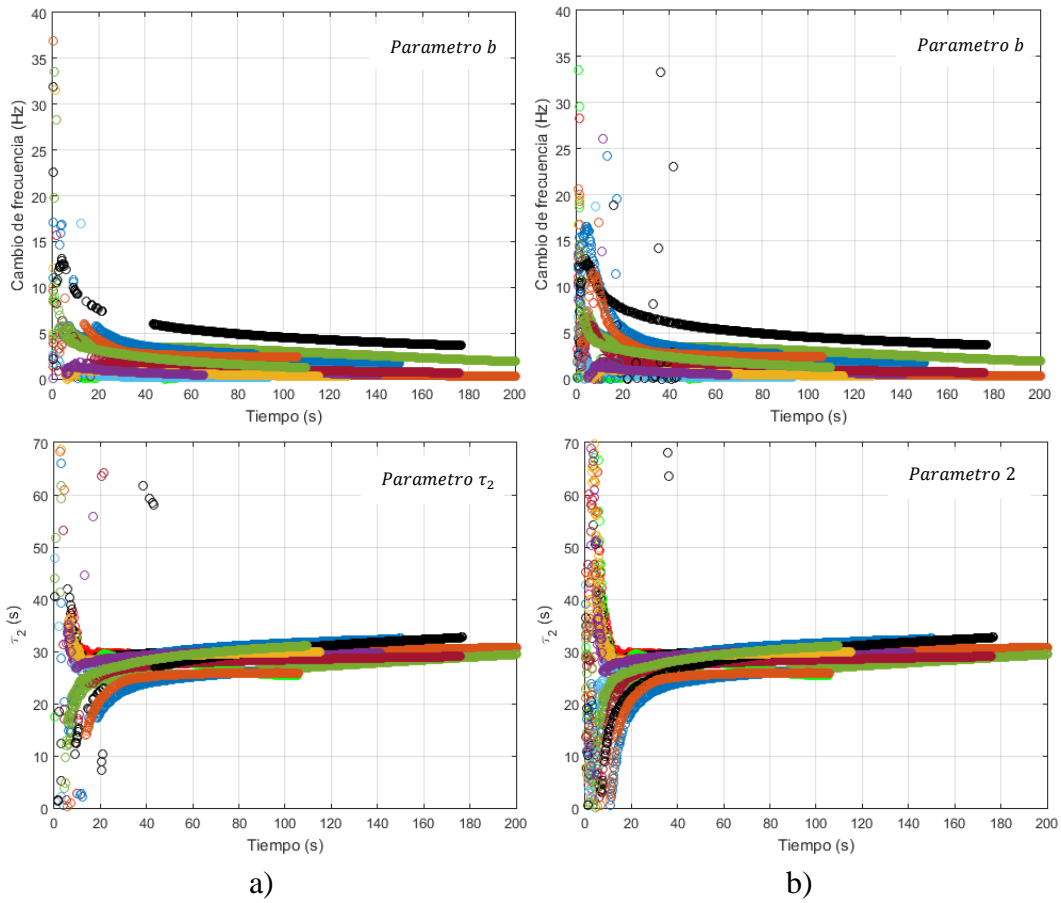


Fig. 20-2: Evolución de los parámetros b y τ_2 de manera descendente respectivamente con 20 iteraciones, por el método a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt

Un análisis de la evolución de los parámetros del modelo en función del tiempo es fundamental para predecir la respuesta de estado estable del sensor. De particular interés son los parámetros C , τ_1 y τ_2 , que corresponde a la magnitud de la respuesta en estado estable. En la Fig. 21 se muestra la evolución de C para ambos métodos teniendo una línea de tendencia en 15s, tomando los valores obtenidos en ese segundo y comparándolos con los valores finales.

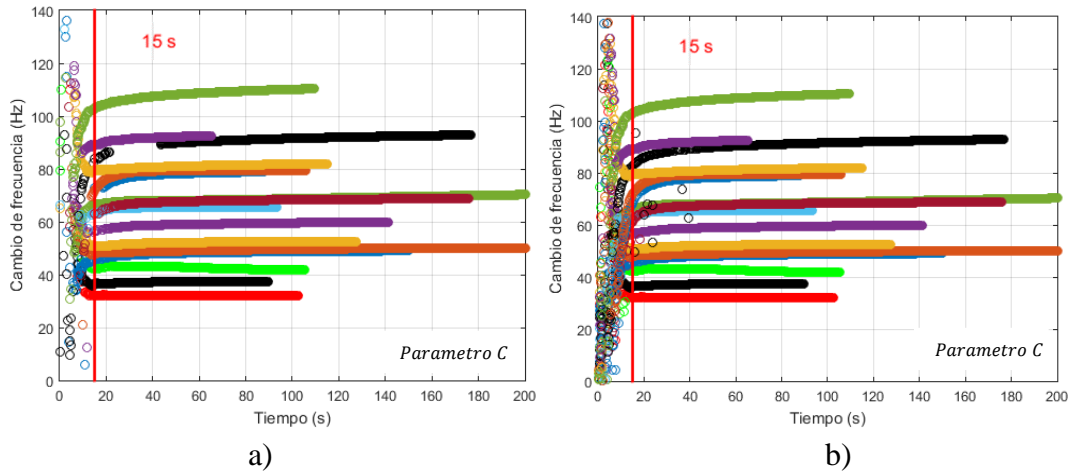


Fig. 21: Evolución de parámetro C de los 4 sensores con 20 iteraciones y tendencia en 15s, mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

En la Fig. 22 se muestra la comparación del valor calculado a partir del método en el segundo 15 y el valor de la respuesta medido en el estado estable final determinado a partir de los datos experimentales. Se realiza un ajuste lineal, obteniendo un valor de pendiente de aproximadamente 1 con un coeficiente de correlación de 0.9989 para el método de Gauss-Newton Fig. 22 a) y de 0.9982 para el método de Levenberg-Marquardt Fig. 22 b). Esto indica que al segundo 15 se puede saber con antelación hacia dónde se dirige la respuesta en estado estable sin necesidad de esperar a tener toda la respuesta experimental, es decir se realiza una predicción de la respuesta en estado estable, con la predicción se logra una reducción en el tiempo de medición de los sensores alrededor de un 10%, este porcentaje de tiempo se calcula dividiendo el tiempo de predicción del parámetro C en 15s y el tiempo obtenido de $5\tau_2$ y multiplicando por 100.

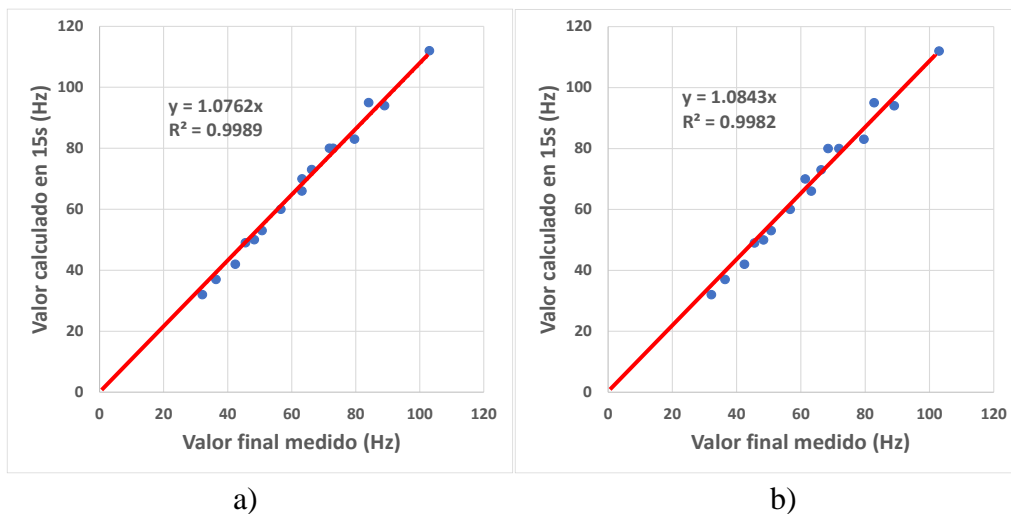


Fig. 22: Comparación del parámetro C de los 4 sensores obtenida de manera experimental y calculada mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt en 15s.

Se tiene que, para ambos métodos, el valor final obtenido mediante el ajuste es el mismo (Fig. 23), también se realiza un ajuste lineal, obteniendo un valor de pendiente de 1 con un coeficiente de correlación de 0.9999 para el valor final de ambos métodos. Esto nos dice que el valor final obtenido mediante el ajuste es casi igual al valor que obtenemos de manera experimental ya que la línea de ajuste pasa claramente por varios puntos, lo que confirma un muy buen ajuste del modelo a la respuesta medida del sensor.

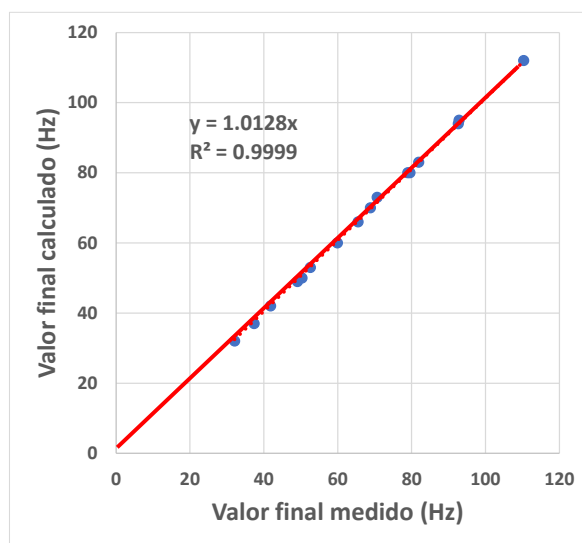


Fig. 23: Parámetro C final de los 4 sensores obtenido de manera experimental y mediante el ajuste de ambos métodos.

Ahora para las constantes de tiempo, recordemos que los parámetros τ_1 y τ_2 son los tiempos de respuesta transitoria del sensor, para este caso $\tau_1 < \tau_2$. Tenemos que las constantes de tiempo pueden asociarse con dos fenómenos diferentes, para τ_1 se puede relacionar con el efecto de adsorción de las moléculas de gas sobre la superficie de la película ya que este es un fenómeno relativamente rápido. Por otro lado, τ_2 se puede relacionar con el fenómeno de difusión de las moléculas de gas en la película porque es un fenómeno bastante lento como se ha establecido en trabajos anteriores. Se analizan estos parámetros de la misma manera en 15s, para ambos casos este parámetro se estabiliza en el mismo tiempo que el parámetro C.

En la Fig. 24 se observa la evolución del parámetro τ_1 en el tiempo, notando que para el método de Gauss-Newton existe una pérdida de información en algunas respuestas, pero se mantiene la tendencia que tiene hacia el valor final teniendo que para la mayoría de las respuestas el valor se estabiliza en 15s. Para el método de Levenberg-Marquardt, se observa un comportamiento estable sin pérdida de información para el valor del parámetro, de la misma manera se tiene que en 15s el valor se estabiliza y mantiene una tendencia hacia el valor final obtenido mediante el programa.

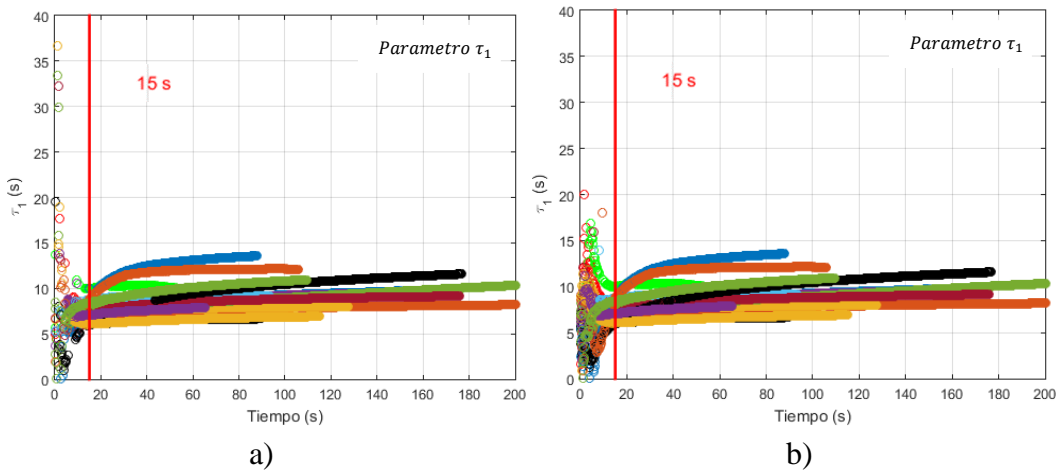


Fig. 24: Evolución de parámetro τ_1 de los 4 sensores con 20 iteraciones y tendencia en 15s, mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

La Fig. 25 muestra el valor del parámetro τ_1 para las diferentes concentraciones de respuesta calculada en 15s para ambos métodos. Como se puede observar los valores son muy parecidos y se agrupan a un mismo valor, en promedio se obtuvo un valor de 7.6s con una dispersión de 1.2 para el método de Gauss-Newton y se obtuvo un valor de 7.5s con una dispersión de 1.1 para el método de Levenberg-Marquardt, se puede observar que el valor de τ_1 no depende de la concentración ni del espesor de la película sensible.

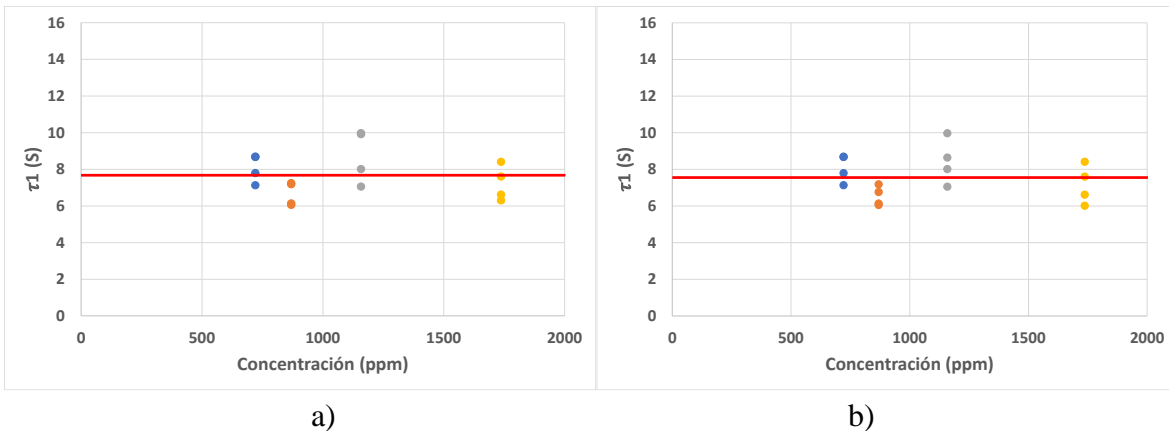


Fig. 25: Comparación del valor obtenido del parámetro τ_1 de los 4 sensores con 20 iteraciones y tendencia en 15s, mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

La Fig. 26 muestra el valor final del parámetro τ_1 para las diferentes concentraciones de respuesta para ambos métodos. Teniendo los mismos valores finales para ambos métodos, en promedio se obtuvo un valor de 9.2s con una dispersión de 2, como se puede observar los

valores son muy parecidos y se agrupan a un mismo valor, comparando esto con lo obtenido en 15s nos indica que es una buena aproximación al valor final.

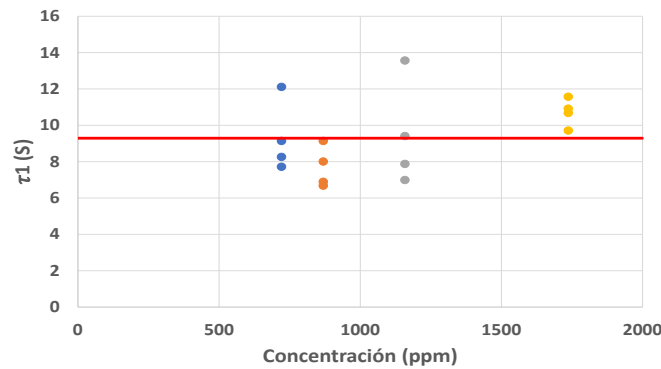


Fig. 26: Valor final obtenido del parámetro τ_1 de los 4 sensores con 20 iteraciones, para ambos métodos.

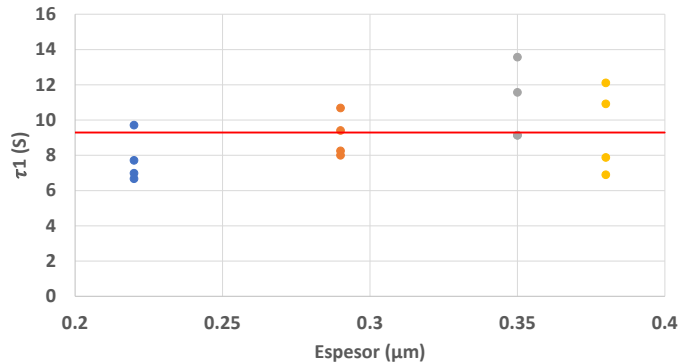


Fig. 27: Valor final obtenido del parámetro τ_1 de los 4 sensores con el espesor de la película sensible.

Como podemos observar en la Fig.27 se tiene el valor final del parámetro τ_1 respecto al espesor de la película sensible notamos que este valor parece tener una tendencia lineal, mientras incrementamos el espesor el valor del parámetro τ_1 incrementa teniendo un valor promedio de 9.2s con una dispersión de 2. En la Fig. 28 se observa la evolución del parámetro τ_2 en el tiempo, notando para ambos métodos que el valor se estabiliza y mantiene una tendencia hacia el valor final obtenido mediante el programa, para el método de Gauss-Newton existe una pérdida de información en algunas respuestas pero se mantiene la tendencia que tiene hacia el valor final, se tiene que para la mayoría de las respuestas el valor se estabilizan en 15s y para el método de Levenberg-Marquardt se observa un comportamiento estable sin pérdida de información tendiendo hacia a un mismo valor, de la misma manera se tiene que la respuesta se estabiliza en 15s, esto nos indica que este último método podría ser más adecuado.

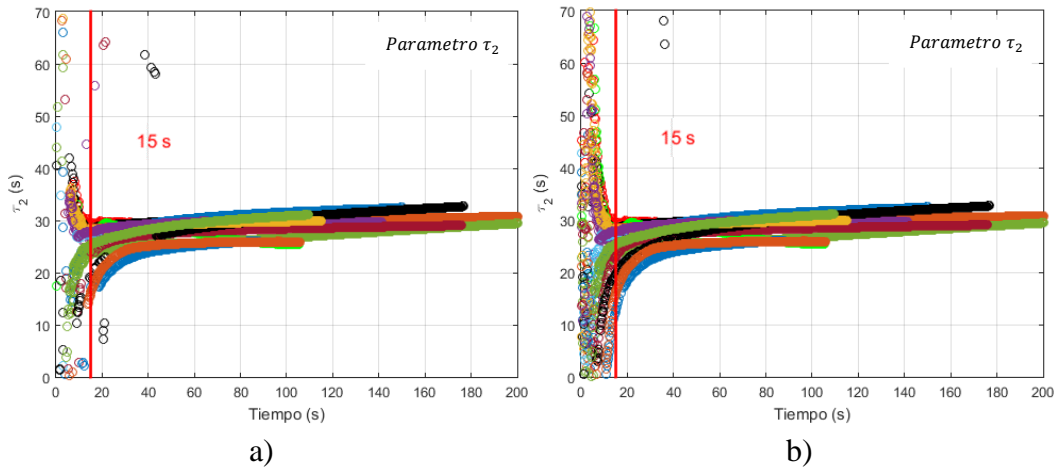


Fig. 28: Evolución de parámetro τ_2 de los 4 sensores con 20 iteraciones y tendencia en 15s, mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

La Fig. 29 muestra el valor del parámetro τ_2 para las diferentes concentraciones de respuesta calculada en 15s para ambos métodos. Como se puede observar los valores son muy parecidos, aunque existen valores más dispersos, en promedio se obtuvo un valor de 25s con una dispersión de 4.6 para el método de Gauss-Newton y se obtuvo un valor de 25.1s con una dispersión de 4.2 para el método de Levenberg-Marquardt, también de la misma manera se puede observar que el valor de τ_2 no depende de la concentración ni del espesor de la película sensible.

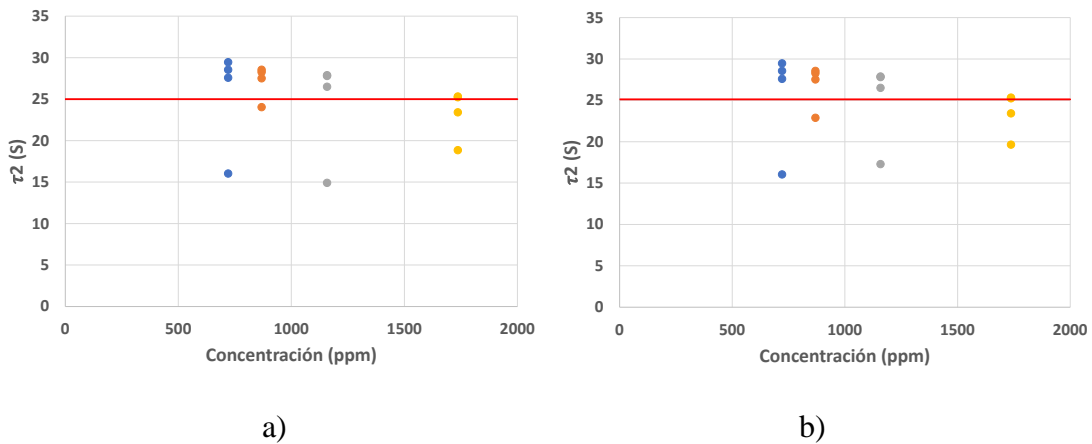


Fig. 29: Comparación del valor obtenido del parámetro τ_2 de los 4 sensores con 20 iteraciones y tendencia en 15s, mediante el método de a) Gauss-Newton y b) Levenberg-Marquardt.

La Fig. 30 muestra el valor final del parámetro τ_2 para las diferentes concentraciones para ambos métodos. Teniendo los mismos valores finales para ambos métodos, como se puede observar los valores finales son muy parecidos y a diferencia τ_1 los valores se agrupan de

una mejor manera hacia un mismo valor, en promedio se obtuvo un valor de 29.4s con una dispersión de 1.9, comparando esto con lo obtenido en 15s nos indica que es una buena aproximación al valor final.

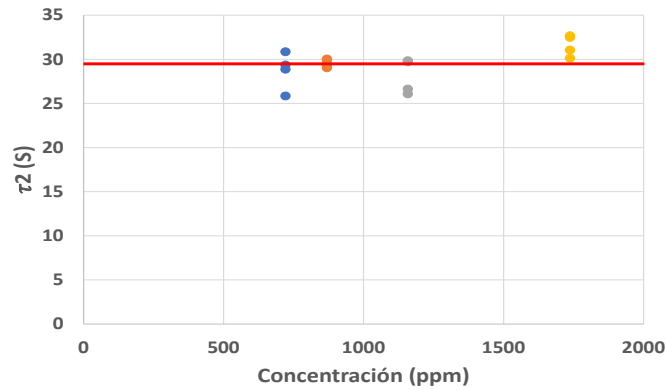


Fig. 30: Valor final obtenido del parámetro τ_2 de los 4 sensores con 20 iteraciones, para ambos métodos.

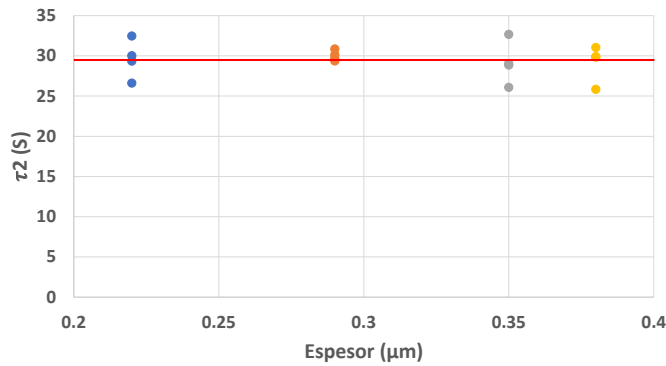


Fig. 31: Valor final obtenido del parámetro τ_2 de los 4 sensores con el espesor de la película sensible.

Como podemos observar en la Fig.31 se tiene el valor final del parámetro τ_2 respecto al espesor de la película sensible notamos que este valor es independiente del espesor de la película sensible, mientras incrementamos el espesor el valor del parámetro τ_2 se mantiene en un valor constante teniendo un valor promedio de 29.4s con una dispersión de 1.9.

4.3 Comparación con los datos obtenidos en un estudio previo

Por último, se hizo una comparación con los datos obtenidos en un estudio previo [20] esto con la finalidad de corroborar el funcionamiento y la eficacia del algoritmo implementado, para este caso se compararon las evoluciones de los parámetros C , τ_1 y τ_2 , con las siguientes respuestas medidas bajo diferentes valores de concentración en el sistema dinámico, se obtienen los valores de respuesta obtenidos de las respuestas para cada sensor Tabla. 4.

Tabla. 4: Valores de respuesta para diferentes concentraciones.

Concentración (ppm)	Respuesta (Hz)
479 ppm	17
638 ppm	20
695 ppm	25
695 ppm	26
957 ppm	27
1158 ppm	40
1663 ppm	42

Para este análisis se tomaron las respuestas obtenidas en un trabajo anteriores para poder comparar el funcionamiento del algoritmo nuevo tomando ambos métodos de Gauss-Newton y Levenberg-Marquardt contra el anterior que solo utilizaba Gauss-Newton para mostrar cual se comporta de mejor manera. En el trabajo anterior se tomaba el valor en 20s ya que hasta ese punto se encontraba la estabilización del parámetro, mientras que para el algoritmo propuesto en este trabajo se toma en 15s notando dado que en ese punto nuestro valor se estabiliza. En la Fig. 30 se muestran los resultados obtenidos, en la parte superior izquierda se muestra la evolución del parámetro C por el método de Gauss-Newton, en la parte inferior se muestra también la evolución del parámetro C por el método de Levenberg-Marquardt y por último del lado derecho la evolución del parámetro C del trabajo realizado con anterioridad.

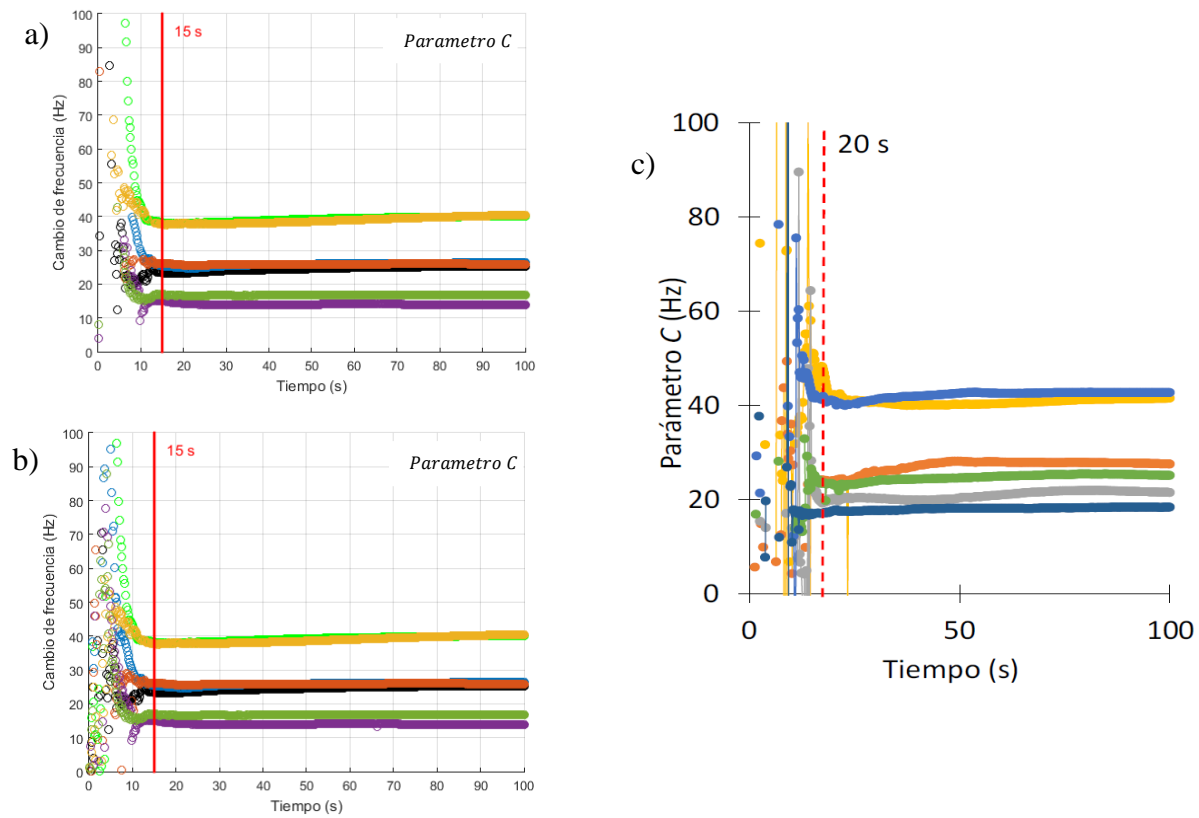


Fig. 30: Evolución de parámetro C comparado entre el método de a) Gauss-Newton (parte superior), b) Levenberg-Marquardt (parte inferior) contra c) análisis previo (lado derecho).

Notamos que el valor obtenido por el nuevo algoritmo alcanza una rápida estabilización incluso antes de los 15s en contraste con el algoritmo anterior que hasta después del segundo 20 se alcanza la estabilización. En la Fig. 31 se muestra la comparación del valor calculado al segundo 15 por el método Gauss-Newton (parte superior) y por el método de Levenberg-Marquardt (parte inferior) y en 20s por algoritmo anterior con Gauss-Newton. Como se observa, al realizar un ajuste lineal en las gráficas del nuevo algoritmo, la pendiente de la curva es aproximadamente 0.9419 con un coeficiente de correlación de 0.9985 para ambos métodos. Esto indica que en 15s se puede saber con antelación hacia dónde se dirige la respuesta en estado estable caso contrario en el método anterior que hasta 20s se tenía un valor cercano.

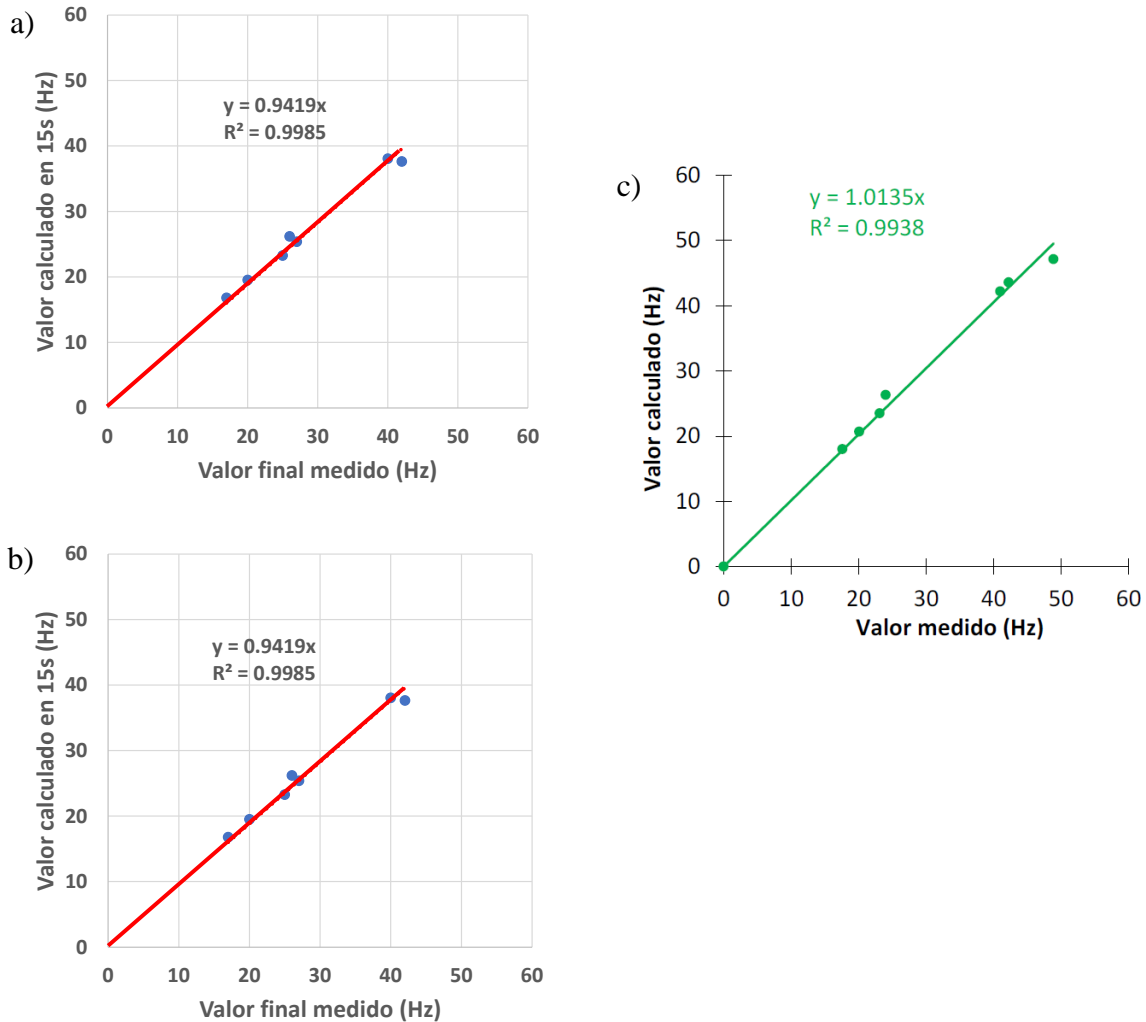


Fig. 31: Valor del parámetro C de los sensores obtenida de manera experimental en 15s, mediante el método de a) Gauss-Newton, b) Levenberg-Marquardt y c) contra el análisis previo.

También se comparan los valores de las constantes de tiempo τ_1 y τ_2 , se tiene para el parámetro τ_1 Fig. 32 de la misma manera para el algoritmo nuevo los valores son muy similares en 15s, el valor promedio obtenido es 7.37s con una dispersión de 3.888 para ambos métodos, caso contrario con el algoritmo anterior se tiene un valor promedio de 1.43s. Notamos que la evolución de este parámetro es similar para ambos métodos, pero para el nuevo algoritmo tenemos que el comportamiento se ve bien definido desde los 15s en comparación con el algoritmo anterior que en algunos casos se alcanza la estabilización pasando los 20s.

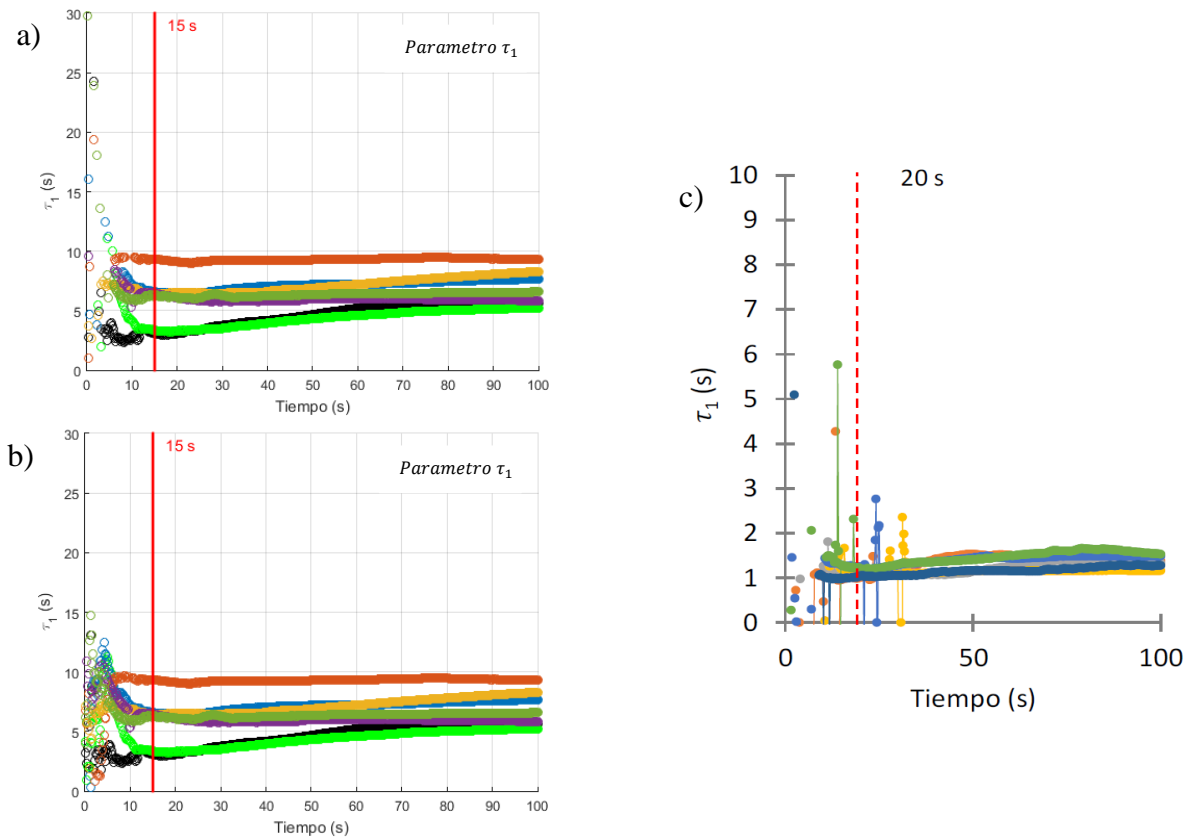


Fig. 32: Evolución de parámetro τ_1 comparado entre el método de a) Gauss-Newton (parte superior), b) Levenberg-Marquardt (parte inferior) contra c) análisis previo (lado derecho).

Por ultimo se hace la comparacion del parametro τ_2 Fig. 33, de la misma manera para el algoritmo nuevo los valores son muy similares en 15s, el valor promedio obtenido es 32.7s con una dispersión de 1.6 para ambos métodos lo que nos indica que los valores no están tan alejados, caso contrario con el algoritmo anterior se tiene un valor promedio de 17.9s. Notamos que la evolución de este parámetro es similar para ambos métodos, para el nuevo algoritmo tenemos que el comportamiento se ve bien definido desde los 15s en comparación con el algoritmo anterior que se puede notar como no está estable el comportamiento aun pasando los 20s lo que indica un problema de convergencia para ese parámetro.

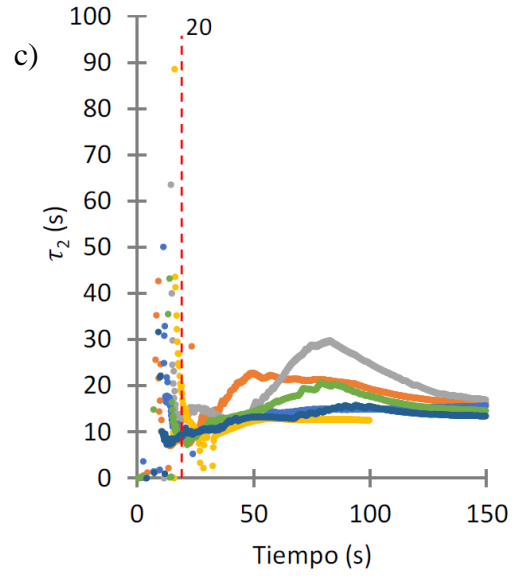
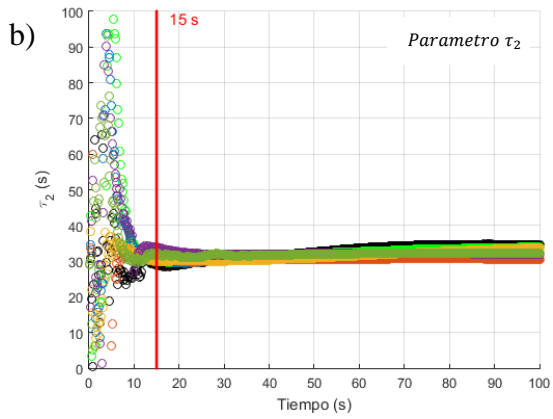
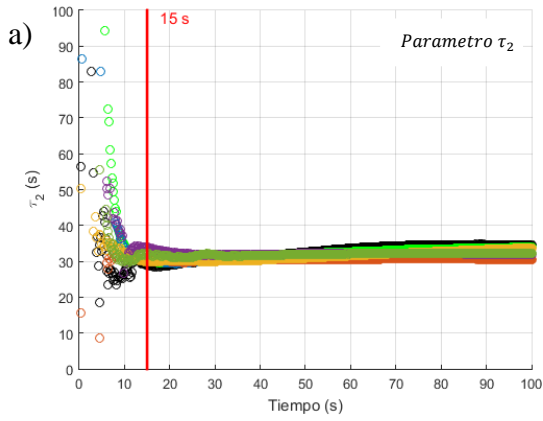


Fig. 33: Evolución de parámetro τ_2 comparado entre el método de a) Gauss-Newton (parte superior), b) Levenberg-Marquardt (parte inferior) contra c) análisis previo (lado derecho).

Capítulo 5 Conclusiones

- En este trabajo se realizó el análisis de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo (QCM) de 12 MHz con el fin de predecir la respuesta en estado estable y reducir el tiempo de medición de la respuesta.
- Se implemento un programa de computadora utilizando 2 métodos de regresión no lineales por mínimos cuadrados, con la finalidad de reducir el tiempo de medición de la respuesta experimental.
- Se propuso implementar dos métodos de ajuste de curvas, el método de Gauss-Newton y Levenberg-Marquardt para el análisis de las respuestas de los sensores a base de QCM.
- Se cumple que las curvas de respuesta de los sensores se ajustan al modelo bi-exponencial, obteniendo un valor de correlación mayor a 0.98, en todas las respuestas bajo diferentes concentraciones.
- El parámetro correspondiente a la magnitud de la respuesta del estado estable (parámetro C) convergió rápidamente y se estabilizó después de 15s.
- Se realizó una comparación de los valores de las constantes de tiempo obtenidas con método de Gauss-Newton y el método de Levenberg-Marquardt, notando que en 15s, para ambos métodos obtenemos valores similares.
- Se tiene que el valor del parámetro C calculado de manera experimental y el obtenido mediante el ajuste en 15s son muy cercanos, con valores de correlación mayores a 0.99.
- Se encontró un valor de τ_1 promedio de 9.2s con una dispersión de 2, este parámetro se relaciona con el fenómeno de adsorción en la superficie de la película sensible, también se encontró un valor de τ_2 promedio de 29.4s con una dispersión de 1.9, se tiene que este parámetro está asociado a la difusión debido a ser un fenómeno más lento.
- Se tiene que el parámetro C que corresponde a la respuesta en estado estable obtenida mediante el ajuste es independiente del espesor de la película sensible ya que la predicción del valor estable está bien definida en 15s para todas las respuestas.
- Se tiene que las constantes de tiempo τ_1 tiene un comportamiento lineal con el espesor de la película sensible, teniendo un valor de dispersión de 2, para el valor de τ_2 se tiene que es independiente del espesor de la película sensible con una dispersión de 1.9.

- Notamos que al comparar ambos métodos Gauss-Newton y Levenberg-Marquardt, este último tiene una mejoría importante en la predicción de la respuesta ya que para este método es más estable y no se tiene pérdida de información como pasa con Gauss-Newton, para futuros trabajos se plantea trabajar directamente con este método que presenta mejorías.
- Por último, se realizó una comparación entre las respuestas obtenidas por el algoritmo nuevo y el anterior analizando las respuestas experimentales obtenidas en un trabajo anterior, teniendo una mejoría en el tiempo de convergencia, ya que para el algoritmo anterior el valor se estabilizaba pasando los 20s, con el nuevo algoritmo implementado los parámetros se estabilización en 15s y como se observó los valores son más estables y se agrupan a un mismo valor.
- La predicción de la respuesta mediante el método de ajustes sucesivos permite obtener un valor de respuesta final en promedio de un 10% del tiempo que le lleva alcanzar la respuesta en estado estable.

5.1 Trabajo futuro

- Realizar nuevos sensores ocupando QCMs con valor de frecuencia de 30 MHz, para conocer su comportamiento.
- Medir bajo diferentes espesores de película sensible de etil celulosa, con diferentes compuestos orgánicos volátiles.
- Estudiar la respuesta de los sensores con diferentes películas sensibles en el sistema dinámico y encontrar los parámetros involucrados.
- Predecir la respuesta de los sensores en tiempo real utilizando el modelo de ajustes sucesivos.
- Estudiar el método de ajustes sucesivos para diferentes compuestos orgánicos volátiles.
- Crear una base de datos que permita al sistema el reconocimiento de patrones.
- Implementar un arreglo de 4 sensores con diferentes películas sensibles para poder discriminar diferentes compuestos orgánicos volátiles.

Los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

1. Miguel Angel Moreno Acosta, Georgina Beltrán Pérez, Juan Castillo Mixcóatl, Víctor Manuel Altuzar Aguilar, Severino Muñoz Aguirre, **“Caracterización de la respuesta de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo medidos en un sistema dinámico en**

función del espesor de la película sensible”, LXIII Congreso Nacional de Física, 5 de octubre al 9 de octubre de 2020, SMF congreso virtual (Morelia, Michoacán).

2. Miguel Angel Moreno Acosta, Georgina Beltrán Pérez, Juan Castillo Mixcóatl, Víctor Manuel Altuzar Aguilar, Severino Muñoz Aguirre, **“Análisis de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de QCM en función del espesor de la película sensible”, LXIV Congreso Nacional de Física, 3 de octubre al 8 de octubre de 2021, SMF congreso virtual (Tijuana, Baja california).**

Bibliografía

1. J. Mullol I Miret. (2004). El olfato y sus receptores. La historia de un nobel. *Acta Otorrinolaringológica Española*, 55, (2004), 452–456.
2. Moreno, Iveth & Caballero, Rony & Galán, Ramón & Matía, Fernando & Jiménez, Agustín. La Nariz Electrónica: Estado del Arte. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial*, 6, (2009), 70267-5.
3. J.E. Sánchez-Sosa, J. Castillo-Mixcóatl, G. Beltrán-Pérez, S. Muñoz-Aguirre, An Application of the Gaussian Plume Model to Localization of an Indoor Gas Source with a Mobile Robot. *Sensors*, 18, (2018), 4375.
4. Y. Uludag y I. E. Tothill. Cancer Biomarker Detection in Serum Samples Using Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance Sensors with Nanoparticle Signal Amplification. *Analytical Chemistry*, 84, (2012), 5898-5904.
5. Huang, X.; Bai, Q.; Hu, J.; Hou, D. A Practical Model of Quartz Crystal Microbalance in Actual Applications. *Sensors*, 17, (2017), 1785.
6. Arnau, A. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer-Verlag. Berlin. 1-100, (2004).
7. Gardner, J. W., Bartlett, P. N. *Electronic Noses: Principles and Applications*. Oxford University Press 1-5. Oxford USA, (1999).
8. Xu, X.; Cang, H.; Li, Z.; Zhao, C.; Li, H. Quartz crystal microbalance sensor array for the detection of volatile organic compounds. *Talanta*, 78, (2008), 711–716.
9. S. Zhang, C. Xie, M. Hu, H. Li, Z. Bai, D. Zeng, An entire feature extraction method of metal oxide gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 132, (2008), 81–89.
10. C. Xiangfeng, W. Caihong, J. Dongli, Z. Chenmou, Ethanol sensor based on indium oxide nanowires prepared by carbothermal reduction reaction, *Chemical Physics Letters*, 399, (2004), 461–464.
11. X. Xua, C. Li, Kemei Pei, K. Zhao, Z. K. Zhaoa, H. Li, Ionic liquids used as QCM coating materials for the detection of alcohols, *Sensors and Actuators B*, 134, (2008) 258–265.

12. C. Di Nucci, A. Fort, S. Rocchi, L. Tondi, V. Vignoli, F. Di Francesco, and M. B. Serrano Santos, A Measurement System for Odor Classification Based on the Dynamic Response of QCM Sensors, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 52, (2003), 1079-1086.
13. D. L. Osorio-Arrieta, S. Muñoz-Aguirre, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl, J. Rivera de la Rosa, Automation of a dynamic system to measure response of quartz cristal microbalance gas sensors, *Proc. of SPIE*, 7499, (2009), 749903.
14. T. Nakamoto, A. Iguchi, T. Moriizumi. Vapor supply method in odor sensing system and analysis of transient sensor responses. *Sensors and Actuators*, 71, (2000) 155-160.
15. S. Muñoz-Aguirre, T. Nakamoto, and T. Moriizumi, Study of transient response of QCM odor/gas sensors coated with calixarene LB films, *Trans. IEE Jpn.* 119-E, (1999), 430-435.
16. J.L. Muñoz-Mata, D.L. Osorio-Arrieta, J.J. Jimenez-Arellano, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl and S. Muñoz-Aguirre. Comparison of two methods to reduce time measurement of quartz crystal microbalance gas sensors, 18th International Symposium of Olfaction and Electronic Nose (ISOEN 2019), Fukuoka, Fukuoka, Japan, 26-29 de mayo de 2019, pp. 313-316.
17. H. Wang, W. P. Lustig and J. Li, Sensing and Capture of Toxic and Hazardous Gases and Vapors by Metal-Organic Frameworks, *Chemical Society Reviews*, 47, (2018), 4729-4756.
18. M. A. Zalazar, F. A. Guarnieri, Microbalanza de Cristal de Cuarzo: Diseño y Simulación, *Asociación Argentina de Mecánica Computacional*, 28, (2009), 2123-2136.
19. J.L. Rodríguez-Garciapiña, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl, S. Muñoz-Aguirre. Application of the principal components analysis technique to optical fiber sensors for acetone detection, *Optics and Laser Technology*, 143, (2021), 107314.
20. D.L. Osorio-Arrieta, J.L. Muñoz-Mata, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl, C. Mendoza-Barrera, V. Altuzar and S. Muñoz-Aguirre. Reduction of the measurement time by the prediction of the steady-state response for quartz crystal microbalance gas sensors, *Sensors*, 18, (2018), 2475.
21. Nocedal, Jorge; Wright, Steven J. *Numerical Optimization*, 2nd Edition, Springer, Berlin, (2006).

22. W. Huey Lai, S. Long Kek and K. Gaik Tay, Solving Nonlinear Least Squares Problem Using Gauss-Newton Method, International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 2017, 4, 258-261.
23. Alfonso Croeze, Lindsey Pittman and Winnie Reynolds. Solving nonlinear least squares problems with Gauss-Newton and Levenberg-Marquardt methods. Acceso abril 26, 2021 from: <https://www.math.lsu.edu/system/files/MunozGroup1%20-%20Paper.pdf>.
24. S. Roy Morrison, Selectivity in semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators, 12, 1987, 425-440.
25. Pallas Areny, R. Sensores y acondicionadores de señal. (4aed.), S.A. MARCOMBO, (2005).
26. Moreno Acosta M. A. Caracterización de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo con respecto al espesor de una película sensible de etil celulosa. Tesis de licenciatura FCFM-BUAP 2020.
27. Diana Lizeth Osorio Arrieta, Aplicación de la respuesta transitoria de sensores de gas para la discriminación de compuestos volátiles orgánicos. Tesis de Doctorado, posgrado de Física Aplicada, FCFM-BUAP, 2017.
28. Sidley chemical. (2016). Etil celulosa, Sidley CHEMICAL CO., LTD. Acceso 15/11/2021 Sitio web: www.celluloseether.com/etil-celulosa.
29. Etil Celulosa como agente modificador de la viscosidad de aceites vegetales para su uso como lubricantes biodegradables. Acceso 15/11/2021, Sitio web: <https://patentados.com/2012/etilcelulosa-como-agentemodificador>.
30. Etanol DataSheet.
31. E. d. sheet, holmberg, 26 noviembre 2013. Acceso 15/11/2021, Sitio web: <http://www.holmberg.se/upload/product/files/sds-ethanol-998-eng-2013-11-26---450.pdf>.
32. M. Rodríguez Torres, Análisis de los efectos de la temperatura y humedad en sensores de gas a base de resonadores de cuarzo. Tesis de maestría FCFM-BUAP, (2017).
33. Jesus Mosterin, Lógica de Primer Orden, editorial Ariel, Barcelona. 1-100, (1976).
34. R. Baeza Serrato, J. López, Transition from a predictive multiple linear regression model to an explanatory simple nonlinear regression model with higher level of prediction: A systems dynamics approach, Revista Facultad de Ingeniería, 71, (2014), 59-71.

35. Teunissen, P. Nonlinear least squares, *Manuscripta Geodaetica*, 15, (1990), 137-150.
36. H. O. Hartley, A. Booker, Nonlinear Least Squares Estimation, *Ann. Math. Statist.*, 36, (1965), 638-650.