



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS  
FÍSICO MATEMÁTICAS

PRESENTA AL POSGRADO EN  
CIENCIAS FÍSICA APLICADA

“Análisis de los efectos de la temperatura y humedad  
en sensores de gas a base de resonadores de cuarzo”

Tesis para adquirir el grado de:  
Maestro en Ciencias Física Aplicada

Presenta:

Lic. Marcos Rodríguez Torres

Asesorado por:

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Dra. Georgina Beltrán Pérez

Puebla, Pue. Julio 2017

## DEDICATORIA

La siguiente tesis es dedicada a aquellas personas que han estado conmigo durante el proceso de estudios que he tenido a lo largo de mi vida empezando con mis padres quienes me han infundado los valores necesarios para ser una persona capaz de cumplir sus objetivos.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Severino Muñoz Aguirre quien me ha dado la oportunidad y ha apoyado durante mi transcurso durante la licenciatura y maestría permitiéndome formarme en área de la física aplicada y dándome herramientas para poder continuar con mis objetivos.

A la institución de CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por el apoyo económico solventado a lo largo del periodo de la maestría ya que sin este no podría cumplir con los fines del programa de estudio e investigación.

A Diana Lizeth Osorio Arrieta y José de Jesús Ramos Beltrán por los consejos, enseñanzas, risas, apoyo y amistad incondicional que me han brindado y que jamás se terminara.

Por los momentos de convivencia, por el futuro que depara y por el trabajo en conjunto le doy la gracias a David Silva Apango y Rafael Zaca Moran ya que aún nos queda camino por recorrer.

# Contenido

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 Justificación .....	8
1.2 Objetivo general.....	10
1.3 Objetivos particulares .....	10
2. MARCO TEÓRICO .....	11
2.1 Nariz Electrónica .....	11
2.2 Sensores .....	12
2.3 Tipos de sensores de gas.....	12
2.3.1 Tipos de sensores basados en variaciones eléctricas.....	13
2.3.2 Métodos basados en otros tipos de variaciones.....	16
2.4 Microbalanza de Cristal de Cuarzo.....	20
2.4.1 Efecto piezoeléctrico.....	20
2.4.2 Frecuencia natural de oscilación .....	21
2.4.3 Efectos de la temperatura y humedad. ....	22
2.4.5 Circuito equivalente de Buterrworkth Van Dyke.....	25
2.5 Ecuación de Sauerbrey.....	26
2.6 Concentración .....	27
2.6 Humedad.....	29
2.7 Películas sensibles.....	30
3. EXPERIMENTO .....	32
3.1 Medición de curva de impedancia .....	32
3.2 Depósito de la película sensible.....	34
3.2.1 Método por casting.....	34
3.2.2 Método por atomización Ultrasónica.....	35
3.2.3 Método por evaporación .....	37
3.3 Filtros de humedad.....	38

3.3.1 Mezcla de compuestos .....	38
3.3.2 Cámara de control de clima (humedad y temperatura) .....	39
3.3.3 Filtro de silica gel.....	40
3.4 Sensores de temperatura y humedad.....	42
3.5 Interfaz y Sistema de medición de temperatura y humedad .....	44
3.5.1 Conversor analógico digital. ....	44
3.5.2 Interfaz gráfica para medición de temperatura y humedad .....	47
3.6 Sistema de medición de la respuesta de sensores de gas implementado filtros de humedad y monitoreo de temperatura y humedad.....	48
3.6.1 Cámara-baño térmico-filtros de humedad.....	48
3.6.2 Oscilador .....	49
3.6.2 Frecuencímetro.....	49
3.6.3 Despliegue de respuesta del sensor .....	50
3.7 Concentración del compuesto Etanol (COV) .....	51
3.8 Cálculo del espesor de películas depositadas sobre los electrodos del QCM....	52
3.9 Protocolo para la medición de la respuesta de los sensores de gas.....	53
4. RESULTADOS .....	55
4.1 Caracterización de filtros de humedad.....	55
4.2 Medición de la curva de impedancia .....	61
4.3 Comparación de datos de temperatura y humedad .....	64
4.4 Gradiente de temperatura en el interior de la cámara de medición.....	66
4.5 Respuestas de los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo .....	69
4.5.1 Respuesta de sensores para temperatura y humedad.....	69
4.5.2 Método alternativo para medir la respuesta de los sensores de gas .....	73
4.5.3 Efectos de la humedad sobre la frecuencia base de los sensores de gas .....	74
4.5.4 Análisis de la respuesta de los sensores de gas respuesta contra humedad y concentración a temperatura constante .....	79
4.5.5 Análisis de la respuesta de los sensores de gas contra temperatura y concentración a humedad constante.....	84
4.5.6 Análisis de la respuesta de los sensores de gas contra temperatura y humedad a concentración constante.....	86

4.5.7 Análisis de la respuesta de los sensores de gas contra humedad y concentración .....	88
5 CONCLUSIONES.....	93
6. TRABAJO A FUTURO .....	95
BIBLIOGRAFIA .....	96

# 1. INTRODUCCIÓN

Hace años, Alexander Graham Bell pregunto: “¿Puedes medir la diferencia entre un tipo de olor y otro? Es obvio que tenemos diferentes tipos de olores, desde el olor de las violetas hasta el olor de las rosas asafétidas. Pero hasta que no puedas medir sus semejanzas y diferencias no puedes tener ciencia del olor” [1].

Con la llegada de la tecnología vamos mejorando nuestros estilos de vida en distintos ámbitos, tal es el caso de los sentidos humanos como lo son vista, oído, tacto, gusto y el olfato, este último ha sido de interés y estudio, siendo así que Julián W. Gardner alrededor de los años 1980 define el concepto de nariz electrónica. Podemos encontrar una diversa gama de sensores de gas y bajo una revisión de estos se propone trabajar con los QCM (Quartz Crystal Microbalance) o resonadores de cristal de cuarzo. Estos sensores operan bajo el efecto piezoeléctrico el cual relaciona un esfuerzo mecánico (oscilaciones) y una diferencia de potencial, la frecuencia de las oscilaciones del QCM se asocian a propiedades del cuarzo como lo son la densidad, el módulo de cizalla y tipo de corte del cuarzo. Por otro lado, los QCM obedecen la ecuación de Sauerbrey la cual relaciona principalmente los cambios de frecuencia a los cambios de masa.

Existen factores físicos que afectan el funcionamiento de los sensores de gas a base de resonadores cuarzo como lo son la temperatura, el espesor de la película sensible y la humedad. La humedad (definida de manera sencilla) son moléculas de agua (vapor de agua) que se encuentran contenidas en un volumen de aire y se pueden tratar como una carga de masa extra cuando se adhieren sobre la superficie de la película sensible depositada sobre el QCM que al ser sensibles a los cambios de masa lo perciben como un efecto sobre la respuesta del sensor [2]. Además de ello, el exceso de agua en el ambiente puede crear condensación sobre la superficie del sensor lo que provoca la poca interacción del gas, por lo que es necesario compensar este fenómeno.

Previamente se llevó a cabo un estudio sobre la influencia de la temperatura sobre sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en la detección de etanol sin considerar la humedad, de donde se obtuvieron curvas de calibración de las cuales se puede obtener la concentración de etanol en términos de la temperatura y respuesta del sensor. Estas curvas nos dicen que la dependencia de la respuesta del sensor en función de la temperatura se asocia a la velocidad cuadrática media que pueden alcanzar las moléculas de etanol y el agua, es decir a temperaturas por arriba de 30°C la respuesta del sensor son menores a 10 Hz ya que la velocidad de las partículas no permiten que se adhieran a la superficie de la película sensible mientras que a temperaturas por debajo del 25°C ocurre lo contrario y se obtienen respuestas más altas siendo del orden de unos cientos de Hz[3].

## 1.1 Justificación

Los seres humanos nos basamos en nuestros sentidos para poder reconocer nuestro entorno, uno de ellos es el sentido del olfato el cual nos permite reconocer diversos olores y al igual que cualquier sentido, este se encuentra expuesto a diferentes factores que pueden lesionarlo en forma física (golpes, enfermedades) o químicamente (sustancias que atacan agresivamente al bulbo olfatorio) que pueden generar la pérdida del sentido. Si bien el olfato humano tiene la capacidad de detectar hasta 10,000 olores distintos también tiene limitaciones como el no poder diferenciar un olor específico en mezclas de 4 o más compuestos, es decir se vuelven imperceptibles para el olfato. Otra limitación de este sentido es que al estar expuesto durante prolongados tiempos a un compuesto se satura el sentido del olfato y pierde sensibilidad al intentar diferenciar olores.

Considerando las limitantes mencionadas el adaptar la tecnología a la fisiología humana permite ampliar el panorama de nuestras capacidades con lo cual se logra tener un mejor control del reconocimiento del entorno lo que lleva a la idea de la nariz electrónica y con ello al desarrollo de la tecnología de sensores para reconocimiento de olores.

Durante los últimos 50 años, diversos estudios sobre la tecnología de sensores han provocado varias ramas de investigación, la mayor parte de estas se enfocan a investigaciones en el área académica e industrial. Las aplicaciones de la tecnología de sensores ha tenido mayor peso en áreas como: la producción industrial (detección de metanol en minas), industria automotriz (detección de gases contaminantes primarios tales como óxido de nitrógeno), aplicaciones médicas (proteínas, DNA) y calidad de aire (detección de gases secundarios como dióxido de nitrógeno) [4].

En la industria de alimentos y bebidas el uso el uso de la nariz es todavía un instrumento primario que se usa para evaluar los olores y sabores de productos como lo son: perfumes y bebidas, lo cual conlleva a contratar a personal entrenado y calificado en el área para realizar estas actividades que se llevan a cabo por periodos cortos de tiempo, esto incrementa los costos de producción [5]. La exposición continua a vapores de distintos compuestos representa un grave problema, además si no se cuenta con el equipo apropiado de trabajo el personal puede sufrir problemas físicos que van desde mareos, náuseas, pérdida de la conciencia hasta inclusive la muerte. Por lo que la idea de la nariz electrónica en la detección de dichos gases es importante ya que sin necesidad de tener contacto directo con el producto podemos reconocer cuando alguno de ellos se encuentre en mal estado porque despiden gases como lo es el etanol entre otros, el cual puede ser detectado por una nariz electrónica en un rango de concentraciones que van 50 a 5000 partes por millón para etanol [6].

Las condiciones ambientales se ven involucradas en el proceso de difusión de gases contaminantes en el aire y que juegan un papel importante en la detección de olores es la temperatura la cual influye en la cantidad de concentración de la mezcla de aire y gas en el ambiente, por otro lado afecta a la respuesta de los sensores debido a que sufren cambios físicos como es la dilatación del material. La humedad es otro factor que se ve involucrado ya es parte de la mezcla de los diferentes gases que

conforman al aire (en un 0.40% de composición del aire), este es vapor de agua el cual se encuentra en mayor o menor cantidad y algunas sensores pueden absorber este vapor de agua alterando la medición de la respuesta ante un gas objetivo.

Para la detección de gases existen una gran variedad de películas sensibles las cuales son escogidas en función del contaminante a detectar, algunas películas sensibles se basan en polímeros que se caracterizan por tener afinidad a una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles, un ejemplo de ello es el compuesto etil celulosa que usado como película sensible puede detectar cantidades de 2-17 mg/l de etanol, metanol 1- propanol o 2-propanol [7]. A pesar de contar con una gran diversidad de películas sensibles se presentan problemas con la temperatura, esto lo menciona Rocklein M.N. quien realizó un estudio de la temperatura y como induce cambios de masa en los depósitos al colocar los QCM sobre una plancha a 170 °C [8], otros autores como D. Johannsmann estudiaron el efecto que tiene el cuarzo al expandirse y contraerse por efectos de la temperatura en líquidos viscosos que alcanzaban temperaturas de hasta 300 °C[9] e incluso se tienen reportes de la dependencia de la temperatura y la respuesta de un resonador con una cubierta capaz de absorber partículas de gas, en el cual se pueden identificar y cuantificar las moléculas absorbidas siendo para un cristal de corte tipo SC la relación de frecuencia contra temperatura de 32 KHz/K a 140 KHz/k para una frecuencia de 1.6 GHz [10].

El uso y aplicación de dispositivos QCM como sensores de diversos tipos (sensores de gas, biosensores, sensores de humedad) ha ido en incremento, esto se puede corroborar en la base de datos de “ScienceDirect<sup>1</sup>”, si se escribe en buscador las palabras “quartz crystal microbalance” y “sensors” se pueden encontrar que el número de artículos publicados va de algunos cientos de trabajos entre los años 1950-1980 e incrementando de manera drástica a unos 4000 artículos a partir del año 2001 hasta la fecha, esto refleja que el empleo y aplicaciones de estos dispositivos han ido en incremento [11].

En vista de las aplicaciones, problemas y fenómenos anteriormente descritos, el trabajo presente se centró en estudiar los efectos que tienen la temperatura y la humedad sobre los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo ya que son dispositivos ideales debido a que son relativamente son pequeños, pueden trabajarse en diversos lugares como son la industria e interiores de edificios (con el fin de monitorear la calidad del aire), son sensibles a los cambios de masa (como lo son contracciones de gas en el ambiente) y sin olvidar que la temperatura y humedad afecta la forma en que responden (este último produce un efecto de masa agregada sobre el sensor).

---

<sup>1</sup> Base de datos bibliográficos multidisciplinario del grupo Elsevier que proporciona artículos de más de 2.500 revistas científicas de calidad y artículos de más de 11.000 libros.

## 1.2 Objetivo general

Elaborar y construir una interfaz-programa que contenga la información de los sensores de gas compensando el efecto de la humedad y la temperatura para poder medir la concentración de gas en tiempo real.

## 1.3 Objetivos particulares

- Caracterizar filtro de humedad.
- Construir una interfaz de comunicación entre los sensores de humedad y temperatura con la computadora
- Caracterizar distintos sensores en humedad
- Analizar el comportamiento de los sensores en función de la humedad
- Rediseño de arreglo para depósito de películas sensibles sobre los QCM por atomización ultrasónica.
- Interpolar las curvas de respuesta de los sensores caracterizados.
- Desarrollar un programa que muestre las características de los sensores caracterizados respecto de la humedad relativa y temperatura.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Nariz Electrónica

Los primeros trabajos acerca de la instrumentación específica para la detección de olores data de 1920 con Zwaardemaker y Hogewind quienes sugieren que el olor puede ser detectado mediante la medición de carga eléctrica cuando gotas de una solución se rompen y difunden, estas gotas son parte de una solución de agua y el olor a detectar [12][13]. En 1961 con Moncrieff trabajó con termistores recubiertos con diferentes materiales, él logro obtener un arreglo de 6 termistores con distintos recubrimientos (Vinil Clorhídrico, gelatina y comida vegetal, entre otros) el resultado fue un instrumento capaz de discriminar un gran número de diferentes olores.

La primera nariz mecánica reportada fue por Wilkens y Hatman en 1964 quienes la describen como un sensor electroquímico que consiste de un alambre de metal pulido con microelectrodos los cuales tiene contacto con la superficie de una barra porosa, este arreglo se sumerge en una solución que contenga electrolitos. Posteriormente variaron los electrodos, los electrolitos y el diferencial de potencial aplicado, para construir distintos tipos de sensores

En el año 1965 aparecieron 2 grupos de investigación siendo el grupo de Buck y el equipo de Dravnieks y Trotter quienes mostraron el desarrollo de una nariz electrónica. Pero no fue sino 1989, en una sesión en NATO (un taller avanzado sobre procesamiento de información en sensores químicos) que se dedicada al tema de narices artificiales y el diseño de una sistema olfatorio artificial, donde Gardner define y usa el término de nariz electrónica por primera vez[13].

Una nariz electrónica es un instrumento electrónico que se compone de un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, con la capacidad de reconocer olores simples y

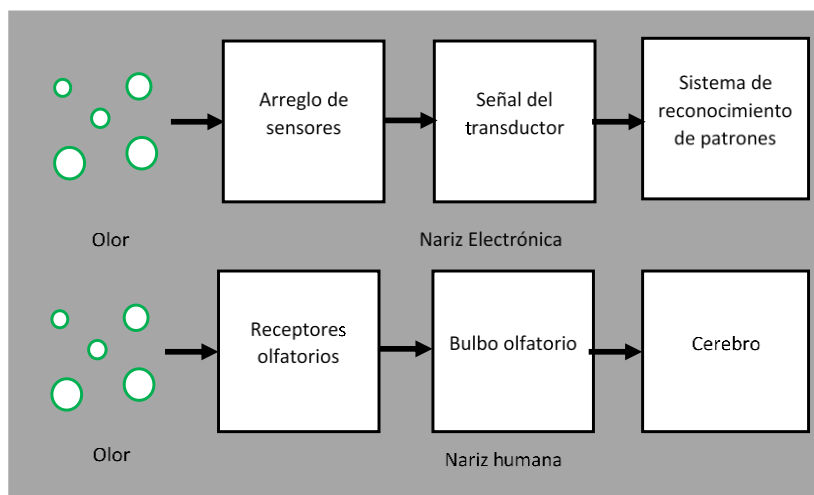


Figura 1. Esquema de una nariz electrónica y olfato humano.

complejos[5]. Podemos comparar la facetas de detección de un compuesto entre el sentido del olfato y la nariz electrónica como observamos en la Figura 1 la cual puede dividir en 3 etapas, las cuales corresponden a interacción del olor con los sensores, la señal que se obtiene de esta interacción por parte de los sensores y la interpretación de la señales producidas.

## 2.2 Sensores

Un sensor (Figura 2) es un dispositivo que a partir de la energía del medio donde se mide proporciona una señal de salida (es un transductor) que es función de la variable medida. El estímulo puede ser transformado a una señal como es mecánica, térmica, magnética, eléctrica, óptica o molecular [14].

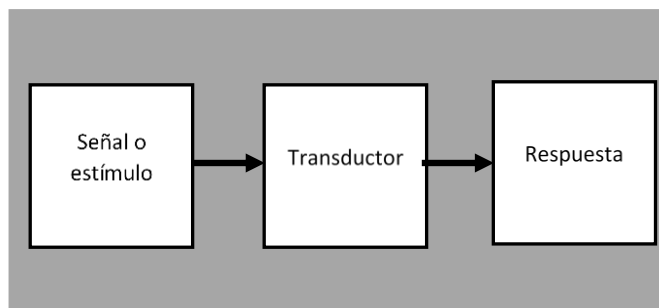


Figura 2. Diagrama de partes principales de un sensor

A pesar de que el término sensor y transductor se emplean a veces como sinónimos, el primero sugiere un significado relacionado a la ampliación de los sentidos para adquirir un conocimiento de cantidades físicas que, por su naturaleza o tamaño no pueden ser percibidas directamente por los sentidos mientras que transductor sugiere que la señal de entrada y la de salida no deben ser homogéneas.

## 2.3 Tipos de sensores de gas

La tecnología de sensores de gas puede clasificarse principalmente en 2 grupos como se ven en la Figura 3, el primer grupo se basa en variaciones de propiedades eléctricas, dentro de este grupo podemos encontrar dispositivos que pueden generar señales eléctricas como respuesta a la presencia de un gas y el segundo grupo que se basan en otros tipos de propiedades encontramos dispositivos que miden la respuesta pro medio sus propiedades acústo-ópticas[15].

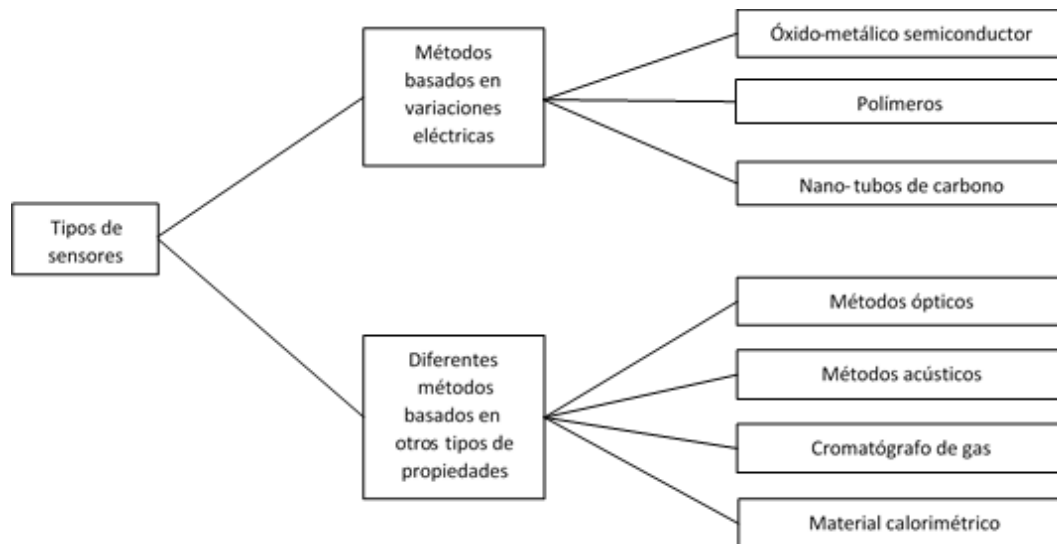


Figura 3. Clasificación principal de los diferentes tipos de sensores [15].

Las características que deben tener los sensores que son vendidos en el mercado son la garantía de estabilidad de operación (una señal estable) y la reproducibilidad de la respuesta a exposiciones por largos periodos de tiempo. Dentro de los factores que afectan la estabilidad de un sensor tenemos: la sensibilidad que es el mínimo valor de volumen de gas objetivo que puede ser detectado, la selectividad que es la habilidad del sensor de gas para identificar cantidades de gases específicos en una mezcla, el tiempo de respuesta que es el periodo de tiempo que transcurre de la respuesta del un sensor de gas a una señal producida por el sensor a la interacción con el gas, la reversibilidad que es la capacidad para que los sensores regresen a su estado original posterior a la detección, la capacidad de absorción y costo de fabricación.

### 2.3.1 Tipos de sensores basados en variaciones eléctricas

*Semiconductores* óxido metálico: son de los más comunes de encontrar y generalmente se clasifican en 2 tipos, los de no transición y los de transición. Los primeros solo tiene un estado de oxidación por lo que requiere más energía para formar otros estados de oxidación un ejemplo son los de óxido de aluminio. El segundo tiene más estados de oxidación permitiendo formar varios estados de oxidación en la superficie, es decir tienen configuraciones electrónicas de  $d^0$  (materiales como óxido de titanio, óxido de vanadio, óxido de wolframio) y  $d^{10}$  (como lo son óxido de estaño y óxido de zinc) que se pueden usar para aplicaciones de sensores de gas.

Los sensores basados en semiconductores óxido metálicos son usados para detectar gases mediante reducción redox entre el objetivo y la superficie oxidada, este

proceso incluye 2 pasos: la reacción redox en la cual se distribuyen las cargas negativas ( $O^-$ ) en la superficie donde se lleva el contacto con las partículas de gas, dejando una variación electrónica en la superficie oxidada por lo que se convierte en un cambio de la resistencia eléctrica, la cual puede ser detectada por medio de la capacitancia, la masa, las características ópticas y reacciones de energía. Factores como la estructura y características del material sensible afectan la reacción redox que sirven como indicadores de la sensibilidad del óxido metálico y el gas a interactuar [16].

Pese a mantener una alta sensibilidad, estos dispositivos se mantienen trabajando a temperaturas altas, estas temperaturas se obtienen a través de un filamento que se calienta el cual opera en un rango de temperaturas que va desde  $25^{\circ}C$  a  $500^{\circ}C$  y como medio activo se usa óxido de estaño pero presenta problemas de selectividad potencial dentro de las aplicaciones cuando se desvían del valor óptimo de temperaturas de trabajo, además los precios de compra son de altos costos y requieren de una configuración complicada cuando se trabajan a temperatura ambiente (Figura 4) [23].

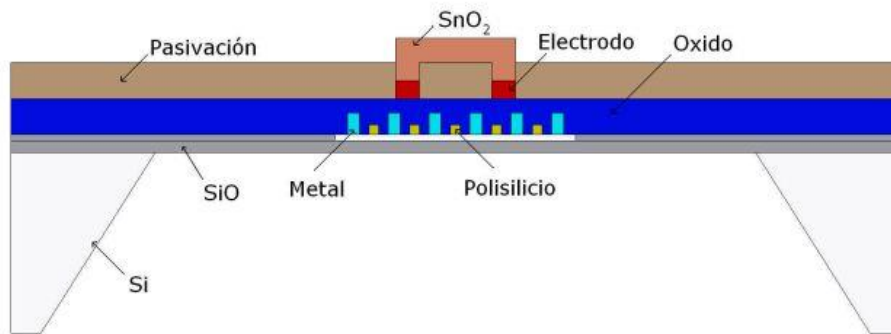


Figura 4. Ejemplo de sensor de gas basado en un semiconductor óxido metálico.

**Polímeros:** los dispositivos con cubiertas a base de películas poliméricas son expuestas al vapor de un analito en donde sus propiedades físicas de la capa polimérica como la masa o constante dieléctricas cambian en términos de la absorción del gas. En específico el mecanismo de absorción-física el cual reacciona a compuestos orgánico volátiles (COV) interactúan con los polímeros mediante interacciones de dipolos/dipolos inducidos o mediante puentes de hidrógeno.

En comparación a los sensores óxido metálico pueden operar a temperatura ambiente y acorde a los cambios físicos que tienen la películas pueden dividirse en polímeros conductores y los no conductores los cuales trabajan mediante la absorción del gas en la película sensible y una vez depositada la película sobre el dispositivo pueden considerarse como un transductor común

Las películas de polímero conductores son afectadas con la exposición de gases orgánicos e inorgánicos. Algunas de las películas más usadas son las polypirrole (PPy), polianina (PAni), politifeno (PTh) y algunos derivados [18]. Cabe destacar que la conductividad de polímeros puros es demasiado baja para que funcionen como materiales de detección de gases y para que realicen la función de detección de gases

debe considerarse un mayor número de condiciones para su empleo, estos pueden ser el dispositivo sobre el cual se depositen, la forma de depósito, entre otros.

Las películas de polímero no conductores en presencia de un analito producen cambios en el dispositivo sobre el cual sea depositado, estos cambios pueden ser de frecuencia de resonancia, constante dieléctrica y entalpia en la absorción/desorción. Algunos dispositivos sobre los cuales se deposita la película polimérica no conductora son aquellos que son sensibles a los cambios de masa (Quartz Crystal Microbalance, QCM), Surface Acoustic Wave Surface (SAW), Transverse Wave (STW)), de capacitancia (constante dieléctrica), y calorimétricos (cambios de calor) donde se puede convertir la propiedades del polímero en una señal eléctrica [19], un ejemplo de un dispositivo con una película polimérica no conductora es mostrada en Figura 5. La combinación de las películas no conductoras sobre estos dispositivos sensibles a los cambios de masa tiene ventajas en aspectos como la sensibilidad, un ejemplo son los QCM que pueden alcanzar una sensibilidad del orden 2 ng/Hz (para QCM de frecuencia de resonancia de 12 MHz), además su tiempo de respuesta son cortos (dell orden de segundos), además de que pueden operar a temperaturas ambiente, tienen un bajo consumo de energía, son de bajos costos de fabricación, son de fácil adquisición, cuenta con estructuras simples y además de ser reproducibles.

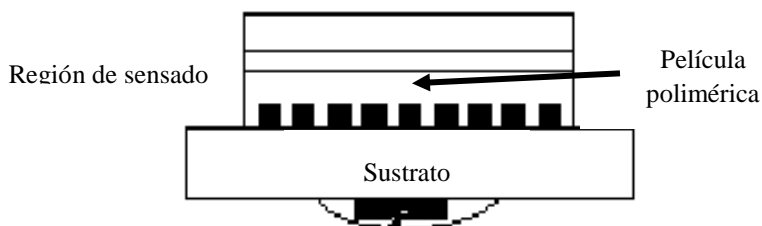


Figura 5. Dispositivo QCM cubierto una película polimérica.

*Nanotubos de carbono:* debido a sus propiedades únicas los nanotubos de carbono son altamente atractivos por sus propiedades eléctricas y alta sensibilidad a bajas concentraciones de alcoholes, amoniaco ( $\text{NH}_3$ ), dióxido de carbón ( $\text{CO}_2$ ) y óxido nitroso ( $\text{NO}_x$ ) a condiciones de temperatura ambiente, debido a su sensibilidad la necesidad de equipo adicional es casi nula, además de su baja densidad que es de  $1.4 \text{ g/cm}^3$  que más baja que la densidad del aluminio y configuración atómica simple, lo cual lleva a cambios significativos en propiedades eléctricas como son la capacitancia y la resistividad [20].

Dentro de las desventajas es que requieren de técnicas de micro fabricación y electrónica ad-hoc cuando requieren ser utilizados como material sensible [21]. Un ejemplo de ellos se puede ver en la Figura 6.

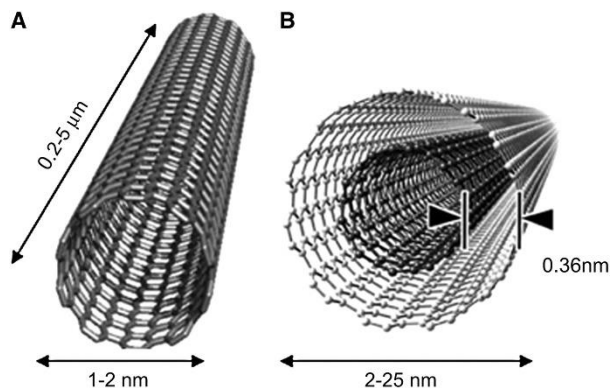


Figura 6. Estructura y dimensiones de nanotubos de carbono.

### 2.3.2 Métodos basados en otros tipos de variaciones.

*Métodos ópticos:* generalmente están basados en métodos de espectrometría por lo que sus aplicaciones como sensores de gas están restringidas en la miniaturización y sus altos costos de producción.

El análisis de espectrometría principalmente envuelve técnicas de espectrometría de absorción y emisión. El primero está basado en la dependencia de absorción de concentraciones de fotones de longitud de onda específica (absorcitividad molar  $\epsilon$ ), la precisión de longitudes de ondas para gases específicos puede encontrarse en la base de datos de HITRAN [22].

La ley de espectrometría de emisión es la que excita los átomos emitiendo fotones y que regresen a al estado base, un tipo de técnica que en espectrometría de emisión es la Laser-Induced Breakdown Spectrometry (LIBS o espectrometría de descompostura de laser inducido), si bien estos métodos tienen excelentes ganancias de sensibilidad, selectividad y confiabilidad los diseños y costos son la desventaja más notoria.

Existen sensores de gas basados en fuentes de infrarrojo (IR), trabajan con espectrometría de absorción y particularmente en el principio de espectrometría de absorción molecular como el mostrado en la Figura 7. Esto significa que cada gas tiene la propiedad de absorber radiación IR en diferentes longitudes de onda, por lo que tienen una única huella en la absorción de IR. Un sensor de gas de fuente IR cuenta con 3 partes: la fuente de IR, la cámara de gas y un detector IR. Cuando la fuente emite una radiación de ancho de banda incluye las longitudes de onda absorbidas por el gas objetivo, la muestra de gas en la celda de gas absorbe la radiación en un camino particular. Los filtros ópticos usados descartan toda la radiación (Figura 7) excepto para las longitudes de onda absorbidas por el gas objetivo. Entonces la presencia del gas de interés puede ser detectada y medida por un detector IR. También se le conoce al sistema como sensor de gas de infrarrojo no dispersivo.

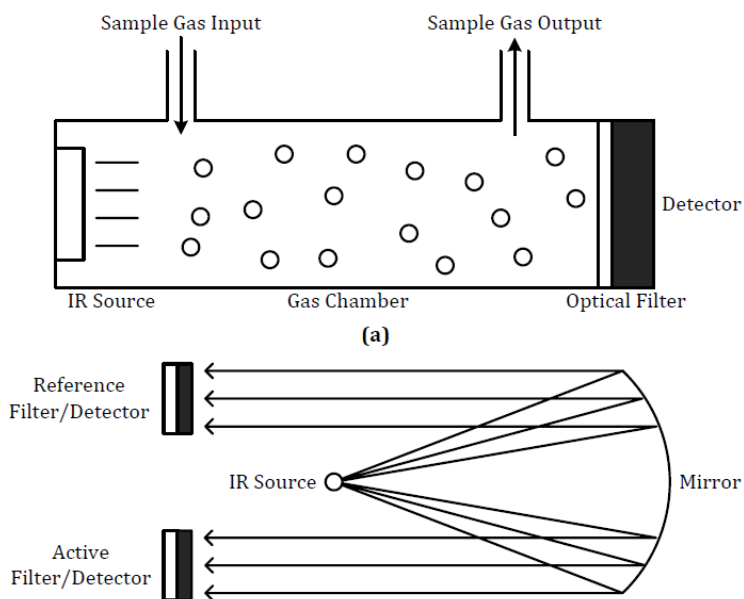


Figura 7. Sensor de gas de fuente IR (a) basado en espectrometría de absorción, b) con referencia de un filtro/detector [15].

*Métodos calorimétricos:* los pellistores son en su mayoría sensores de gas eléctricos los cuales por naturaleza son calorimétricos. Son dispositivos de estado sólido que sirven para detectar ya sea gases combustibles o que tienen diferencias significativas en su conductividad térmica comparada con la del aire. La detección se hace mediante pequeños pellets<sup>2</sup> cerámicos catalíticos-cargados, cuya resistencia varía en términos de en presencia del gas objetivo, por lo que el término de pellistor es la combinación de pellet y resistor (Figura 8). El límite de detección para este tipo de sensores es bajo siendo del rango de partes por miles de concentración de gas [24].

En forma general los pellistores pueden dividirse en 2 tipos: catalíticos y de conductividad térmica, para ambos casos las propiedades del gas producen variaciones de temperatura que serán medidas subsecuentemente resistivamente.

Los sensores del tipo catalítico miden la evolución del calor a partir de la oxidación catalítica del analito de gas, es decir que trabajan usando el gas objetivo que es inflamable generando una entalpia de combustión, habilitando la detección de analitos de baja concentración en tiempos cortos [25] [26].

<sup>2</sup> Pequeñas porciones de material aglomerado o comprimido de diferentes materiales

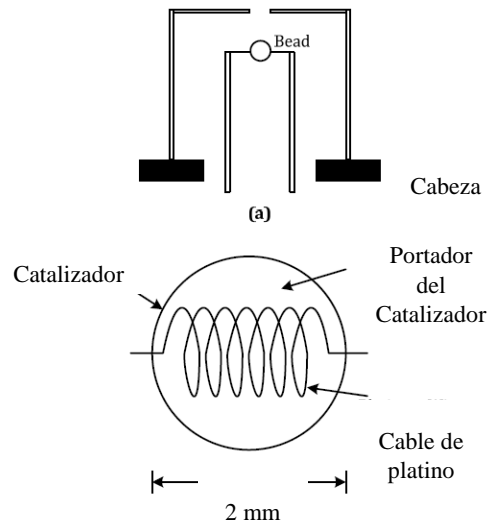


Figura 8. Estructura de un sensor de gas tipo catalítico usando métodos calorimétricos.

Los sensores conductores de calor miden la disipación de calor dentro de los analitos de gas, es decir que los gases son identificados basados por su conductividad térmica [27]. El gas objetivo es bombeado dentro de una cámara donde el calentador/calorímetro está en el centro.

El componente central es calentado a una temperatura específica y entonces la resistencia del componente provee información acerca de la conductividad térmica del gas y la identificación del gas.

Generalmente los sensores del tipo calorimétrico sufren de deficiencia en selectividad la cual es originada de mecanismos físicos inherentes como lo son la pureza del gas que puedan tener por combustiones o entalpías similares, además de su alto consumo de energía, los materiales pueden contaminarse por las mezclas de gases e incluso explosiones.

*Cromatógrafo de gas:* es una técnica analítica típica de laboratorio la cual tiene un buen desempeño de separación, alta sensibilidad y selectividad como ejemplo, para compuestos sulfúricos volátiles pueden ser analizados por detección fotométrica de flamas, detección fotométrica de pulsos de flama, así como hay otras técnicas para distintos compuestos. Son costosos además que son sistemas robustos por lo que se vuelve inutilizable [28].

*Métodos Acústicos:* Los sensores de gas basados en principios químicos experimentan algunos problemas intrínsecos que son difíciles de superar, en especial cuando son aplicados en sensores de redes inalámbricos. Principalmente se usan métodos ultrasónicos para la medición de concentración de gas los cuales caen en 3 categorías velocidad del sonido, atenuación e impedancia acústica.

La velocidad del sonido es la categoría más estudiada. El método de detección de la mayor velocidad del sonido es en tiempo de vuelo, el cual usa el tiempo de viaje del ultrasonido en una distancia dada para calcular la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas (Figura 9). Pese a que el método ofrece una alta precisión no garantiza que los impactos del medio ambiente no afecten sobre los 2 canales idénticos, además de que se complica la construcción de tubos de los nodos inalámbricos para detección de gas por ultrasonido.

La medición de la velocidad del gas se usa para determinar propiedades del gas como la concentración del gas objetivo, basándose en razonamientos matemáticos que son proporcional a la diferencia de tiempo del sonido propagándose [29], para identificar un tipo de gas a través del cual la velocidad del sonido es diferente de otros en el grupo y calcular la composición del peso molar de diferentes gases en mezclas basadas en ecuaciones termodinámicas [31][32][33].

La atenuación se refiere a la energía perdida como energía térmica o de dispersión cuando la energía acústica viaja a través de un medio [34]. Para diferentes gases se tienen diferentes propiedades de atenuación por lo que provee un camino para detectar gases específicos. Comparado con la medición de la velocidad del sonido es un método menos robusto pero que se ve influenciado por las turbulencias, por gotas o partículas de gas y la degradación del transductor con el paso del tiempo.

La impedancia acústica es usada para determinar la densidad del gas objetivo donde la impedancia acústica está dada por (1) donde  $\rho$  es la densidad del gas y  $c$  es la velocidad del sonido, así midiendo la velocidad del sonido y la impedancia acústica, la densidad del gas puede ser calcula. Pese a que en términos matemáticos el cálculo es relativamente simple el aplicar la idea se complica especialmente en ambientes no controlados.

$$Z = \rho c \quad (1)$$

Se ha realizado una revisión general de los diferente tipos de sensores teniendo en cuenta ventajas como desventajas, se han establecido parámetros para la selección de un sensor de gas:(1) el valor mínimo de sensibilidad ante el gas objetivo para poder

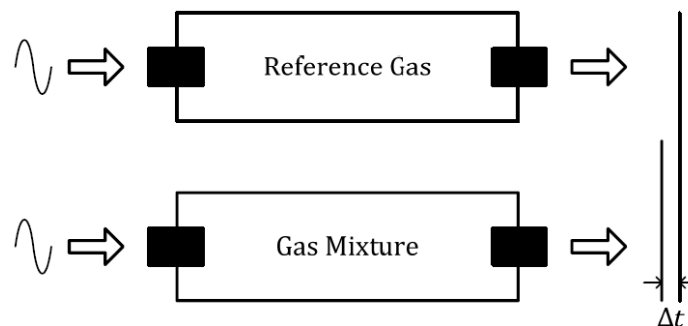


Figura 9. Estructura de un sensor acústico midiendo la velocidad del sonido [15].

ser detectado; (2) su selectividad o capacidad de identificar un gas específico; (3) el tiempo de respuesta una vez que el sensor este en contacto con el gas objetivo; (4) la energía de consumo; (5) la capacidad de reversibilidad del material a su estado original después de la detección (6) su capacidad de absorción; (7) costo de fabricación.

Bajos los aspectos mencionados se trabajaran con los sensores que tienen películas sensibles a base de polímeros, para ello se usará un piezoeléctrico a base de una microbalanza de cristal de cuarzo en la cual se depositará esta película sensible.

## 2.4 Microbalanza de Cristal de Cuarzo

Las microbalanzas son extremadamente sensibles a cambios de masa esto se debe a los cambios que experimenta la frecuencia de resonancia del cuarzo y se basan en el efecto piezoeléctrico. Además de agregar que son de los métodos más poderosos para sensores químicos y biológicos siendo algunas de sus aplicaciones (1) sensores de gas, (2) humedad y (3) biosensores [39].

### 2.4.1 Efecto piezoeléctrico

El efecto piezoeléctrico es una palabra que proviene del griego “electricidad por presión” (piezo significa presión en griego) nombre que fue propuesto por Hankel [37] en 1881 nombre del fenómeno que descubierto un año antes por los hermanos Pierre and Jacques Curie [38]. Observaron que cargas positivas y negativas aparecen en las partes opuestas de la superficie del cristal cuando el cristal se comprime en direcciones opuestas. La Figura 10 muestra un modelo de un modelo molecular en el cual al aplicarle una fuerza externa este genera un flujo de cargas producidas por los polos

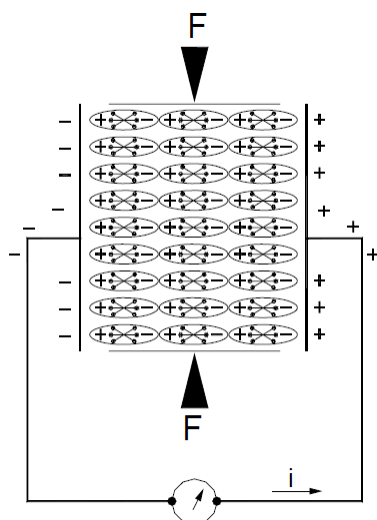


Figura 10. a) Molécula sin aplicación de fuerza, b) distribución de cargas cuando aparece una fuerza aplicada y c) distribución de carga de un medio cuando se le aplica una fuerza.

generados en el interior del material mientras que en el exterior del material aparecen cargas opuestas.

En igual forma los hermanos Curie verificaron el efecto inverso predicho por Lippman [40] el cual consiste en aplicar una campo eléctrico, bajo circunstancias similares causa una deformación en el material. A este fenómeno se le llamo el efecto piezoeléctrico directo.

## 2.4.2 Frecuencia natural de oscilación

La frecuencia natural de oscilación depende de varios parámetros como: la elasticidad, las propiedades dieléctricas y el desplazamiento eléctrico entre otros. Si consideremos una placa del material del que se compone un QCM con un de grosor  $dy$  la cual está sujeta a una fuerza en sus extremos siendo la fuerza resultante igual al producto de la masa de la placa por la aceleración a la cual está sujeta como se muestra en la ecuación (2).

$$\frac{\partial F(y, t)}{\partial y} dy = \rho_v A_s dy \frac{\partial^2 \xi(y, t)}{\partial t^2} \quad (2)$$

En la expresión anterior se tiene que  $F$  y el desplazamiento  $\xi$  depende tanto de  $y$  como de  $t$ , la masa se encuentra en la densidad del material  $\rho_v$  por la diferencial de volumen  $A_s dy$  y  $A_s$  es la superficie de la placa.

La ecuación (2) puede ser reescrita en términos de la tensión dividiendo por el área de superficie en ambos lados se obtiene la ecuación (3).

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \rho_v \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad (3)$$

Si consideramos que el desplazamiento de las partículas cercanas al equilibrio en el material tiene un comportamiento senoidal dependiente del tiempo. Por lo que la derivada del desplazamiento puede ser reemplazada por el producto de  $j\omega$  que es la frecuencia angular oscilante, se obtiene (4), con  $v_0 = \sqrt{\bar{c}/\rho_v}$ , con  $\bar{c}$  constante de rigidez piezoeléctrica.

$$v_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \omega^2 \xi = 0 \quad (4)$$

Con la solución de la ecuación diferencial se obtiene la función que describe el desplazamiento de la partícula con respecto a  $y$ . Siendo la función de desplazamiento de la partícula la ecuación (5).

$$\xi = \xi_0 \text{sen}(2\pi ky + \sigma) = \xi_0 \text{sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda} y + \sigma\right) \quad (5)$$

Con  $\lambda = v_0/f$  la longitud de onda,  $k = 2\pi/\lambda = f/v_0 = \omega/2\pi v_0$  el cual es llamado el número de onda,  $\xi_0$  es la máxima amplitud de oscilación y  $\sigma$  es una constante a determinar usando condiciones de frontera.

En el caso de un desplazamiento de partículas nulo, en la coordenada  $y = 0$  se produce que  $\sigma = 0$ . También la amplitud de oscilación debe ser máxima en los extremos, es decir en  $y = \pm l/2$  por lo que se obtiene la condición de la ecuación (6).

$$2\pi k \frac{1}{2} = n \frac{\pi}{2} \Rightarrow n = 1, 2, 3 \dots \quad (6)$$

La condición anterior provoca que las frecuencias de oscilación  $f_{n0}$  a estar acotadas por múltiplos impares de la frecuencia  $f_0$  en la ecuación (7).

$$f_{n0} = n f_0 = n \frac{v_0}{2l} \Rightarrow n = 1, 2, 3 \dots \quad (7)$$

Esta  $f_0$  es llamada la frecuencia natural de oscilación o frecuencia resonante y sus múltiplos son llamados armónicos de la frecuencia fundamental. Debemos notar  $v_0$  es la velocidad de propagación en el material sin pérdidas.

Cuando consideramos las pérdidas de energía debido a que los sistemas no son ideales, aparece movimiento vibratorios amortiguados de los cuales las constantes  $\omega_0$  que es la frecuencia natural de oscilación y  $\alpha$  es el tiempo necesario para que la energía de oscilación decrecimiento a  $1/e$  de su valor inicial. Estos 2 parámetros que caracterizan los movimientos vibratorios amortiguados pueden ser combinados en el llamado factor de calidad que mide la cantidad de energía almacenada entre la energía disipada del QCM como se ve en la ecuación (8).

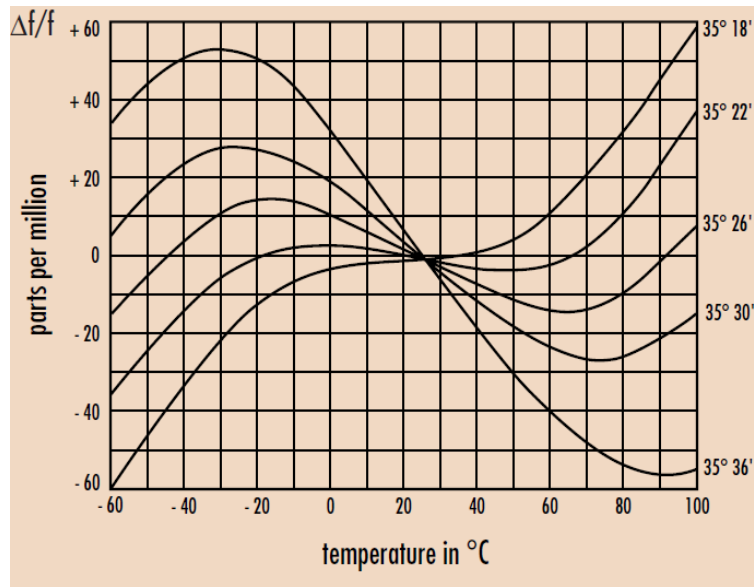
$$Q = 2\pi \frac{\text{Energía almacenada por ciclo}}{\text{Energía disipada por ciclo}} = \frac{\omega_0}{\alpha} \quad (8)$$

#### 2.4.3 Efectos de la temperatura y humedad.

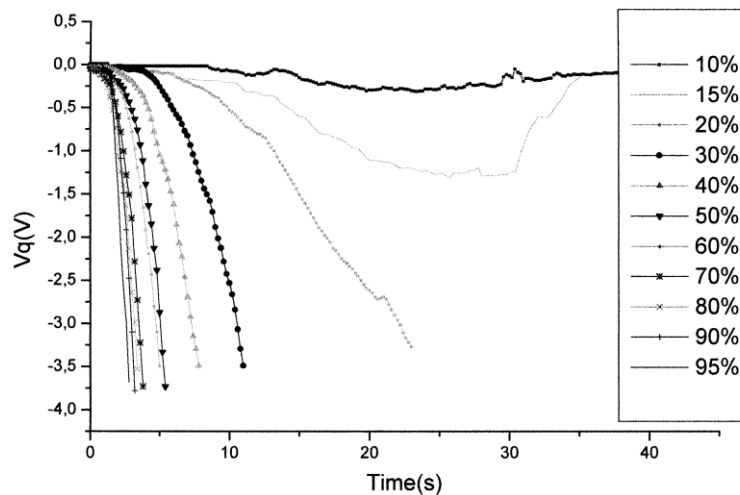
La respuesta de los QCM se afectada, debido a las propiedades intrínsecas del material del que están elaborados, por otra parte otros factores como la temperatura la cual producen incrementos de masa en el QCM al dilatar o contraer el material [41]. En la Figura 11 a), podemos observar con claridad que para un QCM de corte tipo AT

(35.12°) hay variaciones de la respuesta conforme la temperatura aumenta y disminuye, considerando 25 °C la temperatura de referencia.

Por otro lado la humedad se ve involucrada de 2 formas: la primera es creando una película sensible en la superficie del QCM provocando corrimientos en la respuesta de los sensores y dependiendo de la humedad relativa en el ambiente la respuesta se amortigua al grado de dejar de oscilar, esto podemos verlo Figura 11, donde  $V_q$  es el voltaje de asociado a la respuesta de un QCM ( $\Delta f / \Delta V_q = 375$ ) en un módulo de Peltier dentro de una cámara de control climático donde la temperatura es constante a 25 °C y



a)



b)

Figura 11. Variación de la frecuencia de un QCM con respecto: a) la temperatura [41]. b) la humedad [2].

variando la humedad de 10 % a 95 % de humedad relativa, se puede ver claramente el efecto del vapor de agua en el aire que tiene sobre los QCM, cuando se tiene un valor de por debajo del 20 % siendo que para este valor se tiene una respuesta de 700 Hz y que la señal sigue oscilando en el tiempo, caso contrario a cuando la humedad está por encima del 20 % de humedad relativa siendo tiempo de respuesta menores a los 10 segundos antes de perderse la señal [2].

Los efectos de la humedad y temperatura combinados producen corrimientos en la respuesta de frecuencia, pero pesar de estos los corrimientos de las respuestas sigue siendo lineales como se ve en la Figura 12. Este efecto de la humedad debe ser compensado ya que las respuestas de los sensores varían también dependiendo de la película sensible depositada.

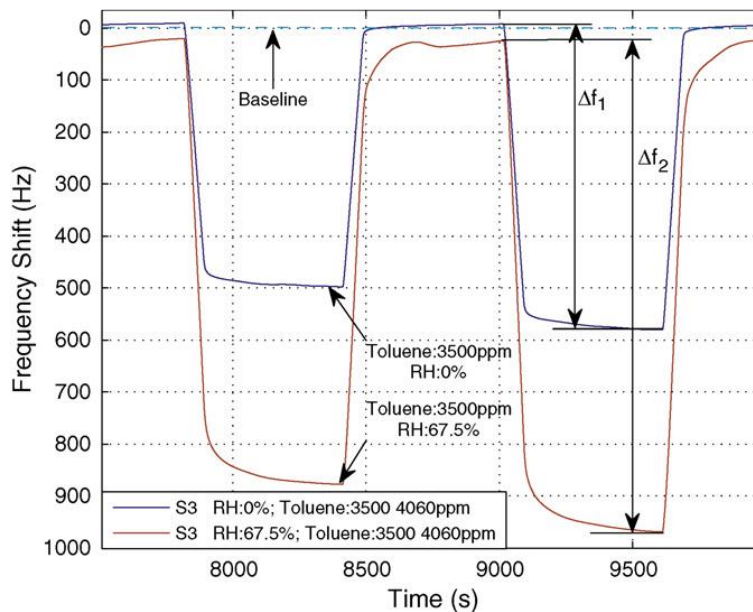


Figura 12. Respuesta de sensor a variaciones de concentración de tolueno [42].

Ya que los QCM son sensibles a los cambios de masa, éstos se emplearon depositando sobre los electrodos del QCM una película sensible que permita detectar compuestos orgánicos volátiles tales como el etanol. En Figura 13 podemos ver la estructura de un QCM. Este cuenta con un par de electrodos donde al aplicarles un diferencial de potencial se producirán vibraciones como se ha descrito con anterioridad a través del efecto piezoeléctrico, además de que al depositarle una película sensible se podrá tener interacciones con las partículas de una gas, adsorbiéndose y creando una carga de masa extra sobre la superficie del QCM, en términos de esta carga se puede obtener la concentración del gas objetivo.

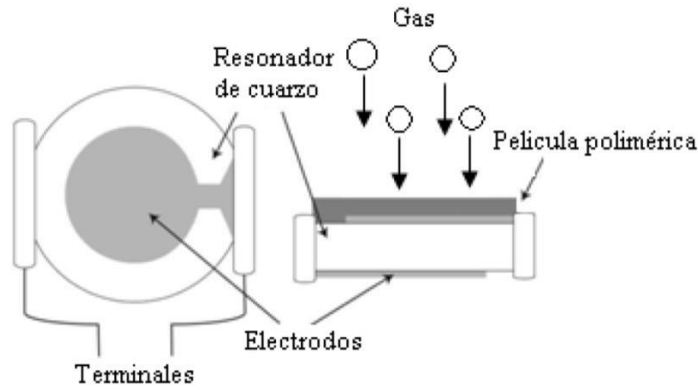


Figura 13. Estructura de un QCM y en los electrodos se deposita una película sensible la cual interaccionara con algún gas.

#### 2.4.5 Circuito equivalente de Buterrworkth Van Dyke

Los QCM son dispositivo cuyas propiedades de excitación piezoeléctrica y de propagación acústica pueden representarse mediante un modelo eléctrico. En la Figura 14 se muestra un modelo eléctrico que es un modelo eléctrico para los cristales piezoeléctrico. Si se le realiza un análisis de impedancia de este circuito se obtiene la ecuación (9).

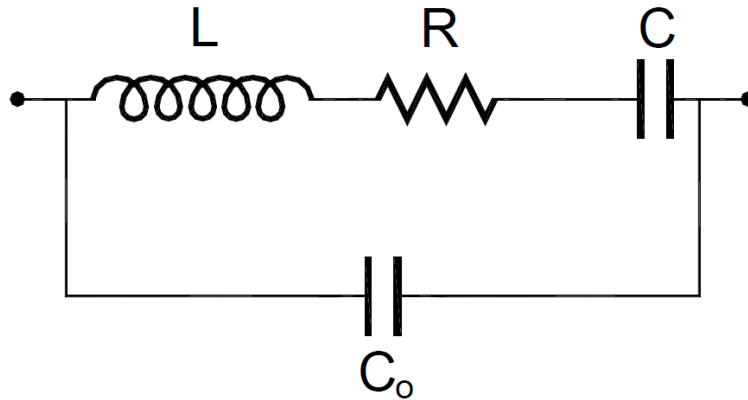


Figura 14. Modelo equivalente para un resonador piezoeléctrico cercano a la frecuencia de resonancia.

$$Z_m = \frac{(n\pi)^2}{8K_0\omega C_0 Q} + j\omega \frac{(n\pi)^2}{8K_0\omega C_0 Q} + \frac{1}{j\omega} \frac{(n\pi)^2}{8K_0\omega C_0 Q} \quad (9)$$

Con.

$$R = \frac{(n\pi)^2 \eta_Q l_Q}{8e_{26}^2 A_s}, L = \frac{\rho l_Q^3}{8e_{26}^2 A_s}, C = \frac{8e_{26}^2 A_s}{l_Q (n\pi)^2 \bar{c}_Q} + \frac{1}{j\omega} \frac{(n\pi)^2}{8K_0\omega C_0 Q} \quad (10)$$

Este modelo fue propuesto por Butterworth Van Dyke para un resonador de cristal de cuarzo el cual se conforma de 2 ramas en paralelo, una de ellas está formada por circuito en serie R L C que modela el fenómeno físico de movimiento del cristal (C modela la elasticidad del cuarzo, L la masa vibrante y R pérdidas que ocurren por disipación de energía), la otra rama llamada rama estática está formada por un capacitor  $C_0$  que representa la capacitancia eléctrica que surge desde el material dieléctrico depositado entre los 2 electrodos del QCM [43].

## 2.5 Ecuación de Sauerbrey

Los QCM son sensibles a los cambios de masa en su superficie. El modelado del resonador basado en ondas acústicas puede ser empleado para medir valores físicos y químicos como la fuerza, espesor de películas o la concentración de compuestos en una mezcla. Distintos tipos de dispositivos se han usado para generar, detectar y recolectar información relevante de ondas acústicas. Si bien el mecanismo de transducción desde la señal de entrada a la de salida tiene sensibilidad a cualquier cambio de las propiedades acústicas de sí mismos o en la superficie del dispositivo.

Un cristal de cuarzo de corte AT vibra en modo de cizalla de espesor, es decir en términos de la ecuación (7) que hace referencia a la frecuencia natural de vibración de un material piezoeléctrico da como resultado que la frecuencia depende intrínsecamente de propiedades del material (cuarzo para los QCM) y sobre la dimensión que vibra, en este caso el espesor. Si las propiedades físicas del material son consideradas constantes, la frecuencia es determinada estrictamente por el espesor y puede ser escrita como la ecuación (11). Donde N es llamada la constante de frecuencia y depende exclusivamente del tipo y corte del material. Por lo que un cambio en el espesor implica una variación en la frecuencia de vibración del sistema se ve reflejada en la ecuación (12).

$$f_0 = \frac{N}{l} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta l}{l} \quad (12)$$

El cambio en el grosor puede ser escrito acorde al cambio de masa en la ecuación (13), con  $A_s$  es la superficie del QCM como:

$$\Delta l = \frac{\Delta m}{\rho_v A_s} \quad (13)$$

Por lo que si consideramos la relación entre el grosor y la frecuencia, la variación de la frecuencia en el QCM está descrita en la ecuación (14).

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{\rho_v N} \frac{\Delta m}{A_s} = -C_f \rho_s \quad (14)$$

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 aun válida para masas de diferentes compuestos a usar como película sensible, así es necesario asumir que el efecto sobre la frecuencia de vibración es el resultado meramente de una perturbación inercial. Esta condición asume que la capa del material depositado sobre el sensor no lo deforma. Por lo que es una aproximación determinada bajo ciertas condiciones [44].

La ecuación de Sauerbrey mostrada en la ecuación (15) se define en términos de las propiedades del cristal del cuarzo (densidad y tipo de corte) y podemos relacionar de la ecuación (14) el factor de sensibilidad  $C_f$  mostrado en la ecuación (16).

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2}{\sqrt{\rho_q \sigma_q}} \frac{\Delta m}{A_s} \quad (15)$$

$$C_f = \frac{2f_0^2}{\rho_v N} \quad (16)$$

Donde

$f_0$ : Frecuencia natural de resonancia del cuarzo (Hz)

$\Delta f$ : Cambio de frecuencia en el cristal (Hz)

$\Delta m$ : Cambio de masa (g)

$A$ : Área de los electrodos (cm<sup>2</sup>)

$\rho_q$ : Densidad del cuarzo ( $\rho_q = 2.648 \text{ g/cm}^3$ )

$\sigma_q$ : Modulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ( $\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}^2$ )

## 2.6 Concentración

La concentración de gases y vapores se expresa en partes de vapor o gas por millón de partes del aire (ppm, partes por millón), se parte del supuesto que se tiene un gas ideal a condiciones estándar es decir 25 °C de temperatura (273.15 K) y 760 mmHg (1 atm) de presión por lo que si aplicamos la ley de gas ideal mostrada en la ecuación (17) obtenemos la ecuación (18), este gas se encuentra contenido en recipiente por lo que el volumen total no cambia.

$$PV = nRT \quad (17)$$

$$P_0V_0 = n_0RT_0 \quad (18)$$

Donde:

$P_0$ : presión estándar.

$V_0$ : volumen de la cámara.

$n_0$ : número de moléculas.

$R$ : es la constante universal de los gases  $8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

$T_0$ : Temperatura estándar.

Posteriormente si a este volumen introducimos un compuesto diferente al que inicialmente tenemos este ocupara parte del volumen total del contenedor, además de ello dentro de la cámara se mantiene la presión constante aplicando la ley de gas ideal y despejando la presión obtenemos la ecuación (19)

$$P_0 = \frac{n_c R T_c}{V_c} \quad (19)$$

Donde:

$V_c$ : volumen que ocupa el compuesto dentro de la cámara

$n_c$ : número de moléculas del compuesto

$T_c$ : Temperatura a la que se encuentra el compuesto

Si despejamos en ambos casos a la presión podemos comparar en términos de esta y así obtener la razón de volumen del compuesto y la razón del volumen total del cual se partió mostrada en la ecuación (20).

$$\frac{n_0 R T_0}{V_0} = P_0 = \frac{n_c R T_c}{V_c} \Rightarrow \frac{V_c}{V_0} = \frac{n_c T_c}{n_0 T_0} \quad (20)$$

Debemos recordar que el número de moléculas es el la razón de la masa del compuesto entre la masa molar además la densidad volumétrica es la cantidad de masa en un volumen, esto es muestra en la ecuación (21).

$$n = \frac{m}{M} \text{ y } \rho = \frac{m}{V} \quad (21)$$

Donde:

$m$ : masa del compuesto

$M$ : masa molar del compuesto

$\rho$ : densidad volumétrica

$V$ : volumen

Cambiando estos valores en la ecuación (21) obtenemos la ecuación (22).

$$\frac{V_c}{V_0} = \frac{M_0 \rho_c V_c T_c}{\rho_0 M_c V_0 T_0} \quad (22)$$

Sustituyendo estos valores por lo de las condiciones del gas antes de insertar otro compuesto tenemos:

$M_0$ : es de 22.4 l/mol

$T_0$ : 273.15 K

$\rho_0$ : para el aire es de 1.205 g/l o aproximado a 1

Por lo que las mediciones es necesario conocer el valor de la concentración del compuesto orgánico volátil dentro de un sistema abierto, el cual permite intercambio de energía además de ser estático, se usa la ecuación (23)[44].

$$C_{ppm} = \frac{(22.4 \text{ l/mol})T_{\alpha}\delta V_l}{(273.15 \text{ K})P_m V_{Tot}} \times 10^3 \quad (23)$$

Donde:

$T_{\alpha}$ : Temperatura a la cual se trabaja (K)

$\delta$ : densidad del Compuesto Orgánico Volátil (g/mc<sup>3</sup>)

$V_l$ : Cantidad del compuesto Orgánico Volátil ( $\mu$ l)

$P_m$ : Peso molecular del Compuesto Orgánico Volátil (g/mol)

$V_m$ : Volumen de la cámara contenedora del gas (l)

Dentro de la ecuación de concentración ecuación (23) el valor 22.4 l/mol representa el volumen que ocupa un gas en condiciones estándar de presión y temperatura es decir 1 atmosfera (1atm) y 0°C (273 K). A estas condiciones se le conoce como volumen molar normal del gas.

## 2.6 Humedad

El aire que se encuentra en la atmosfera en su gran mayoría se encuentra compuesto de aire seco y vapor de agua, del cual se extrae la idea de la cantidad de vapor contenido en aire, a lo que se le nombrara como humedad.

La humedad puede ser medida de 2 maneras: la primera llamada humedad absoluta la cual se define como al cantidad de vapor de agua contenida en volumen de aire mientras que la humedad relativa es la cantidad máxima de vapor de agua que un volumen de aire puede contener. El cálculo tanto de la humedad relativa como la absoluta depende de varios parámetros dentro de los cuales los de mayor peso son la presión y temperatura, los cuales deben ser medidos en el volumen que contiene el vapor de agua.

La presión de vapor la cantidad de vapor contenida en un volumen puede ser expresado mediante la presión que ejerce el vapor de agua en el volumen que lo

contiene (por ejemplo la atmosfera terrestre), esta presión total ejercida será igual a la suma de las presiones parciales ejercida por el aire seco y el vapor de agua o como se puede ver en la ecuación (24) (Ley de Dalton) y donde la presión máxima ejercida dependerá de la temperatura.

$$P_T = P_{va} + P_{as} \quad (24)$$

Si el aire se encuentra saturado de vapor de agua la presión parcial del vapor de agua ( $e_s$ ) depende únicamente de la temperatura como se muestra ecuación (25) (ecuación de Clasius –Clayperon).

$$e_s = 6.11 \times 10^{\frac{7.5 \cdot T}{T + 273.15}} \quad (25)$$

Donde:

$T$ : temperatura en grados Kelvin

$e_s$ : presión parcial del vapor de agua

Humedad absoluta es la densidad del vapor de agua contenida en el aire a una temperatura y presión determinada.

$$\rho_v = \frac{e}{R_v T} \quad (26)$$

Donde:

$e$ : presión del vapor

$R_v$ : 461 J/Kg\*K

$T$ : temperatura

La humedad relativa es la proporción de vapor de agua real en el aire comparada con la cantidad de vapor necesaria para la saturación a la temperatura correspondiente. Esta se mide de 0 % a 100% que representa aire completamente seco o aire con saturación de humedad correspondientemente ecuación (27).

$$HR = 100 \frac{e}{e_s} \quad (27)$$

Se puede realizar una estimación de la cantidad de vapor de agua para diferentes humedades relativas y temperaturas específicas, con ello se puede conocer las cantidad de vapor de agua contenida en la cámara de medición de la respuesta de los sensores de gas pero los fines de este trabajo solo es necesario conocer el valor de humedad relativa.

## 2.7 Películas sensibles

Las típicas estructuras de dispositivos que se usan para medir cambios en las propiedades de películas poliméricas pueden catalogarse en sensores del tipo de impedancia, semiconductores, sensores resonantes (QCM), celdas electroquímicas,

sensores calorimétricos y ópticos. Siendo los efectos de películas sensibles del tipo dieléctrico, compuestos conductivos, electrolitos, polímeros conjugados electro conductivo, absorción, membranas de intercambio de iones, membranas permselectivas, membranas con específico reconocimiento y polímeros sensibles a la luz. Estas características son fundamentales para escoger un material que sea sensible ante los compuestos a detectar que en este trabajo es un compuesto orgánico volátil (Etanol) [45].

Dentro de las diferentes películas que se pueden usar están los materiales poliméricos, estos han ganado un amplio interés teórico y práctico en aplicación de sensores, estos puede usarse para diferentes propósitos ofreciendo posibilidades únicas.

Los polímeros ofrecen múltiples ventajas para la tecnología de sensores como lo son su bajo costo, técnicas de fabricación simples, pueden ser depositados sobre diferentes tipos de sustratos, hay una amplia elección de estructuras moleculares y la posibilidad de construirlos como cadenas.

Los polímeros se caracterizan por ser cadenas largas de moléculas, la interacción más común entre átomos con una molécula polimérica es por un enlace covalente. Este tipo de enlaces químicos no solo producen un enlace estable y de gran fuerza, también permite a la molécula entera permanecer uniformemente fuerte con cada enlace adicional a este. Los electrones que forman el enlace covalente se encuentran en la capa exterior de los átomos de enlace y cada uno son de tipo *-s* o *-p*. casi todos los enlaces covalentes tienen algunos elementos de enlace iónico. La configuración de enlace doble<sup>3</sup> no incrementa la cantidad de caracteres iónicos normalmente presentes. Pero los enlaces múltiples y resonantes hacen incrementar la posición iónica existente en los enlaces del polímero, frecuentemente los componentes mayores de enlaces iónicos existentes en los enlaces de polímeros debido a los grupos pedantes que son en naturaleza iónico o debido a su “backbone<sup>4</sup>” que contiene átomos desiguales [45].

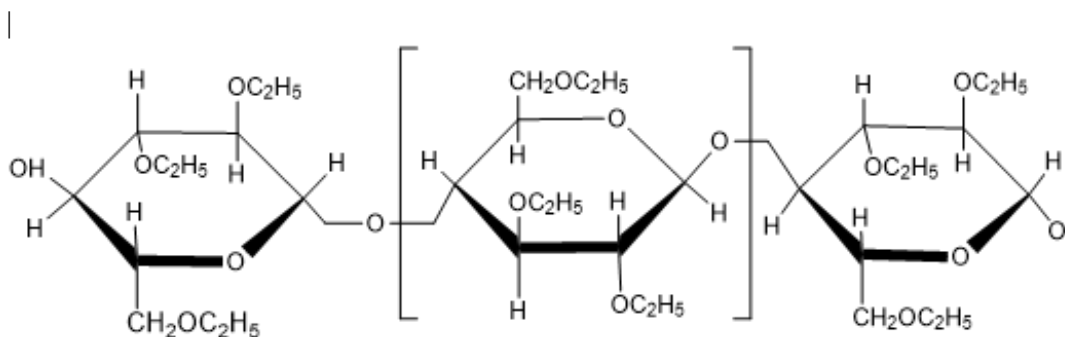


Figura 15. Molécula de etil celulosa.

<sup>3</sup> Es la modificación de un enlace simple o doble a lo largo de un backbone de un polímero

<sup>4</sup> Serie de átomos químicamente enlazado en un arreglo lineal que caracteriza la estructura de un polímero.

Los polímeros que comúnmente se usan son los de celulosa, para este trabajo se usó la etil celulosa como película sensible, Figura 15.

### 3. EXPERIMENTO

#### 3.1 Medición de curva de impedancia

Antes de realizar el depósito de película sensible sobre los electrodos del QCM podemos obtener la curva del pico de resonancia de nuestro dispositivo, para ello se utilizó el software MatLab la cual es una herramienta de software matemático que ofrece un entorno de desarrollo integrado (IDE) con un lenguaje de programación propio (lenguaje M) y con la herramienta GUI (Graphics User Interface o Interfaz Gráfica de Usuario) se desarrolló una interfaz gráfica que permita el control de equipos de medición como lo son un generador de funciones AFG 3102 y el osciloscopio TDS 3034B ambos marca TEKTRONIX los cuales tienen tarjetas de comunicación GPIB y serial (basados en el protocolo de comunicación RS232).

El QCM puede ser modelado por su circuito equivalente RLC del cual se puede calcular la admitancia como una función de la frecuencia de oscilación, el valor admitancia puede ser escrita como en la ecuación (28) mientras que su magnitud es la mostrada en la ecuación (29), además  $\omega = 2\pi f$ .

$$Y(\omega) = \frac{1}{R + j\left(\omega L + \frac{1}{\omega C_s}\right)} \quad (28)$$

$$|Y(\omega)| = \frac{1}{\left(R^2 + \left(\omega L + \frac{1}{\omega C_s}\right)^2\right)^{1/2}} \quad (29)$$

Donde:

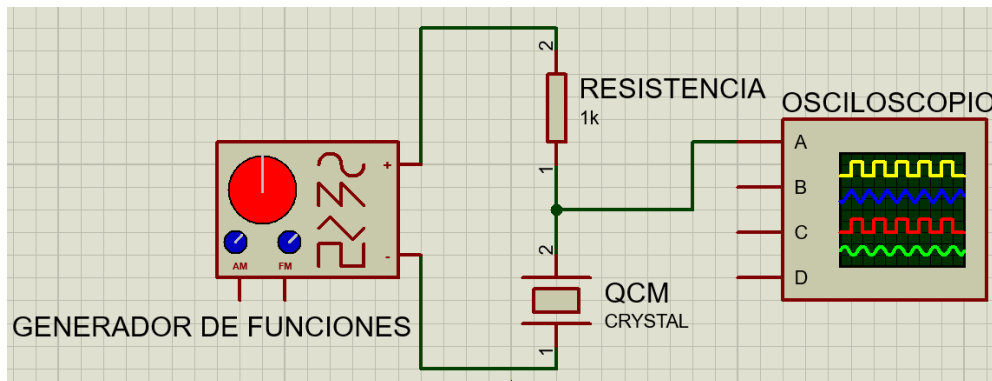


Figura 16. Diagrama de Conexiones para realizar el barrido de frecuencia.

$R$ : resistencia

$L$ : valor de inductancia

$C_s$ : valor del capacitor

Podemos ver que de la ecuación (29) valor máximo es en  $\omega_s$ , donde  $\omega_s L = 1/(\omega_s C_s)$  la cual podemos reescribir como la ecuación (30), por lo que si sustituimos este valor en la ecuación (28) obtendremos el valor de la admitancia en la resonancia tiene valor de la ecuación (31), pero si la impedancia es el inverso de la admitancia podemos obtener que la impedancia en el valor de resonancia es  $R$ .

$$\omega_s^2 LC_s = 1 \quad (30)$$

$$Y(\omega) = \frac{1}{R} \Rightarrow \frac{1}{Y} = R = Z(\omega) \quad (31)$$

Para medir algunas de las propiedades físicas de los QCM se usó un divisor de voltaje del cual podemos obtener el factor de calidad  $Q$  y la frecuencia de resonancia (MSRF<sup>5</sup>). Mediante un generador de funciones que produce una señal senoidal continua a un circuito en serie formado por una resistencia y un QCM, del cual se recupera la señal del QCM y se despliega en un osciloscopio el cual envía la información a la computadora la cual a su vez almacena la información, el diagrama de conexiones puede verse en Figura 16.

Al tener estas curvas se es capaz de poder medir el factor de calidad  $Q$  (usando la ecuación (38)) el cual nos da una idea de la estabilidad del sensor de gas. La interfaz se diseñó en 5 partes principales (Figura 17), todas cuentan con una leyenda indicando el orden de uso para la interfaz: 1) datos generales del sensor los cuales incluyen la frecuencia comercial a la cual se vende el QCM y se anexa un cuadro de dialogo el cual indica qué sensor se mediría (en caso de que sean más de 1), 2) se establecen las comunicaciones pertinentes con los equipos ya mencionados desplegándose mediante un menú los puertos de comunicación disponibles (debe tomarse en cuenta que si hay más de un puerto abierto debe señalarse el correspondiente al equipo), 3) Inicio del barrido de frecuencia y salvado de datos obtenidos, 4) despliegue de datos en tiempo real del valor de voltaje en razón de la frecuencia y 5) paro general y cierre de puertos de comunicación.

---

<sup>5</sup> Motional Series Resonance Frequency o Frecuencia de resonancia de la serie movimiento.

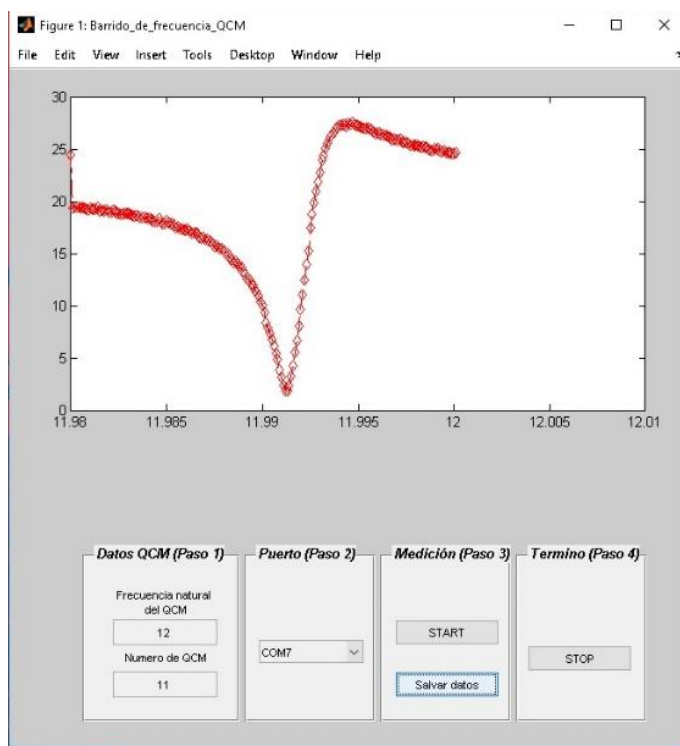


Figura 17. Interfaz de adquisición de datos de curva de impedancia para QCM.

Al final de toda la medición se si se desea salvar la información se almacena en un archivo de texto (extensión .txt) el cual corresponde a un archivo de lectura y estos se pondrán en 2 columnas para que el usuario pueda usar la información posteriormente.

### 3.2 Depósito de la película sensible

Debido a las propiedades de la etil celulosa esta puede ser disuelta en cloroformo preparando una solución de 5 mg de etil celulosa disuelto en 10 ml de cloroformo manteniendo una solución de 0.5 mg/ml y esta solución se aplicará por método de casting y método por atomización ultrasónica, cada una de estas técnicas tiene características resaltables y desventajas. Estos métodos se analizarán a continuación.

#### 3.2.1 Método por casting

Con una pipeta micrométrica se succiona una cantidad de solución (esta depende de la resolución de la pipeta) la cual será depositada directamente sobre los electrodos del QCM, este método permite el depósito de películas de mayor espesor (0.1  $\mu\text{m}$  o mayores) pero sin uniformidad. En la Figura 18 representa mediante un esquema este método de depósito.

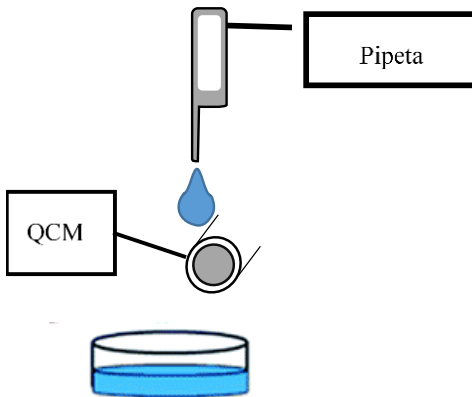


Figura 18. Método por casting.

La característica destacable de este método es la practicidad, ya que el método no requiere el montaje de algún soporte adicional. Sobre los electrodos del QCM se vierte la solución en cantidades determinadas por ejemplo si una pipeta tiene la capacidad de succionar de  $2\ \mu\text{l}$  hasta  $20\ \mu\text{l}$  y su resolución es de  $2\ \mu\text{l}$  se pueden depositar cantidades en múltiplos de la resolución, esto nos permite tener películas de mayor espesor siendo algunos valores de espesor mayores a  $0.1\ \mu\text{m}$ , lo cual hace que el sensor adquiera una mayor sensibilidad y esto se ve reflejado en la respuesta, la cuales tienes cambios de frecuencia mayores en presencia de los COV.

Al ser un método manual el error asociado está en que la uniformidad de las películas no es constante, esto es contraproducente ya que si la película sensible se encuentra depositada solo en una pequeña parte del área total de los electrodos del QCM se verá reflejado en cambios de frecuencia no reproducibles, esto se justifica ya que al estudiar la curva del barrido de frecuencias podemos encontrar que puede haber más de una frecuencia a la cual el sensor oscile.

### 3.2.2 Método por atomización Ultrasónica

El método de depósito por atomización ultrasónica (Figura 19) consiste en sumergir un matraz que contiene la solución en un equipo que produce vibraciones a nivel ultrasónico provocando que se forme una neblina conformada por micro gotas de la solución, las cuales serán arrastradas por un flujo de aire controlado hacia los electrodos del QCM [36].

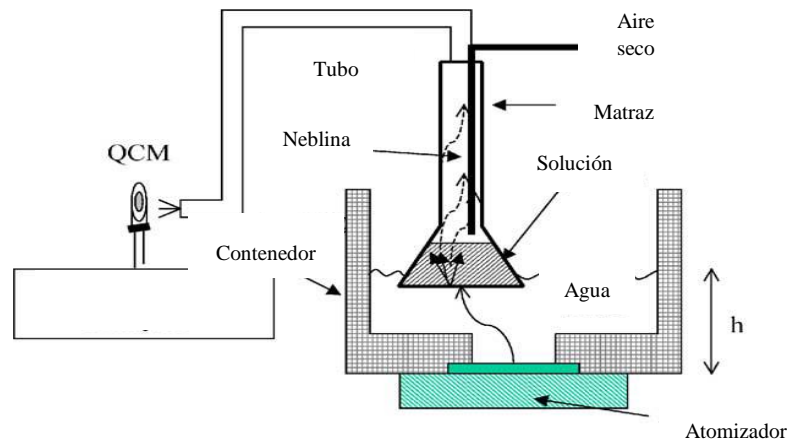


Figura 19. Método de atomización ultrasónica [36].

Este método ofrece el control de las condiciones de depósito, siendo esta el flujo de solución, tiempo y distancia desde la salida del equipo hasta el área de los electrodos del QCM. Estos factores están involucrados en la obtención de las películas sensibles, al tener un control de depósito se pretende tener reproducibilidad de las películas depositadas. Además que se tiene una uniformidad constante del material depositado, esto puede verse en la Figura 20 donde en el depósito de una película de apiezon L (Ap-L) por el método atomización ultrasónica.

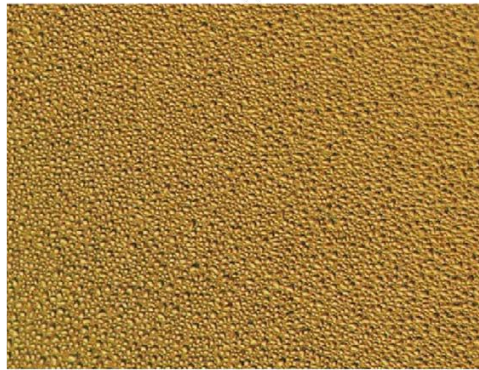


Figura 20. Depósito de película mediante atomización ultrasónica [36].

Se implementó una caja de vidrio para proteger los depósitos e impedir que flujos de aire puedan desviar la salida de la solución hacia los electrodos, separando la fase la solución y producción de la neblina y la de depósito del material esto se aprecia en la Figura 21, además de que se reducirá la humedad ambiental en el depósito con ello se pretende que el aire que arrastra la solución no lleve partículas de polvo ya que al pasar por el filtro quedarán atrapadas junto con el vapor de agua haciendo que la mezcla de aire y solución no arrastre impurezas.

Por otro lado para tener reproducibilidad de los sensores se automatizo el método de depósito el cual puede ser controlado mediante una interfaz gráfica donde se colocan los parámetros antes mencionados bajo los cuales se deposita el material sobre la superficie del QCM.

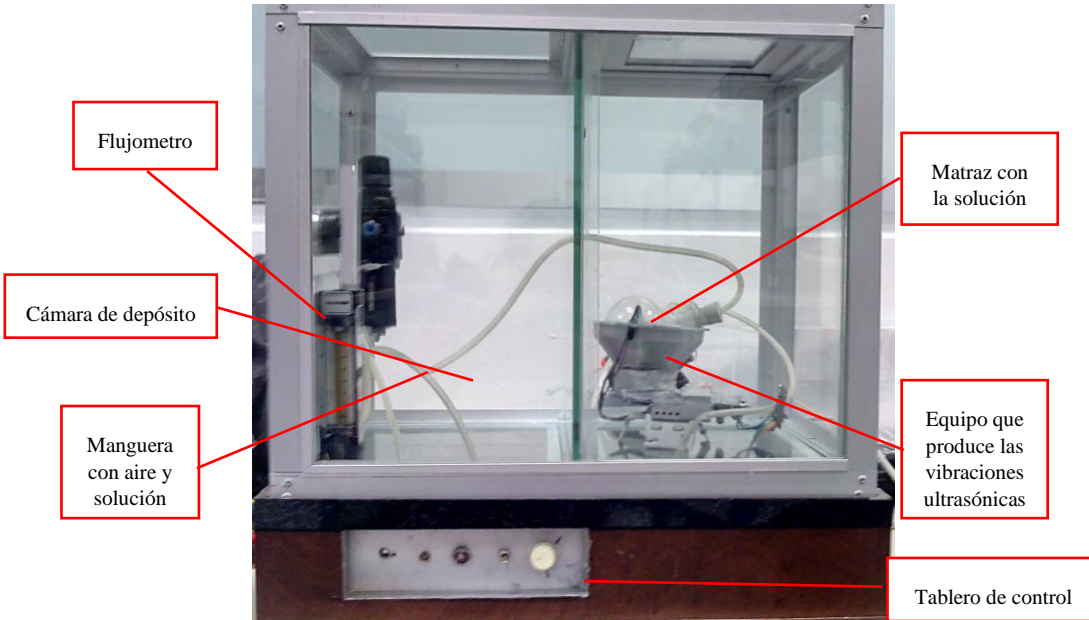


Figura 21. Arreglo físico para depósito de películas sensibles por método de atomización ultrasónica.

Una desventaja que se tiene en el sistema de depósito, es que se debe montar el arreglo en un espacio que cuente con una campana de extracción para arrastrar el material que se libera dentro de la cámara de depósito y después redirigirlo al exterior.

Una vez realizado el depósito, el periodo de evaporación y secado de la solución de la película varía de 1 a 2 semanas, para que posteriormente se puedan medir las respuestas de los sensores.

Todos los métodos de depósito analizados ofrecen ventajas marcadas al igual que algunas desventajas y en relación a que buscamos un método que nos proporcione películas gruesas mayores o incluso espesores mayores a  $0.050 \mu\text{m}$ , además uniformidad, se usaran ambos métodos pero el enfoque será con el método de atomización ultrasónica, ya que como se describió se puede controlar los parámetros bajo los que se deposita la película sensible para observar si existe una reproducibilidad.

### 3.2.3 Método por evaporación

Consta de una campana donde se coloca el sustrato, la solución se vierte en el fondo de un crisol y mediante calentamiento a base de resistencias la solución se vaporiza. Al estar cerrada la campana toda la solución evaporada solo puede quedarse

dentro lo cual hace que las moléculas del material se depositen sobre el sustrato formando una película como se ve en la Figura 22.

Este método de depósito permite controlar aspectos importantes del material que es sensible a la presencia del gas a detectar, además de propiedades como la porosidad y grosor de la película. Una desventaja de este método es la velocidad con la que crece la película sensible ya que es de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  en un minuto si el depósito se hace a presión atmosférica normal (1 atm). Este método es usado para el depósito de compuestos que no son solubles en solventes comunes (cloroformo, acetona, dicloroetano, etil acetato, entre otros).

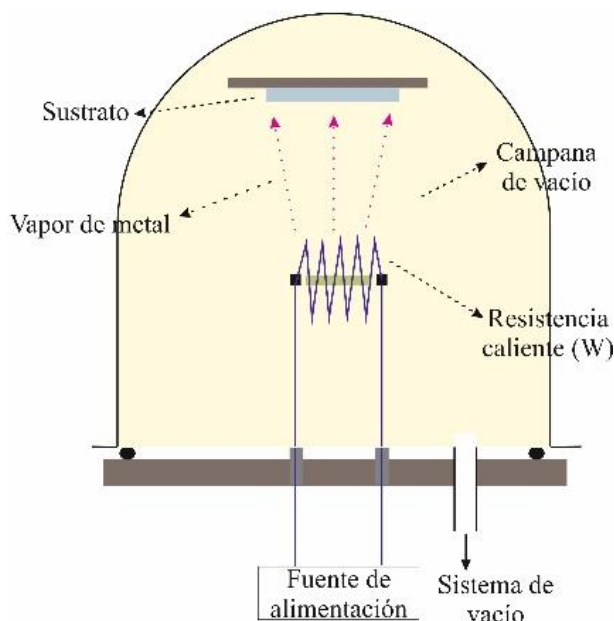


Figura 22. Método por evaporación

### 3.3 Filtros de humedad

#### 3.3.1 Mezcla de compuestos

La compensación de la respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en términos de la temperatura y humedad se realizó implementando una herramienta para lograr reducir la humedad dentro de una cámara de teflón en la cual se llevaron mediciones de la respuesta de los sensores de gas.

Existen múltiples maneras de lograr reducir o controlar la humedad en el ambiente siendo desde sistemas simples hasta sistemas complejos. Casos claros de sistemas simples son los que usan una mezcla con distintos compuestos (aire seco es uno de los principales), un ejemplo de ello es un sistema conformado de aire seco, agua y tolueno (en general algún compuesto orgánico volátil) se envía aire seco a una mezcla a través de 3 diferentes paquetes mediante un controlador de flujo de masa (CFM), con un atomizador se genera la humedad requerida en el primer paquete, complementándose con aire seco agregado al segundo paquete y en el tercer paquete se genera la concentración de tolueno deseada. El atomizador se encuentra sumergido

en un baño térmico manteniendo el agua a 23 °C y tolueno a -10 °C. Si se configura el CFM a 80, 90 y 30 cm<sup>3</sup>/min respectivamente, una concentración de 2030 ppm de tolueno con 40 % humedad relativa puede ser obtenida [44], esto se puede ver en la Figura 23.

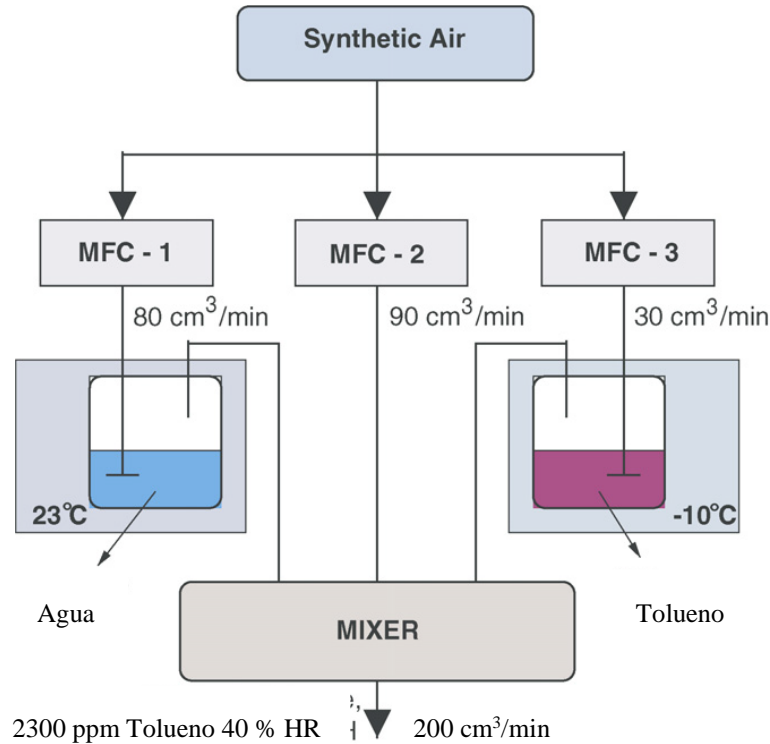


Figura 23. Diagrama de sistema para reducción de humedad mediante mezcla de aire seco, vapor de agua y tolueno[44].

Si bien el método de la mezcla de diferentes compuestos asegura mantener la humedad la necesidad de equipo como controladores de flujo de masa y tanques de aire seco son requeridas, por otra parte el sistema deja de ser robusto y difícil de transportar.

### 3.3.2 Cámara de control de clima (humedad y temperatura)

El uso de cámaras de clima controlado puede ser utilizado, un ejemplo son las cámaras climáticas SECASI las cuales tienen un sensor de humedad con una resolución del 3 % de humedad relativa. Este equipo cuenta con paredes aislantes y bombas con sensores de control de condiciones de temperatura y humedad deseada, se debe tener la instalación y espacio apropiados para su empleo, deben tener un mantenimiento regulado y la adquisición del equipo es alrededor de los \$300,000 pesos M.N.. En la

Figura 24 podemos ver una cámara SECASI modelo TST229 [50].



Figura 24. Cámara climática SECASI modelos TST229 [50].

### 3.3.3 Filtro de silica gel

Un método alternativo para el control de la humedad es mediante filtros de silica gel, la silica gel es un compuesto a base de dióxido de sílice, físicamente es transparente pero puede estar compuesto con indicadores de saturación para observación de la humedad removida (Figura 25). Su fórmula química es  $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , familia de los óxidos inorgánicos, con una densidad volumétrica de  $400\text{-}90\text{ kg/m}^3$ , en general no reacciona con otros compuestos a menos que sean ácido fluorhídrico, fluoruros, cloruros, trifluoruros, óxido difluorido, tiene la capacidad de eliminar la humedad por el proceso físico de absorción, no es flamable y si se le calienta a no más de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  el agua absorbida es liberada volviendo el material reutilizable. En su presentación comercial se venden como esferas de diámetro de 3 a 5 mm [51].

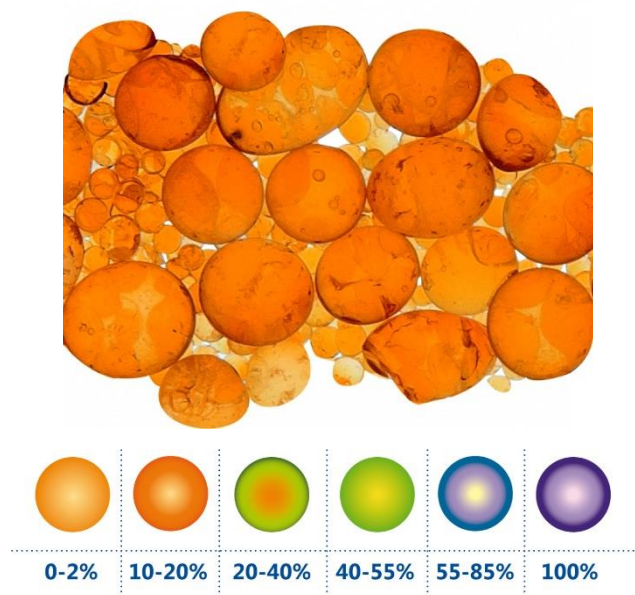


Figura 25. Silica gel con indicador de saturación naranja [51].

Este material como agente reductor logra decrementos en la humedad en el aire, como puede ser observado en pruebas sobre sistemas de aire acondicionado con filtro de silica gel donde mediante 2 diferentes filtros, hecho en un cilindro de diámetro 25 cm (490,87 cm<sup>2</sup>) y la cantidad de sílice por unidad de área superficial de 0,152 g de sílice/cm<sup>2</sup> de filtro (75 g de sílice), y 0,611 g de sílice/cm<sup>2</sup> de filtro (300 g de sílice) [52]. En Figura 26 podemos ver la retención de agua de la silica gel cuando se bombea un flujo de 0.77 m/s aire a humedad y temperatura ambiente, la silica gel ha absorbido y retiene un 77 % de agua durante una prueba de 50 minutos. También se observa que la silica tiene la capacidad para seguir reteniendo agua durante mayor tiempo. [52]

La ventaja que tiene este tipo de material es que es ligero, con mayor capacidad de transporte y sus costos en el mercado son de \$200 pesos M.N.<sup>6</sup> por kilogramo, además que pueden ser reutilizadas.

Se ha optado por el uso de filtros de humedad usando silica gel como agente reductor por los costos comerciales, su capacidad para absorber agua del medio ambiente y el volumen que pueden ocupar. Se construyeron los filtros con tubo de acrílico de diámetro interno de 5 cm, y en sus extremos siendo sellados con tapones de hule usados para matraz, asegurándonos de no tener fugas de aire, un ejemplo de un filtro se muestra en Figura 27 donde en la Figura 27 a) podemos ver que la silica gel tiene un color naranja cristalino debido a que aún no se ha usado para reducir la humedad del aire, por otro lado en Figura 27 b) tenemos un filtro que ya ha sido usado y vemos como la silica gel ha comenzado a cambiar su tonalidad en términos del agua absorbida.

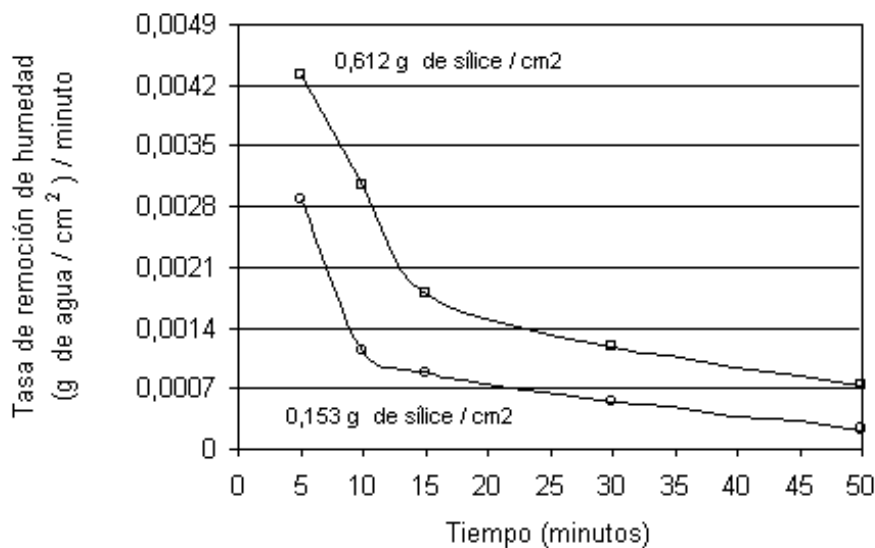


Figura 26. Grafica de reducción de humedad para 2 filtros de humedad [52].

<sup>6</sup> Moneda nacional.





Figura 29. Sensor de humedad HIH 4030 [54].

Para obtener el valor de humedad relativa en términos del voltaje se utiliza la ecuación (32), donde  $V_{salida}$  (voltaje de respuesta del sensor),  $V_{fuente}$  (voltaje con el que opera el sensor) el sensor y sensor RH es la humedad relativa que se obtiene para la respuesta del sensor medida a 25 °C, teniendo un tiempo de respuesta de 5 segundos cuando un flujo de aire.

$$V_{salida} = V_{fuente}(0.0062 * (sensor RH) + 0.16) \quad (32)$$

Debido a que se consideraron valores distintos en temperatura el fabricante ofrece una ecuación en donde se compensa el factor de la temperatura para valores distintos de 25 °C mostrada en la ecuación (33), donde el cero offset es de 0.958 V y el valor Pendiente tiene valor de 0.307.

$$Sensor RH = (V_{salida} - Zero Offset)/Pendiente \quad (33)$$

De aquí se sustituye el valor de Sensor RH en la ecuación (34) y T es la temperatura a la cual se está haciendo la medición.

$$Verdadero RH = Sensor RH / (1.0546 - 0.00216 * T) \quad (34)$$

Como se ve en la Figura 30, la respuesta tiene un comportamiento lineal par el rango de humedades relativas de 0% a 100%, por lo que su empleo es sencillo y la respuesta es fácil de adquirir.

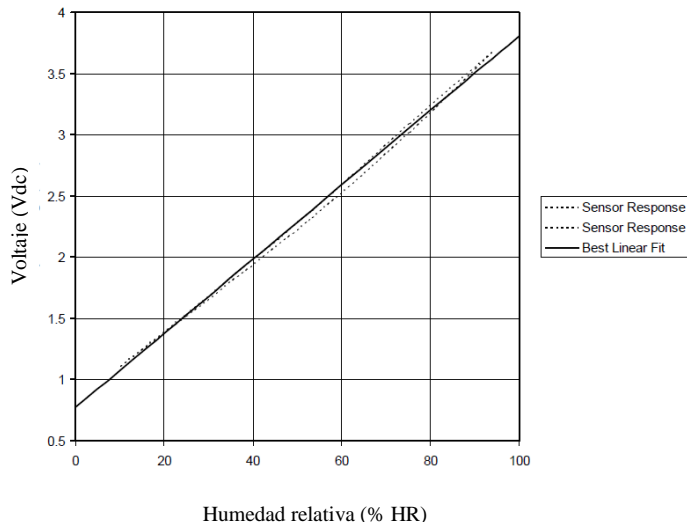


Figura 30. Curva de respuesta de voltaje de salida contra humedad relativa para el sensor HIH 4030/31[54].

### 3.5 Interfaz y Sistema de medición de temperatura y humedad

#### 3.5.1 Conversor analógico digital.

La respuesta de los sensores para la medición de temperatura y humedad provienen de señales de voltaje analógico, por lo que se ha empleado el uso del Conversor Analógico Digital (CAD) el cual es una herramienta que viene incluida en el diseño del PIC 16F9877A (Figura 31) el cual a su vez cuenta con 2 pines que permiten la comunicación con otros dispositivos mediante vía serial (usando el protocolo RS232) [55].



Figura 31. PIC 16F877A [55].

La resolución del CAD depende del voltaje de referencia, se tiene que la resolución de conversión es de 5 mV/bit si se tiene el voltaje de referencia positivo ( $V_{ref+}$ ) a 5 V y el voltaje de referencia negativo ( $V_{ref-}$ ) a 0 V o tierra, como se observa en la ecuación (35).

$$Resolución = \frac{(V_{ref+} - V_{ref-})}{1024} = 5 \frac{mV}{bit} \quad (35)$$

Para este sistema se cuentan con 2 versiones, la primera tiene una toma de muestro de 1 dato por segundo, lo cual se vio reflejado en que las respuestas para la temperatura y humedad se obtenían con ruido electrónico, mientras que la segunda versión se eliminó el ruido electrónico con una toma de muestro de 64 datos a lo largo de un segundo y promediándolos para obtener un dato (dato promedio) por segundo.

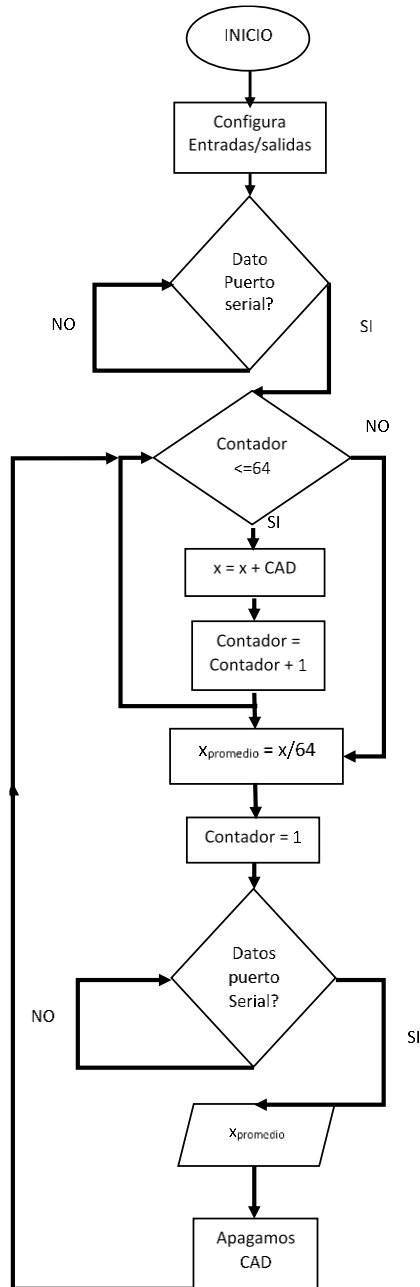
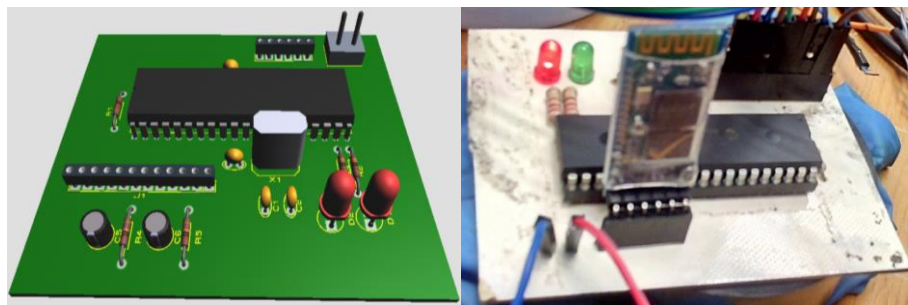


Figura 32. Esquema general del programa de adquirente de datos de sensores analógicos.

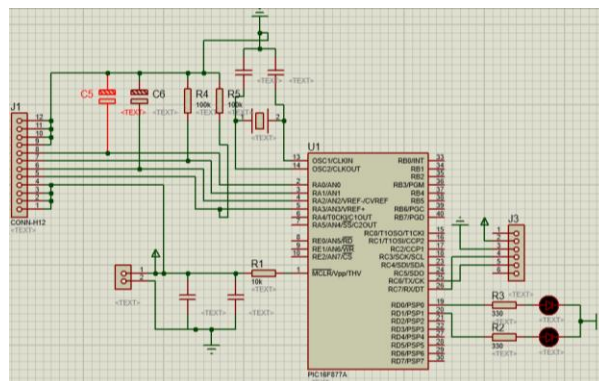
Actualmente solo se usa la segunda versión del programa la cual se muestra en el Figura 32.

Para diseñar la tarjeta del CAD se usó el software PROTEUS es software de automatización de diseño electrónico, desarrollado por Labcenter Electronics Ltd, el cual cuenta con 3 herramientas de apoyo ISIS (Intelligent Schematic Input System o Sistema de Enrutado de Esquemas Inteligente) el cual es permite diseñar el plano eléctrico del circuito que se desea realizar con componentes muy variados, desde simples resistencias, hasta alguno que otro microprocesador o microcontrolador, incluyendo fuentes de alimentación, generadores de señales y muchos otros componentes con prestaciones diferentes. Los diseños realizados en Isis pueden ser simulados en tiempo real. ARES (Advanced Routing and Editing Software o Software de Edición y Ruteo Avanzado); es la herramienta de enrutado, ubicación y edición de componentes, se utiliza para la fabricación de placas de circuito impreso, permitiendo editar generalmente, las capas superficial (Cubierta superior), y de soldadura (Cubierta inferior). ARES ofrece una visualización en 3D del PCB que se ha diseñado, al haber terminado de realizar la ubicación de piezas, capas y ruteo, con la herramienta "3D Visualization"[56], un ejemplo de esto es la Figura 33 a).la cual representa la



a)

b)



c)

Figura 33. Diseño de sistema de medición para temperatura y humedad a) diseño del PCB en Proteus, b) Tarjeta del CAD c) diagrama eléctrico del circuito implementado.

visualización 3D del CAD y en la Figura 33 b) la placa en físico que se diseñó y elaboro y Figura 33 c) muestra el diagrama eléctrico de la placa diseñada..

### 3.5.2 Interfaz gráfica para medición de temperatura y humedad

Se usó LabView para crear una interfaz de despliegue y almacenamiento de los datos de temperatura y humedad que el CAD va recolectando, al ser LabView un entorno de desarrollo diseñado específicamente para acelerar la productividad de ingenieros y científicos mediante una sintaxis de programación gráfica que facilita visualizar, crear y codificar sistemas de ingeniería ayudando a reducir tiempos de pruebas [57].

Esta interfaz diseñada consta de 4 graficas (Figura 34) en las cuales se muestran los datos de la temperatura y humedad, el primer par de graficas muestran la información de temperatura y humedad en el interior de una cámara de teflón donde se llevan a cabo la medición de las respuestas de los sensores de gas y el segundo par son para monitorear las condiciones ambientales de las cuales se están partiendo. A su vez cuenta con un contador de tiempo el cual está dado en minutos para que si el usuario desea retirarse la medición continúe interrumpidamente hasta terminar el tiempo deseado, por ultimo una vez que se para el sistema mediante el botón de stop se salvan los datos en un archivo de extensión .txt para su posterior análisis.

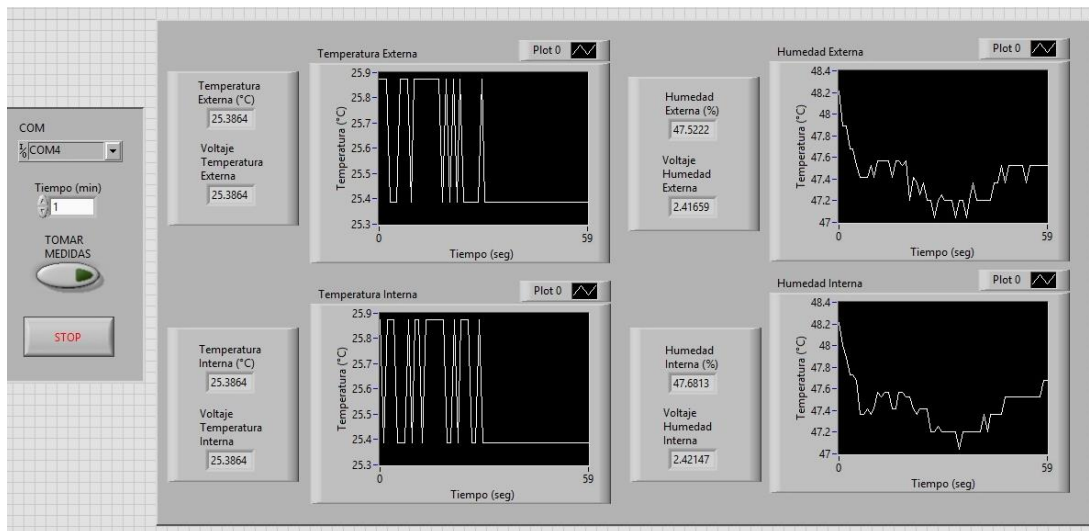


Figura 34. Interfaz gráfica para monitoreo de temperatura y humedad.

### 3.6 Sistema de medición de la respuesta de sensores de gas implementado filtros de humedad y monitoreo de temperatura y humedad.

El uso del sistema estático consiste en una serie de etapas que su función final es tener la respuesta del sensor de gas a base de un resonador de cuarzo. Este sistema cuenta con un control de la temperatura pero dejando de lado la humedad, la implementación del filtro de humedad será un apoyo para poder conocer los valores de humedad y realizar un barrido en temperatura y humedad. Para lograr ello se agregó un CAD que adquiere los valores de 4 sensores uno de temperatura y otro de humedad. El nuevo sistema consta de estas 2 etapas que se agregaron por lo que se puede dividir en 5 partes: 1) Cámara-baño térmico-filtro de humedad, 2) monitoreo de temperatura y humedad, 3) oscilador, 4) frecuencímetro y 5) despliegues de datos.

#### 3.6.1 Cámara-baño térmico-filtros de humedad

Para la medición de la respuesta de los sensores de gas se confinan en una cámara para evitar las corrientes de aire (estas al presionar los electrodos pueden interpretarlo como un cambio de masa), el diseño de esta cámara es simple ya que es un cilindro donde la tapa de éste se cierra a presión y cuenta con 3 aberturas (Figura 35), las cuales se usan para las conexiones de los sensores de gas, temperatura y humedad, la segunda es para realizar la inyección del etanol (COV) a detectar y la tercera es un tubo capilar que mantiene la presión interna de la cámara constante, el volumen de la cámara es de 1.42 l

Se necesita que cuando se inyecte el compuesto a detectar este no se quede alojado en las paredes de la cámara por lo cual se usó teflón o politetrafluoroetileno el cual es un polímero en el cual los átomos de hidrogeno han sido sustituidos por átomos de flúor [58], lo cual permite que el etanol no se adhiera a las paredes [58].

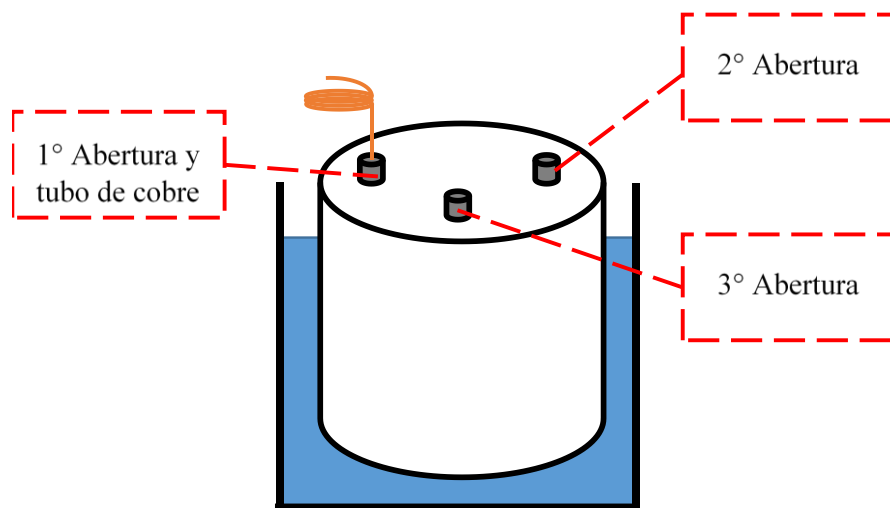


Figura 35. Cámara de teflón sumergida en un baño térmico.

La cámara se coloca dentro un baño térmico el cual es controlado por un equipo Thermo que logra reducir la temperatura del agua hasta  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  y alcanza temperaturas de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para lo fines en se centra de trabajo el rango de temperatura en el cual se trabajara estará entre  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Los filtros de humedad se aplican durante un periodo de tiempo haciendo que el aire reducido en humedad se quede atrapado dentro de la cámara de teflón, esto se hará mediante una bomba conectada al filtro antes de la entrada de la cámara. Terminando de reducir la humedad se quitara la bomba.

### 3.6.2 Oscilador

El modelo de circuito oscilador que usamos es del modo en serie, es decir que el QCM o dispositivo piezoeléctrico es colocado entre 2 puntos de camino de retroalimentación el cual debe ser cortocircuitado para completar las condiciones de fase, así el resonador debe comportarse como un corto circuito para la oscilación, la señal que atraviesa el corto circuito no experimenta corrimientos de fase, además si el cristal oscilador en modo de serie está bien diseñado, el resonador piezoeléctrico controla la frecuencia de oscilación permitiendo que la frecuencia sea mantenida cercana a la fase cero de frecuencia de baja impedancia del resonador.

En términos de esto se construyó un circuito oscilador haciendo uso de un circuito integrado SN74HCU04N que son compuertas inversoras, 2 capacitores de  $22\text{ pF}$ , 1 resistencia de  $1\text{ K}\Omega$ , haciendo uso de las compuertas del circuito integrado conectamos el cristal y la salida de la señal. Esto se puede ver en la Figura 36.

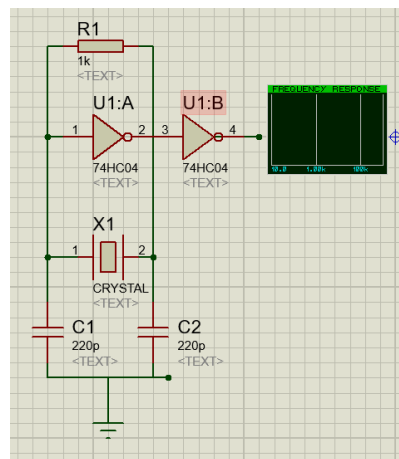


Figura 36. Circuito del oscilador elaborado.

### 3.6.2 Frecuencímetro

El frecuencímetro es un instrumento electrónico que fue usado para medir únicamente la frecuencia de oscilación del QCM (Figura 37), es importante destacar

que, este equipo fue desarrollado en el laboratorio de electrónica y optoelectrónica de la FCFM-BUAP [59]

El frecuencímetro utilizado trabaja tomando 1 dato por segundo. Tiene 8 canales para adquisición de datos, éste se comunica con la computadora con un conversor serial a USB.



Figura 37. Frecuencímetro diseñado en el laboratorio de electrónica y optoelectrónica.

### 3.6.3 Despliegue de respuesta del sensor

Se desarrolló una interfaz gráfica en LabView la cual es para comunicación y recolección de datos Figura 38. Los datos se almacenan en un archivo de extensión

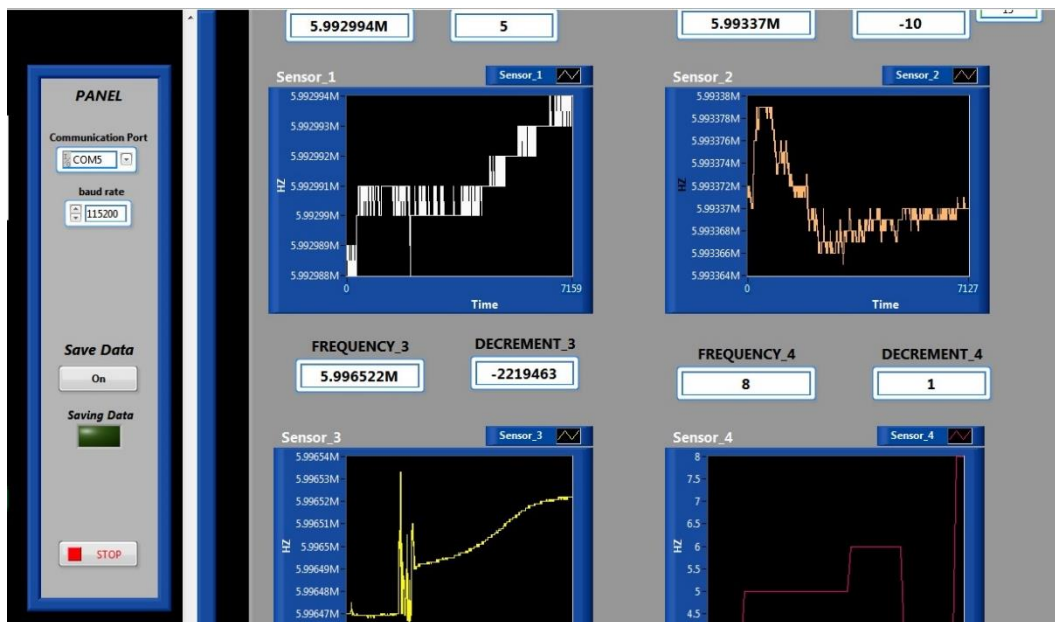


Figura 38. Interfaz gráfica para despliegue de respuesta de sensores de gas.

.xlsx (archivo en Excel), los datos son almacenados en tiempo real y se visualizan en una gráfica donde se aprecia la frecuencia de respuesta del sensor conforme transcurre el tiempo. Por simplicidad se podría solo recolectar los datos pero debido a que debemos notar los periodos de estabilización del sensor ante la presencia del gas es necesario la visualización de los mismos.

El muestreo de datos es de 1 datos por segundo y el protocolo de comunicación es RS232 usando el puerto USB para comunicación entre el frecuencímetro y la computadora Acer de 8GB de memoria RAM y procesador Core i5 Vpro<sup>7</sup>.

### 3.7 Concentración del compuesto Etanol (COV)

La temperatura es un factor ambiental que afecta la respuesta de los sensores de gas a base de resonador de cuarzo, bajo esta premisa se decidió obtener las curvas de respuesta de los sensores haciendo variaciones de la temperatura. Se realizó un barrido de temperaturas en un rango de 20°C a 30 °C en intervalos de 5°C. Para cada temperatura se midieron respuestas cada una con tres inyecciones de etanol siendo de 15 µl cada una por lo que nos interesó conocer el valor de la concentración que se tuvo, la ecuación (36) describe el valor de esta concentración para el caso de etanol.

$$C_{ppm} = \frac{(24.4 \text{ l/mol})(0.78 \text{ g/cm}^3)V_l T_\alpha}{(273 \text{ K})(46.07 \text{ g/mol})(1 \text{ l})} \times 10^3 \quad (36)$$

Donde:

22.4 l/mol: es el valor de volumen molar del aire en condiciones normales

0.78 g/cm<sup>3</sup>: es el valor de la densidad del etanol

46.07 g/mol: es el valor del peso molar del etanol

V<sub>l</sub>: Cantidad de compuesto orgánico volátil

T<sub>α</sub>: Temperatura a la cual se trabaja

Como se puede observar se han asignado valores específicos en base a las propiedades del etanol y del aire a condiciones normales.

Si se agrupan los términos que son constantes en uno solo se llega a una ecuación lineal de primer grado que solo depende de cantidad de etanol inyectado en la cámara y la temperatura a la que se esté trabajando la ecuación (37).

$$C_{ppm} = 1.0834V_l T_\alpha \quad (37)$$

---

<sup>7</sup> Es una plataforma de tecnología que incluye Intel Active Management Technology (AMT). Intel AMT es una agrupación de prestaciones de seguridad y gestión remota integrada en el hardware de un PC, que permite a un administrador con privilegios AMT, acceso a operaciones remotas determinadas sobre el PC.

### 3.8 Cálculo del espesor de películas depositadas sobre los electrodos del QCM

Realizado los depósitos de las películas sensibles sobre los electrodos del QCM se puede comparar las curvas de resonancia de un sensor sin película y un sensor con película, y términos de la frecuencia del QCM con película sensible se puede calcular el factor Q que está dado en la ecuación (38), donde  $f_0$  es la frecuencia de resonancia y  $f_{0+1/2} - f_{0-1/2}$  es el ancho de banda.

$$Q = \frac{f_0}{f_{0+1/2} - f_{0-1/2}} \quad (38)$$

Se depositaron películas sensibles en 10 QCM por método de casting. Una vez obtenido el cambio de frecuencia se calculó el espesor de las películas para los sensores usando la ecuación de Sauerbrey que es la ecuación (15) y considerando la densidad del material depositado en la ecuación (39) se llegó a una expresión con la cual pudimos estimar el espesor medio de las películas en la ecuación (40).

$$\rho_{EC} = \frac{\Delta M}{V} \quad (39)$$

$$V = Al \quad (40)$$

Donde

$\Delta m$ : cantidad de material depositado como película sensible

$V$ : volumen

$\rho_{EC}$ : Densidad volumétrica de la Etil Celulosa (1.5 g/ml)

$A$ : Área de los electrodos

$l$ : Espesor o grosor de la película de Etil celulosa

Debido a que buscamos el espesor despejaremos  $l$  en la ecuación (41), para ello se utilizaron la ecuación (39) y (40), sustituyendo en la ecuación de Sauerbrey que es la ecuación (15), así se obtiene el espesor en términos del cambio de frecuencia, frecuencia natural de oscilación del QCM y propiedades de la Etil Celulosa. Donde  $K_q$ : está asociada a las propiedades del cuarzo ( $2.264 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s/gr}$ ).

$$l = \frac{\Delta f}{K_q f_0^2 \rho_{EC}} \quad (41)$$

Un ejemplo de las respuesta de los sensores es mostrada en la Figura 39, donde se puede apreciar 4 periodos de estabilizacion que corresponden a cuando el sensor esta dentro de la camara sin ninguna concetracion y alcanza el equilibrio termico, es decir cuando el sensor alcanza la misma temperatura del interior de la cámara, posteriormente se realizaron 3 inyecciones de etanol (15  $\mu\text{l}$ ) y al terminar se realizo la

purga de la cámara. La respuesta del sensor durante la purga está por encima de la línea base debido a que el interior de la cámara se encuentra a una temperatura (25°C) y al bombear aire del exterior se encuentra a una temperatura distinta, obligando a que el gas del interior de la cámara salga quedándose solamente el aire del exterior.

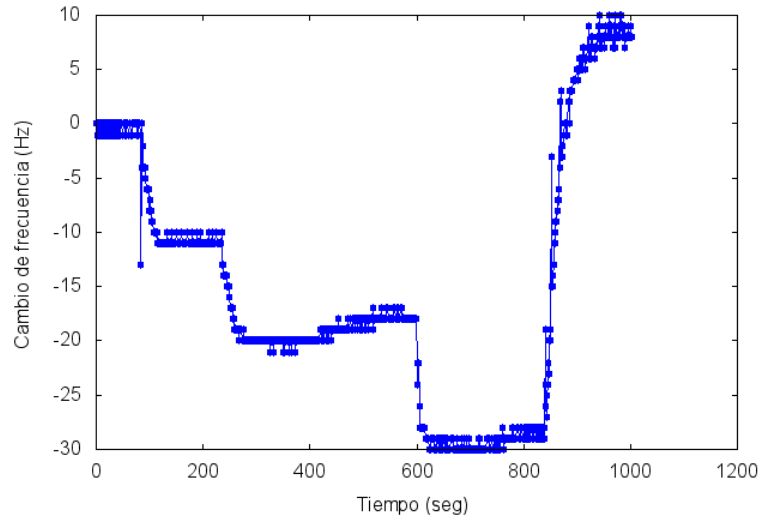


Figura 39. Respuesta de sensor de gas expuesto a etanol con proceso de purga.

### 3.9 Protocolo para la medición de la respuesta de los sensores de gas

La medición de los sensores se realizó con el sistema estático (Figura 40) que se describió en la sección 3.5, asegurándonos de que los sensores que se usen tengan películas de distintos grosores ya que de la ecuación de Sauerbrey relacionamos la masa depositada con el cambio de frecuencia del sensor, el método de medición de respuestas se describe a continuación:

- (1) El sensor de gas, temperatura y humedad se introducen en la cámara de teflón junto con el sensor de gas, las terminales del sensor de gas son conectadas al circuito oscilador mientras que las terminales de los sensores de temperatura y humedad se conectan al CAD. El circuito oscilador será conectado al frecuencímetro el cual se encarga de medir los pulsos generados por el oscilador mientras el conversor toma y convierte las señales analógicas de los sensores. La información se registra y se envía a la computadora, para desplegarla en la interfaz gráfica.
- (2) Se observó la interfaz de monitoreo de los datos de temperatura y humedad, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se requiera tomar la respuesta del sensor de gas se reduce la humedad en la cámara de teflón o se deja al valor de la humedad ambiente.
- (3) Se observó la interfaz gráfica de respuesta del sensor, cuando el sensor alcanza equilibrio térmico (el monitoreo de la interfaz tiene también el propósito de conocer si no hay efectos de ruido electrónico en la medición), se verá reflejado en la señal del QCM ya que esta se mantendrá estable (línea base) para poder realizar la inyección de etanol (COV).

- (4) Dependiendo de la temperatura dentro de la cámara, la velocidad con que se evapora el etanol y la concentración varían. Una vez evaporado el etanol las partículas se encuentran flotando libres dentro de la cámara y comienzan a adherirse a la película del QCM el cual responde con un decrecimiento de la frecuencia y se observa que la respuesta se comporta constante.
- (5) Se inyectaron cantidades de 15, 30 y 45  $\mu\text{l}$  de etanol (COV) para cada condición de humedad relativa y temperatura, una vez realizadas las inyecciones se purgó la cámara usando una bomba de aire que obliga a las partículas restantes de etanol a salir de la cámara, el motivo de la purga es limpiar la cámara y observar si el sensor es reusable.
- (6) Se analizaron los datos los cuales se encuentran en un archivo generado por la interfaz de monitoreo de respuesta del sensor de gas y los de temperatura-humedad y mediante el uso de Minitab se analizó la información y se graficaron los resultados con Gnuplot.

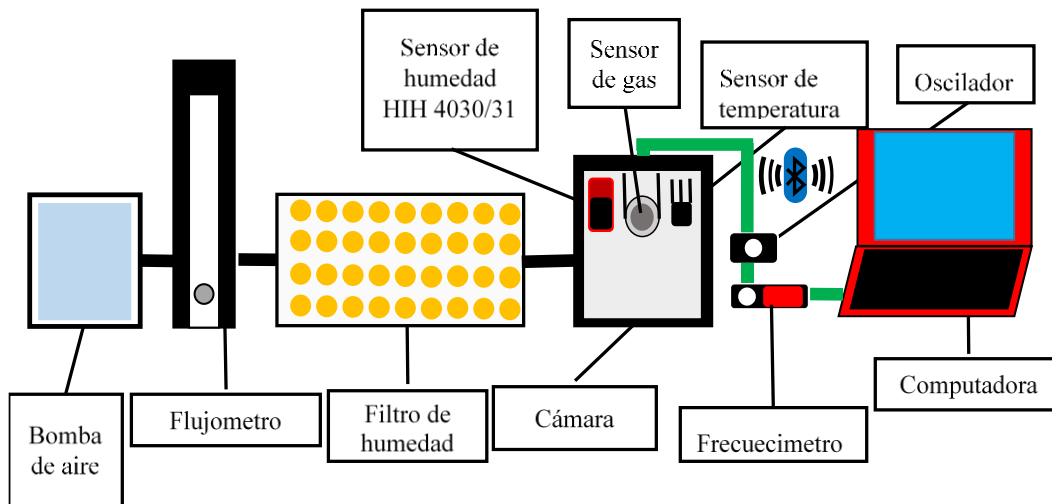


Figura 40. Arreglo experimental de un sistema estático para medición de respuesta de sensores de gas con filtro de humedad.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Caracterización de filtros de humedad

Se midieron las respuestas de los filtros de humedad para observar la capacidad de reducción de humedad y mantener de manera constante valores fijos de humedad dentro de la cámara de teflón.

Se construyeron 3 filtros de humedad de distintas masas, mediante una bomba se hizo pasar aire a través de estos controlando el flujo. Las cantidades de silica gel que se usaron son 178 g, 337 g y 804 g, estos se colocaron en un cilindro de 6.5 cm de diámetro. De los datos se realizaron los ajustes para observar a qué valor de humedad se logró reducir la humedad en términos de la cantidad de sílice y flujo que se hace incidir, la Tabla 1 muestra los valores de las condiciones ambientales bajo las cuales se partió y la ecuación de ajuste que modela la reducción de la humedad relativa, en la Figura 41 se muestra los datos para un flujo de 150 ml/seg considerando los 3 filtros de humedad elaborados, la medición se hizo durante una hora tiempo en el cual los filtros llegan a reducir la humedad a mínimo de 5% de humedad relativa para el filtro de 337 g.

Tabla 1. Condiciones de humedad y temperatura para un flujo aplicado de 150ml/min.

Curva de ajuste	Humedad ambiente (%)	Temperatura ambiente (°C)
$RH = 13.32 + 34.98e^{-\frac{t}{14.8}}$	60	17.2
$RH = 3.78 + 35.59e^{-\frac{t}{11.16}}$	45	17.8
$RH = 8.20 + 42.92e^{-\frac{t}{15.34}}$	50	17.4

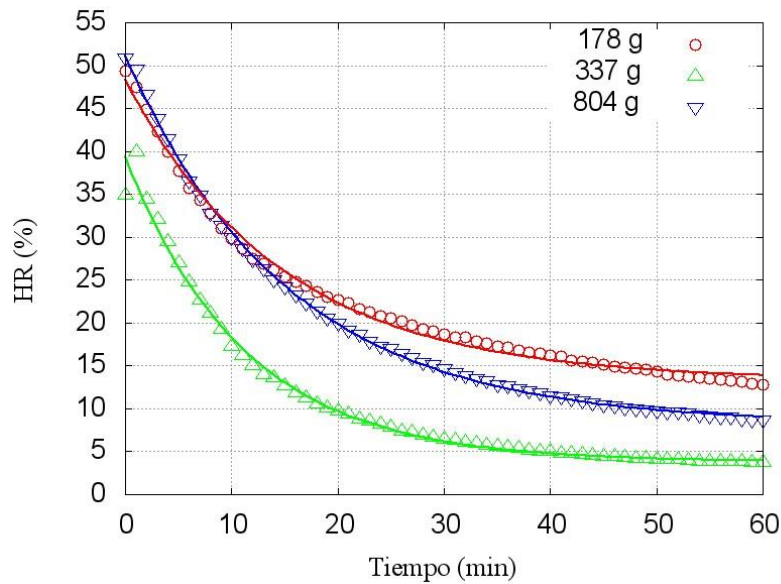


Figura 41. Reducción de humedad usando 3 filtros de humedad para un flujo de 150ml/min.

En la Tabla 2 se tienen las condiciones de las cuales se partieron para un flujo de 500 ml/seg mientras que la Figura 42 muestra que para este flujo los 3 filtros logran reducir la humedad cercana al cero por ciento.

Tabla 2. Condiciones de humedad y temperatura para un flujo aplicado de 500ml/min.

Curva de ajuste	Humedad ambiente (%)	Temperatura ambiente (%)
$RH = 2.77 + 47.70e^{-\frac{t}{6.88}}$	50	17.5
$RH = 1.90 + 40.74e^{-\frac{t}{2.53}}$	54	17.6
$RH = 1.19 + 53.39e^{-\frac{t}{4.43}}$	51	18.4

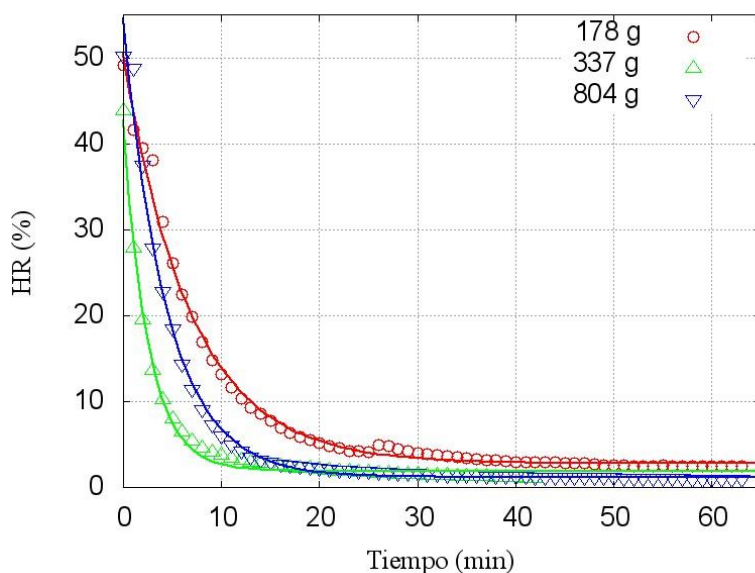


Figura 42. Reducción de humedad usando 3 filtros de humedad para un flujo de 150ml/min.

Los datos experimentales asemejan a una ecuación exponencial, es por eso que se ajustó a la forma de la ecuación (42), el valor de  $\tau$  nos indica el valor de tiempo en la cual se estabiliza la curva. Las ecuaciones de regresión de la Tabla 1 y Tabla 2 muestran tiempos de 11 a 15 minutos para que la humedad se reduzca a un 5 % para condiciones de flujo de 150 ml/min, para un flujo de 500 ml/min el tiempo varía de 2 a 6 min, por lo que se decidió trabajar a flujos de 500 ml/min.

$$y = a + be^{-\frac{t}{\tau}} \quad (42)$$

Considerando que a 500 ml/seg se logró reducir la humedad se estableció este valor para usar con los filtros. Usando un filtro de 804 gr se conectó a la cámara de teflón para reducir la humedad en su interior y ver si logra mantener este valor de humedad constante durante tiempos mayores a 1 hora. Se puede ver en la Figura 43 que para una temperatura cercana a 20 °C el valor de temperatura se mantiene constante durante una hora que es el tiempo que se dejó bombeando aire al filtro. Posterior a este tiempo la humedad comenzó a incrementar su valor dentro de la cámara, esto se atribuye a una fuga en el sellado de la cámara, pero pese a ello el incremento durante 1 hora fue de 6 %, de la ecuación de disminución de humedad de la Tabla 3 tenemos que para un tiempo de 20 minutos se alcanza un valor cercano al 0% de humedad relativa, esto se puede calcular debido a la forma de la ecuación de ajuste que  $\exp(-t/\tau)$ , esta función tiene la característica que a un  $t = 5\tau$  la función se vuelve constante así que de la tabla tenemos que  $\tau = 243.57$  segundos por lo que  $5\tau = 1217.85$  segundos o 20 min.

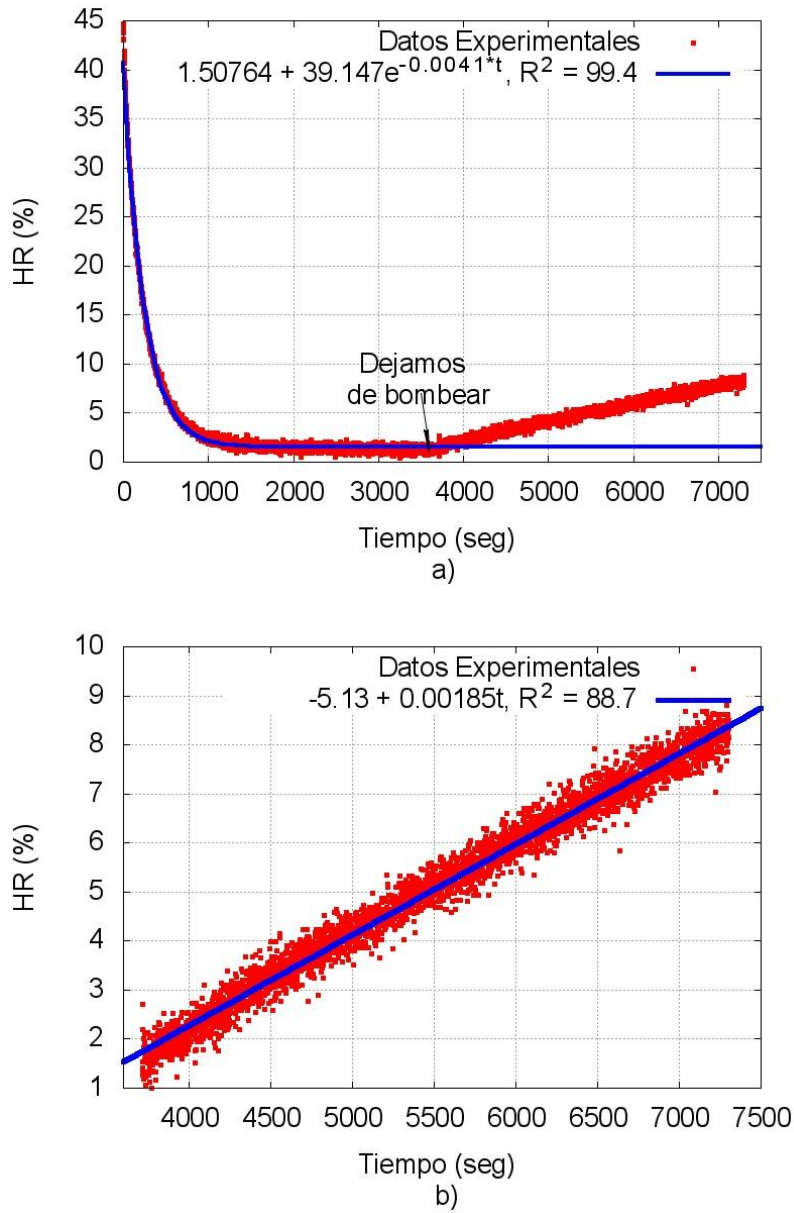


Figura 43. Variación de la humedad a temperatura 19.6 °C con flujo de a) 500 ml/min durante 2 horas y media, b) sin flujo con acercamiento en el intervalo de tiempo 3600-4600 segundos.

Tabla 3. Condiciones de inicio de toma de medición.

Ecuación de ajuste	Temperatura (°C)		Humedad ambiente
$RH = 1.50 + 39.14e^{-\frac{t}{243.57}}$	Ambiente	19.4	44%
	Interior	19.6	

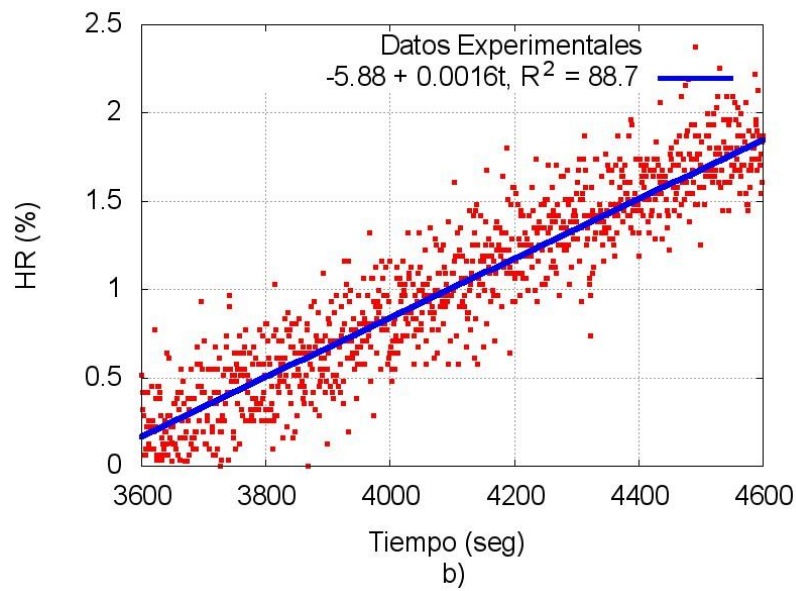
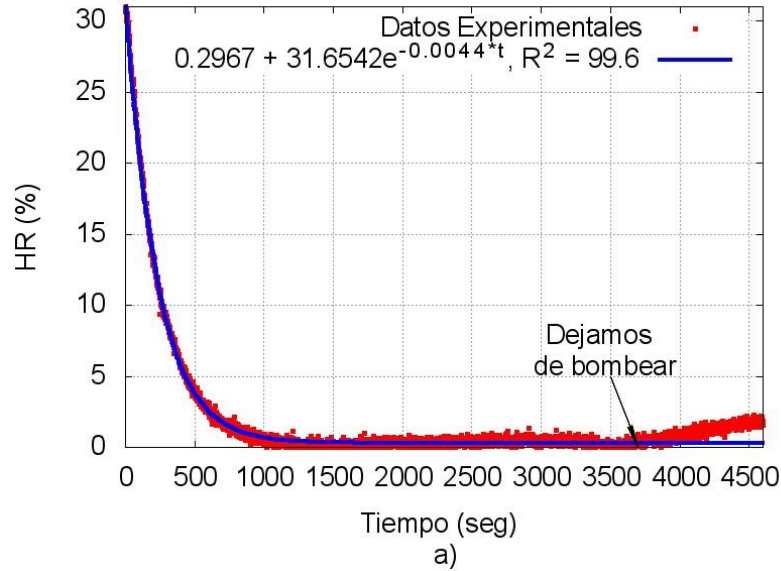


Figura 44. Medición de humedad variación de la humedad a temperatura de 30.7 °C a un flujo de 500 ml/min a) durante 2 horas y media, b) sin flujo con acercamiento en el intervalo de tiempo 3600-4600 segundos.

Para el caso de una temperatura de 30 °C tenemos la Figura 44, donde observamos el mismo comportamiento que en la Figura 43. Durante los primeros 15 minutos tenemos un incremento del 2% de humedad relativa. En la Tabla 4 tenemos que en 19 minutos alcanzamos un 0 % de humedad relativa, en igual forma que la ecuación de ajuste tiene la forma de  $\exp(-t/\tau)$ , para este caso  $\tau = 227.2$  segundos entonces  $5\tau = 1136$  segundos o 19 minutos.

Tabla 4. Condiciones de inicio de toma de medición.

Ecuación de ajuste	Temperatura (°C)		Humedad ambiente
$RH = 0.30 + 31.65e^{-\frac{t}{227.2}}$	Ambiente	19.4	34%
	Interior	30.7	

Se realizaron pruebas de funcionamiento del sensor de humedad ante la presencia de etanol considerando el 0% de humedad relativa, debido a que se observó el incremento de la respuesta para la humedad relativa la cual era provocado por el etanol inyectado en la cámara, esto se observa en la Figura 45 donde para 3 inyecciones de etanol se ve un incremento de la humedad. En la Figura 46 podemos observar la medición completa de la reducción de la humedad y el comportamiento de la humedad dentro de la cámara para distintas pruebas como dejar abierta la tapa de inyección de la cámara de medición, inyectar etanol.

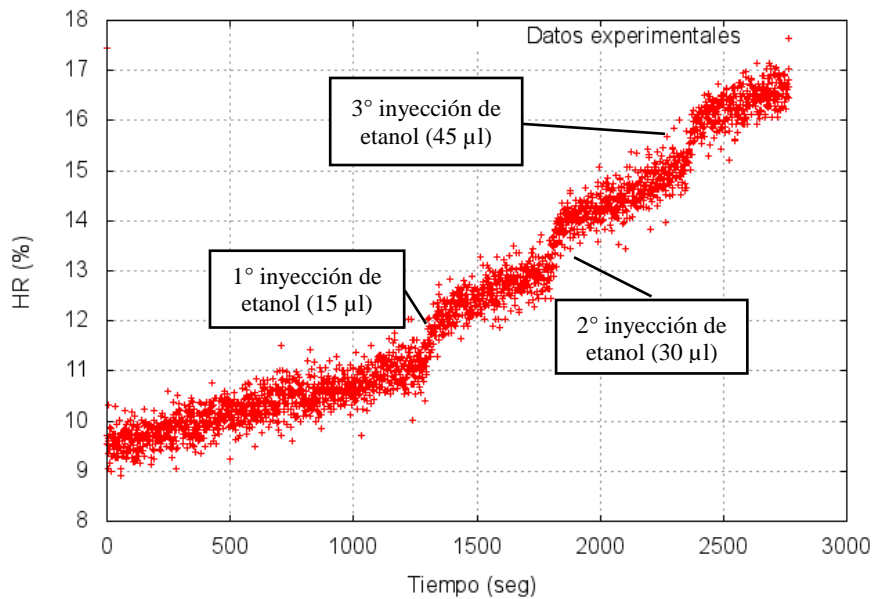


Figura 45. Humedad en la cámara con inyecciones de Etanol (Temperatura de 19.6 °C)

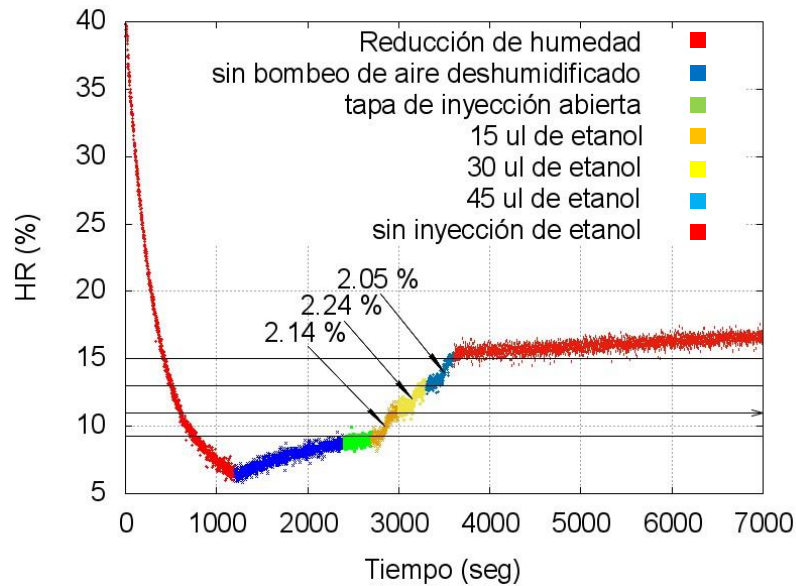


Figura 46. Humedad en la cámara con inyecciones de Etanol a temperatura de 21 °C.

## 4.2 Medición de la curva de impedancia

Para el barrido de frecuencia se usó la interfaz gráfica elaborada en Matlab, se usaron 9 QCM de los cuales se calculó su espesor. En la Figura 47 podemos ver el corrimiento y amortiguamiento de la señal de respuesta de un QCM debido al depósito de la película sensible también se puede observar del ancho de banda del QCM con

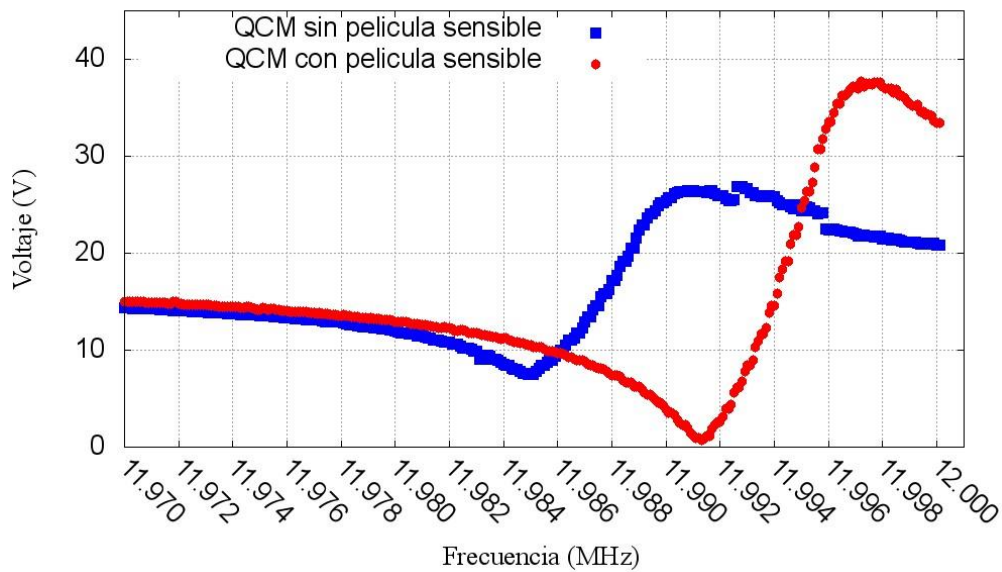


Figura 47. Barrido de frecuencias para un QCM con y sin película sensible para QCM de frecuencias cercanas a los 12 MHz.

película es mayor de que sin sin película, además que el voltaje en la frecuencia de resonancia cuando se ha depositado la película sensible que sin película.

Usando la ecuación (41) se calcularon los valores de espesor en los QCM depositados siendo sus valores los mostrados en Tabla 5, se usaran los sensores con espesores de 22, 32 y 38 KHz para caracterizar.

Tabla 5. Datos de sensores con película depositada por método de casting.

$f_0$ (MHz)	$f_f$ (MHz)	$\Delta f$ (KHz)	$l$ ( $\mu\text{m}$ )
11.990390	11.967500	22.890	0.619
11.993330	11.961330	32.000	0.867
11.993770	11.971590	22.180	0.600
11.993590	11.955150	38.440	1.042
11.993610	11.986170	7.440	0.201
11.993130	11.983110	10.020	0.270
11.993570	11.952680	40.890	1.109
11.993390	11.972680	20.710	0.560
11.993840	11.975120	18.720	0.506
11.993420	11.975120	18.300	0.494

Para el caso de los sensores con un cambio de frecuencia de 22 KHz, 32 KHz y 38 KHz que corresponden a los de película de 0.600  $\mu\text{m}$ , 0.867  $\mu\text{m}$  y 1.042  $\mu\text{m}$  respectivamente

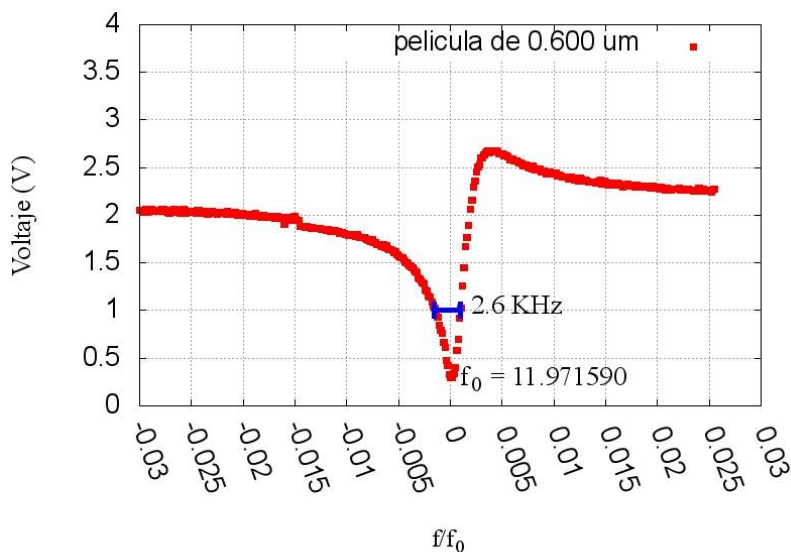


Figura 48. Curva de impedancia para sensor con película de espesor de 0.600  $\mu\text{m}$ .

se les hizo un barrido de frecuencia para obtener la curva de impedancia de estos QCM y calcular el factor Q de nuestros sensores con la finalidad de observar la estabilidad, ya que estos sensores serán los que se usaron para el trabajo presente.

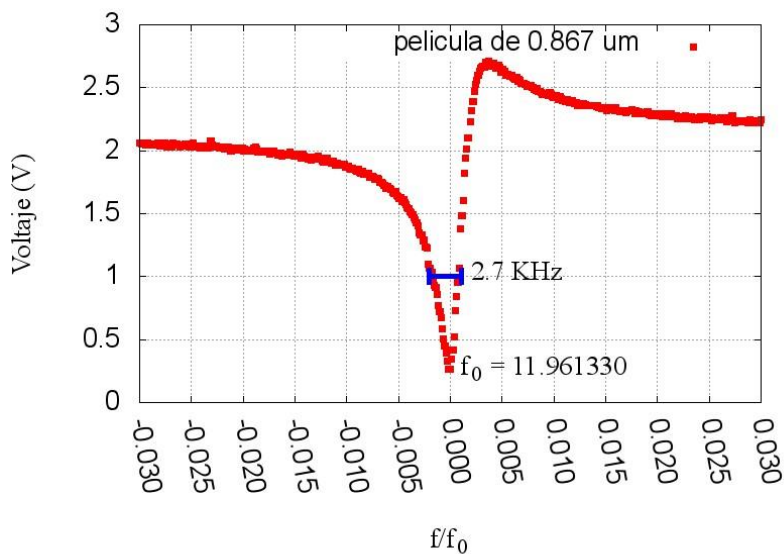


Figura 49. Curva de impedancia para sensor con película de espesor de 0.867 μm.

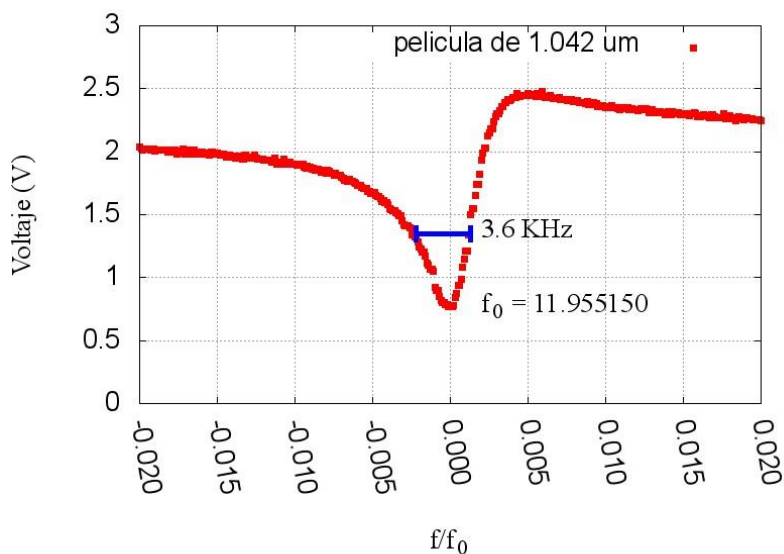


Figura 50. Curva de impedancia para sensor con película de espesor de 1.042 μm.

La Figuras 48, 49 y 50 muestran el pico de resonancia de los 3 sensores con la película ya deposita de aquí en ambos casos podemos observar que se encuentra una barra de distancia entre 2 frecuencias las representa el ancho de banda para las curvas

mostradas. Con los valores de la frecuencia de resonancia y el ancho de banda de y usando la ecuación (38) calculó el factor Q. Los resultados se pueden apreciar en la Tabla 6

Tabla 6. Calculo del factor Q para los 3 sensores empleados.

Espesor (μm)	Frecuencia de resonancia (MHz)	Δf (KHz)	Q
0.600	11.9748	2.6	4605
0.867	11.9599	2.6	4429
1.042	11.9412	3.6	3317

### 4.3 Comparación de datos de temperatura y humedad

Se realizaron pruebas de medición de los datos de temperatura y humedad usando los sistemas de convertidor analógico digital. En la Figura 51 se puede comparar los datos de temperatura donde los puntos cuadrados corresponden a la medición usando la primera versión del sistema de adquisición de datos de temperatura,

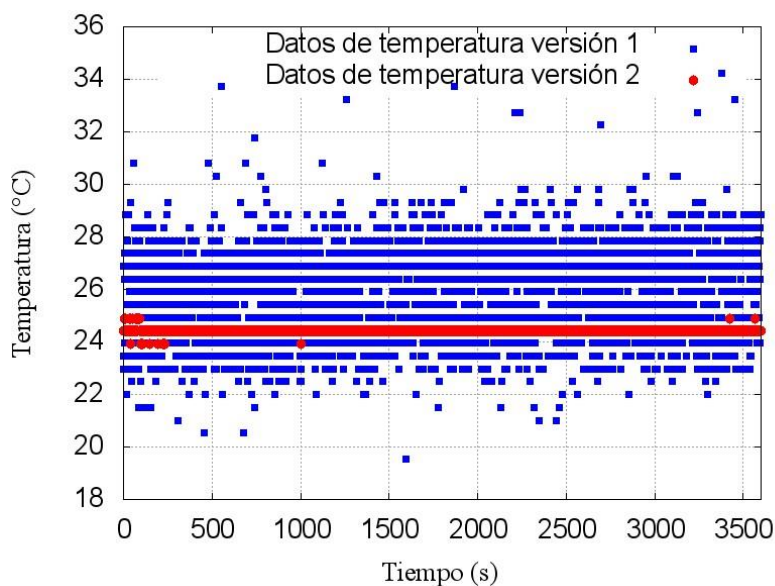


Figura 51. Toma de datos a lo largo de 1 hora para hacer la comparación entre los 2 sistemas de medición para temperatura.

mientras que los puntos con círculos corresponden a los datos de adquiridos de la segunda versión. Debido al tiempo de muestreo no se logra apreciar la reducción de ruido por lo que se realizó un acercamiento que se muestra en la Figura 52.

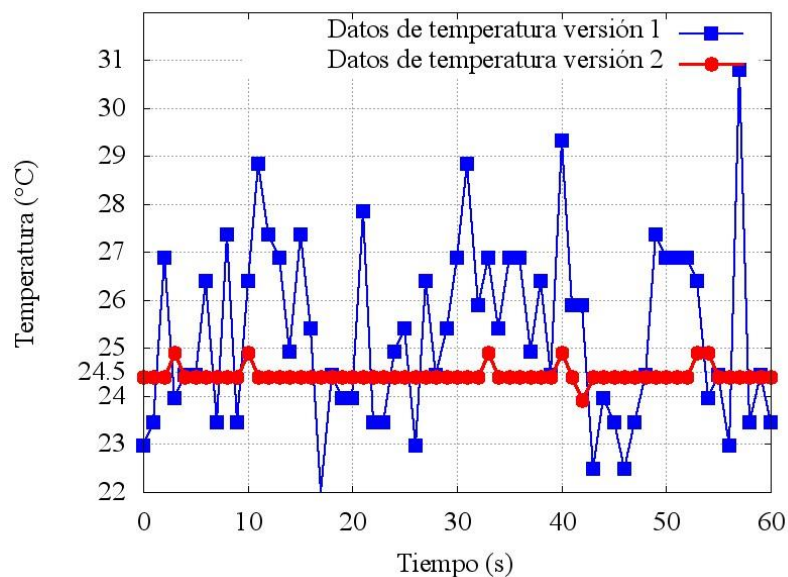


Figura 52. Acercamiento a un minuto de los datos de temperatura.

Para el caso de la humedad de igual manera se tomaron los datos usando ambos sistemas y se compararon. La Figura 53 representa esto, podemos ver a la par la

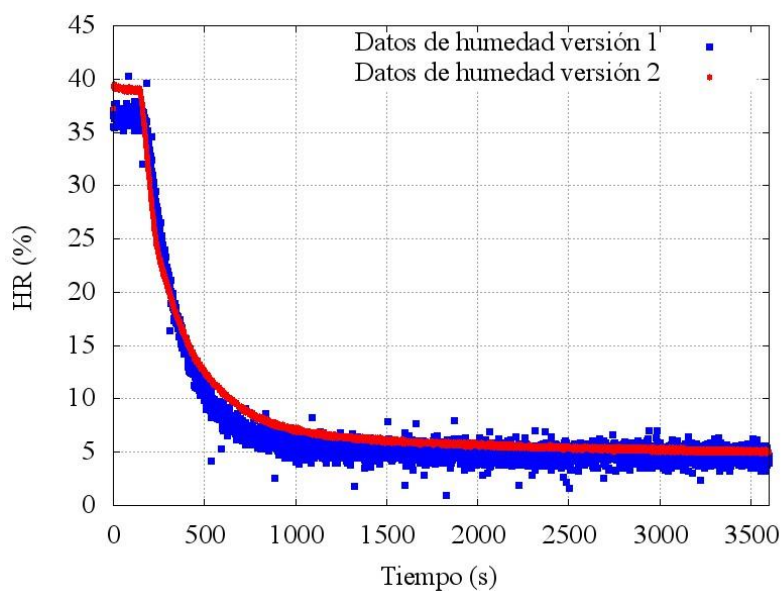


Figura 53. Toma de datos a lo largo de 1 hora para hacer la comparación entre los 2 sistemas de medición para humedad.

reducción de la humedad dentro de la cámara, por la escala del tiempo también se realizó un acercamiento a los datos en un intervalo de 1 minuto, esto se puede apreciar en la Figura 54 donde vemos que la resolución de la medición es de 0.5 °C, además de que la humedad va disminuyendo.

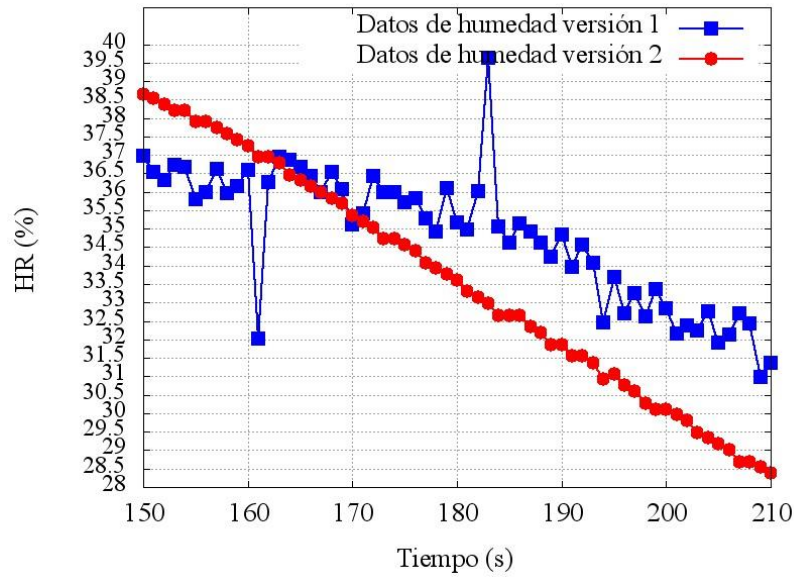


Figura 54. Acercamiento a un minuto de los datos de humedad.

#### 4.4 Gradiente de temperatura en el interior de la cámara de medición.

Durante la fase experimental se han encontrado que algunos valores de las repuestas de los sensores de gas difieren entre sí por lo que se midió la temperatura a lo largo de la cámara de medición de respuesta, se midió altura de la cámara siendo las dimensiones de la cámara las mostradas en la Figura 55.

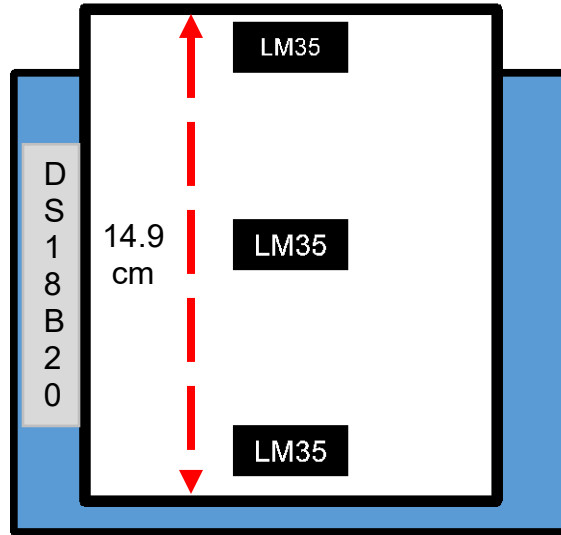


Figura 55. Esquema de dimensiones de la cámara de medición de respuesta de sensores y distribución espacial de los sensores de temperatura.

Haciendo uso de 3 sensores analógicos LM35 y ubicándolos a lo largo de la cámara (espaciados entre sí cada 7.7 cm) y un sensor digital DS18B20 ubicado en el agua del baño térmico se midió la temperatura para diferentes valores.

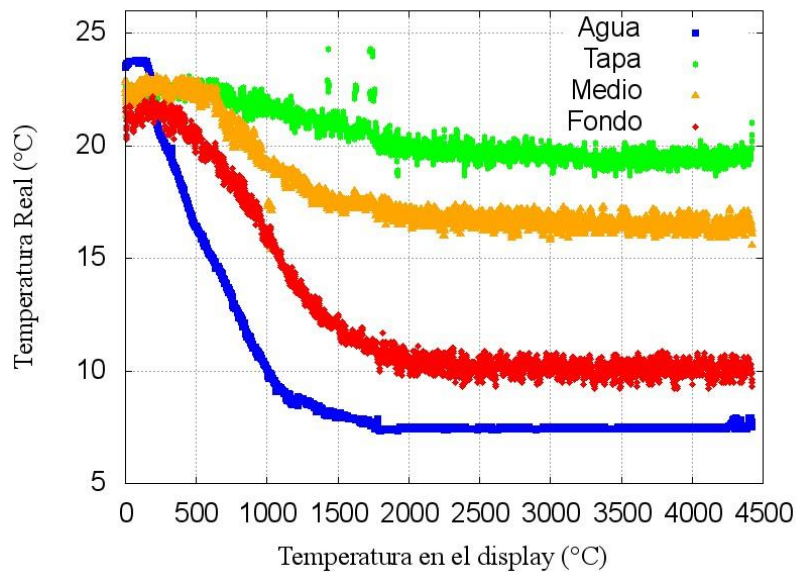


Figura 56. Medición a lo largo de 1 hora 15 minutos de la temperatura de la cámara y agua cuando el display del equipo marca 10 °C.

En la Figura 56 se observa que se parte de la temperatura ambiente y en el lapso de tiempo que se realizó la medición claramente se ve la disminución de la temperatura del agua y a su vez la del interior de la cámara, para el caso mostrado en el interior podemos ver una diferencia de temperatura entre las 3 zonas.

En Figura 57 se muestra el barrido de temperaturas de 10 °C a 35 °C donde podemos notar con claridad que en el rango de temperatura de 20 °C a 35 °C los valores a lo largo de la cámara son cercanos a la temperatura deseada y que difieren entre sí en  $\pm 1$  °C y a temperaturas mayores a 20 °C esta diferencia va disminuyendo. Sin embargo en el caso contrario si se requiere medir a temperaturas menores a 20 °C se observa que la diferencia entre la temperatura de zona del fondo es menor en comparación a la temperatura de la zona media y alta siendo una diferencia entre estas zonas de hasta 8 °C cuando se requiere medir a 10 °C y una diferencia de 5°C para una temperatura de medición de 15 °C. Esta diferencia de temperatura es producida debido a que la cámara no se encuentra totalmente sumergida en el agua del baño térmico, por una parte la zona superior o de la tapa está expuesta a la temperatura ambiente mientras que las zonas media e inferior se encuentran en contacto con el agua, debido a que la temperatura ambiente es mayor que la del agua las zonas internas de la cámara reflejaran estos cambios de temperatura. Una forma de solucionar este problema, es homogenizar la mezcla de aire-gas del interior mediante agitación, pero nos enfrentamos al problema que los tiempos de respuesta de los sensores de gas son prolongados (1-3 horas) la mezcla de aire-gas volvería a presentar este gradiente de temperatura y puede provocar errores de medición en la respuesta de los sensores de gas. Debido a estos factores y observando el comportamiento de la temperatura a lo largo de la cámara se recomienda ubicar los sensores de gas en la región intermedia, ya

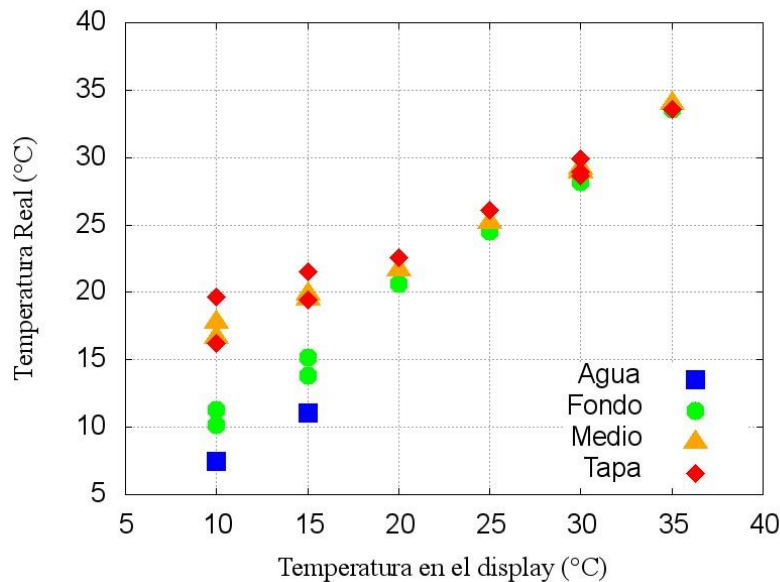


Figura 57. Distribución de temperatura de la cámara de medición de respuestas de sensor.

que aquí los valores de temperatura son cercanos a los valores zona que se requiere tener dentro de la cámara.

## 4.5 Respuestas de los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo

### 4.5.1 Respuesta de sensores para temperatura y humedad

Dentro de los primeros resultados obtenidos se realizó un barrido en temperatura y humedad, los intervalos de temperatura fueron de 20°C a 30°C en intervalos de 5°C y en humedad relativa se tomó los valores de 10 % a 30 % en intervalos de 10 %. Lo que se obtuvo en las respuestas de los sensores de gas con película etil celulosa ante la presencia de etanol son las mostradas en la Figura 58. Las condiciones bajo las cuales se adquirieron los datos son: temperatura de 25 °C y humedad relativa de 47 % y 8 %, se observa una diferencia de la respuesta, de 8 Hz. En la Figura 59 podemos observar la temperatura y humedad ambiente y la del interior de la cámara, la temperatura se conserva pero una vez que bombeamos aire reducido en humedad, vemos que la humedad dentro de la cámara se reduce.

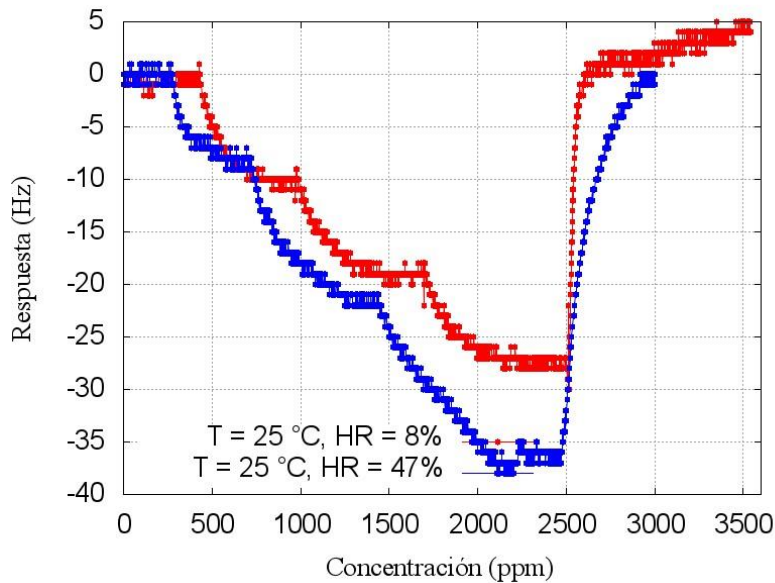


Figura 58. Respuesta de sensor con película de 0.195  $\mu\text{m}$  con y sin humedad.

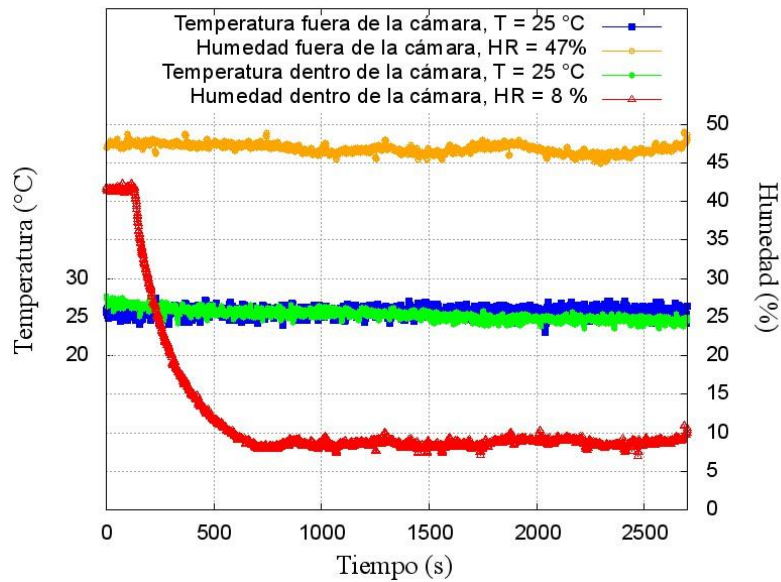


Figura 59. Datos de temperatura y humedad para la respuesta de un sensor de gas.

El comportamiento de la respuesta de un sensor de gas puede apreciarse en la Figura 60, en la respuesta a humedad ambiente se observa que son cercanos los valores, caso contrario a la respuesta con humedad reducida, en donde se observa respuestas distintas. En la Tabla 7 tenemos la ecuación de ajuste de los datos experimentales que es la ecuación de una recta con intercepción en el origen y con coeficientes de

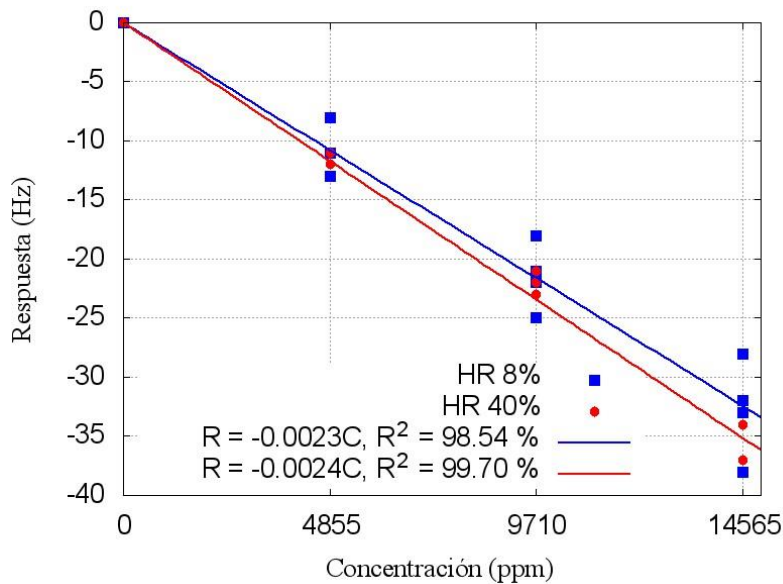


Figura 60. Respuesta de sensor de gas en presencia de etanol bajo condiciones de 25 °C, humedad de 8 % (puntos cuadrados) y 40 % (puntos circulares).

correlación cercanos a 1. En términos de las pendientes de las curvas podemos también observar que la respuesta del sensor con y sin humedad difieren 3 Hz a una concentración de 14565 ppm.

Tabla 7. Datos de las ecuaciones de regresión.

Humedad (%)	Regresión	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )
8%	$R = -0.027C$	0.9613
40%	$R = -0.029C$	0.9919

Por otra parte se hizo un barrido en temperatura con humedad reducida y humedad ambiente. En la Figura 61 puede observarse claramente el efecto de la temperatura en la respuesta del sensor debido a que al ser mayor la temperatura la respuesta del sensor se hace menor y si a este fenómeno le agregamos el efecto de la carga de masa debido al vapor de agua, la respuesta de los sensores incrementa para cada par de curvas. En la Tabla 8 vemos las ecuaciones de regresión para cada curva mostrada y las condiciones bajo las cuales se tomaron, en términos de las pendientes de la curva del ajuste lineal vemos que conforme la humedad se reduce las pendientes también lo hacen. Si sacamos la diferencia entre las pendiente para las curvas de 21 °C tenemos un cambio de 0.0149 ppm/Hz, para 25 °C el cambio entre pendientes es de 0.0061 ppm/Hz y por último para 30 °C el cambio fue de 0.0063 ppm/Hz.

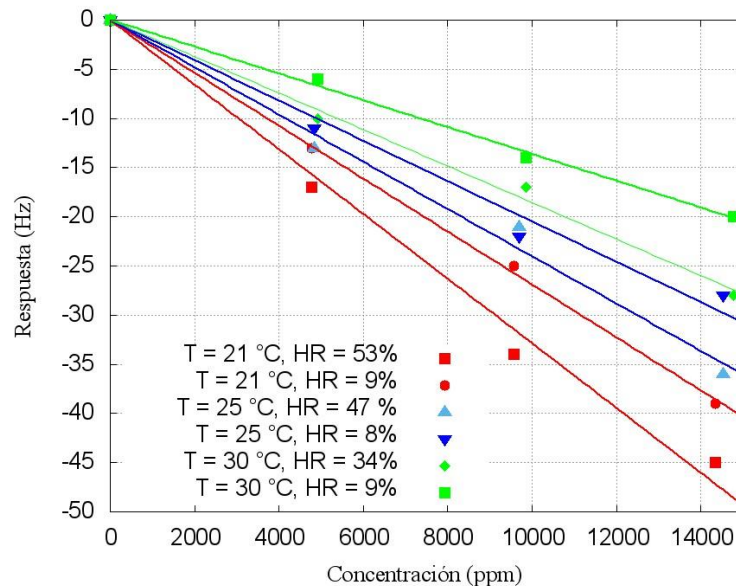


Figura 61. Respuesta de sensor de gas con película de 0.195 μm en barrido de temperatura y humedad.

Tabla 8. Condiciones de la respuesta del sensor de gas, ecuación de regresión y coeficiente de correlación.

Temperatura (°C)	Humedad (%)		Regresión	R <sup>2</sup>
21	Ambiente	53	C = -0.045R	0.9969
	Interior	09	C = -0.031R	0.9773
25	Ambiente	47	C = -0.028R	0.9901
	Interior	08	C = -0.022R	0.9959
30	Ambiente	34	C = -0.020R	0.9877
	Interior	09	C = -0.014R	0.9984

Si consideramos la máxima respuesta del sensor (respuesta a la máxima concentración dentro de la cámara) para cada caso podemos obtener una relación que involucre la respuesta del sensor con humedad reducida y la respuesta con humedad ambiente. La Tabla 9 muestra los coeficientes de relación entre las respuestas del sensor de las cuales podemos apreciar que los coeficientes se van incrementando conforme la temperatura aumenta es decir que a mayor temperatura la diferencia de respuestas máximas se incrementa y esto es debido a que el sensor se hace menos estable.

Tabla 9. Coeficiente de relación entre respuestas con aire reducido en humedad y humedad ambiente.

Temperatura (°C)	Humedad ambiente (%)	Humedad Reducida (%)	$R_{HA} = aR_{AR}$
21	53	9	1.154
25	47	8	1.286
30	35	8	1.400

Donde:

$R_{HA}$ : repuesta del sensor a máxima concentración considerando la humedad ambiente.

$R_{AR}$ : respuesta del sensor con aire reducida en humedad.

A: coeficiente de relación entre las respuesta con humedad ambiente y humedad reducida.

En las respuestas presentadas para el sensor no se ha considerado el efecto de corrimiento que tienen la humedad y temperatura sobre la frecuencia base de los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo. Por otra parte el sensor presentó problemas de oxidación sobre la superficie por lo que se descartó para continuar usándolo. Se decidió usar sensores nuevos y medir la respuesta de estos sensores de una manera diferente y en la cual se lograra observar el efecto de la humedad, agregando que en estos resultados previos no se han considerado el corrimiento de la línea base.

#### 4.5.2 Método alternativo para medir la respuesta de los sensores de gas

Debido a que las mediciones de la respuesta de los sensores es a través de 3 inyecciones de 15  $\mu\text{l}$  de etanol (por cada una) no se apreciaba el corrimiento de la frecuencia base así que se mantendrá las condiciones de temperatura constante pero se varió la humedad y se inyectó una única cantidad de etanol a 15  $\mu\text{l}$ , 30  $\mu\text{l}$  o 45  $\mu\text{l}$ .

La Figura 62 muestra la medición de un sensor de gas, el proceso es:

- 1) Esperar a que el sensor se estabilice dentro de la cámara de medición lo cual se ve reflejado en una invariación de la frecuencia.
- 2) Se realizó una inyección del compuesto a detectar (etanol) esperando a que estabilice nuevamente la respuesta del sensor.
- 3) Se bombea aire reducido en humedad al interior de la cámara esperando a que regrese a la línea base de la cual partió la medición
- 4) Se cambia el valor de la humedad del aire en interior de la cámara llevando la línea base a un nuevo valor de frecuencia y se repite el proceso desde el paso 1.

Para esta grafica mostrada se inyectaron 15  $\mu\text{l}$  de etanol por cada escalón de respuesta manteniendo la temperatura a 25 °C pero cambiando la humedad en el rango de 30 % a 10 % de la humedad relativa en intervalos 10 % por cada escalón de respuesta. Lo que podemos observar de esta manera alterna de medir es que la frecuencia o línea base para un 30 % de humedad relativa se mantiene alrededor de 11.976766 MHz. Por otra parte para la medición de 20 % de humedad relativa la línea base se mantiene alrededor de 11.976807 MHz, de estas 2 líneas base si se calcula la diferencia se obtiene 41 Hz. Para humedad de 10 % tenemos una línea base de 11.976888 MHz y en igual manera la diferencia de frecuencia entre líneas base a 30% y 10 % se obtiene 122 Hz, esto se puede apreciar en la Tabla 10.

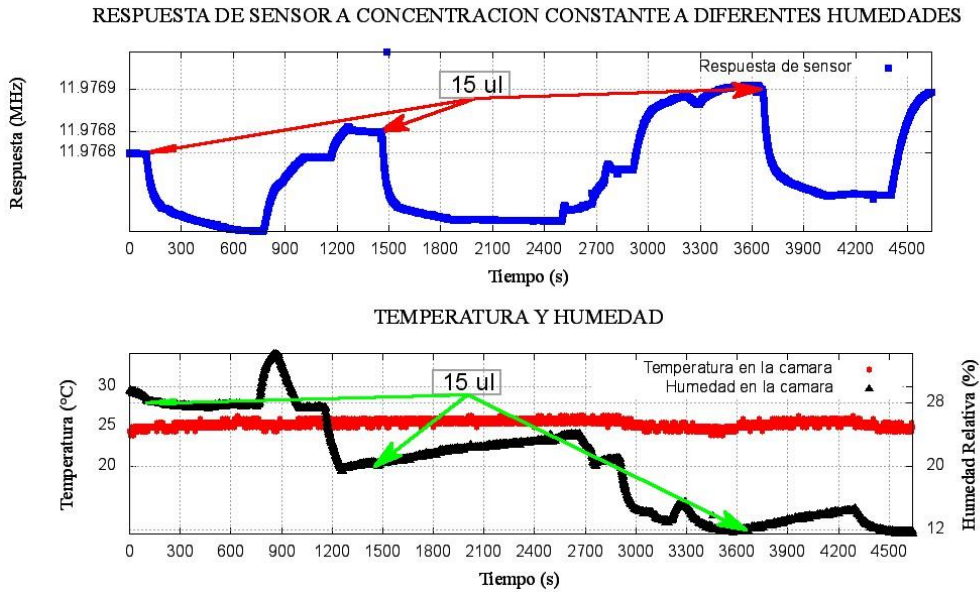


Figura 62. Respuesta de un sensor de gas a temperatura de 25 °C y humedad de 30 %, 20 % y 10 % de humedad relativa.

Temperatura (°C)	Humedad (%)	Frecuencia base (MHz)	$\Delta H$ (%)	$\Delta f_{LB}$ (Hz)
25	10	11.976888	10-20	41
25	20	11.976807	20-30	81
25	30	11.976766	10-30	122

Tabla 10. Valores de frecuencia y diferencias entre los distintos valores de humedad mostrados.

Los cambios de frecuencia que se dan entre las condiciones 30%-20% y 20%-10% de humedad relativa son de alrededor de 40 Hz por lo que podemos suponer que existe una relación lineal entre el cambio de la línea base con la humedad a temperatura constante, al ser esta relación lineal podemos estimar cuál será la frecuencia que tiene el sensor a valores de humedad y temperatura dadas.

#### 4.5.3 Efectos de la humedad sobre la frecuencia base de los sensores de gas

Los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo son sensibles a los cambios de temperatura y humedad, esta última juega un papel importante en la respuesta de los sensores a compuestos orgánicos volátiles. El efecto de la humedad sobre los sensores de gas tiende a provocar un corrimiento en la línea base del sensor y con ello la medición de la respuesta partirá de un valor distinto dependiendo de la humedad que se tenga al inicio.

Se emplearon 3 sensores con película sensible de etíl celulosa siendo los valores de espesor de la película de 0.600  $\mu\text{m}$ , 0.867  $\mu\text{m}$  y 1.042  $\mu\text{m}$ . Para cada uno de estos sensores se midió el valor de frecuencia bajo las condiciones de 20  $^{\circ}\text{C}$  a 30  $^{\circ}\text{C}$  de temperatura y en un tango de 10 % a 30 % de humedad relativa. Para el primer sensor podemos ver el efecto de estas condiciones, lo cual se muestra en la Figura 63 donde observamos que la frecuencia a la temperatura de 20  $^{\circ}\text{C}$  y 10 % de humedad se obtiene el máximo valor de frecuencia y en donde se tiene la menor influencia del vapor de agua dentro de la cámara sobre el sensor lo cual es posible ver por la menor pendiente en el comportamiento de la línea base con respecto a la humedad.

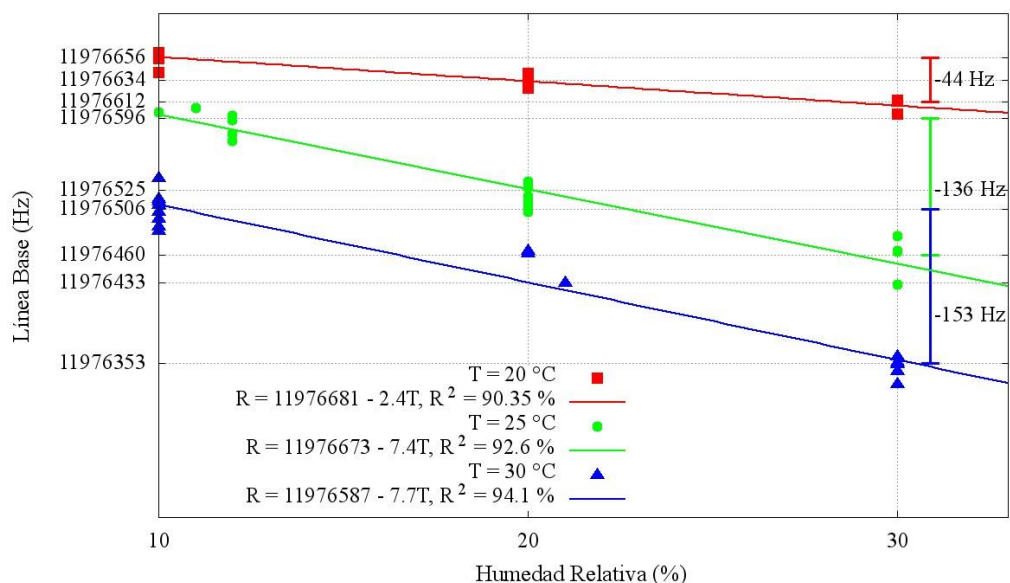


Figura 63. Frecuencia base contra humedad a temperatura constante para sensor de película de 0.600  $\mu\text{m}$ .

Tabla 11. Diferencias de frecuencia para valores de temperatura y humedad para sensor con película de espesor de 0.600  $\mu$ .

Temperatura (°C)	$\Delta H$ (%)	$ \Delta f $ (Hz)	$f_{0,0\%}$ (Hz)
20	10-20	43	11976681
	10-30	44	
25	10-20	71	11976673
	10-30	136	
30	10-20	73	11976587
	10-30	153	

Por otra parte podemos cuantificar los cambios de la frecuencia para cada valor de humedad, siendo estos de 23 Hz y 44 Hz para el caso de temperatura de 20 °C, mientras que para el caso de 30 °C se observa que el cambio de la frecuencia para una diferencia de humedad es mayor siendo de 73 Hz a 153 Hz, la Tabla 11 muestra las distintas condiciones y los cambios de frecuencia asociados a estas. Para cada una de estos valores experimentales se observó que el comportamiento es lineal por lo que se optó por usar una regresión con la forma de una ecuación de primer grado, en la cual

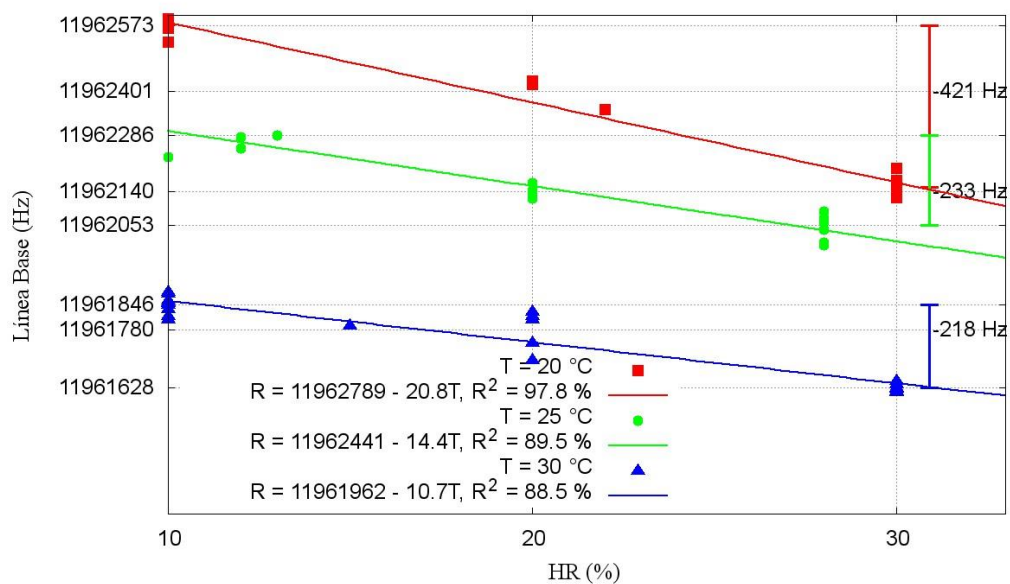


Figura 64. Frecuencia base contra humedad a temperatura constante para sensor de película de 0.867  $\mu$ m.

la ordenada en el origen de manera teórica representa el valor de la frecuencia sin influencia de la humedad o a 0 % de humedad relativa (aire sin vapor de agua).

Tabla 12. Diferencias de frecuencia para valores de temperatura y humedad para sensor con película de espesor de 0.867  $\mu\text{m}$ .

Temperatura (°C)	$\Delta\text{H}$ (%)	$ \Delta f $ (Hz)	$f_{0,0\%}$ (Hz)
20	10-20	172	11962789
	10-30	421	
25	10-20	146	11962441
	10-30	233	
30	10-20	67	11961962
	10-30	218	

Para el caso del sensor de película de 0.867  $\mu\text{m}$  de espesor tenemos que los cambios entre las líneas base son mayores como se observa en la Figura 64. Aunque los cambios de frecuencia son más grandes se conserva el comportamiento de linealidad y el que la frecuencia base disminuye conforme la humedad incrementa. Esto es debido al vapor de agua contenido en la cámara de medición. La Tabla 12 muestra un resumen del cambio de la línea base en términos de la temperatura y de la humedad.

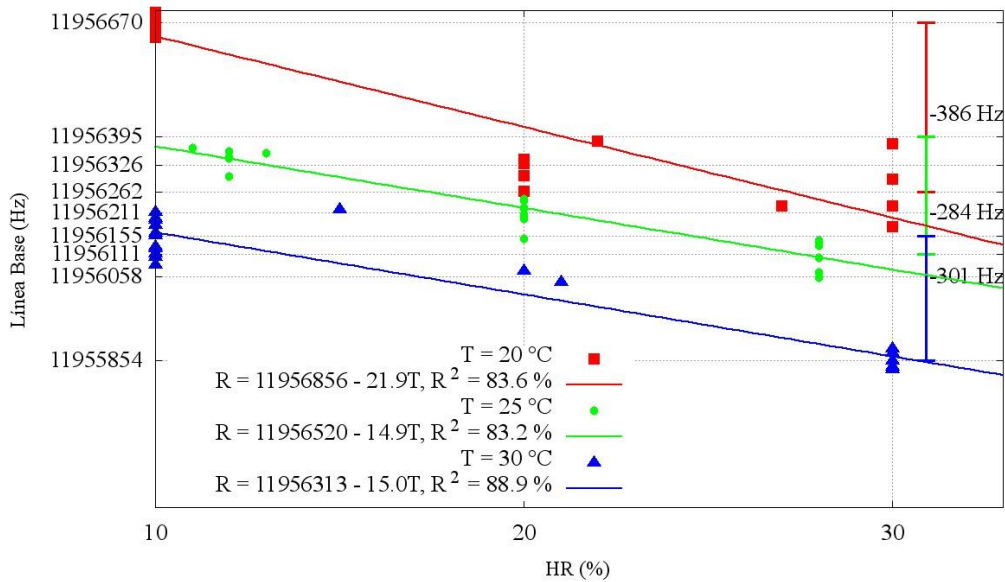


Figura 65. Frecuencia base contra humedad a temperatura constante para sensor de película de 0.680  $\mu\text{m}$ .

Para el caso del tercer sensor de película 1.042  $\mu\text{m}$  vemos que los cambios se incrementan conforme la película del sensor es mayor, esto se aprecia en Figura 65 además de la Tabla 13, donde notamos que la frecuencia base tiene una separación mayor en comparación a los 2 primeros sensores, por lo que podemos apreciar que la humedad afecta de manera sustancial. También la temperatura tiene un fuerte efecto sobre la línea base de los sensores haciendo pasar de un valor de frecuencia a otro pero de manera constante ya que la frecuencia base para cada uno de los 3 sensores es distinta pese a estar en las mismas condiciones de humedad.

Tabla 13. Diferencias de frecuencia para valores de temperatura y humedad para sensor con película de 1.042  $\mu\text{m}$ .

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta\text{H}$ (%)	$ \Delta f $ (Hz)	$f_{0,0\%}$ (Hz)
20	10-20	172	11956856
	10-30	421	
25	10-20	146	11956220
	10-30	233	
30	10-20	67	11956313
	10-30	218	

Para cada uno de los sensores, donde se muestra los mayores valores de la frecuencia es a la condición de 20 °C y esta va disminuyendo conforme la humedad incrementa. Es importante considerar este efecto ya que los valores de cambio entre distintas humedades varían del orden de decenas hasta cientos de Hz lo cual puede producir un error en la lectura de la concentración a detectar.

#### 4.5.4 Análisis de la respuesta de los sensores de gas respuesta contra humedad y concentración a temperatura constante

Debido a que se tienen como variables la respuesta en términos de la humedad, la temperatura y la concentración es necesario observar el comportamiento de cada una de las condiciones mencionadas. El primer perfil que se observara es el de la respuesta contra la humedad y concentración, la razón de analizar este primer perfil es por la forma en que se obtienen la respuesta de los sensores que previamente fue descrita en la sección 4.5.2. Dado a que el comportamiento de los sensores de gas es lineal en relación a la concentración y con respecto a la humedad solo aporta un factor de corrimiento de la línea base, por lo que se propuso el modelo de regresión que se muestra en la ecuación (43)

$$R = m_1H + m_2C \quad (43)$$

Donde:

$m_1$  es la constante de proporcionalidad con respecto a la humedad ( $[m_1] = \text{Hz} / \%$ ).

$m_2$  es la constante de proporcionalidad con respecto a la concentración ( $[m_2] = \text{Hz} / \text{ppm}$ ).

$R$  es la respuesta a cambio de frecuencia del sensor de gas.

$$R = \Delta f = f_{H,T} - f_0 \quad (44)$$

Donde:

$f_{H,T}$  es la frecuencia de la respuesta a concentración distinta de cero a temperatura y humedad constante.

$f_0$  es la frecuencia de la línea base a temperatura y humedad constante.

Debido a que el cálculo de la concentración para etanol es una función de la temperatura como se observa en la ecuación (37) los valores de concentración difieren para cada temperatura, pero mediante el cálculo de los valores de concentración a una temperatura dada se estimó esta diferencia, es decir usando la ecuación (45) podemos calcular la diferencia de concentración a diferentes temperaturas.

$$\Delta C = C_{T2} - C_{T1} \quad (45)$$

Donde:

$C$ : concentración en ppm

$C_{T1}$ : concentración a temperatura 1.

$C_{T2}$ : concentración a temperatura 2.

Por ejemplo si tenemos una cantidad de etanol de 15  $\mu\text{l}$  y una temperatura de 20  $^{\circ}\text{C}$  y 30  $^{\circ}\text{C}$ , que son las temperaturas mínima y máxima, la diferencia de concentración, usando la ecuación (46), será.

$$\Delta C = C_{30^{\circ}\text{C}} - C_{20^{\circ}\text{C}} = 4926 \text{ ppm} - 4764 \text{ ppm} = 162 \text{ ppm} \quad (46)$$

El valor de la diferencia de concentración a máxima y mínima temperatura aparenta ser de gran valor, pero si ésta es comparada contra el valor máximo de concentración obtenemos un valor aproximado del 3 % como se muestra en la (47) por lo cual podemos fijarnos en un valor promedio para cada cantidad de etanol a temperatura constante.

$$\frac{\Delta C}{C_{30^{\circ}\text{C}}} = \frac{162 \text{ ppm}}{4926 \text{ ppm}} \cong 0.03 \quad (47)$$

Los valores promedio para cada valor de cantidad de etanol usada y temperatura constante están dadas en la Tabla 14, donde el valor de concentración fue calculado en el rango de 20  $^{\circ}\text{C}$  a 30  $^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 14. Valores promedios de la concentración.

Cantidad ( $\mu\text{l}$ )	$C_{pro}$ (ppm)
15	4791
30	9582
45	14373

En la Figura 68, 67 y 68 tenemos que el comportamiento de los sensores es lineal para la humedad y concentración, la aparición del término que multiplica las variables de humedad y concentración no tiene gran impacto sobre la curva de respuesta ya que conserva la tendencia lineal, además que el coeficiente asociado a este término es pequeño comparado a los coeficiente de la humedad y concentración que se puede despreciar. Los valores de respuesta son diferentes para cada sensor, es decir

para sensor de película de  $0.600 \mu\text{m}$  de espesor las respuestas son de 500 Hz para una concentración cercana a los 15,000 ppm de etanol y un valor mínimo de 150 Hz para una concentración cercana a los 5,000 ppm de etanol. Estas respuestas van incrementando con el aumento en el espesor de la película sensible, es decir, para el caso del sensor de película de espesor de  $0.867 \mu\text{m}$  su respuesta a 15,000 ppm de etanol es de 1,000 Hz mientras que a 5,000 ppm de etanol es de 200 Hz, este incremento en

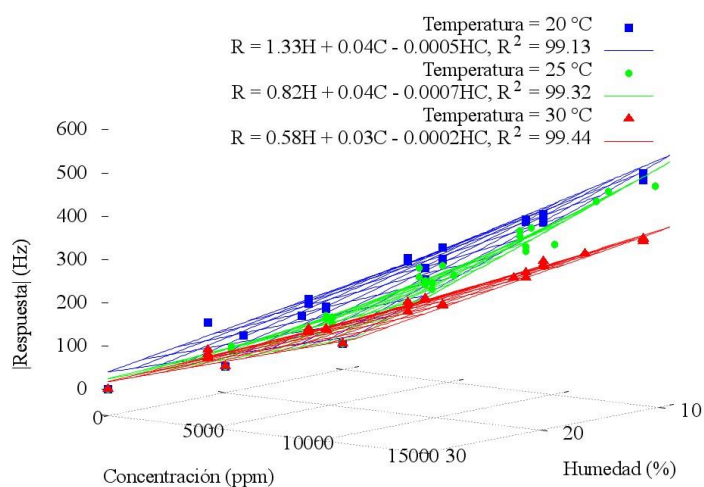


Figura 66. Respuesta contra humedad y concentración a temperaturas constante para los sensores con película de espesor de  $0.600 \mu\text{m}$ .

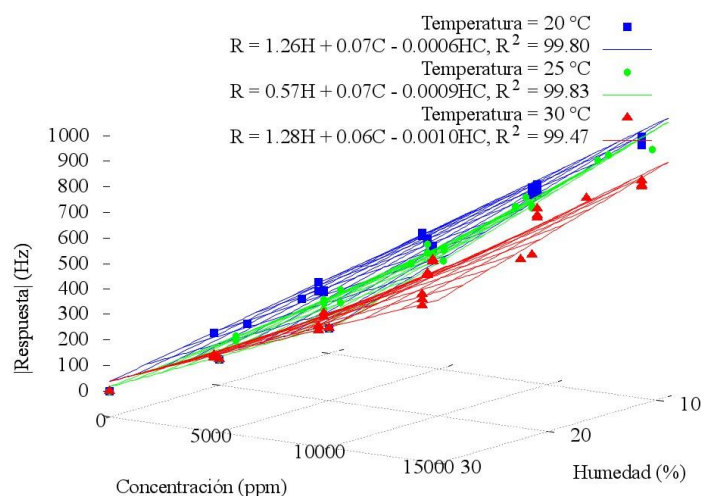


Figura 67. Respuesta contra humedad y concentración a temperaturas constante para los sensores con película de espesor de  $0.867 \mu\text{m}$ .

la respuesta se vuelve a observar para el sensor con película de espesor 1.024  $\mu\text{m}$  donde tenemos que para 15,000 ppm de etanol se tiene una respuesta de 1,600 Hz.

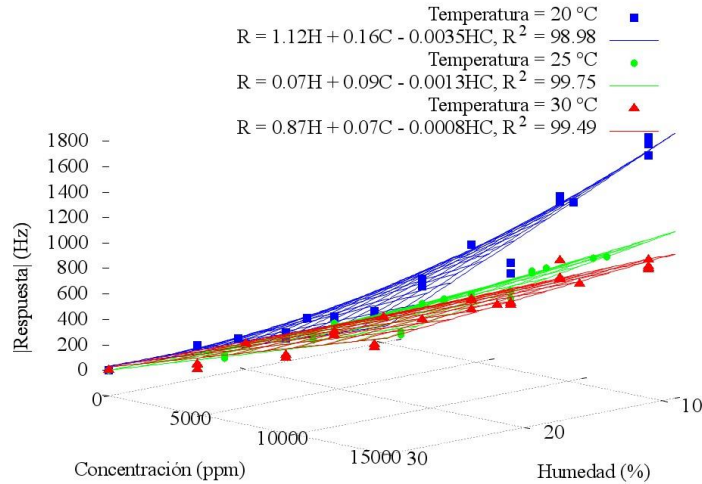


Figura 68. Respuesta contra humedad y concentración a temperaturas constante para los sensores con película de espesor de 1.024  $\mu\text{m}$  de espesor.

Por otra parte también podemos observar que la temperatura juega un papel importante en las respuestas de los sensores, ya que se logra distinguir la separación de cada plano mostrado en la Figura 68 que corresponde a la condición de la temperatura constante a 20 °C, 25 °C y 30 °C.

También se puede inferir que conforme se incrementa el espesor de la película la relación respuesta-concentración va en aumento, esto sugiere que el sensor se vuelve más sensible al gas de etanol, si observamos los ejes de respuesta y concentración de la Figura 68 el comportamiento es lineal y se pueden asociar estas 2 variables mediante la ecuación de la recta con la ordenada al origen, es decir usar  $R = m \cdot C$ . Si nos fijamos en el valor de la pendiente para condiciones de humedad y temperatura específicas se aprecia que espesor influye en la respuesta. Esto puede verse en la Tabla 15 en la cual para la condición de 10 % de humedad relativa y temperatura constante observamos que la pendiente de la recta asociada a la respuesta contra concentración para los espesores de las películas usadas va incrementando conforme esta va en aumento.

Tabla 15. Resumen de condiciones de humedad relativa de 10 %, temperatura, espesor y constante de ecuación de regresión.

Humedad (%)	Temperatura (°C)	Espesor (μm)	m (Hz/ppm)
10	20	0.600	0.035
		0.867	0.066
		1.042	0.127
	25	0.600	0.032
		0.867	0.063
		1.042	0.069
	30	0.600	0.023
		0.867	0.054
		1.042	0.059

Para el caso de 20 % de HR mostrado en la Tabla 16, no difiere de los datos de la tabla 15 en relación al crecimiento de la pendiente. Se observar que al aumentar el

Tabla 16. Resumen de condiciones de humedad relativa de 20 %, temperatura, espesor y constante de ecuación de regresión.

Humedad (%)	Temperatura (°C)	Espesor (μm)	m (Hz/ppm)
20	20	0.600	0.030
		0.867	0.060
		1.042	0.075
	25	0.600	0.026
		0.867	0.055
		1.042	0.059
	30	0.600	0.021
		0.867	0.038
		1.042	0.052

espesor de la película la respuesta es mayor pero debemos resaltar que los valores de las pendientes para esta condición son menores comparadas a las pendientes de la condición de 10 % de HR.

Por último tenemos que para 30 % de HR, la variación de temperatura y espesores se muestra en la Tabla 17 y nuevamente se observa que los coeficientes disminuyen en comparación a los de 10 % de HR.

Tabla 17. Resumen de condiciones de humedad relativa de 30 %, temperatura, espesor y constante de ecuación de regresión.

Humedad (%)	Temperatura (°C)	Espesor (μm)	m (Hz/ppm)	
30	20	0.600	0.028	
		0.867	0.055	
		1.042	0.062	
	25	0.600	0.022	
		0.867	0.049	
		1.042	0.050	
	30	30	0.600	0.020
			0.867	0.038
			1.042	0.043

#### 4.5.5 Análisis de la respuesta de los sensores de gas contra temperatura y concentración a humedad constante

Como segundo caso se observará la respuesta de los sensores de gas contra temperatura y concentración a humedad constante. En la Figura 69, 70 y 71 observamos que la repuesta de los sensores tiende a disminuir conforme la temperatura aumenta, esto puede apreciarse si nos fijamos en el plano de respuesta contra temperatura. También se observa que los planos de la respuesta de los sensores son cercanos unos con otros, esto es debido al efecto que tiene la humedad sobre los sensores ya que provoca atenuación en la respuesta de los 3 sensores pero en el caso del sensor con película de 1.024 μm de espesor el plano con condición de 10 % de HR tiene un mayor pronunciamiento lo cual lo asociamos a que la respuesta a etanol se incrementa y disminuye la temperatura y la humedad. El efecto de la humedad resalta debido a que si se observan las constantes asociadas a la temperatura para cada caso de la Figura 71

se percibe que este valor va disminuyendo conforme la humedad incrementa. Esto se debe a que la humedad es una función de la temperatura.

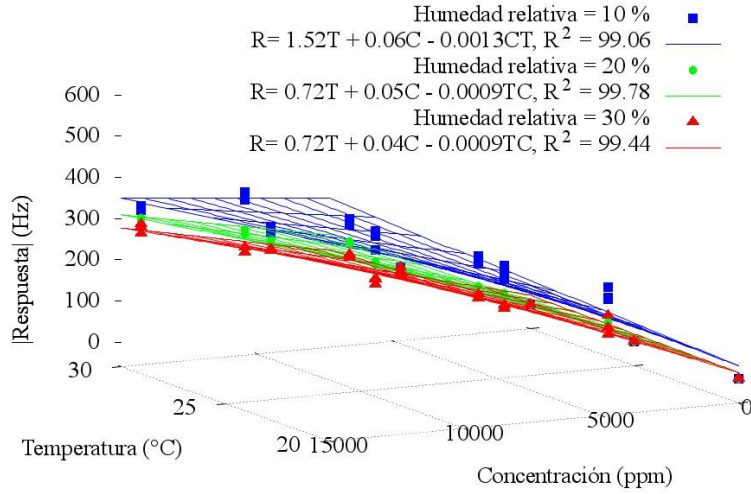


Figura 69. Respuesta contra temperatura y concentración a humedad relativa constante para los sensores con película de espesor de 0.600 μm de espesor.

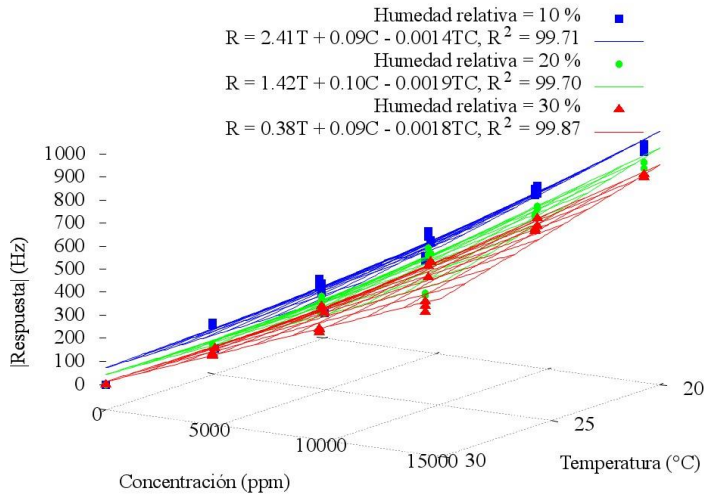


Figura 70. Respuesta contra temperatura y concentración a humedad relativa constante para los sensores con película de espesor de 0.867 μm de espesor.

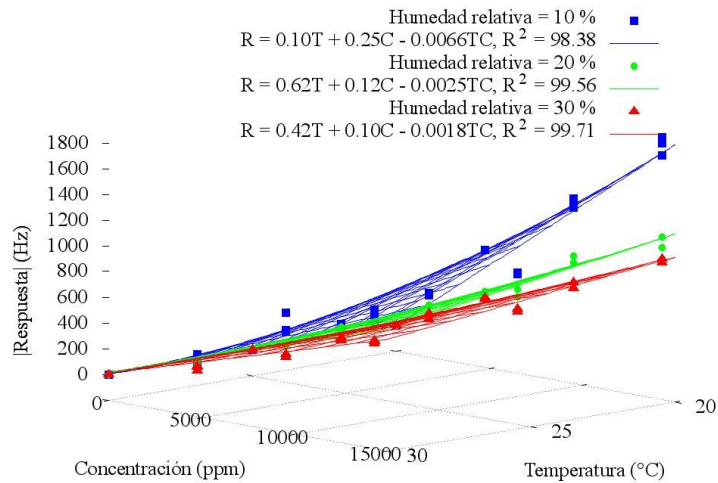


Figura 71. Respuesta contra temperatura y concentración a humedad relativa constante para los sensores con película de espesor de 1.024  $\mu\text{m}$  de espesor.

#### 4.5.6 Análisis de la respuesta de los sensores de gas contra temperatura y humedad a concentración constante

El último perfil que falta por observar es aquel donde fijamos la concentración y analizamos el comportamiento directo de la humedad y temperatura, de la Figura 72, 73 y 74 podemos observar que los planos de respuesta a concentración constante no coinciden entre sí, lo que significa este comportamiento que existe un corrimiento de la línea base con respecto a la humedad y temperatura. Esto se ve reflejado ya que conforme estas 2 variables incrementan las respuestas van disminuyendo, nuevamente podemos comparar la respuesta de los sensores a concentración constante y vemos que el valor de los planos tiene variaciones mínimas, por ejemplo para el caso del plano del sensor de película de espesor 0.600  $\mu\text{m}$  se tiene respuestas alrededor de los 400 Hz mientras que para el sensor con película de espesor de 1.024  $\mu\text{m}$  se tiene la mayor de las respuestas en los 800 Hz, esto nos indica que se debe tener cuidado cuando se requiera de medir la concentración de gas en el ambiente ya que para condiciones de temperatura y humedad dadas puede ser indistinguible la respuesta.

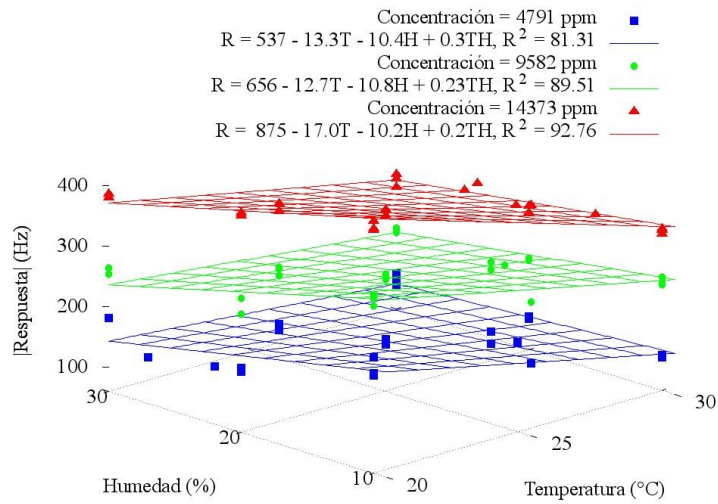


Figura 72. Respuesta contra humedad a temperatura y concentración constante para un sensor de película de espesor de 0.600 $\mu$ m.

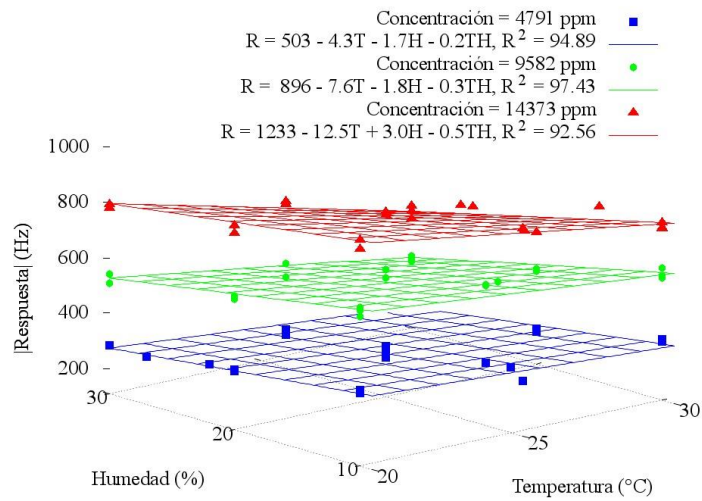


Figura 73. Respuesta contra humedad a temperatura y concentración constante para un sensor de película de espesor de 0.867 $\mu$ m.

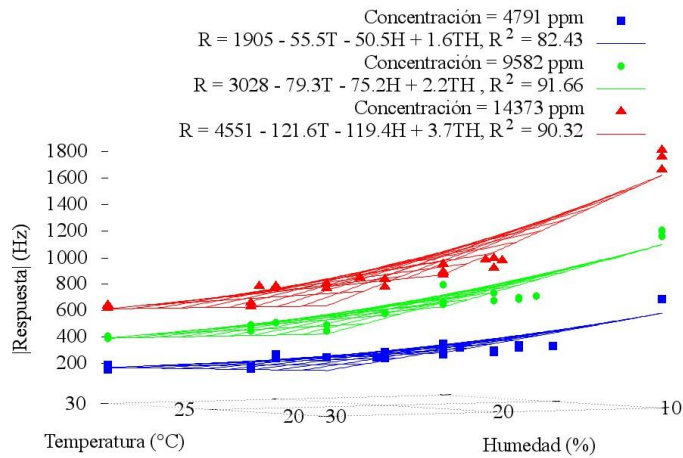


Figura 74. Respuesta contra humedad a temperatura y concentración constante para un sensor de película de espesor de 1.024µm.

#### 4.5.7 Análisis de la respuesta de los sensores de gas contra humedad y concentración

Hemos observado el comportamiento de los sensores de gas con película de 0.600 µm, 0.867 µm y 1.024 µm de espesor para distintos perfiles, el comportamiento general de las respuestas es lineal además que hemos notado que el espesor de los sensores se ve involucrado en las máximas y mínimas respuesta que estos pueden presentar., En términos de los resultados obtenidos y considerando en cuenta todos los efectos mencionados a lo largo de este trabajo se puede encontrar una ecuación que compense los fenómenos de humedad y temperatura. Para ello se usará el modelo mostrado en la ecuación (48), esta ecuación muestra una función que va del dominio  $R^3$  a  $R$  por lo que gráficamente no se puede representar esta función, para ello se obtendrán las gráficas de residuos las cuales muestran de manera general anomalías en los datos experimentales contra el modelo ajustado a través de la varianza.

$$C = m_1H + m_2T + m_3R + m_4 \quad (48)$$

Donde:

$C$ : concentración (ppm)

$H$ : humedad relativa (%)

$R$ : cambio de la respuesta del sensor (Hz)

Haciendo uso del modelo de la ecuación (48), se calculó la ecuación de regresión para cada sensor. Para el primer sensor tenemos que la ecuación que se ajusta a los datos experimentales es mostrada en la ecuación (49), pero debido a que esta es una función que va del dominio de  $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  no podemos verla gráficamente. Por lo tanto para corroborar que el ajuste es preciso se agrega en la Figura 75 las gráficas de residuos, de las cuales en la de residuos contra porcentaje podemos apreciar la distribución de los residuos con respecto a las variables independientes donde observar que la varianza se mantiene constante. Por lo anterior podemos asegurar que la existencia de los valores experimentales está distribuidos uniformemente alrededor de la ecuación de regresión propuesta.

Espesor de Película ( $\mu\text{m}$ )	Ecuación	$R^2$
0.600	$C(H,T,R) = 162.5H + 405.1T + 41R - 14396$	0.9367 (49)

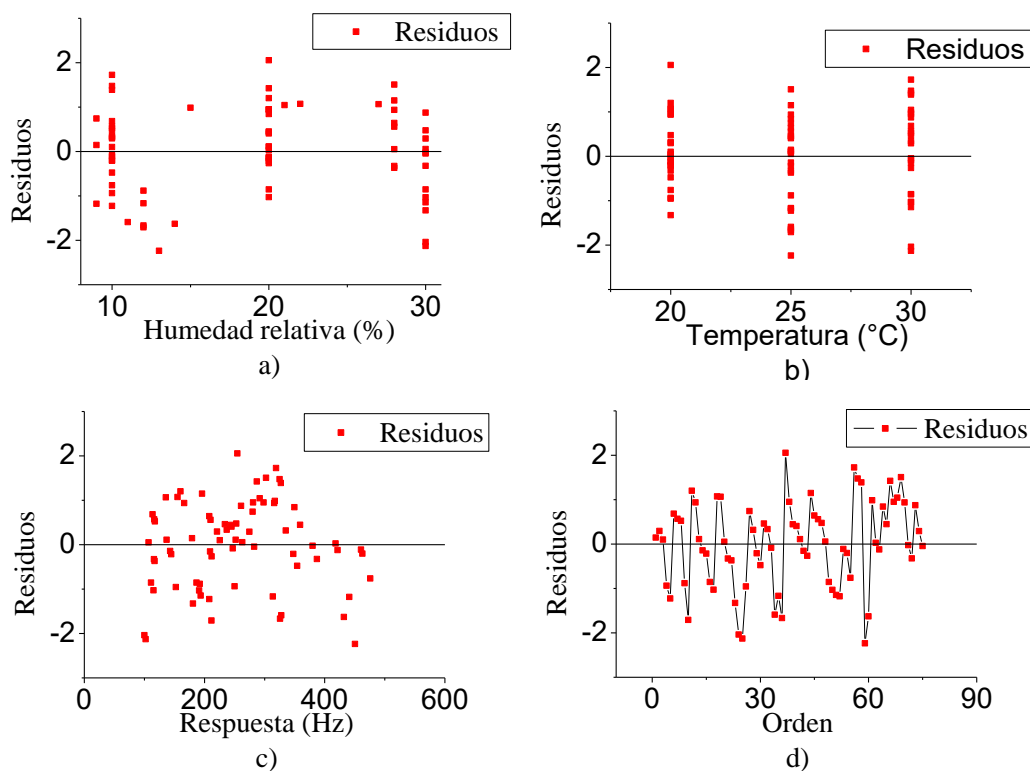


Figura 75. Grafica de residuos para la ecuación de regresión calculada para el sensor de película con espesor de 0.600  $\mu\text{m}$  contra a) humedad relativa, b) temperatura, c) respuesta y d) orden de observación.

Para el caso del segundo sensor de película de espesor de 0.867  $\mu\text{m}$  tenemos que la ecuación de regresión que se ajusta a los valores experimentales es la mostrada en la ecuación (50). Mientras que en la Figura 76 se presenta el comportamiento de los

residuos estandarizados donde podemos observar que no se aparecen datos anómalos durante la medición.

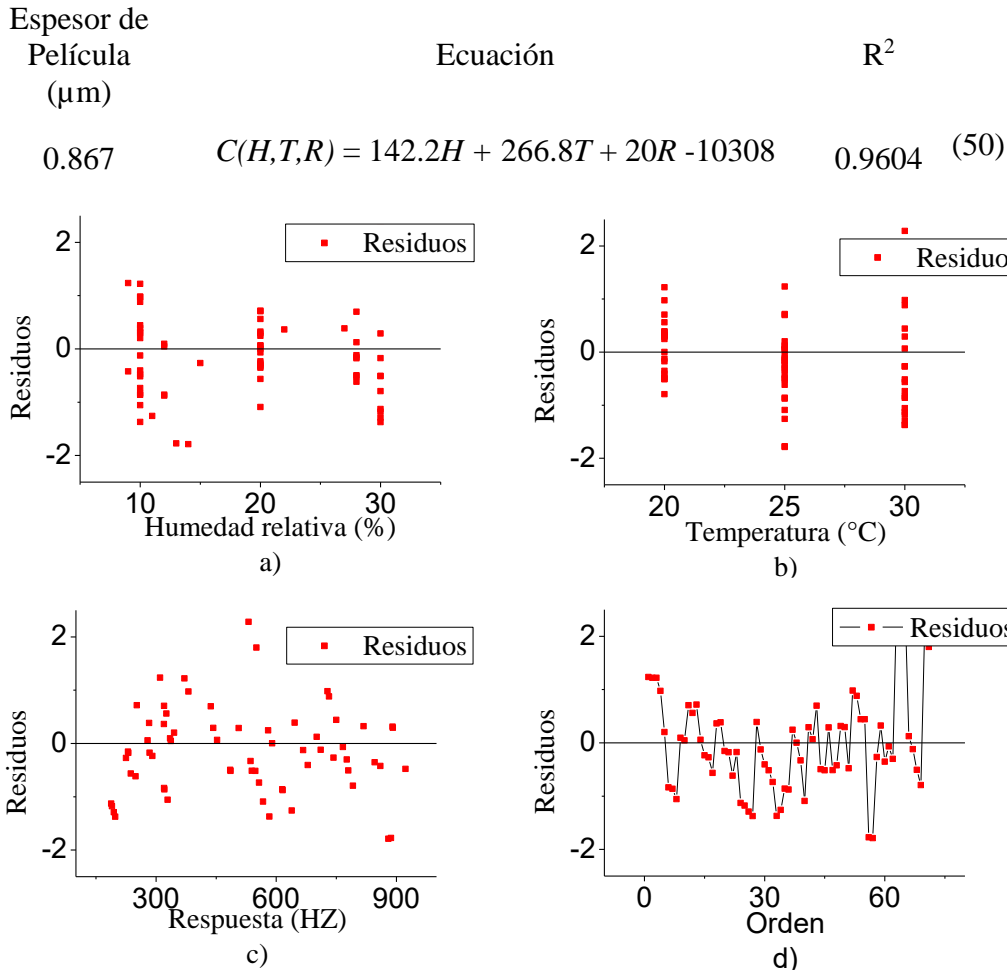


Figura 76. Grafica de residuos para la ecuación de regresión calculada para el sensor de película con espesor de 0.867 μm contra a) humedad relativa, b) temperatura, c) respuesta y d) orden de observación.

Para el caso del tercer sensor tenemos que la ecuación que modela el comportamiento del sensor ya compensado en igual manera el factor de humedad y temperatura, es el que se muestra en la ecuación (51). Además se observa que el coeficiente de correlación es el mayor con respecto a los otros 2 sensores indicándonos que los datos experimentales tienen un mejor ajuste. En la Figura 73 se observa la gráfica de residuos que en comparación con los 2 primeros sensores tiene una varianza uniforme y que el orden en que se tomaron los datos experimentales no afecta las mediciones.

Espesor de Película (μm)	Ecuación	R <sup>2</sup>
1.042	$C(H,T,R) = 165.5H + 384.4T + 16R - 12652$	0.9694 (51)

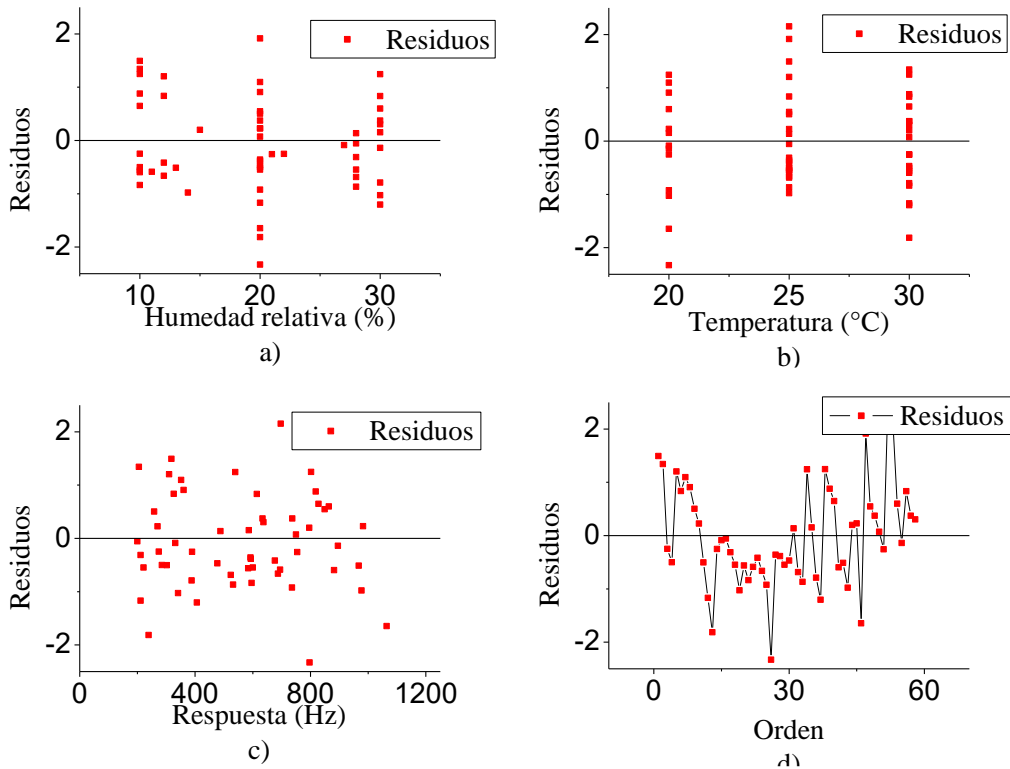


Figura 77. Grafica de residuos para la ecuación de regresión calculada para el sensor de película con espesor de 1.024 μm contra a) humedad relativa, b) temperatura, c) respuesta y d) orden de observación.

Para terminar de validar las curvas que compensan el efecto de la humedad y temperatura se usara el error porcentual, el cual es la manifestación de un error relativo en términos porcentuales. En otras palabras, es un error numérico expresado por el valor que arroja un error relativo, posteriormente multiplicado por 100 [60]. Para calcular este error se usa la ecuación (52), posteriormente se sumaran los errores porcentuales obtenidos de cada conjunto de datos usados para obtener las curvas de regresión y se obtendrá el valor promedio, este valor promedio para cada sensor se muestra en Tabla 18.

$$\left| \frac{v_{experimental} - v_{teórico}}{v_{teórico}} \right| 100 \quad (52)$$

$$\overline{e_{porcentual}} = \sum_{i=0}^n \frac{e_i}{n} \quad (53)$$

Tabla 18. Error porcentual promedio calculado a partir de los datos teóricos y experimentales para cada sensor de gas.

Espesor de película ( $\mu\text{m}$ )	$\overline{e_{porcentual}}$ (%)
0.600	10
0.867	12
1.024	7

Para el trabajo realizado se ha logrado compensar los efectos de la humedad y temperatura para los sensores de gas usados, las constantes de compensación pueden ser fácilmente obtenidas en las curvas de corrimientos de la línea base. Debido al propio comportamiento de los sensores las ecuaciones de regresión que se esperan obtener deberían ajustarse a un plano y en los 3 casos ocurre esto corroborando con el coeficiente de correlación.

## 5 CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó el estudio de los efectos de la humedad y temperatura sobre la respuesta de los sensores de gas a base de cristales de cuarzo. Debido a los diferentes objetivos desarrollados se obtuvieron los siguientes resultados.

Se han construido y caracterizado los filtros de humedad los cuales permiten reducir la humedad relativa a porcentajes cercanos al cero por ciento y se observó que el flujo usado influye en el valor mínimo que se puede obtener optando por usar un flujo de 500 ml/seg.

Se puede medir y obtener la curva de impedancia para los sensores de gas antes y posterior al depósito de la película sensible mediante una interfaz gráfica, lo cual nos permite comparar el cambio de frecuencia debido a la película sensible, para el caso de los sensores empleados en este trabajo tenemos valores  $Q \sim 4000$ .

Se desarrolló y elaboró una interfaz para la medición de los factores ambientales de humedad relativa (en el intervalo de 0%-100%) y temperatura (en el intervalo de 10 °C-50 °C) y con ayuda de esta interfaz se corroboró la existencia de un gradiente de temperatura dentro de la cámara de medición de la respuesta de los sensores de gas, este gradiente se genera a temperaturas de trabajo por debajo del 20 °C ( $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$ , 8 °C) además se sugiere que la zona de menor impacto de fluctuaciones de temperatura es el área de en medio.

Se ha automatizado el sistema de depósito de películas sensibles por atomización ultrasónica, acompañándolos de un módulo de adquisición de datos los cuales se comunican por vía medio inalámbrico.

El efecto de la humedad sobre los sensores de gas con película sensible de etil celulosa tiende a producir un efecto de amortiguamiento reduciendo la respuesta del sensor ante el gas a detectar (etanol). Esto se ve reflejado en la disminución de la línea base de los sensores de gas a concentración cero de etanol, estos corrimientos varían dependiendo del espesor de la película depositada y que van del orden de 44 Hz hasta 399 Hz.

La temperatura juega el papel de producir un cambio en la frecuencia de decenas de Hz/°C, es decir para temperaturas menores a la del ambiente la línea base incrementa por el contrario, cuando tenemos temperaturas mayores a la del ambiente la línea se disminuye, además esto afecta la respuesta de los sensores ante el gas de etanol.

La respuesta de los sensores de gas presenta un comportamiento lineal antes los factores de concentración, humedad y temperatura, esto se debe a la naturaleza del material del cual están hechos los QCM y la película sensible que se deposita.

Se realizaron mediciones y se obtuvo la ecuación que modela la respuesta de los sensores de gas compensando las variables de temperatura en el rango de 20 °C a 30 °C y humedad relativa en el rango de 10 % a 30 %.

El espesor de la película es una variable de impacto la cual permite tener una capacidad de absorción mayor, esto se ve reflejado en las respuestas máximas para cada condición de temperatura y humedad, es decir para la condición de 20 °C y 10 % HR se tienen respuestas de 800 Hz (para el sensor de película de 0.600  $\mu\text{m}$ ), 1000Hz (película de 0.867  $\mu\text{m}$ ) y 1800 Hz (película de 1.045  $\mu\text{m}$ ), por lo cual se recomienda usar sensores con películas de espesor en el rango de 0.867  $\mu\text{m}$  a 1.045  $\mu\text{m}$

## 6. TRABAJO A FUTURO

- Mejorar las condiciones de control de temperatura y humedad para la cámara de medición de la repuesta de los sensores de gas
- Hallar las condiciones de depósito y caracterizar el método de atomización ultrasónica empleando el equipo recién reconstruido.
- Emplear diversos compuestos como película sensible como por ejemplo etil celulosa, PDMS; Apiezon; DEGS, Phema y ftalocianinas y depositarlos sobre dispositivos QCM para elaborar un arreglo de sensores.
- Construir y caracterizar un arreglo de sensores de gas implementado dispositivos QCM con frecuencias fundamentales de 12 MHz (frecuencia natural), 30 MHz y 40 MHz (sobretono).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Bell A (1914) Discovery and Invention. National Geographic 649..
  
- [2] F. Pascal-Delannoy, B. Sorli, A. Boyer, Quartz Crystal Microbalance QCM used as humidity sensor, Sensors and Actuators 84 \_2000. 285–291.
  
- [3] Rodríguez Torres, Marcos, Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo a diferentes temperaturas. Puebla, 2015, Trabajo de grado (Física Aplicada), BUAP, FCFM, CAOYF.
  
- [4] Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang, Huansheng Ning, A Survey on Gas Sensing Technology, Sensors 2012, 12, 9635-9665
  
- [5] Julian W. Gardner, Philip N. Bartlett, brief history of electronic noses, Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 211-220.
  
- [6] Hurst, W. Jeffrey. Electronic Noses and Sensor Array Based Systems. U.S.A., aTECHNOMIC, 1999, ISBN 1-56676-780-6.
  
- [7] M. M Ayad, N. L. Torad, Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz based Microbalance. Talanta 78 (2009) 4-5.
  
- [8] M. N. Rocklein., S. M. George., Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition. Anal. Chem, 75 (2003) 4975-4982.
  
- [9] JOHANNSMANN, Diethelm. The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter. Research: Fundamentals and Modeling. U.K., SPRINGER, 2015, ISBN 978-3-319-07836-6.
  
- [10] R. Vig., John. Chemical and biological sensor based on microresonators. U.S.A., US 5744902 A, 1998-04-28, The United States Of America As Represented By The Secretary Of The Army.
  
- [11] Kummar Vashit Sandeep, Vashit Priya, Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors. Journal of Sensors, Vol. 2011, no. 571405, Hindawi Publishing Corporation, 2011.

- [12] Zwaardemaker H, Hogewind F., On Spray Electricity and Waterfall-Electricity. KNAW, Proceedings 22 I (1919) 429-437.
- [13] W. Gardner, Julian., N. Bartlett, Philip. ELECTRONIC NOSES: PRINCIPLES AND APPLICATIONS. U.S.A., Oxford Science Publications, 1999, ISBN 0-19-855955-0.
- [14] Pallas Areny, Ramón. Sensores y Acondicionadores de señal. (4° Vol.), España, Marcombo, 2003, ISBN 84-267-1344-0.
- [15] Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang, Huansheng Ning, A Survey on Gas Sensing Technology, *Sensors* 2012, 12, 9635-9665; doi: 10.3390/s120709635.
- [16] Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Xiang, D.; Gao, R. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors* 2010, 10, 2088–2106.
- [17] Berger, F.; Sanchez, J.; Heintz, O. Detection of hydrogen fluoride using SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: Understanding of the reactional mechanism. *Sens. Actuators B* 2009, 143, 152–157.
- [18] Bai, H.; Shi, G. Gas sensors *97ase don* conducting polymers. *Sensors* 2007, 7, 267–307.
- [19] Hagleitner, C.; Lange, D.; Hierlemann, A.; Brand, O.; Baltes, H. CMOS single-chip gas detection system comprising capacitive, calorimetric and mass-sensitive microsensors. *IEEE J.Solid-St. Circ.* 2002, 37, 1867–1878.
- [20] Thai, T.T.; Yang, L.; DeJean, G.R.; Tentzeris, M.M. Nanotechnology enables *97ase don* gas sensing. *IEEE Microw. Mag.* 2011, 12, 84–95.
- [21] Mehdipour, A.; Rosca, I.; Sebak, A.; Trueman, C.W.; Hoa, S.V. Advanced *97ase d*-fiber composite materials for RFID tag antenna applications. *Appl. Comput. Electrom. J.* 2010, 25, 218–229.
- [22] The HITRAN Database. Available online: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/> (accessed on 16 April 2012).
- [23] McNaghten, E.D.; Parkes, A.M.; Griffiths, B.C.; Whitehouse, A.I.; Palanco, S. Detection of trace concentrations of helium and *97ase* in gas mixtures by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B* 2009, 64, 1111–1118.

- [24] e2V. Available online: <http://www.e2v.com> (accessed on 16 April 2012).
- [25] Kulinyi, S.; Brandszajsz, D.; Amine, H.; Adam, M.; Furjes, P.; Barsony, I.; Ducso, C. Olfactory detection of methane, propane, butane and hexane using conventional transmitter norms. *Sens. Actuators B* 2005, 111, 286–292.
- [26] Caucheteur, C.; Debliquy, M.; Lahem, D.; Megret, P. Catalytic fiber bragg grating sensor for hydrogen leak detection in air. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2008, 20, 96–98.
- [27] Tardy, P.; Coulon, J.R.; Lucat, C.; Menil, F. Dynamic 98ase d conductivity sensor for gas detection. *Sens. Actuators B* 2004, 98, 63–68.
- [28] Kim, K.H. Performance characterization of the GC/PFPD for H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, and CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> in air. *Atmos. Environ.* 2005, 39, 2235–2242.
- [29] Shan, M.; Li, X.; Zhu, C.; Zhang, J. Gas concentration detection using ultrasonic 98ase don 98ase don sensor networks. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Information Science and Engineering (ICISE)*, Hangzhou, China, 4–6 December 2010; pp. 2101–2106.
- [30] Sonoyama, M.; Kato, Y.; Fujita, H. Application of ultrasonic to a hydrogen sensor. In *Proceedings of 2010 IEEE Sensors*, Kona, HI, USA, 1–4 November 2010; pp. 2141–2144.
- [31] Jacobson, S. New developments in ultrasonic gas analysis and flowmetering. In *Proceedings of IEEE International Ultrasonics Symposium*, Beijing, China, 2–5 November 2008; pp. 508–516.
- [32] Sakai, M.; Torii, S. Apparatus and Method for Measuring Gas Concentration. Japanese Patent JP2004325297, 18 November 2004
- [33] Hammond, R.H. Ultrasonic Measurement System with Molecular Weight Determination. U.S. Patent 6, 216,091, April 2001.
- [34] Petculescu, A.; Hall, B.; Fraenzle, R.; Phillips, S.; Lueptow, R.M. A prototype acoustic gas sensor 98ase don attenuation. *J. Acoust. Soc. Am.* 2006, 120, 1779–1782.

- [35] Mylvaganam, S.; Halstensen, M.; Engen, H.; Esbensen, K. Gas density metering in ultrasonic gas flowmeters using impedance measurement and chemometrics. In Proceedings of 1999 IEEE Ultrasonics Symposium, Caesars Tahoe, NV, USA, 17–20 October 1999; pp. 435–439.
- [36] Severino Muñoz-Aguirre\*, Takamichi Nakamoto, Toyosaka Moriizumi, Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer, *Sensors and Actuators B* 105 (2005) 144–149
- [37] W.G. Hankel (1881) “Über die aktinound piezoelektrischen eigenschaften desbergkrystalles und ihre beziehung zu den thermoelektrischen” *Abh. Sächs.*12: 457
- [38] P. & J. Curie (1880) “Développement, par pression, de l’électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées” *Comptes Rendus* 91: 294-295
- [39] Jaruwongrungee, K., Maturros, T., Sritongkum, P., Wisitsora-at, A., Sangworasil, M., Tuantranont, A. Analysis of Quartz Crystal Microbalance Sensor Array with Circular Flow Chamber. *International Journal of Applied Biomedical Engineering* 2 (2009) 50-54.
- [40] G. Lippmann (1881) “Principe de conservation de l’électricité” *Annales de Physique et de Chimie*, 5<sup>a</sup> Serie 24: 145-178.
- [41] M. N. Rocklei, S. M. George, Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition, *Anal. Chem.* 2003, 75, 4975-4982.
- [42] Bekir Mumyalmaz, Ahmet Ozmen, Mehmet A. Ebeog lu, Cihat Tas, altın, I lke Gurol, study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor responses, *Sensors and Actuators B* 147 (2010) 277–282.
- [43] Arnau, Antoni, *Piezoelectric, transducers and aplications* (2<sup>o</sup> edición), España, Springer, 2008. ISBN 978-3-540-77507-2
- [44] G. Sauerbrey (1959) “Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung” *Zeitschrift Fuer Physik* 155 (2): 206-222.
- [45] Gabor Harsanyi, *Polymer Films in Sensor Applications*, U.S.A, CRC Press, 1995, ISBN 9781566762014.

- [46] Mutsumi Kimura; Langmuir; 2000; 16; 2078-2082.
- [47] Anderson O. Ribeiro et al; Journal of on-Crystalline Solids; 2000; 273; 198-202.
- [48] Nagao Kobayashi et al; J. Am. Chem. Soc.; 2001; 123; 10740-10741.
- [49] Breyse, Patrick., J. Lees, Peter. S. Gases and Vapors. In: The Johns Hopkins University, available in:  
<http://ocw.jhsph.edu/courses/PrinciplesIndustrialHygiene/PDFs/Lecture5.pdf>.
- [50] <http://inventory.wireandplastic.com/Secasi/Testers/Environmental/TST229>
- [51] Silica Gel narajan a granel datos generales:  
<https://camen-q.com/empaquetado/silica-gel-naranja-a-granel-desecamen.html>
- [52] Antonio José Bula Silvera y Javier Juvinao, Comportamiento del gel de sílice como filtro deshumidificador en sistemas de acondicionamiento de aire por compresión de vapor, Revista Facultad de Ingeniería No. 31. pp. 73-83. Junio, 2004
- [53] Hoja de especificaciones para el sensor LM35:  
<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm35.pdf>
- [54] Hoja de especificaciones para el sensor HIH4030/31:  
<http://www.sal.wisc.edu/st5000/datasheets/honeywell/SEN-09569-HIH-4030-datasheet.pdf>
- [55] Hoja de especificaciones para el PIC16F877A  
<http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/39582b.pdf>
- [56] Proteus Software:  
<https://www.labcenter.com/>
- [57] LabView:  
<http://www.ni.com/labview/esa/>

- [58] <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso13-14/teflon/quimica.html>
- [59] Muñoz Mata José Lorenzo, Muñoz Aguirre Severino, González Santos Humberto, Beltrán Pérez Georgina, Castillo Mixcóatl Juan, Development and implementation of a two channel system to measure the response of Quartz Crystal Microbalance resonator gas sensor using FPGA. *Research in Computing Science* 23 (2012) 5.
- [60] <http://astro.physics.uiowa.edu/ITU/glossary/percent-error-formula/>