



**Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla**

**Facultad de Ciencias Físico-
Matemáticas**

**Aplicación de la respuesta transitoria de sensores de gas para la
discriminación de compuestos volátiles orgánicos**

Tesis presentada al

Posgrado de Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

Doctor en ciencias: Física Aplicada

por

Diana Lizeth Osorio Arrieta

asesorada por

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Dr. José Lorenzo Muñoz Mata

Diciembre 2018. Puebla, Pue.

Título: Aplicación de la respuesta transitoria de sensores de gas para la discriminación de compuestos volátiles orgánicos.

Estudiante: Diana Lizeth Osorio Arrieta

JURADO

Dr. Salvador Alcántara Inieta
Presidente

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Secretario

Dra. Claudia O. Mendoza Barrera
Vocal

Dra. Blanca Susana Soto Cruz
Vocal externo

Dr. Carlos Martínez Hipatl
Vocal externo

Dr. Victor M. Altuzar Aguilar
Suplente

Agradecimientos

Este trabajo de tesis ha sido una gran bendición en todo sentido y antes que nada quisiera agradecerle Dios mío, ya que es gracias a ti que esta meta está cumplida, tu amor y tu bondad no tienen fin, me permites sonreír ante todos mis logros que son resultado de tu ayuda, y cuando caigo y me pones a prueba, aprendo de mis errores y me doy cuenta de que los pones en frente mío para que mejore como ser humano, y crezca de diversas maneras.

Gracias a mi familia por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas. Gracias a mi madre por estar dispuesta a acompañarme cada larga y agotadora noche de trabajo; gracias a mi padre por siempre desear y anhelar lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me han guiado. Gracias a mis hermanos que me dan esas palabras de aliento que hacen que no me dé por vencida y siga adelante.

Especialmente quisiera agradecer a mi asesor Severino Muñoz Aguirre el cual fue crucial para la realización de esta tesis. Quiero agradecerle a él por cada detalle y momento dedicado para aclarar cualquier tipo de duda que me surgiera, agradecerle por la caridad y exactitud con la que enseñó cada clase, seminario y avance. Gracias por haberme enseñado tan bien y por haberme permitido el desarrollo de esta tesis.

Gracias a mi coasesor José Lorenzo Muñoz Mata por sus consejos, tiempo, guía, dedicación y paciencia en el desarrollo de este trabajo.

Finalmente quisiera agradecer a mis amigos ya que ellos estuvieron presentes durante toda o la mayor parte de la realización y el desarrollo de esta tesis, gracias por sus ánimos, consejos y vivencias que ayudaron a disfrutar toda esta etapa.

Contenido

Resumen	6
Capítulo 1: Introducción	8
1.1. Narices electrónicas	8
1.2. Sensores	11
1.2.1. Sensores electroquímicos	12
1.2.2. Sensor óxido metálico semiconductor	13
1.2.3. Sensores ópticos	14
1.2.4. Sensores piezoeléctricos	15
1.3. Sistemas de medición	18
1.3.1. Sistemas estáticos	18
1.3.2. Sistema dinámico	20
Objetivo general	24
Objetivos particulares	24
Capítulo 2: Marco teórico	25
2.1. Análisis de la respuesta transitoria	25
2.2. Método de ajustes sucesivos	33
2.3. Ajuste exponencial y ajuste bi-exponencial	34
Capítulo 3: Arreglo experimental	38
3.1. Sistema dinámico	38
3.2. Técnica de peso perdido	39
3.3. Técnicas de depósito para películas sensibles	41
3.3.1. Método de Spin Coating	41
3.3.2. Método de Casting	42
3.3.3. Método de atomización ultrasónica	42
3.4. Alcoholes	43
3.5. Sistema de humedad	45

3.5. Medición de la respuesta de los sensores QCM	46
Capítulo 4 Análisis de resultados	48
4.1. Depósito de película sensible	48
4.2. Análisis de la respuesta para Etanol	51
4.2.1. Método de la derivada	53
4.2.2. Método de ajustes sucesivos.	56
4.2.3. Análisis de la respuesta a la temperatura	59
4.2.4. Análisis del efecto de humedad en los sensores	62
4.3. Medición de la respuesta del sensor a Metanol	68
4.4. Medición de la respuesta del sensor a 1-Propanol	71
Capítulo 5: Conclusiones	73
Trabajo futuro	75
Bibliografía	76

Resumen

Las microbalanzas de cristal de cuarzo QCM es un sensor muy sensible a los cambios de masa debido a las propiedades piezoeléctricas de ellos. Gracias a las condiciones de estabilidad en su frecuencia que va del rango de (KHz-MHz) los cristales de cuarzo han demostrado ser muy adecuados en la detección de compuestos volátiles orgánicos además de que es posible monitorear este parámetro en tiempo real. Es por ello que este tipo de sensores son utilizados frecuentemente en arreglos de sensores de gas, denominados narices electrónicas. Sin embargo, la respuesta de éstos es muy lenta en el orden de minutos por lo que el poder reducir el tiempo de medición de la respuesta es importante, en especial para gases peligrosos. Para esto es fundamental el estudio de la respuesta transitoria para poder caracterizar sensores de gas en un sistema dinámico de medición. Aunque existen diferentes tipos de estímulos para generar la respuesta transitoria, nosotros utilizaremos el escalón unitario ya que es el estímulo más fácil de generar y proporciona información útil acerca de las características del sensor.

En el presente trabajo se propone como meta predecir la respuesta en estado estable a partir de la respuesta transitoria con el fin de reducir el tiempo de medición de la respuesta, mediante el método de la derivada y el método de ajustes sucesivos. Para ello se utiliza un sistema dinámico que permite medir la respuesta de los sensores QCM a un estímulo en forma escalón. El sistema está basado en un generador de vapor de compuestos volátiles orgánicos y es distribuido hacia el sensor por medio de un sistema de válvulas. La respuesta de los sensores se midió con dos frecuencímetros, uno que genera un dato por segundo y otro que obtiene cinco datos por segundo, ambos con una resolución de 1 Hz. Para analizar la respuesta se utiliza el método de ajustes sucesivos y el método de la derivada mediante un ajuste bi-exponencial. Se encontró que se puede predecir la respuesta en estado estable en aproximadamente el 10.6% del tiempo de respuesta total para el método de la derivada. Sin embargo, para que

este método funcione es necesario conocer los tiempos transitorios precisos lo cual puede ser un problema. En el caso del método de ajustes sucesivos se encontró que se puede predecir la respuesta en estado estable en aproximadamente el 45% del tiempo de respuesta total para el frecuencímetro 1, mientras que para el frecuencímetro 2 se puede predecir en aproximadamente el 20.4% del tiempo de respuesta total. La ventaja de este último método es que no se requiere conocer los tiempos transitorios. Se realizó un análisis de la respuesta transitoria a diferentes temperaturas (15°, 20°, 25°, 30° y 35°) encontrando un comportamiento lineal para la respuesta transitoria corta (τ_1) el cual se puede relacionar con el fenómeno de adsorción superficial. Mientras que para la respuesta transitoria larga (τ_2) se obtuvo un comportamiento cuadrático con lo que se puede relacionar con el fenómeno de difusión.

Capítulo 1: Introducción

1.1. Narices electrónicas

El olfato del ser humano y de algunos caninos entrenados se emplea hoy en la industria como herramienta para distinguir diversos olores desprendidos de alimentos, combustibles, cosméticos, productos químicos peligrosos y muchos otros. Este proceso de identificación es costoso y poco exacto, requiere tiempos de exposición muy breves (principalmente en el caso de gases peligrosos) debido a que las exposiciones prolongadas llegan a provocar una reducción en la sensibilidad olfativa y otros efectos secundarios dañinos, y además de que se hace necesaria una capacitación durante largos periodos. Introducir narices electrónicas, aunque pueden distinguir solo pequeños rangos de olores, pueden llevar a reemplazar las narices humanas en casos como éstos. Ya, desde 1920 se postularon las primeras teorías respecto a la creación de una nariz artificial [1].

Los primeros trabajos en el desarrollo de esta instrumentación data de los trabajos de Montcrief de 1964, que fue una nariz mecánica, las primeras narices electrónicas son de Wilkens y Hatman en 1964 (reacciones redox de odorantes-electrodo), quizá la manifestación más importante fue en el congreso de la OTAN en 1989 en olfato artificial. En 1990, se inició la serie de conferencias sobre Narices Electrónicas (NE) [2].

Gardner y Bartlett (1993) definieron la NE como “Un instrumento compuesto por un conjunto de sensores electroquímicos con especificidad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos” [3].

En la actualidad las NE no son solamente usadas para clasificaciones de aromas, sino también para la detección de olores. De ahí su importancia y utilización en la agroindustria, medio ambiente, seguridad, medicina, entre otras.

La NE puede considerarse como una copia muy simplificada de la nariz humana. El sentido del olfato empieza con la nariz e incluye otras partes de la cabeza y cerebro. Rodríguez [4], señala que en el proceso del olfato se ven implicadas las fosas nasales, las neuronas receptoras del olfato, el bulbo olfativo y el cerebro, que es donde se realiza el proceso de identificación de un aroma.

Cada olor que hay en la naturaleza es una mezcla de sustancias químicas y tiene sus propias características, que lo diferencian de los demás olores. A pesar de que los seres humanos tienen una sensibilidad limitada son capaces de percibir, identificar y clasificar olores.

Las moléculas aromáticas se mueven a través de las cavidades nasales hasta que llegan al epitelio olfativo. Ésta región de la mucosa nasal, contiene desde 10 hasta 20 millones de neuronas olfativas. Unas proyecciones espinosas de estas neuronas se extienden hasta la superficie epitelial, donde se conectan a unos receptores de olor específicos para ciertos aromas. Cuando una molécula volátil se enlaza con su receptor perfectamente, empieza un impulso nervioso que viajan hasta el bulbo olfativo del cerebro (Figura 1) [5].

En la actualidad, el prototipo de NE está constituida por varias partes: la matriz de sensores, el sistema de muestreo, el sistema electrónico que extrae los parámetros fundamentales de la señal proveniente del sensor y una

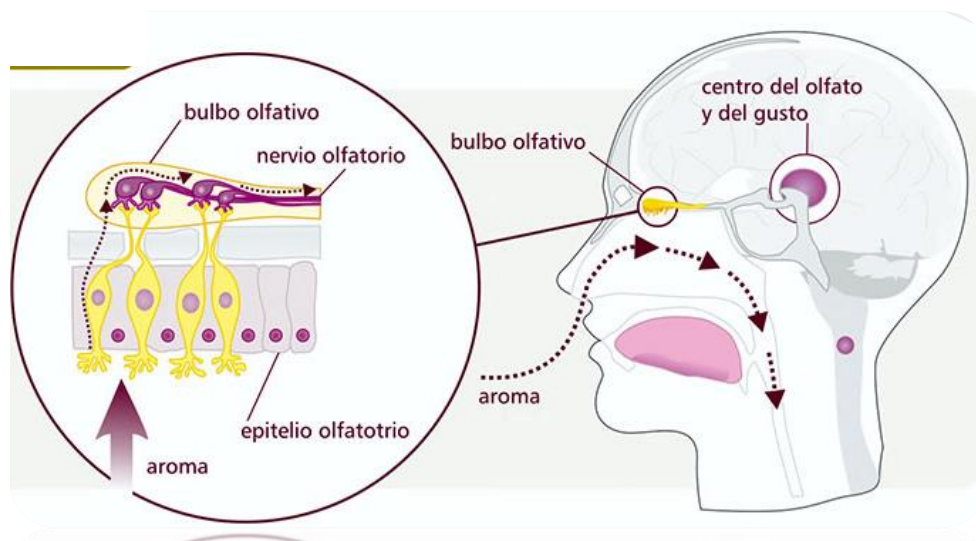


Figura 1. Características de la nariz humana [5]

computadora donde se llevará a cabo la identificación del olor, usando técnicas de reconocimiento de patrones. Según Durán [6] existen tres módulos a saber: químico, electrónico y el software. La parte química es la que se refiere a acondicionar la muestra que se tenga y a la medición que realizan los sensores. La parte electrónica es la que se refiere al acondicionamiento de la señal eléctrica que se obtiene a la salida de los sensores y a la extracción de características eléctricas que nos brindan cada uno de los sensores de la matriz y la parte del software en la que se refiere al reconocimiento y análisis de la señal, así como la visualización de la respuesta del sistema Figura 2 [7].

Los avances en la tecnología de los sensores de olor y en la inteligencia artificial han impulsado el desarrollo de las narices electrónicas en los últimos años. Lo que conlleva a que se utilice en diversas aplicaciones. Una de las aplicaciones que se consideran relevantes es el uso de la NE sobre un robot autónomo móvil, ya que aplica enormemente las ventajas de contar con un sistema de olfato artificial [3]. Algunas otras aplicaciones relevantes son: vino

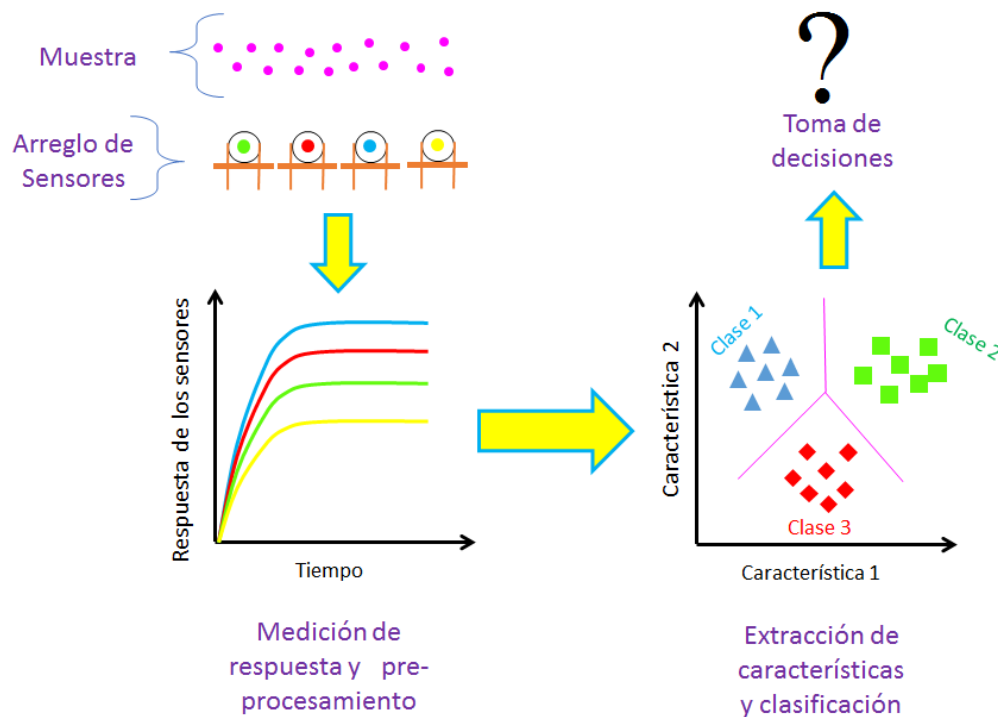


Figura 2. Secuencia de trabajo de una nariz electrónica

añejo [8], evaluación del índice de calidad del melocotón [9], predicción de la acidez, solubilidad del sólido y firmeza de la pera [10], muestreo de aire en cabinas de automóviles [11], sistema de detección de humo [12], identificar y cuantificar componentes volátiles peligrosos [13], diagnóstico de neumonía en sus etapas tempranas [14], detección de componentes volátiles en la orina [15], detección de niveles de glucosa en el sudor humano [16], entre otros.

La aplicación de las tecnologías de los sensores convencionales a la detección de olores ha tenido hasta ahora un éxito limitado: los sensores de gases tienden a ser más delicados que otro tipo de sensores. Por esta razón se requiere desarrollar nuevos tipos de sensores, buscar nuevas películas sensibles y caracterizar los mecanismos físicos que intervienen en la respuesta.

1.2. Sensores

Un sensor es un dispositivo diseñado para recibir información de un estímulo del exterior y transformarla en otra magnitud, normalmente eléctrica, que seamos capaces de cuantificar y manipular. Se pueden clasificar según su funcionamiento, el tipo de señal de salida, el rango de valores de salida, el nivel de integración y el tipo de variable física medida. Dentro de estos últimos encontramos los mecánicos, electrónicos, magnéticos, térmicos, acústicos, ultrasónicos, químicos, ópticos, radiación y láser [17].

Los sensores integrados a la NE deben cumplir los siguientes criterios: alta sensibilidad para los compuestos químicos, baja sensibilidad a la humedad y la temperatura, alta reproducibilidad y estabilidad, tiempo de respuesta corto y fácil calibración. Dentro de los más utilizados encontramos los sensores electroquímicos, de semiconductor, de conductividad térmica, catalíticos e infrarojos [18].

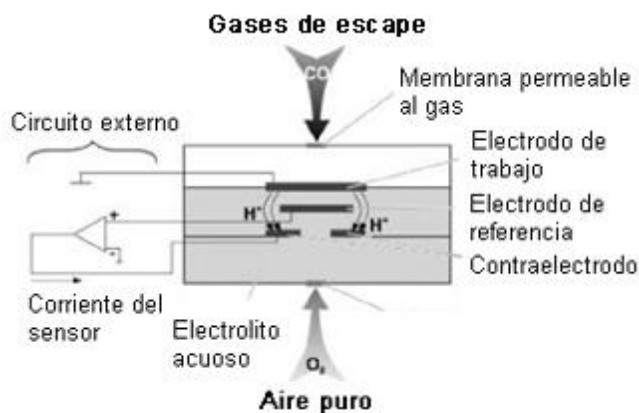


Figura 3. Sensores electroquímicos [18]

1.2.1. Sensores electroquímicos

Este tipo de sensores funcionan basándose en el principio de la valoración potenciométrica sensible a los iones. Están rellenos con un electrolito acuoso, específico para la tarea, en el que están dispuestos dos o tres electrodos, igualmente combinados específicamente, entre los que hay un campo eléctrico. Los sensores están sellados del exterior mediante membranas permeables al gas (Figura 3). Los sensores electroquímicos funcionan de manera parecida a las baterías. Cuando se detecta el gas, se genera una pequeña corriente electroquímica entre dos electrodos y se muestra en el transmisor. La intensidad de la señal es proporcional a la concentración.

Los sensores electroquímicos son adecuados para determinar el contenido de oxígeno y la mayoría de gases tóxicos tales como monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), Sulfuro de hidrógeno (H₂S), Cloro (Cl₂), entre otras.

Los sensores electroquímicos son compactos, requieren muy poca energía, muestran una gran linealidad y repetitividad, generalmente tienen una larga vida útil que va de uno a tres años. El tiempo para alcanzar el 90% de la respuesta final es normalmente de 30 a 60 segundos y el rango de detección oscila entre 0.02 y 50 ppm según el tipo de gas [18].

1.2.2. Sensor óxido metálico semiconductor

Generalmente los semiconductores son ampliamente usados como sensores debido a sus propiedades de reacción con un gas contaminante. Las películas de óxido metálicos son consideradas como buenas películas conductoras y transparentes, dentro de las que se encuentran las de dióxido de estaño (SnO_2), dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO).

El sensor es fabricado con materiales semiconductores que opera por la propiedad de adsorción de gas en la superficie de un óxido calentado, depositado en una base de sílice. La adsorción de la muestra de gas en la superficie del óxido, seguida de una oxidación catalítica, termina en un cambio de la resistencia eléctrica del material oxidado que puede relacionarse con la concentración del gas (Figura 4).

Existen dos tipos de sensores de óxidos metálicos: de capa gruesa y de capa fina.

Los de capa gruesa se fabrican colocando el óxido metálico en forma de pasta entre los electrodos. Su principal ventaja es la facilidad de producirlos y, por tanto, su bajo coste, pero tienen varias desventajas, entre las que cabe destacar que son muy poco selectivos, y su respuesta depende en gran medida de la temperatura y humedad del ambiente. Además, tardan mucho tiempo en

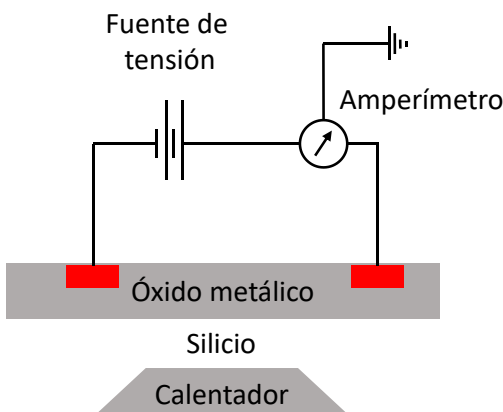


Figura 4. Sensores de óxido metálico [18]

estabilizar su respuesta desde el momento en el que comienza a circular la corriente por ellos y consumen mucha más energía que los de capa fina.

Los de capa fina tienen un proceso de fabricación distinto. En su construcción se usan técnicas de deposición de vapores, lo que permite obtener películas muy delgadas de óxido metálico entre los electrodos. La principal ventaja que se obtiene con esto es que la respuesta de sensores es mucho más específica y que consumen menos electricidad, pero resultan mucho más caros que los de capa gruesa y mucho más difíciles de fabricar. Además, la respuesta de estos sensores resultan ser inestables. Su respuesta va degenerando con el tiempo de vida del sensor [18].

1.2.3. Sensores ópticos

Los sensores ópticos basan su funcionamiento en la emisión de un haz de luz que es absorbido o reflejado por el objeto a detectar. Tiene muchas aplicaciones en el ámbito de la industria y son ampliamente utilizados.

Son sensores que se basan en la detección óptica de la interacción química. Esta categoría de sensores comprende un amplio rango de tecnologías de forma que hay muchas aplicaciones de mecanismos ópticos de pequeña escala dentro del área de los sensores de gas. Una de ellas es la espectroscopia de interferencia reflectométrica (Figura 5), la cual está basada en la medición de la variación del índice de refracción de un haz de luz al pasar a través de una capa o

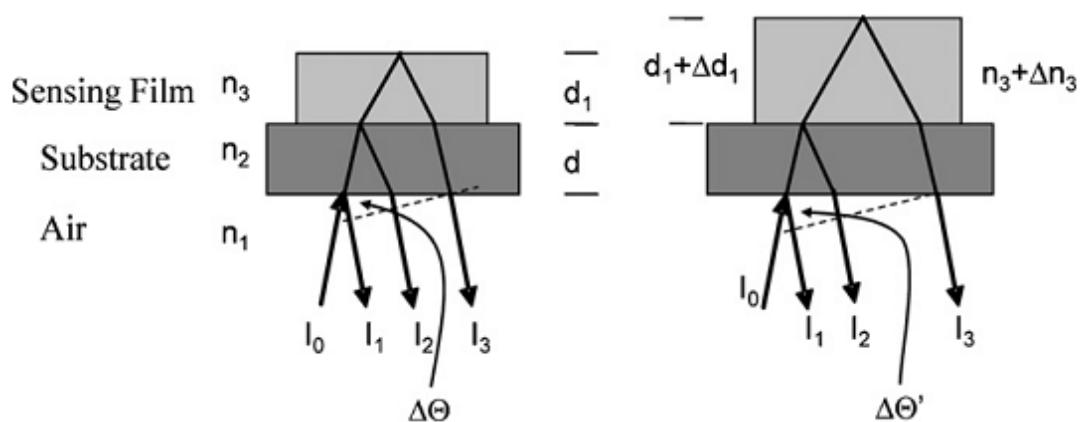


Figura 5. Funcionamiento de un sensor basado en espectroscopia de interferencia reflectométrica [19]

recubrimiento sensible sobre el que se han adsorbido las moléculas gaseosas de muestra de interés [19].

1.2.4. Sensores piezoeléctricos

Este tipo de sensores se fundamenta en microgravimetría, es decir, la medición de cambios de masa que ocurren como una característica de la interacción de las especies químicas con el sensor. Su diseño consta de un material piezoeléctrico sometido a oscilación. La respuesta de estos dispositivos se presenta como cambios en su frecuencia de resonancia o frecuencia base que depende de las variaciones de masa de la especie química a detectar con el recubrimiento presente en la fase detectora del sensor. De acuerdo al modo de vibración al que se ve sometido el material, se han desarrollado sensores piezoeléctricos clasificados en: sensores de onda acústica superficial (SAW) y sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) [18].

Los sensores SAW basan su principio de operación en velocidad de propagación de las ondas Rayleigh en piezoeléctrico debido a la presencia de moléculas de gas sobre la superficie del detector. Los dispositivos SAW son estructuras de substratos piezoeléctricos para que las ondas acústicas

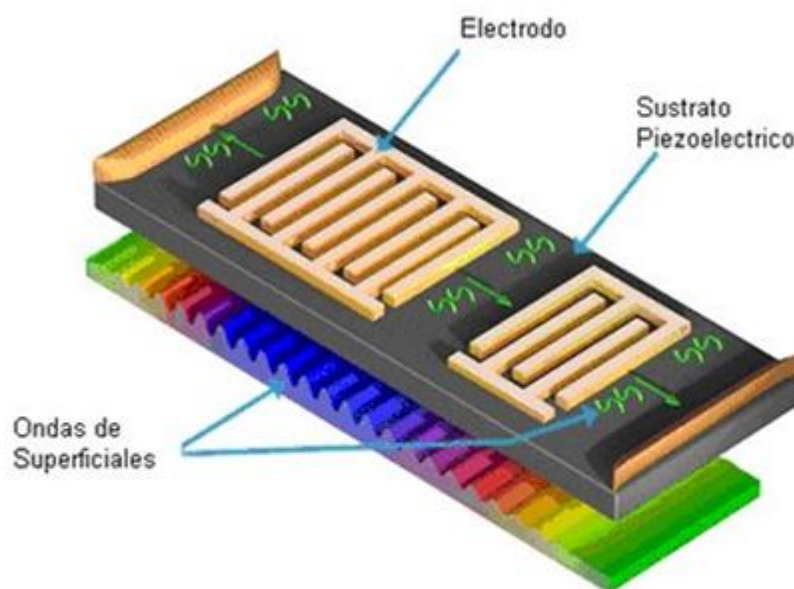


Figura 6. Sensores basados en onda superficial (SAW) [18]

superficiales puedan ser generadas mediante una excitación eléctrica (Figura 6). Éste tipo de sensores tienen una baja dependencia con la temperatura y una velocidad de propagación de las ondas acústicas de hasta tres veces superior al cuarzo por lo que se incrementaría la sensibilidad de estos dispositivos. Son sensores que operan en frecuencias altas, que van desde 100 hasta 500 MHz y requieren de un sofisticado diseño del circuito oscilador.

Por su parte, los QCM son dispositivos altamente sensibles a las pequeñas variaciones de masa que en ella ocurren. Esto se debe a los cambios que experimenta la frecuencia de resonancia (f_0) del cristal de cuarzo. Algunas microbalanzas poseen una resolución de hasta 0.05 ng, el cambio de frecuencia depende tanto de las propiedades físicas como de las propiedades del medio adyacente. La ecuación de Sauerbrey relaciona este cambio en la f_0 con la masa acumulada sobre el cristal.

$$\Delta f = k_s \Delta m, \quad (1)$$

donde Δf es el cambio en la f_0 , Δm es la masa depositada y k_s es una constante que considera los parámetros del cuarzo como el espesor, la densidad y el módulo de cizalla [20, [21].

Los QCM están constituidos por un delgado disco de cristal de cuarzo al cual se le fijan los electrodos para la estimulación y sensado. La aplicación de un potencial eléctrico externo al material piezoeléctrico, produce tensiones

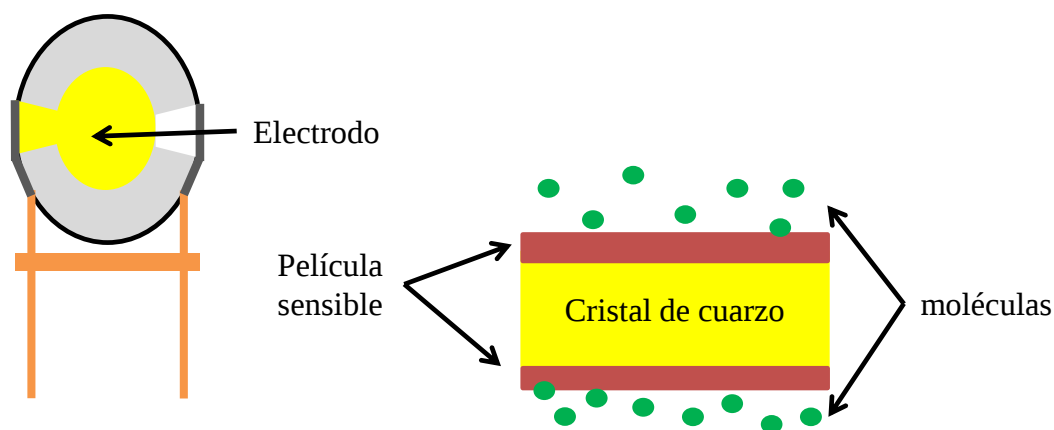


Figura 7. Principio de funcionamiento de los sensores QCM

mecánicas internas. Un campo eléctrico aplicado en las caras del dispositivo induce una onda acústica que se propaga a través del cristal.

Los modos de oscilación de los cristales se corresponden con su deformación, la cual es dependiente del corte del cristal. Para un modo vibracional, el cristal tiene un corte AT, el cual posee una orientación específica de $35^{\circ}15'$ respecto del eje óptico y en donde las ondas acústicas se propagan en dirección perpendicular a la superficie del cristal. Este modo es el utilizado para la fabricación de microbalanza para frecuencias relativas altas debido a que tiene una excelente estabilidad en frecuencia frente a variaciones de temperaturas [20].

Para transformar un cristal de cuarzo en un sensor químico es necesario recubrir el electrodo con una capa de material capaz de capturar moléculas volátiles del ambiente, de forma que la capa sensora define las propiedades del sensor. De entre todos los materiales sensibles en los sensores QCM se prefieren los recubrimientos contruidos a base de polímeros[21]. La sensibilidad de este tipo de sensores está relacionada con la frecuencia de oscilación del cuarzo típicamente entre 10-30 MHz, con ello la ecuación 1 queda como se muestra a continuación.

$$\Delta f = -2.3 \times 10^{-6} f_0^2 \frac{\Delta m}{A}, \quad (2)$$

donde Δf es el cambio en la frecuencia de resonancia, f_0 es la frecuencia fundamental de resonancia del cristal, Δm es la masa adsorbida en la película, y A es el área del electrodo del cristal cubierto por la película sensible y 2.3×10^{-6} es una contante donde se involucra el módulo de cizalla y la densidad del material del resonador.

Este tipo de sensores han sido utilizados especialmente para detectar explosivos, hidrocarburos y alcoholes, lo que ha motivado a extender cada vez más su aplicación a la evaluación de diversas características.

1.3. Sistemas de medición

El comportamiento del sistema de medida viene condicionado por el sensor empleado. Es por ello que es importante describir las características de los sensores. Sucede que, en la mayoría de los sistemas de medida, la variable de interés varía tan lentamente que basta con conocer las características estáticas del sensor, sin embargo, éstas influyen en el comportamiento dinámico del mismo. No obstante, se suele evitar su consideración conjunta por las dificultades matemáticas que entraña, y se procede a la distinción entre características estáticas y dinámicas, estudiándose por separado.

1.3.1. Sistemas estáticos

Los sistemas estáticos son aquellos sistemas cuya estructura y relaciones entre elementos pueden considerarse permanentes a través del tiempo. Las características principales son exactitud, precisión, linealidad, sensibilidad y resolución.

Dentro de los sistemas estáticos uno de los más utilizados para caracterizar sensores de gas a base de resonadores de cuarzo es el mostrado en la Figura 8, el cual consiste en una cámara fabricada de teflón sumergida a una temperatura constante deseada en este caso de 27°C. Dentro de la cámara se

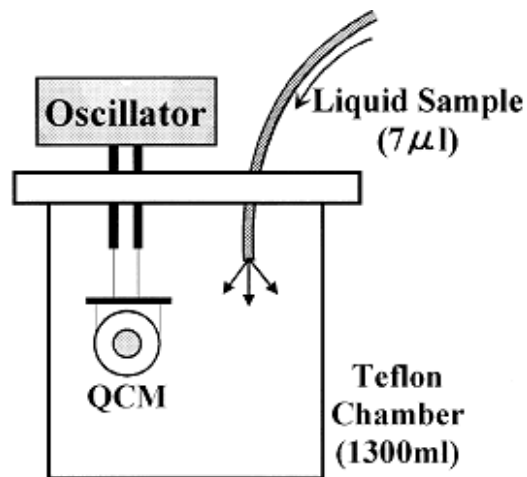


Figura 8. Sistema de medición estático [22, [23].

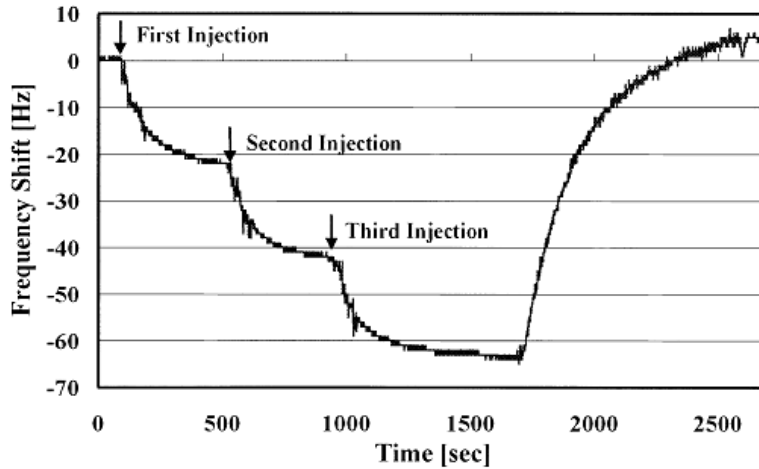


Figura 9. Respuesta del sensor QCM en el sistema estático [22, [23]

encuentra el sensor QCM conectado a un circuito oscilador, se inyecta el compuesto que se desea caracterizar en su estado líquido, se espera a que se evapore y alcance el estado estable y la respuesta se observa en una computadora. La respuesta típica se muestra en la Figura 9, como se puede observar, se realizaron 3 inyecciones de 7 μ l de la muestra líquida de aceite de eucalipto con una película sensible de dioleoilfosfatidilcolina (DOPC). Se puede observar el corrimiento en la frecuencia hasta que se alcanza el estado estable para las tres inyecciones, posteriormente se purga el sistema regresando el sensor a su frecuencia base [22, [23]. Basados en este tipo de sistema se han

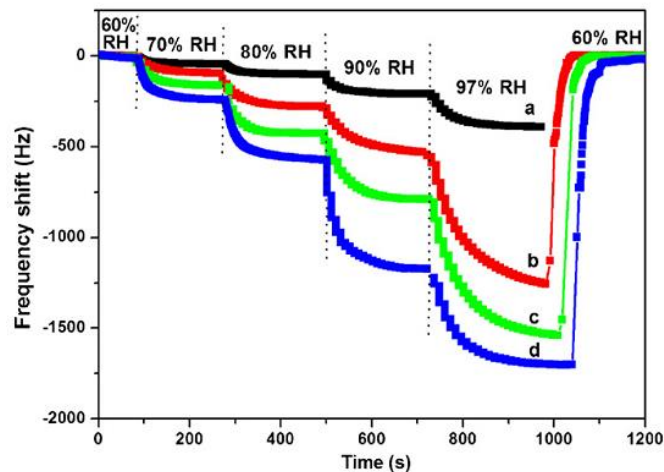


Figura 10. Respuesta de 4 sensores QCM a diferentes humedades [24].

realizado varias investigaciones para caracterizar compuestos o mezcla de gases, también se han utilizado para caracterizar sensores QCM y estudiar su dependencia a la humedad relativa (RH) [24], dependiendo de las características de la película sensible depositada sobre los electrodos. Como se puede observar, en la Figura 10 al cambiar la RH de 60 a 70%, la frecuencia disminuye para los cuatro sensores, se observa de manera similar para las humedades relativas de 80, 90 y 97% al momento de restablecer el sistema los cuatro sensores regresan a su frecuencia inicial, generalmente para aplicaciones se utilizan estos sensores como referencia y para monitoreo de RH ya que como se observa en la misma figura los sensores QCCM son altamente sensibles a la humedad.

1.3.2. Sistema dinámico

El estudio de la respuesta temporal de un sistema es de vital importancia para el posterior análisis de su comportamiento

Se define la respuesta temporal de un sistema como el comportamiento en el tiempo que tiene el mismo ante alguna variación en sus entradas. Se puede representar la respuesta temporal de un sistema, compuesta por una respuesta transitoria y una permanente, matemáticamente puede ser expresada según la ecuación 3 donde $y_t(t)$ y $y_s(t)$ son la respuesta transitoria y la permanente, respectivamente.

$$y(t) = y_t(t) + y_s(t) \quad (3)$$

La respuesta transitoria se entiende al comportamiento del sistema que evoluciona desde la aplicación del estímulo hasta el régimen estable, es decir, la forma en que pasa de un estado inicial al estado final mientras que la respuesta permanente se refiere a la manera en la cual se comporta la salida del sistema conforme el tiempo t tiende a infinito ($t \rightarrow \infty$) y tiene características de invariabilidad en el tiempo.

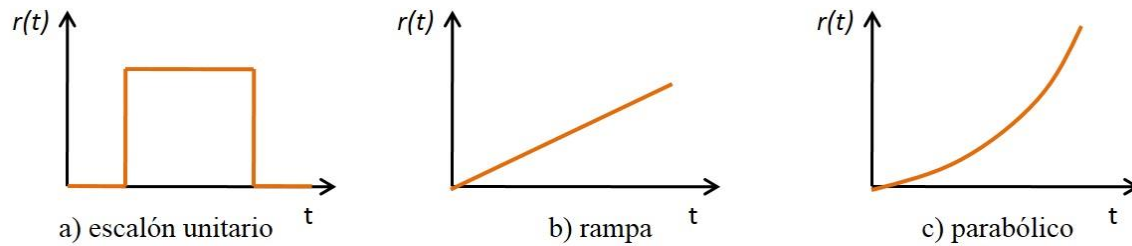


Figura 11. Entradas típicas

La respuesta estable puede considerarse como el estado final alcanzado por el sistema al pasar el efecto transitorio.

La respuesta transitoria es la respuesta natural de un sistema a un estímulo determinado, a un cambio en las condiciones de equilibrio de dicho sistema. Para facilitar el análisis en el dominio del tiempo, se utilizan señales de prueba como son escalón, rampa, parabólico y senoidal (Figura 11). Estas señales permiten realizar análisis experimentales y matemáticos con facilidad ya que son funciones muy simples del tiempo.

La función rampa es una señal que cambia constantemente en el tiempo, ésta función tiene la habilidad de probar cómo responde el sistema a señales que varíen lentamente con el tiempo.

La función parabólica representa una señal que tiene un orden más rápido que la función rampa.

La función escalón representa un sistema que está sujeto a perturbaciones repentinas, que es el caso en que generalmente se trabaja para los sensores QCM. Uno de los sistemas dinámicos más utilizados es el mostrado en la Figura 12, el cual consiste básicamente en generar en una cámara el vapor del

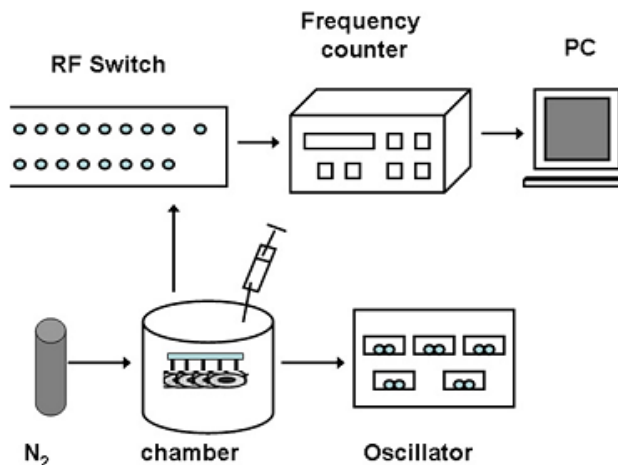


Figura 12. Sistema dinámico de medición [25].

compuesto que desea caracterizar, con una jeringa extraen diferentes concentraciones del compuesto, por otro lado se tienen los sensores en una cámara con temperatura controlada de 25°C a la cual se le hace fluir nitrógeno puro a 500 ml/min por un periodo de 30 minutos. Posteriormente se realiza la inyección del compuesto en su estado gaseoso, es importante señalar que la respuesta que se obtiene es de la mezcla de nitrógeno con el compuesto a caracterizar [25].

Otra forma de generar la función escalón es haciendo transitar por el arreglo de sensores aire puro durante un determinado tiempo en este caso es de 10 minutos, posteriormente se permite el paso a la mezcla de aire puro con el

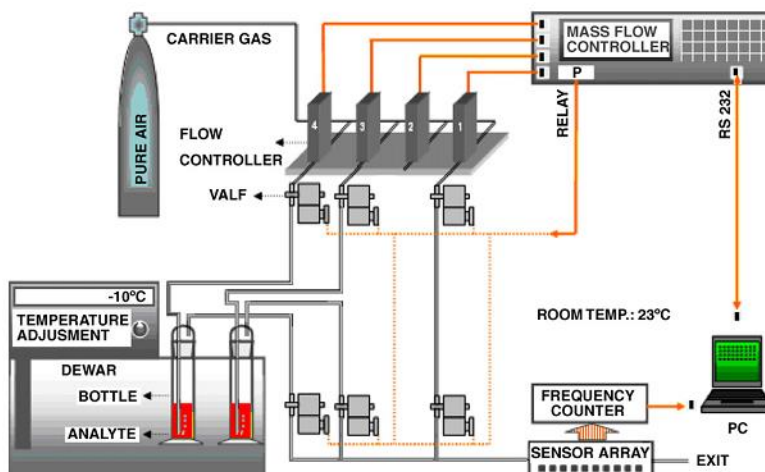


Figura 13. Sistema dinámico de medición [26].

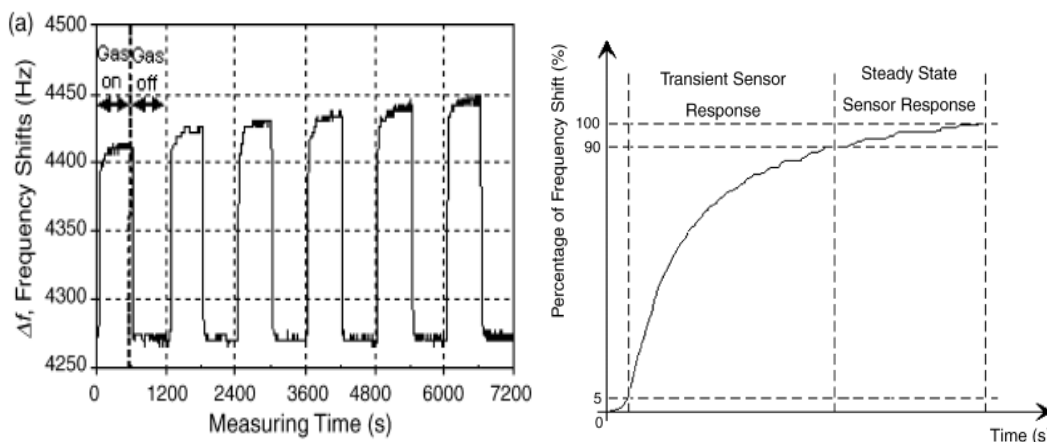


Figura 14. Respuesta de los sensores de gas [26].

compuesto que se desea caracterizar nuevamente por 10 minutos. Para depurar el sistema se deja pasar aire puro a los sensores y la respuesta de los sensores se observa en una computadora (Figura 13). Una de las respuestas típicas de estos sensores se muestra en la Figura 14, del lado izquierdo se observa la respuesta de un sensor a diferentes concentraciones, del lado derecho es la respuesta de subida ampliada para mostrar el criterio de los autores al considerar la respuesta en estado estable de los sensores que es el promedio del 90 al 100 % de la respuesta total [26].

Es importante mencionar que el resto de la respuesta, es decir, la parte transitoria la descartan y sólo se centran en la parte estable ya que estos sistemas responden en menor tiempo comparado con los sistemas estáticos.

En resumen, las NE son de gran importancia en especial cuando se trabaja con gases peligrosos. Aunque existen muchos tipos de sensores que se pueden utilizar para la construcción de una NE, en el presente trabajo se decidió utilizar los sensores QCM los cuales detectan cambios de masa, son sensibles a una gran gama de compuestos volátiles orgánicos como alcoholes, ésteres y aldehídos dependiendo de la película sensible depositada sobre los electrodos de ellos. Para caracterizar los sensores se utilizan dos tipos de sistemas los estáticos y los dinámicos, los sistemas dinámicos se utilizan cuando se requiere una respuesta en tiempo real del sistema, para caracterizarlos se pueden utilizar algunas

entradas típicas como es el caso de la función escalón la cual nos proporciona información útil del sistema, es fácil de generar y es un cambio abrupto. Se pretende en este trabajo, estudiar y analizar la respuesta transitoria de los sensores QCM utilizando un ajuste bi-exponencial para así intentar predecir la respuesta en estado estable a partir de la respuesta transitoria con el fin de disminuir el tiempo de medición y probablemente el tiempo de toma de decisiones. Con esto los objetivos de este trabajo se describen a continuación.

Objetivo general

Predecir la respuesta en estado estable de los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo a partir de la respuesta en estado transitorio.

Objetivos particulares

1. Mejoramiento del sistema dinámico de medición de respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo.
2. Medición de respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo con distintos espesores de películas sensibles.
3. Medición de respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo para distintas muestras.
4. Medición de respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo a distintas concentraciones.
5. Modelado de la respuesta transitoria de los puntos anteriores.
6. Estudio de la predicción de la respuesta en estado estable de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo a partir del tiempo de respuesta en estado transitorio.
7. Disminuir la respuesta en estado estable de los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo a partir de la respuesta en estado transitorio.

Capítulo 2: Marco teórico

2.1. Análisis de la respuesta transitoria

En un sistema de primer orden hay un elemento que almacena energía y otro que la disipa. La relación entre la entrada $x(t)$ y la salida $y(t)$ viene dada por una ecuación diferencial del tipo

$$a_1 \frac{dy(t)}{dt} + a_0 y(t) = x(t) \quad (4)$$

Aplicando la transformada de Laplace se obtiene

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1}{a_1 s + a_0} \quad (5)$$

Recordando que la sensibilidad estática está dada por $k = 1/a_0$ y la constante de tiempo del sistema como $\tau = a_1/a_0$ se reduce la ecuación 5 en la ecuación 6, la cual se conoce como la función de transferencia

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{k}{\tau s + 1} \quad (6)$$

Apliquemos a este tipo de sistemas una entrada escalón unitario $y(t) = u(t)$ cuya transformada de Laplace es $Y(s) = 1/s$ al sustituir este último a la función de transferencia y separando en fracciones parciales se obtiene la ecuación 7.

$$Y(s) = \frac{1}{s} - \frac{1}{s + 1/\tau} \quad (7)$$

Aplicando la transformada inversa de Laplace a cada uno de los términos se encuentra la respuesta en el tiempo a una entrada escalón unitario que es la que se muestra en la ecuación 8.

$$y(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (8)$$

Al calcular la primera derivada de la señal y evaluarla en cero se obtiene la ecuación 9. La constante de tiempo (respuesta transitoria) es a menudo una cantidad variable que depende de la muestra de gas y de su concentración.

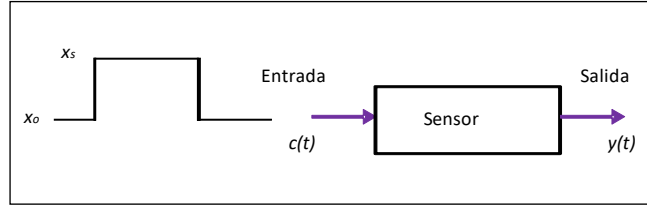


Figura 15. Estímulo de entrada al sensor como una función escalón.

$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1}{\tau} \quad (9)$$

En la Figura 15 se muestra el estímulo en escalón de amplitud x_s aplicado a la entrada del sensor con una duración de tiempo t , el estímulo de entrada se supone que se trata de una función escalón ideal en concentración, lo cual va a provocar una respuesta $y(t)$ a la salida. La respuesta se encuentra dividida en cuatro partes (Figura 16) donde la primera región (I) es la respuesta transitoria, la cual está caracterizada por una constante de tiempo τ_r (tiempo de subida). La segunda región (II) es el complemento de la respuesta transitoria cuando ya la respuesta tiende a su valor en estado estable (región III), el cual tiene una magnitud $\Delta y = y_s - y_0$. Por último, la cuarta región (IV) es la región de recuperación la cual se caracteriza por un tiempo τ_d (tiempo de bajada) [27].

Es más común estimar el parámetro del sensor usando la región III que es la respuesta en estado estable ya que esto elimina cualquier variabilidad del sistema. Sin embargo, en algunas situaciones hay algunos beneficios al usar la

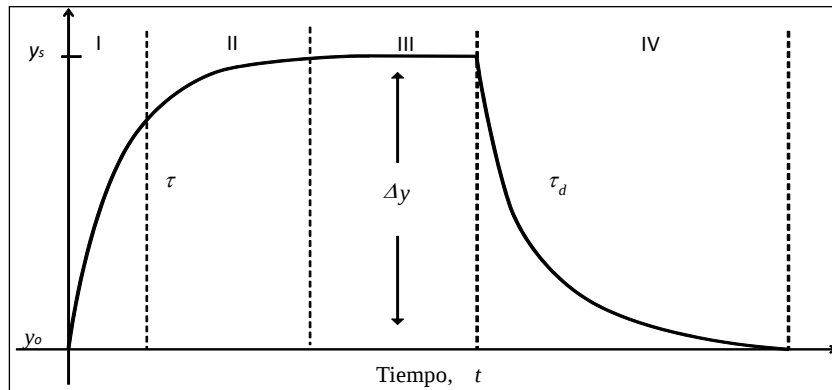


Figura 16. Respuesta de salida con las cuatro regiones características marcadas, la I es la respuesta transitoria [27]

información dinámica o transitoria. Por ejemplo, cuando el tiempo de respuesta del sensor es muy largo (del orden de minutos) puede ser mejor utilizar la pendiente inicial de la respuesta transitoria, la cual puede ser medida en unos cuantos segundos. El método es aceptable cuando el sensor es bastante estable de manera que la pendiente inicial sea una predicción del valor final en estado estable [20, [27]. La respuesta de los sensores QCM no se ajusta a una exponencial simple es por ello que se plantea un ajuste bi-exponencial [27,[28] como el mostrado en la ecuación 10.

$$y = C - k \left(e^{-\frac{t}{\tau_1}} + b e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right), \quad (10)$$

donde C es el parámetro asociado a la respuesta en estado estable, k y b son amplitudes de las exponenciales, τ_1 y τ_2 son constantes de tiempo. Al derivar la ecuación 10 y evaluarla en un tiempo $t = 0$ se obtiene

$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{k}{\tau_1} + \frac{kb}{\tau_2} \quad (11)$$

Por otro lado al evaluar la ecuación 10 en un tiempo $t = 0$ se obtiene

$$C = k + kb \quad (12)$$

Una posible desventaja en la utilización de este método es que es necesario conocer los valores exactos de las constantes de tiempo del sensor, si se tuviesen de alguna manera este método reduce considerablemente el tiempo de medición.

A continuación se describirá lo que algunos autores han reportado acerca de la respuesta transitoria.

Como se ha mencionado la mayoría de las investigaciones se realizan para respuestas en estado estable, se ha encontrado en la literatura que realizaron un análisis de componentes principales para etanol, tolueno y o-Xileno para sensores semiconductores (TGS 822) entre la respuesta estacionaria y la respuesta transitoria, encontraron que para el caso del estado estacionario obtuvieron una selectividad de 66%, mientras que para el caso de la transitoria la selectividad de los sensores fue de 100% para tolueno mientras que para los

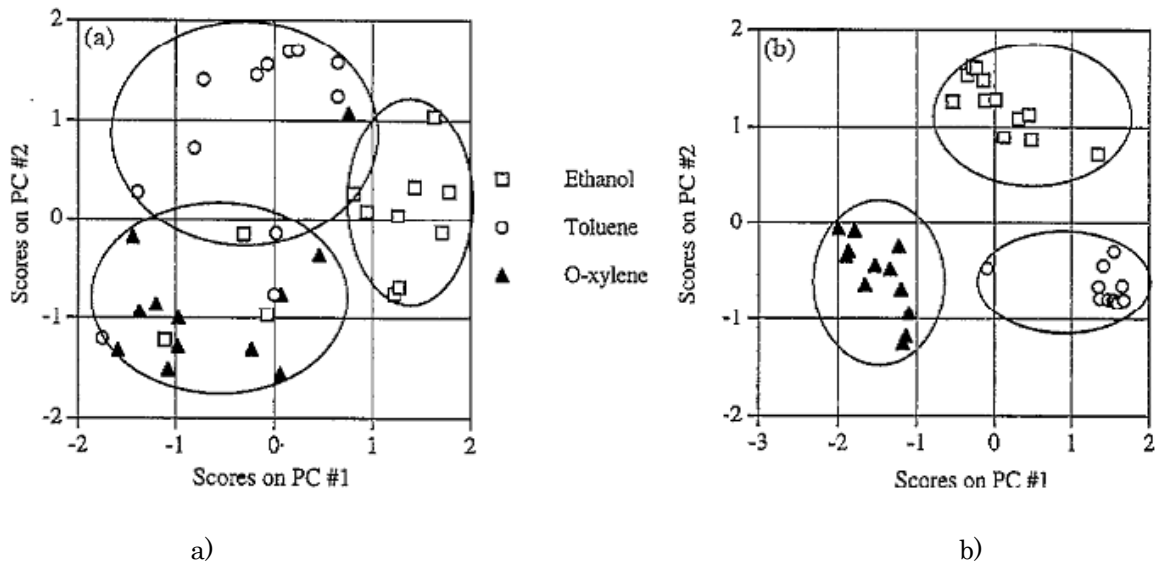


Figura 17. Análisis de PCA para sensores TGS822 a) sin utilizar respuesta transitoria, b) utilizando respuesta transitoria. [29]

otros dos compuestos obtuvieron una selectividad del 95% como se muestra en la Figura 17 [29].

Otra de las aplicaciones que se han desarrollado con sensores semiconductores es la detección de aceite de pino en su estado gaseoso, ellos calculan la pendiente de los tres primeros minutos de la exposición del gas, al graficar estas pendientes ellos encuentran un pico que es apreciable para cada concentración (Figura 18). Al realizar un análisis de componentes principales para las pendientes, la respuesta en estado estable (diferencia de voltaje) y el pico encontrado, este último da una identificación rápida y precisa de la concentración del aceite, sin embargo, para tener una deducción precisa necesita un sistema de medición precisa y un filtro de señal adecuada [30]

Otra forma en la que han tratado de reducir las constantes de tiempo de los sensores es disminuyendo el espesor de la película sensible. En este caso se realizó para nanocristales de bronce de tungsteno para sensores de pH con película dopada con Cloruro de sodio, al disminuir el espesor de la película sensible se disminuye la constante de tiempo de la respuesta [31]. También se

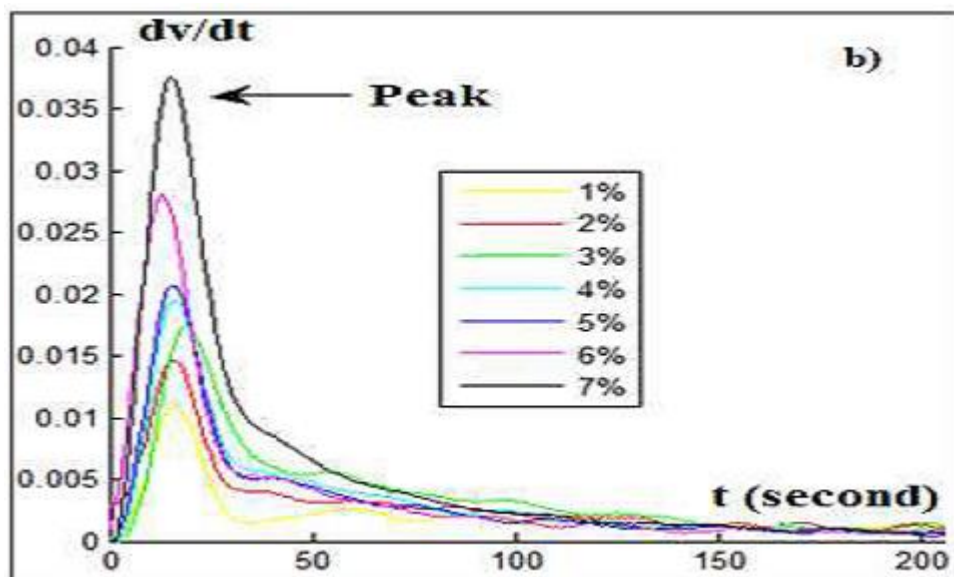


Figura 18. Curva de derivada del sensor para diferentes concentraciones de aceite de pino [30]

han realizado diferentes estructuras de películas de nanotubos de tungsteno para mejorar la selectividad y sensibilidad de detección de los sensores (Figura 19), además de que modulando la temperatura de operación de la película de óxido metálico se altera el proceso de difusión y reacción química en la superficie del sensor [32].

Se ha tratado de caracterizar la respuesta transitoria para sensores de óxido metálico con respecto a la concentración, la temperatura y la humedad relativa realizando un ajuste exponencial simple. Los vapores que se utilizaron para verificar su teoría fueron alcohol isopropilico y acetona, sin embargo, sólo

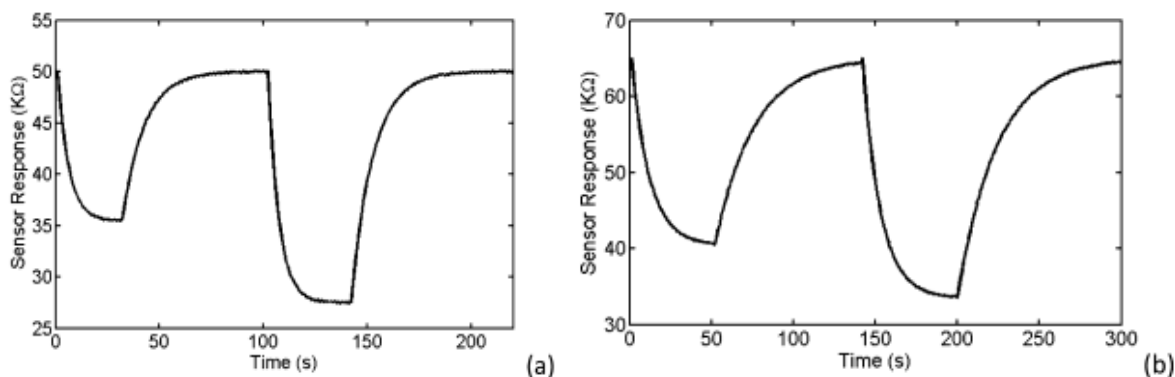


Figura 19. Respuesta dinámica del sensor con dos estructuras diferentes. a) nano puntos, b) nano tubos [32].

de éste último realizaron el análisis de humedad relativa y temperatura. Con una concentración de 5.4 ppm de acetona encontraron una $\tau=58.7s$ mientras que para una concentración de 2 ppm de alcohol isopropílico encontraron una $\tau=11.1s$, manteniendo una temperatura de 270°C (Figura 20).

Muestran que la constante de tiempo adquiere una dependencia con la temperatura y manteniendo fija la humedad relativa con 0, 4, 38, 79%, al realizar un barrido de 270 a 350 °C. También presenta una dependencia con la temperatura al mantener fija la concentración de 0, 20, 89, y 127 ppm, en el mismo rango de temperatura ambas para el caso de acetona tanto para el tiempo de subida y el de bajada (Figura 21) [33].

Por otro lado, para reducir el tiempo de medición de los sensores de óxido metálico investigaron el valor máximo de la media móvil exponencial (denotada por E_a) de la resistencia del sensor.

La función sugerida está disponible en un instante de tiempo particular a principios del transitorio, mucho antes de que la respuesta del sensor alcance su estado estable.

Debido al parámetro (único) involucrado en su cálculo, el valor exacto en tiempo se puede ajustar E_a . Esta flexibilidad permite usar un banco de

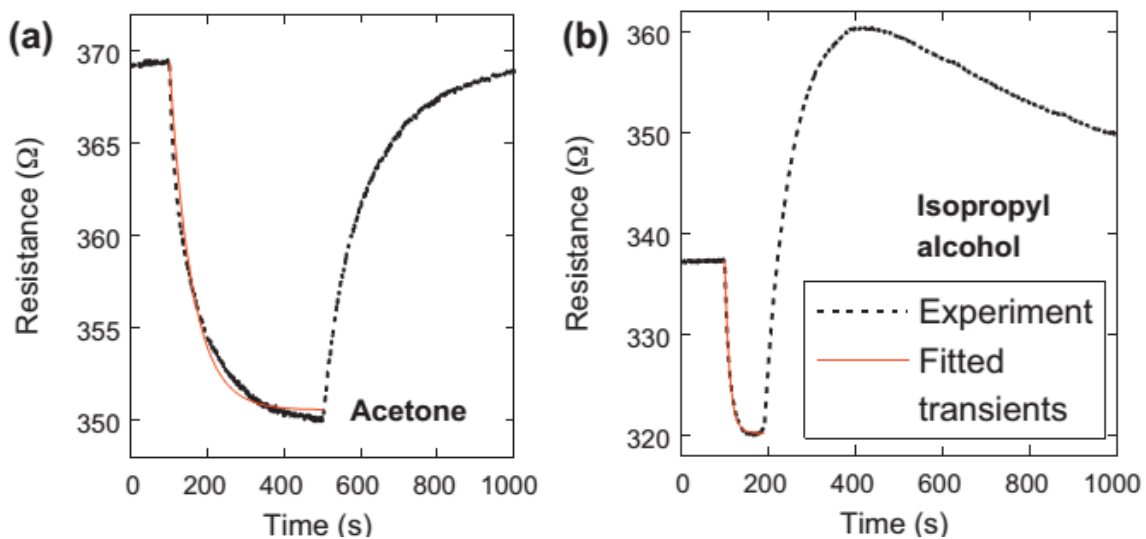
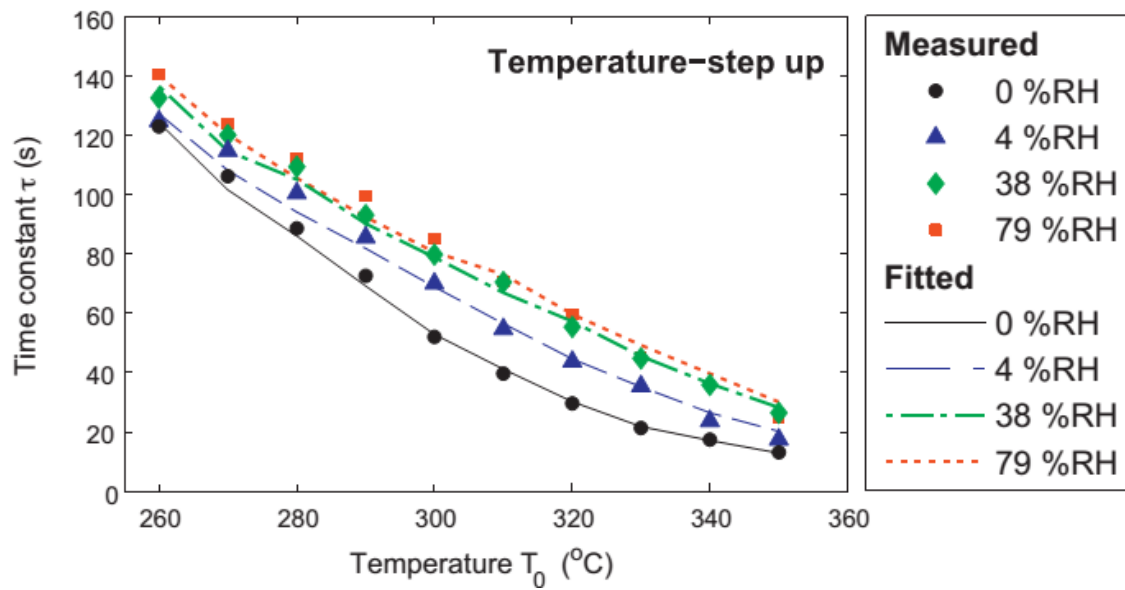
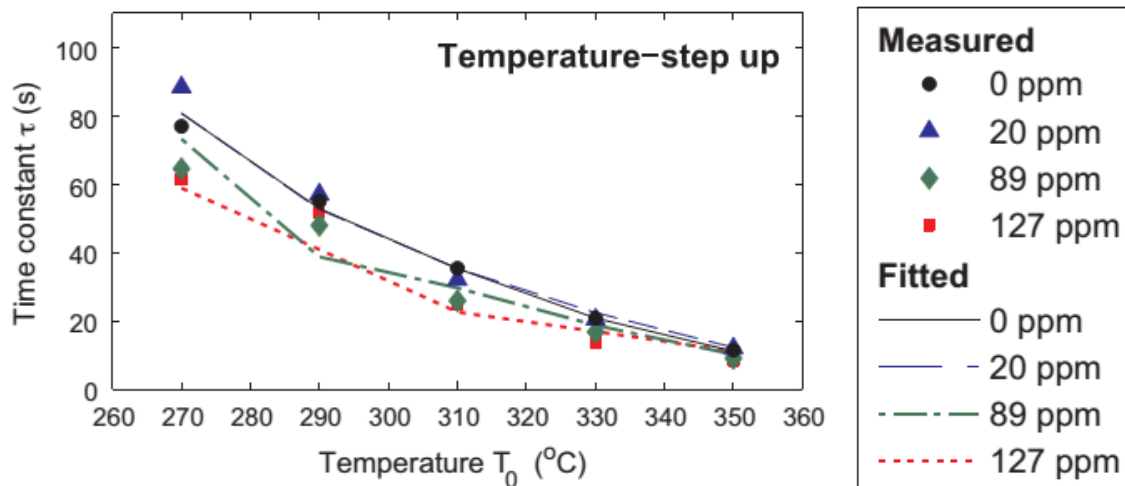


Figura 20. Respuesta del sensor y ajuste exponencial simple [33].

extractores de funciones en la misma señal, donde el proceso de reconocimiento se alimenta con nueva información del transitorio sobre la marcha a medida que cada característica esté disponible, el valor de α se encuentra entre $[0,1]$ y es un parámetro de suavizado que determina el ancho de banda del filtro implementado.



a)



b)

Figura 21. Constantes de tiempo a la dependencia de temperatura a) diferentes humedades, b) diferentes concentraciones [33]

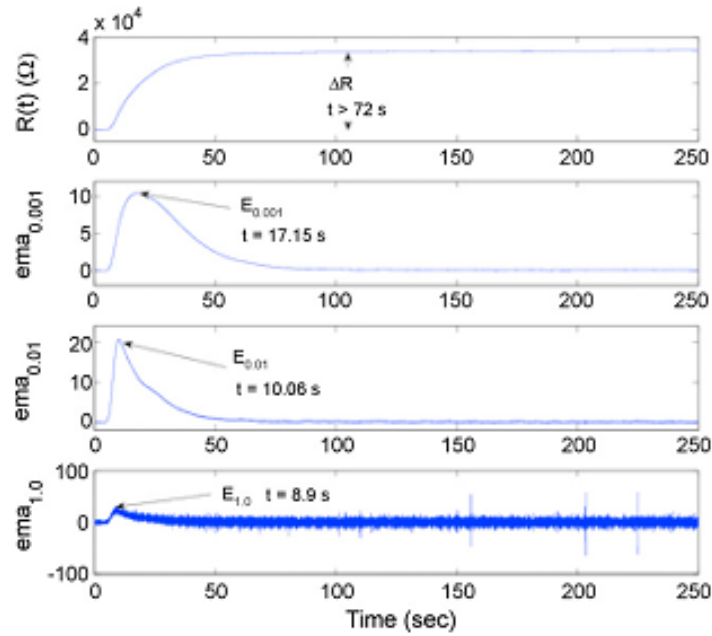


Figura 22. Respuesta del sensor de óxido metálico y función ema para diferentes α [34]

En la Figura 22 se muestra la respuesta del sensor original junto con tres curvas al aplicar el operador ema con diferente α , el pico se relaciona linealmente con el estado estable de la respuesta. Se observa, que sin el operador ema ni el suavizado el estado estable se alcanza en un tiempo mayor a 72 segundos, mientras que conforme se aplica el operador ema y variando α el pico se origina en un tiempo menor a 72 s, con un $\alpha=1.0$ el pico aun es distinguible y se encuentra en $t=8.9$ s con lo que pueden disminuir el tiempo de respuesta en un 87% [34].

2.2. Método de ajustes sucesivos

En el presente trabajo, se propone un método de ajustes sucesivos para poder predecir la respuesta en estado estable. Dicho método consiste en ajustar punto a punto a una bi-exponencial hasta que el estado estacionario estuvo bien establecido.

La curva de respuesta se ajustó a la ecuación 10 a medida que se van adquiriendo los datos de la medición. Es decir, se adquiere el primer dato de la respuesta del sensor, se realiza el primer ajuste y se guardan los parámetros calculados. Luego se adquiere un nuevo dato, se realiza el ajuste usando los dos puntos guardándose los nuevos parámetros calculados. Este proceso se repitió para todos los datos adquiridos de la respuesta del sensor. Finalmente, se grafican todos los parámetros para su análisis.

En la Figura 23a se muestra la respuesta del sensor junto con el ajuste deseado, en la Figura 23b se muestra la evolución del parámetro C que se pretende encontrar. La ventaja de este método es poder predecir la respuesta en estado estable de los sensores de gas sin necesidad de conocer los tiempos de respuesta del sensor como en el caso del método de la derivada. Como desventaja sería el tiempo de cómputo de la ejecución del programa y el criterio de finalización al no tener convergencia en los primeros ajustes. Para solventar

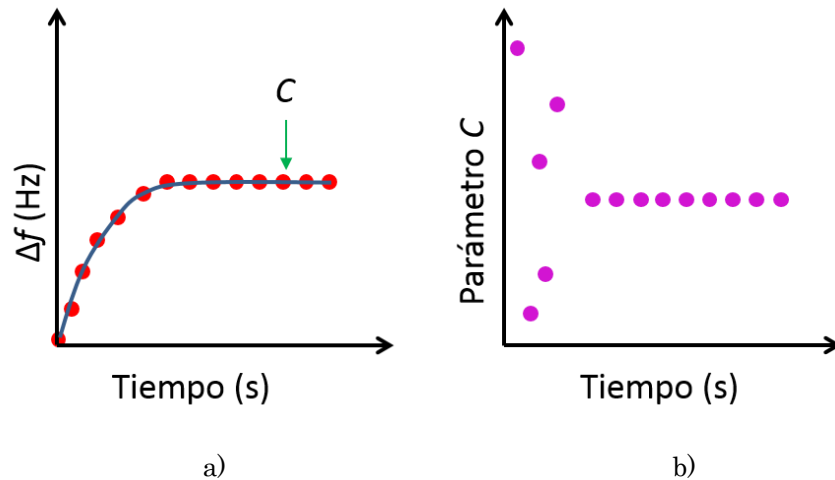


Figura 23. a) Ajuste bi-exponencial, b) parámetro C

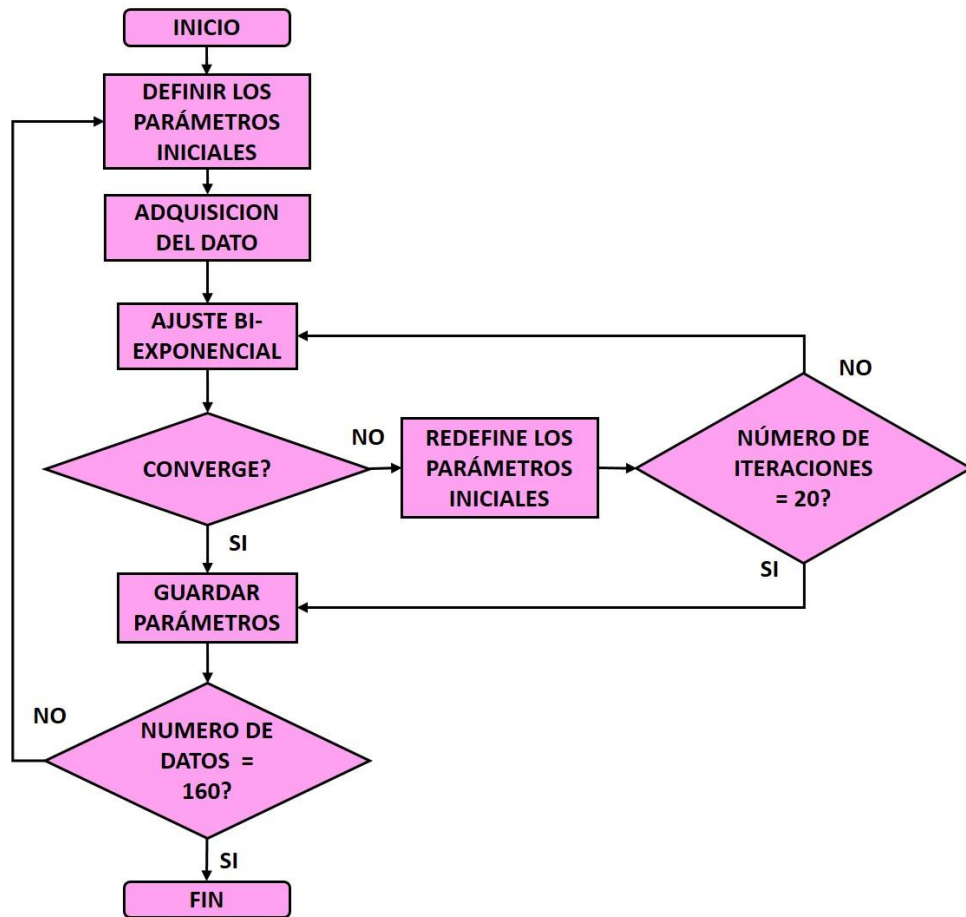


Figura 24. Diagrama de flujo del método de ajustes sucesivos.

dichas desventajas lo que se propuso para el caso de la convergencia fue poner la condición de que si después de 20 ajustes no existía convergencia guardara los últimos parámetros encontrados y continuara con el siguiente dato. El proceso se detiene hasta que todos los datos han sido ajustados, en este caso 160 para el frecuencímetro 1, como se muestra en la Figura 24.

2.3. Ajuste exponencial y ajuste bi-exponencial

En estadística, la regresión no lineal es un problema de inferencia para un modelo tipo

$$y_u = f(x_u, \theta) + \epsilon_u \quad (13)$$

En este método son de gran importancia los valores iniciales puesto que una buena solución lineal proporciona una rápida convergencia, por tanto, sea $\theta_{i0}; i = 1, 2, 3, \dots, p$ los valores iniciales de los parámetros involucrados en el modelo. Y, haciendo un desarrollo en serie de Taylor para la ecuación 13 alrededor de $\theta = \theta_{i0}$ y eliminando los términos no lineales que aparecen se puede llegar a la ecuación 14

$$y_u = f_u^0 + \sum_{i=1}^p z_{iu}^0 \beta_i^0 + \epsilon_u \quad (14)$$

donde $f_u^0 = f(x_u, \theta_0)$; $\beta_i^0 = \theta_i - \theta_{i0}$; $y z_{iu}^0 = \left[\frac{\partial f(x_u, \theta_u)}{\partial \theta_i} \right]_{\theta_u = \theta_0}$, se observa que la ecuación 14 es un modelo de regresión lineal múltiple. Estimando ahora los valores para β_i^0 aplicando la teoría de mínimos cuadrados lineales se obtiene la ecuación 15 para el $n+1$ valor

$$\theta_{n+1} = \theta_n + (z_n^T z_n)^{-1} z_n^T (y - f^n), \quad (15)$$

donde, z_n son las derivadas de los parámetros que se desean ajustar de la ecuación dada, z_n^T es la transpuesta de z_n al producto de estos dos parámetros se obtiene la inversa, y corresponde a la respuesta del sensor, los datos medidos que se desean ajustar, f^n es la función evaluada en los parámetros iniciales θ_n .

De esta manera el proceso es iterativo, interrumpido hasta alcanzar la convergencia deseada dada por la ecuación 16.

$$|\theta_{i(n+1)} - \theta_{in}| \leq \delta \quad (16)$$

Este parámetro no está completamente establecido es más bajo la experiencia del programador, se sugiere que sea menor del 0.5 [35].

La Figura 25 muestra el diagrama de flujo del ajuste realizado, primero se coloca el nombre del archivo que contiene los datos de la respuesta del sensor, se grafican los datos para elegir el área de ajuste, se cambia la forma de la respuesta a posición opuesta (espejo), se colocan los parámetros iniciales y se procede a realizar el ajuste con ayuda de la ecuación 15 se pregunta si ha llegado a la convergencia si no los parámetros calculados se toman como los parámetros iniciales y nuevamente se realiza el ajuste, en el caso contrario se grafica el

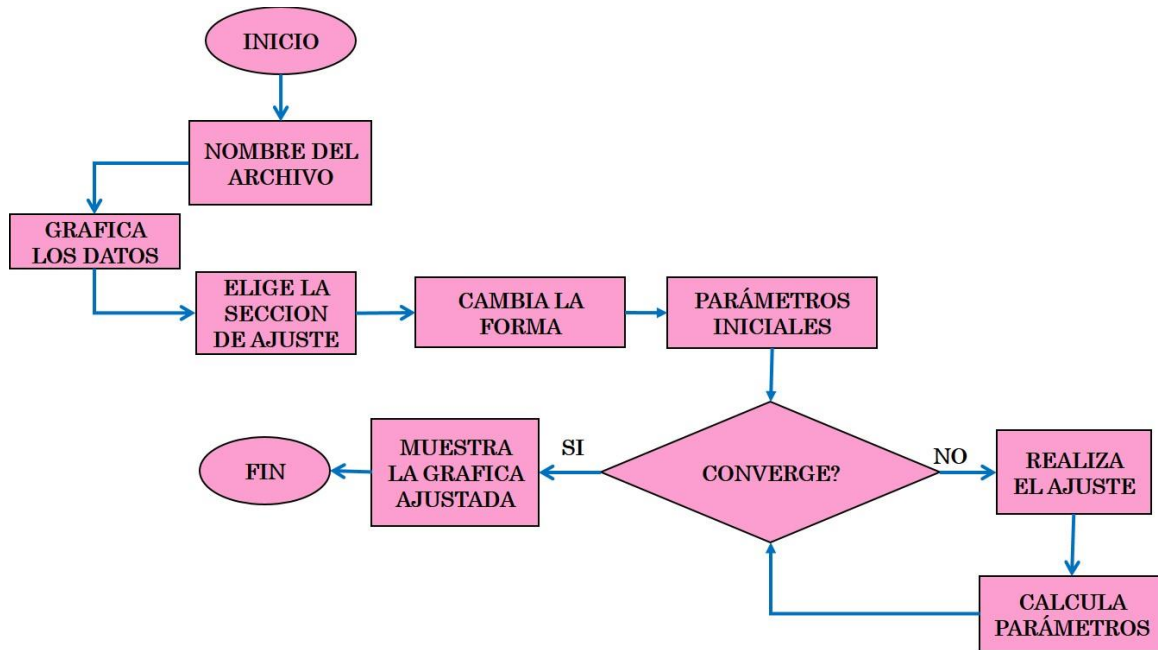


Figura 25. Diagrama de flujo del ajuste.

ajuste junto con los datos de la respuesta del sensor. Éste método se utilizó para un ajuste exponencial simple y el ajuste bi-exponencial.

Primero se realizó el ajuste a una exponencial simple como se muestra en la Figura 26, se puede observar la respuesta del sensor y el ajuste realizado por el programa, sin embargo, no se ajusta a los datos experimentales que es la parte de estudio, obteniendo un coeficiente de correlación bajo de 0.6340. Como

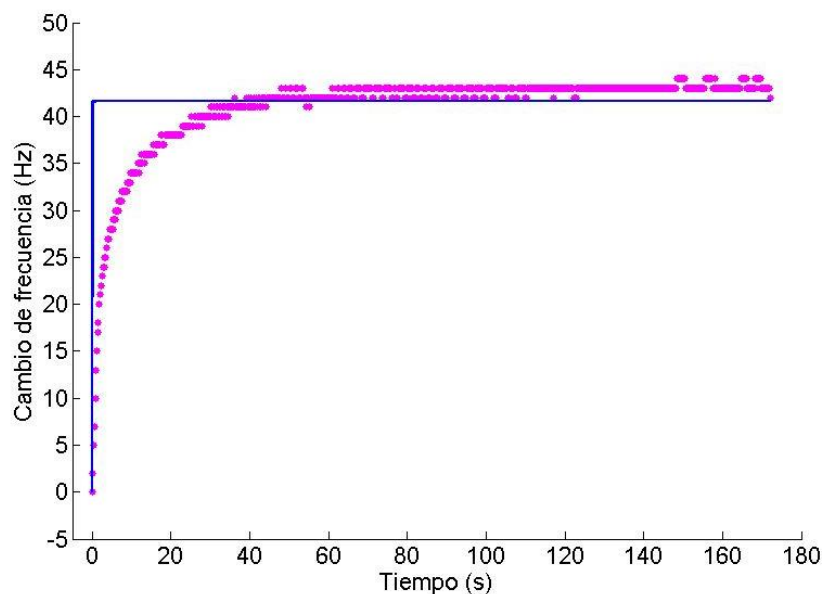


Figura 26. Ajuste a una exponencial simple

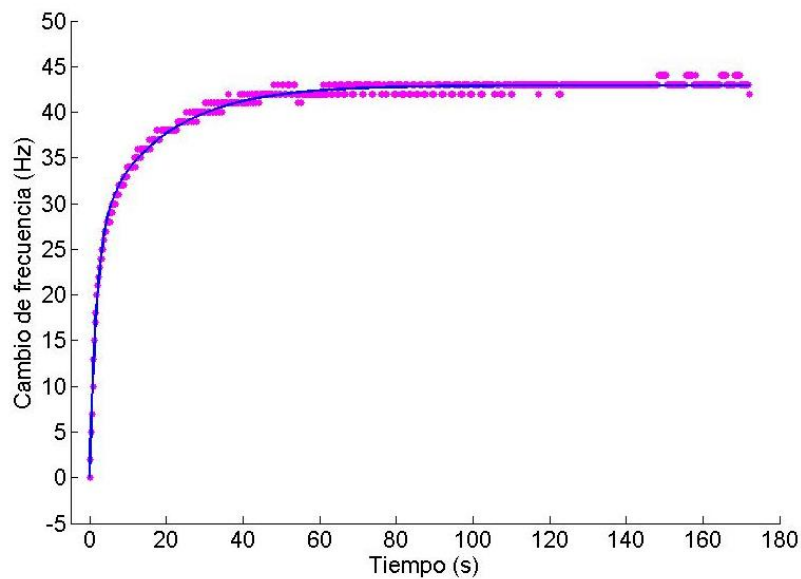


Figura 27. Ajuste bi-exponencial

mencionamos anteriormente los sensores QCM no responden a un ajuste de una exponencial simple.

En la Figura 27 se muestra la respuesta del sensor y el ajuste bi-exponencial realizado, se observa que el ajuste es bueno en especial en la parte transitoria obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9892.

Capítulo 3. Arreglo experimental

3.1. Sistema dinámico

El sistema (Figura 28) consiste en un generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos, en donde la muestra líquida a caracterizar se coloca en un vial con temperatura controlada y un flujo de aire arrastra los vapores de la muestra hacia al sensor [36]. Un sistema de válvulas que genera el pulso de gas en escalón aplicado al sensor [37], la muestra diluida en un gas acarreador (aire) viajó a través de una tubería hacia la cámara que contiene el sensor de manera contante. La celda de medición se colocó en un baño térmico a una temperatura de $20^{\circ} \pm 0.1^{\circ} \text{C}$. Dos frecuencímetros que registra las vibraciones del sensor el primero de 1 dato por segundo, el segundo de 5 datos por segundo ambos con una resolución de $\pm 1 \text{ Hz}$, la respuesta es almacenada para su posterior análisis [38].

El análisis de la respuesta se lleva a cabo mediante un programa elaborado en Matlab mediante un modelo bi-exponencial. Ya que es el que mejor se ajusta a la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de

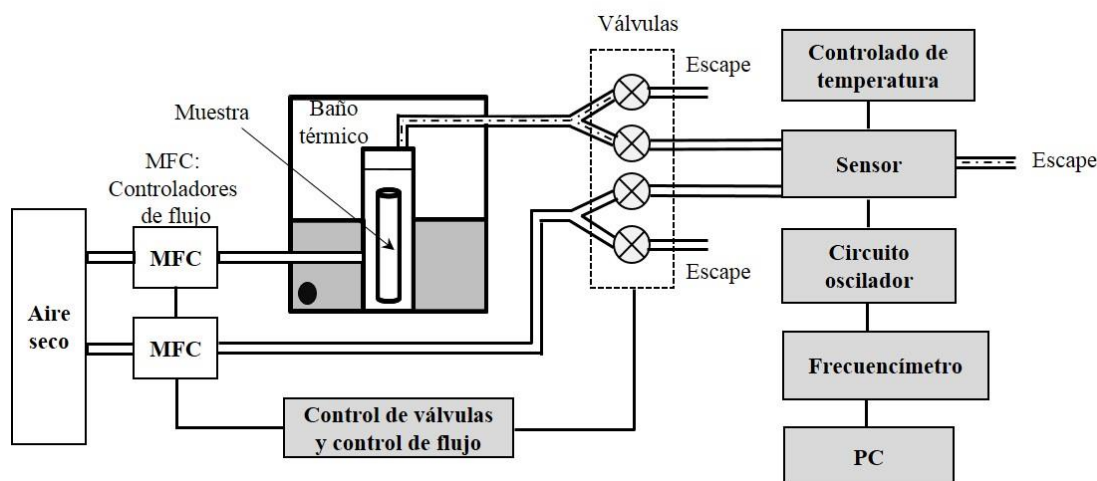


Figura 28. Sistema dinámico

cuarzo y que dicho modelo puede estar relacionado con el fenómeno de la difusión de las moléculas de gas hacia adentro de la película sensible.

3.2. Técnica de peso perdido

La variable que se desea caracterizar es la concentración de los gases. Definida como el cociente de la masa total de un componente del fluido entre un volumen determinado. Ésta concentración está influenciada por la velocidad de evaporación del fluido, pues de ello depende la masa total de la sustancia que se transfiere al aire, por medio de la evaporación.

Para la caracterización de la velocidad de evaporación de la muestra (D_r), se emplea la técnica de peso perdido. Esta consiste en que de manera experimental, se coloca la sustancia a caracterizar y se deja evaporar durante un tiempo determinado t y medir la diferencia de peso con ayuda de una balanza analítica, este proceso se realiza 4 veces. Una vez obtenido este dato se calcula D_r mediante la ecuación 17.

$$D_r = \frac{m \times 10^6}{t} \quad (17)$$

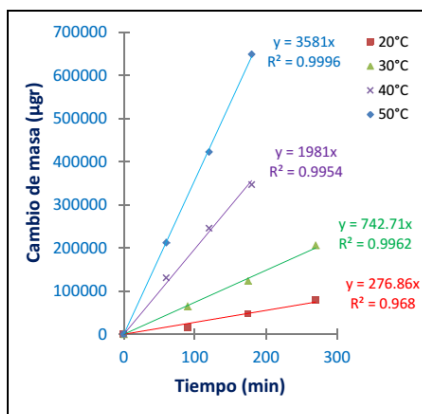
Una vez encontrada la velocidad de evaporación se puede calcular la concentración mediante la ecuación 18

$$C = \frac{k D_r \times 10^3}{F}, \quad (18)$$

donde C está en ppm, D_r en $\mu\text{g}/\text{min}$, F en ml/min y k es un factor de conversión dado por la ecuación 19.

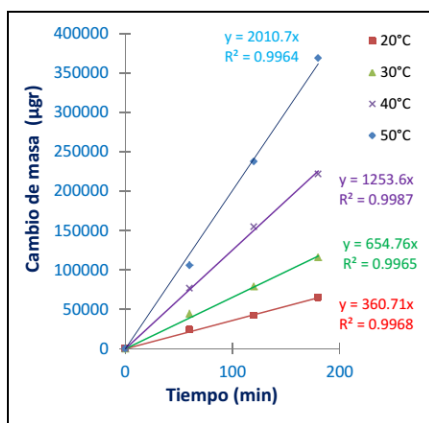
$$k = \frac{22.4}{M} \cdot \frac{273+T}{273} \cdot \frac{p}{760}, \quad (19)$$

donde M es el peso molecular de la muestra en gr/mol , T es la temperatura del vapor diluido en grados *centígrados* y p es la presión del sistema en *mmHg*.



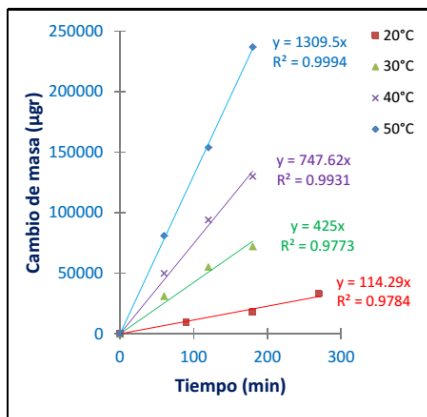
Metanol

Flujo (ml/min)	20° C	30° C	40° C	50° C
100	2113	5668	15118	179958
200	1056	2834	7559	89979
300	704	1889	5039	59986
400	528	1417	3779	44990
500	423	1134	3024	35992



Etanol

Flujo (ml/min)	20° C	30° C	40° C	50° C
100	1914	3475	6653	10672
200	957	1738	3327	5336
300	638	1158	2218	3557
400	479	869	1663	2668
500	383	695	1331	2134



1-propanol

Flujo (ml/min)	20° C	30° C	40° C	50° C
100	473	1743	3171	5758
200	236	872	1586	2879
300	158	581	1057	1919
400	118	436	793	1439
500	95	349	634	1152

Figura 29. Velocidad de evaporación y concentraciones para metanol, etanol y 1-propanol

Por medio de ésta técnica se puede encontrar la velocidad de evaporación de cualquier compuesto, así como calcular la concentración que fluiría por el sistema. Se presentan en la Figura 29 el cambio de peso conforme pasa el tiempo para metanol, etanol y 1-propanol, para temperaturas de 20, 30, 40 y 50 °C en la cámara de evaporación del generador de vapores, al hacer un ajuste lineal se obtiene un coeficiente de correlación muy cercano a uno es por ello que la

velocidad de evaporación del compuesto a esa temperatura específica sería la pendiente de la curva encontrada. También se muestra la tabla de concentraciones calculadas para los flujos de 200, 300, 400 y 500 ml/min con ayuda de ecuación 16.

3.3. Técnicas de depósito para películas sensibles

Dentro del desarrollo de sensores de gas, el depósito de películas delgadas sensibles es una de las partes importantes, ya que de ésta depende el rango de respuesta del sensor. En el caso de los sensores de gas con oscilaciones de cuarzo existe una variedad de métodos de depósito como son casting [39], atomización ultrasónica [40], spin coating [19], sputtering [39], spray [39], por mencionar algunos. Los más utilizados en el laboratorio se describen a continuación.

3.3.1. Método de Spin Coating

El método consiste en depositar una pequeña cantidad de solución que contenga el material sensible, generalmente un polímero, sobre el sustrato en el

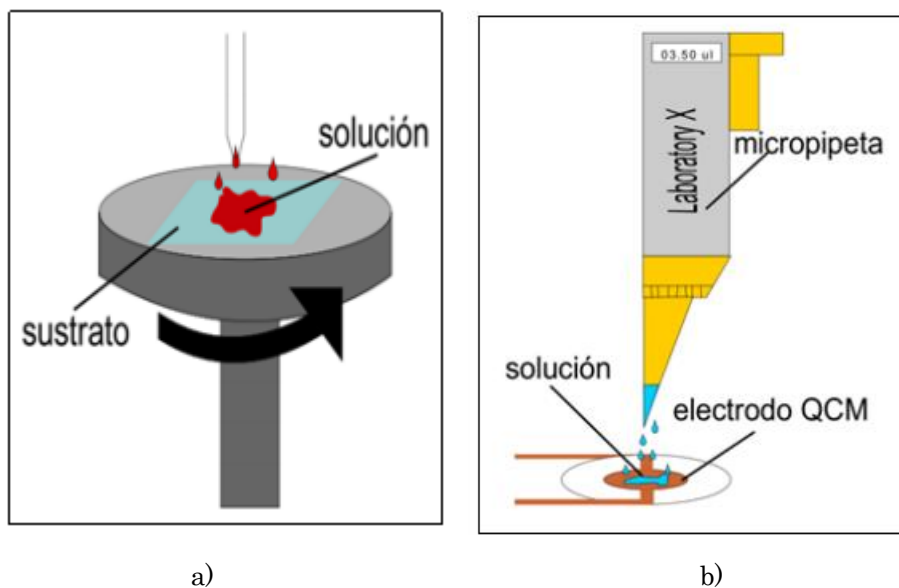


Figura 30. Métodos a) Spin coating [19], b) casting [39]

cual se desea trabajar. Posteriormente se hace girar el sustrato a una velocidad alta alrededor de 3000 revoluciones por minuto, dicha aceleración angular provoca un esparcimiento de la solución sobre la superficie del sustrato obteniendo así una película delgada y uniforme, el parámetro que determina el espesor de la película es la velocidad de giro en relación con el tiempo (Figura 30a) [19].

3.3.2. Método de Casting

Su proceso consiste en la aplicación directa de la solución polimérica sobre el sustrato, esto mediante una micropipeta, la cual es capaz de dispensar soluciones en el orden de μl . La desventaja más grande que se tiene al hacer el depósito por el método de Casting es la ausencia de reproducibilidad de sensores, ya que el espesor de la película no tiene un control específico más que la experiencia propia de la persona quien realiza el depósito (Figura 30b) [39].

3.3.3. Método de atomización ultrasónica

Este método consiste en colocar la solución de la película sobre del sustrato el cual se encuentra en una cámara. Una fina niebla de la solución que contiene la película sensible se produce debido a las vibraciones ultrasónicas del atomizador. El material de película contenida en la niebla es transportado al

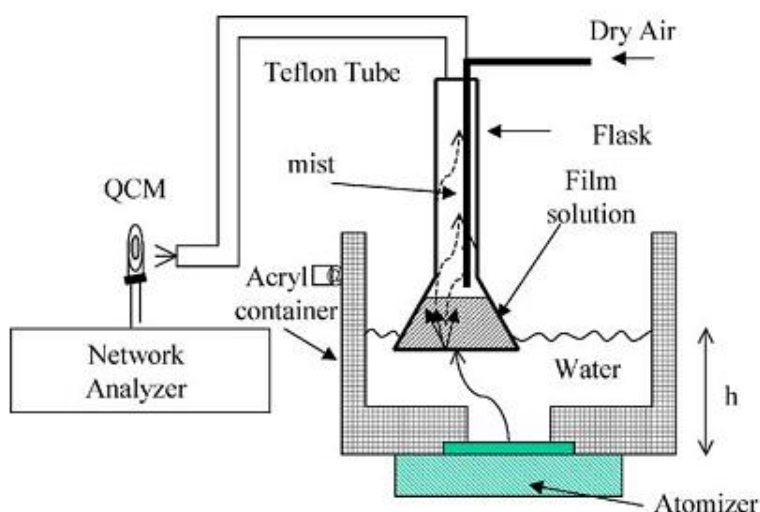


Figura 31. Método de atomización ultrasónica [40].

electrodo del QCM (Figura 31). El espesor de la película sensible depositada depende del tiempo que se exponga a la evaporación [40].

3.4. Alcoholes

Los compuestos volátiles orgánicos son sustancias químicas orgánicas cuya base es el carbono y se evaporan a temperatura y presión ambiental generando vapores, que pueden ser precursores del ozono en la atmósfera. Además del carbono es posible hallar en su composición. Los compuestos orgánicos volátiles tienen propiedades típicas que son responsables de los efectos que provocan en nuestra salud y la del medio ambiente. Este tipo de compuestos pueden ser volátiles, liposolubles, inflamables o tóxicos.

Los alcoholes son el grupo de compuestos químicos que resultan de la sustitución de uno o varios átomos de hidrógeno (H) por grupo hidroxilo ($-OH$) en los hidrocarburos saturados o no saturados, la Figura 32 muestra la estructura molecular de metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol, respectivamente.

Las propiedades físicas de un alcohol se basan principalmente en su estructura. El alcohol está compuesto por un alcano y agua. Contiene un grupo hidrofóbico (sin afinidad por el agua) del tipo de un alcano y un grupo hidroxilo

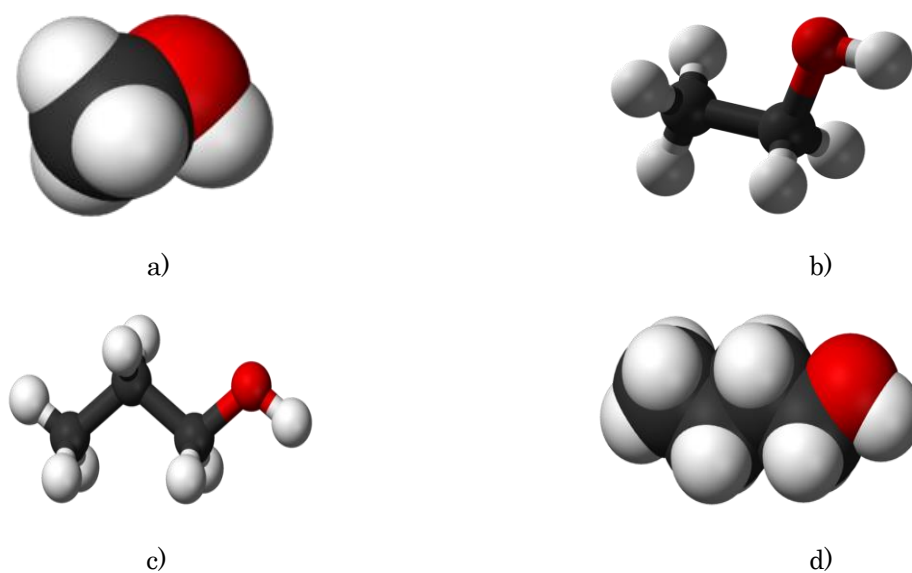


Figura 32 Estructura molecular de algunos alcoholes. a) metanol, b) etanol, c) 1-propanol y d) 1-butanol

Tabla 1. Características físicas de algunos alcoholes.

Nombre	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C	Densidad gr/cm ³	Masa molar g/mol
Metanol	-97.5	64.5	0.793	32.04
Etanol	-114	78	0.789	46.07
1-propanol	-126	97.8	0.804	60.09
2-propanol	-86	82.3	0.789	60.09
1-butanol	-90	117	0.810	74.122
2-butanol	-114	99.5	0.806	74.122

que es hidrófilo (con afinidad por el agua), similar al agua. De estas dos unidades estructurales, el grupo –OH da a los alcoholes sus propiedades físicas y el alquilo es el que las modifica, dependiendo de su tamaño y forma.

Los puntos de ebullición de los alcoholes también son influenciados por la polaridad del compuesto y la cantidad de puentes de hidrógeno. Los grupos OH presentes en un alcohol hacen que su punto de ebullición sea más alto que el de los hidrocarburos de su mismo peso molecular. En los alcoholes el punto de ebullición aumenta con la cantidad de átomos de carbono y disminuye con el aumento de las ramificaciones. La densidad de los alcoholes aumenta con el número de carbonos y sus ramificaciones. Es así que los alcoholes alifáticos son menos densos que el agua mientras que los alcoholes aromáticos y los alcoholes con múltiples moléculas de -OH denominados polioles, son más densos. La Tabla 1 muestra las características principales de algunos alcoholes.

Los alcoholes (metanol, etanol, n-propanol, o iso-propanol) son un tipo de disolventes relativamente «verdes», aunque su volatilidad e inflamabilidad puede originar, si existe una exposición prolongada, problemas de irritación ocular, dolores de cabeza, fatiga o pérdida de concentración. En especial el etanol es utilizado para la creación de bebidas alcohólicas, como recipientes en los medicamentos, elaboración de ambientadores y perfumes, anticongelantes y desinfectantes, disolventes, pegamentos y pinturas.

3.5. Sistema de humedad

La humedad relativa es un parámetro que hay que tener en cuenta ya que los sensores QCM son sensibles a éste. Es por ello que se construyó un sistema para poder variar la humedad relativa dentro de la cámara de medición. El cual consiste en una caja de acrílico, en ella se colocó el humidificador y el sensor de humedad y temperatura RHT03. Con un relevador se enciende o se apaga el humidificador para poder controlar la humedad. Un microcontrolador y una computadora para procesar los datos (Figura 33). Para caracterizar el sistema se realizaron dos diferentes formas de tomar los datos.

La Figura 34a muestra el diagrama de flujo de la prueba 1. Consiste en monitorear la humedad relativa que existe en la cámara, ya que de esa humedad se partirá, en la computadora se coloca el valor de humedad requerida. El humidificador se prende hasta que llega al valor requerido y se apaga, cuando el valor de humedad disminuye al deseado se prende el humidificador y así sucesivamente.

La Figura 34b muestra el diagrama de flujo de la prueba 2. Consiste en se monitorea la humedad relativa que existe en la cámara, en la computadora se coloca el valor de humedad relativa deseada. El humidificado se prende por 30 segundos y espera 1 segundo para verificar si el valor es el deseado de no ser así se prende otros 30 segundos si ya llego al valor deseado se espera 30 segundos y

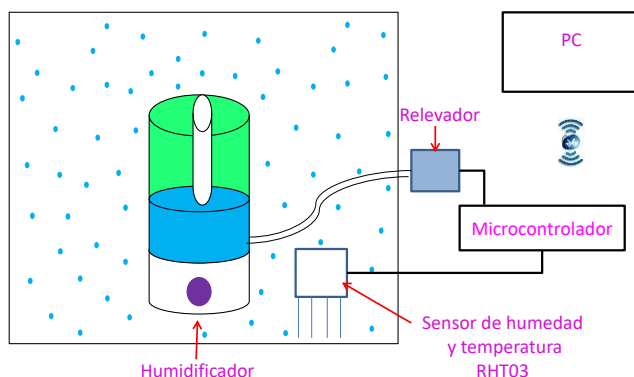


Figura 33. Sistema de humedad elaborado en el laboratorio

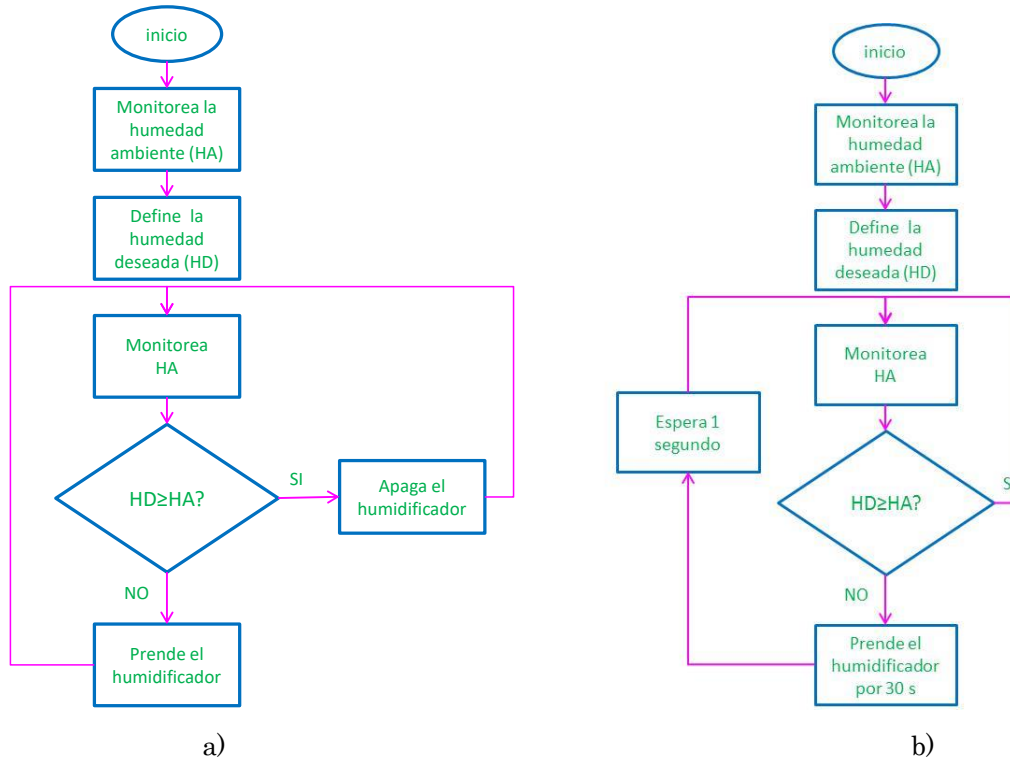


Figura 34. Diagramas de flujo para el sistema de humedad.

vuelve a monitorear la humedad relativa de la cámara, este proceso se repite hasta que el usuario da por terminada la medición.

3.5. Medición de la respuesta de los sensores QCM

Se verifica el comportamiento del sensor de gas cuando se expone a diferentes concentraciones de alcoholes para conseguir esto se requiere mantener fija la velocidad de evaporación y variar el flujo de aire o dejar fijo el flujo de aire y variar la velocidad de evaporación como se muestra en la ecuación 18.

Se coloca la muestra en el baño térmico, en este caso etanol, en la cámara de evaporación a una temperatura de 30 grados centígrados, es decir, una velocidad de evaporación constante de 654.76 $\mu\text{g}/\text{min}$. El sensor QCM se coloca en la cámara de medición a una temperatura de 20 °C, el gas transita por el

sensor a un flujo de 200 ml/min que corresponde a 1737 *ppm*. La respuesta es almacenada en la computadora para su análisis posterior.

Se varía el flujo de aire acarreador a 300, 400 y 500 ml/min para conseguir 1158, 868 y 695 *ppm*, respectivamente.

Se realiza lo mismo que en el punto anterior ahora con la velocidad de evaporación de 1253.6 para alcanzar las concentraciones de 3326, 2217, 1663 y 1330 ppm, con los flujos de aire de 200, 300, 400 y 500 ml/min, respectivamente. Y de 2010.7 $\mu\text{g}/\text{min}$ para alcanzar las concentraciones de 5335, 3227, 2667, 2134 ppm para los flujos de aire de 200, 300, 400 y 500 ml/min, respectivamente.

Se analiza la respuesta del sensor mediante un programa en MATLAB para ajustarla a una función bi-exponencial por medio del método de Gauss-Newton, encontrando así τ_1 y τ_2 graficando los resultados obtenidos.

Se coloca el sensor QCM en la cámara de evaporación a temperatura de 15, 20, 25, 30 y 35° y se le hace pasar una misma concentración de 1737 *ppm*.

Se realizó el análisis de la respuesta con metano y 1-propanol.

Se implementó un sistema para estabilizar la humedad y se analizó la respuesta de los sensores a este parámetro.

Capítulo 4. Análisis de resultados

En el presente capítulo se analizarán los resultados obtenidos, primero se corrobora el adecuado funcionamiento del sistema dinámico para etanol, posteriormente se presenta el método de la derivada, el método alternativo, el comportamiento de los sensores a temperatura y humedad. Finalmente se presentan los resultados obtenidos para metanol, 1-propanol y 1-butanol con el método alternativo que proponemos.

4.1. Depósito de película sensible

Se utilizaron dos tipos de cristales, los primeros cuya área del electrodo es de $7.06 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (C1) y los segundos cuya área es de $9.62 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (C2). En la Tabla 2 y Tabla 3 se muestra el cambio de frecuencia del resonador con respecto a su frecuencia inicial y el equivalente en espesor estimado para cada uno de los sensores realizados para C1 y C2, respectivamente. El espesor se estimó mediante la ecuación (22). Se obtuvieron espesores de 0.041 al 0.280 μm para C1 y de 0.037 al 0.545 μm para C2. Obteniendo en este último un rango mayor de análisis.

Tabla 2. Sensores de gas realizados para C1

	Espesor (μm)	Δf resonador (kHz)
Sensor1	0.041	5.62
Sensor2	0.149	20.5
Sensor3	0.206	28.39
Sensor4	0.280	38.64

Tabla 3. Sensores de gas realizados para C2

	Espesor (μm)	Δf resonador (kHz)
Sensor1	0.037	5.13
Sensor2	0.053	7.37
Sensor4	0.075	10.41
Sensor6	0.161	22.23
Sensor7	0.207	28.58
Sensor8	0.545	75.14

Se procede a medir la respuesta de los sensores de gas obtenidos en la cámara de medición a 20°C con una misma concentración.

En la Figura 35a se muestra la respuesta de los sensores C1 a 1737 ppm de etanol. Como se puede observar, en el caso de los sensores 3 y 4 con un espesor estimado de 0.206 y 0.280, respectivamente, la respuesta es muy inestable.

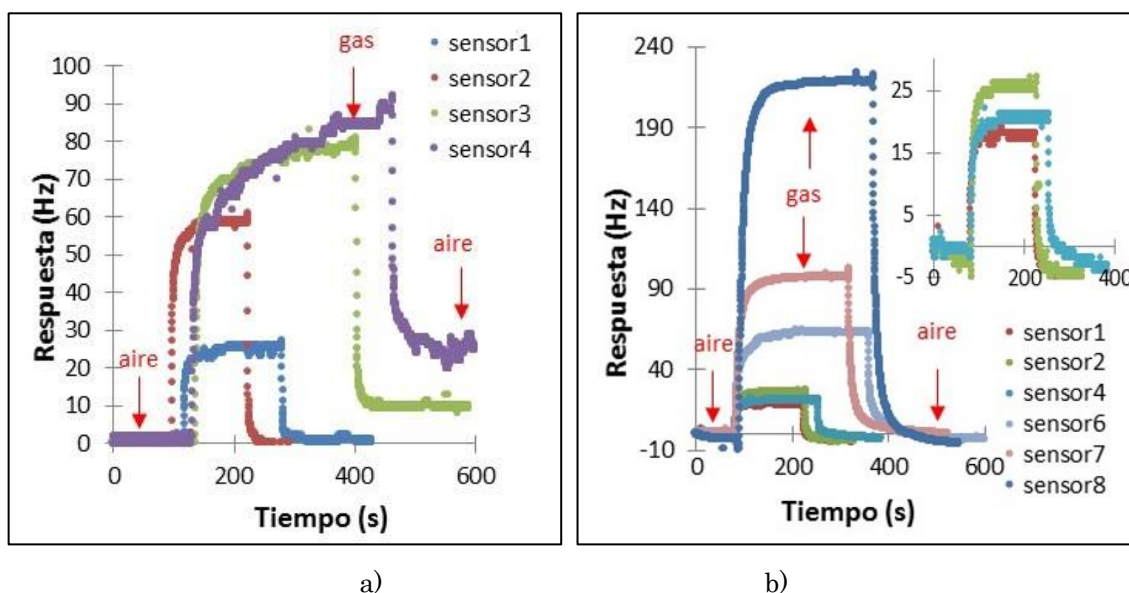


Figura 35. Respuesta de los sensores a 1737 ppm. a) sensores C1, b) sensores C2

Creemos que se debe a la acumulación excesiva de película, la cual puede formar grumos lo que impediría que las moléculas de etanol se mantuvieran absorbidas en la película. Para el caso de los sensores 1 y 2 con espesor estimado de 0.041 y 0.145 la respuesta es estable y reproducible.

En la Figura 35b se muestra la respuesta de los sensores C2 a 1737 ppm de etanol. Como se puede observar, la respuesta es muy estable para todos los espesores. Sin embargo, para los sensores 6, 7 y 8 es necesario un mayor tiempo de medición para llegar a su estado estable.

En el recuadro de la misma figura se observa que el sensor 2 tiene una mayor respuesta que el 1 y el 4 a pesar de tener un espesor menor a los otros dos. Esto es debido a que al realizar la medición la humedad en el laboratorio era de 55% de RH a diferencia de los otros dos en cuyo caso la humedad fue de 43% de RH. Lo cual parece ser que afecta las respuestas de los sensores. Es por ello, que es necesario realizar un análisis más detallado de este parámetro.

En la Figura 36a se muestra el cambio de frecuencia en función del espesor para los sensores C1. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.8393 al realizar un ajuste lineal. Lo cual parece ser que no es adecuado para este tipo de sensores y creemos que es debido a la uniformidad de la superficie de la película sensible.

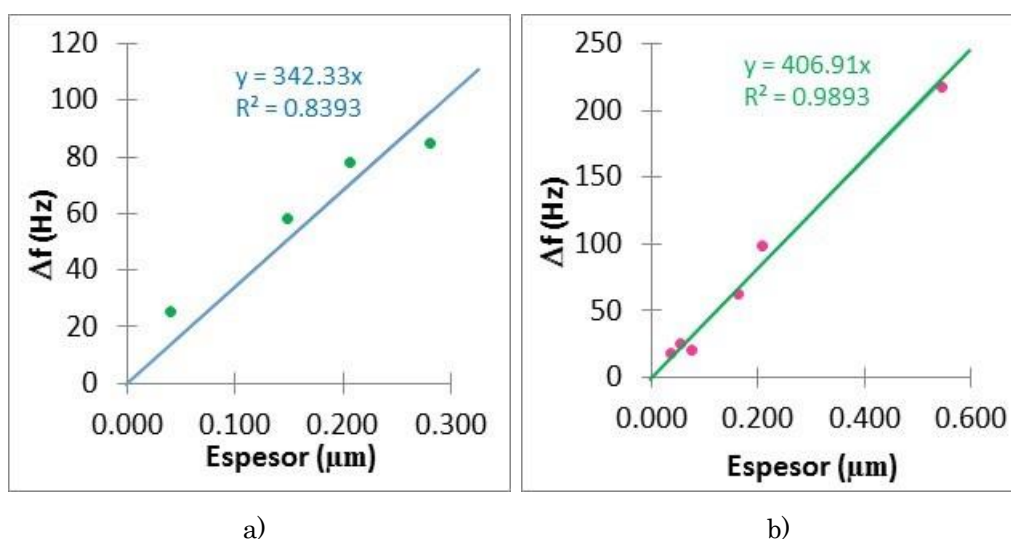


Figura 36. Espesor contra cambio de frecuencia. a) Sensores C1 y b) Sensores C2

En la Figura 36b se muestra el cambio de frecuencia en función del espesor de la película para los sensores C2, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9893 al realizar un ajuste lineal.

4.2. Análisis de la respuesta para Etanol

La respuesta del sensor a etanol se muestra a continuación, primero se verifico la respuesta con ayuda de la ecuación 18, con una misma velocidad de evaporación al ir aumentando el flujo la concentración disminuye, mientras que al permanecer constante un flujo y aumentar la velocidad de evaporación la concentración aumenta. Posteriormente se realizan los ajustes con la ecuación 10, recordemos que el parámetro C está relacionado a la respuesta en estado estable, τ_1 y τ_2 son los tiempos de respuesta transitoria del sensor. Para este caso τ_1 es menor que τ_2 en lo sucesivo la llamaremos tiempo corto y tiempo largo, respectivamente. Se analizan estos parámetros con un frecuencímetro de un dato por segundo (frecuencímetro 1) y un frecuencímetro de cinco datos por segundo (frecuencímetro 2).

La Figura 37a muestra la constante de tiempo corta del sensor a diferentes flujos para el frecuencímetro 1. Como se puede observar, los valores se encuentran muy

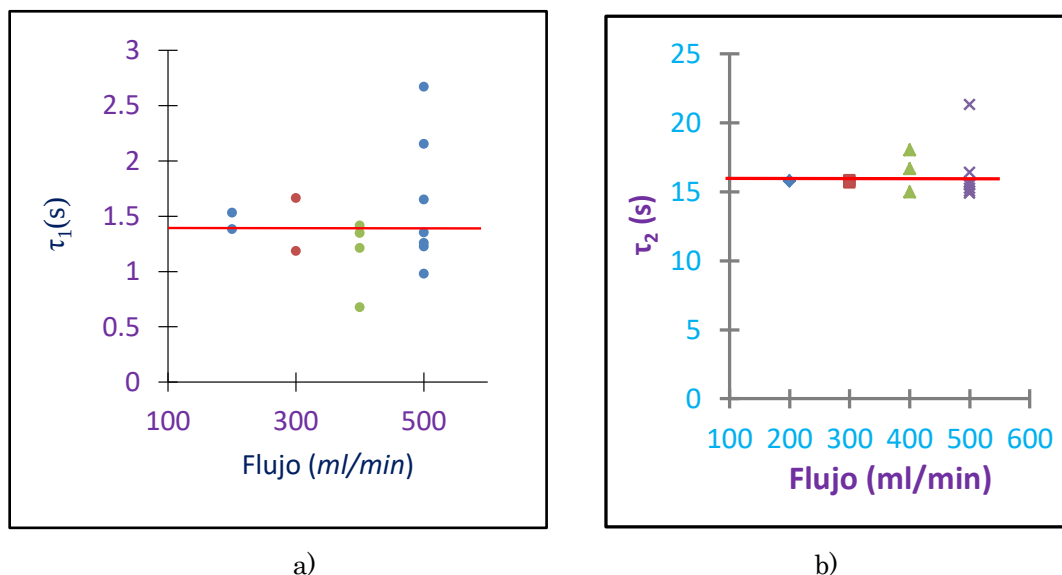


Figura 37. Constantes de tiempo frecuencímetro 1. a) corta y b) larga

dispersos más para el flujo de 500 ml/min. Esto se debe a que al ir aumentando el flujo la concentración disminuye por lo tanto el cambio de la respuesta es menor, es por ello que se tienen menos datos para la realización del ajuste. En promedio se obtuvo una constante corta de 1.41 segundos con una dispersión de 83.68%.

La Figura 37b muestra la constante de tiempo larga del sensor a diferentes flujos para el frecuencímetro 1. Se puede observar que la dispersión es menor comparada con la respuesta corta. La constante de tiempo promedio es de 16.02 segundos con una dispersión de 2.55%.

Para el caso de los datos obtenidos por el frecuencímetro de 5 datos por segundo se obtuvieron las siguientes constantes de tiempo. La Figura 38a muestra la constante de tiempo corta del sensor a diferentes flujos. Como se puede observar los valores son muy parecidos y se agrupan a un mismo valor. El tiempo promedio es de 1.49 con una dispersión del 2.34%. Con ambos frecuencímetros la constante de tiempo corta es muy parecida, sin embargo, con el frecuencímetro2 la dispersión disminuyó considerablemente. La Figura 38b muestra la constante de tiempo larga del sensor a diferentes flujos para el frecuencímetro2. Como se

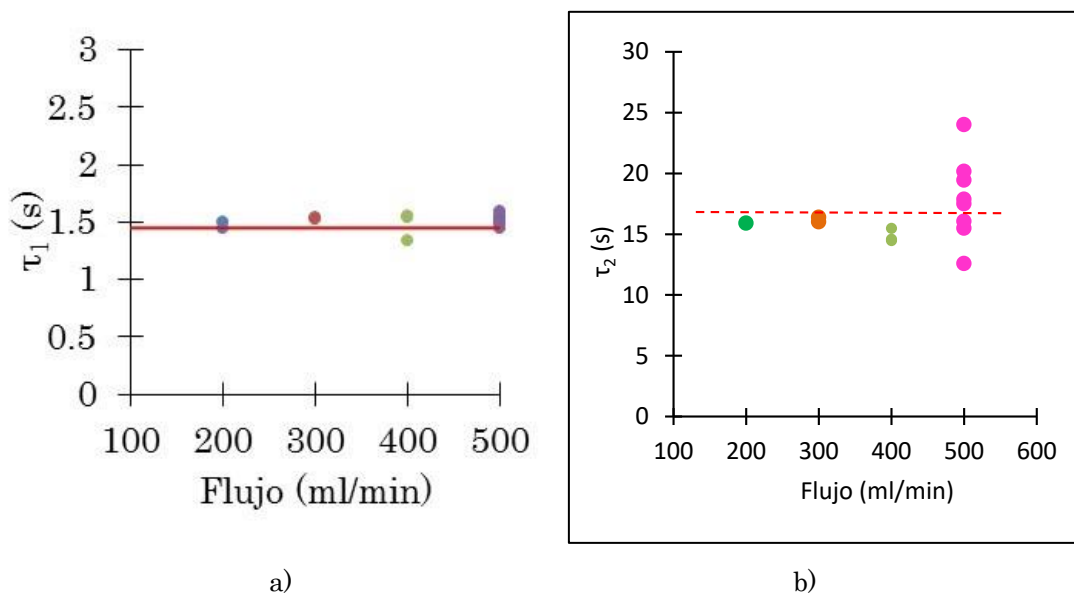


Figura 38. Constantes de tiempo frecuencímetro 2. a) corta b) larga

puede observar, para el flujo de 500 ml/min los datos se encuentran dispersos, cuyo tiempo promedio es 16.65 segundo con una dispersión de 6.42%.

Podemos decir que, hemos encontrado las constantes de tiempo que influyen en el comportamiento del sensor es por ello que estos parámetros se utilizaran para intentar predecir la respuesta en estado estable.

4.2.1. Método de la derivada

Para poder realizar la predicción de la respuesta en estado estable a partir de la respuesta transitoria es necesario conocer los valores de las constantes de tiempo, en la sección anterior las constantes de tiempo promedio encontradas para etanol fueron $\tau_1 = 1.49$ s y $\tau_2 = 16.02$.

Como la respuesta del sensor está formada por dos exponenciales se propone tomarlas como independientes y aplicar la ecuación 9 para cada una de ellas obteniendo la ecuación 20

$$y_c = m_1\tau_1 + m_2\tau_2, \quad (20)$$

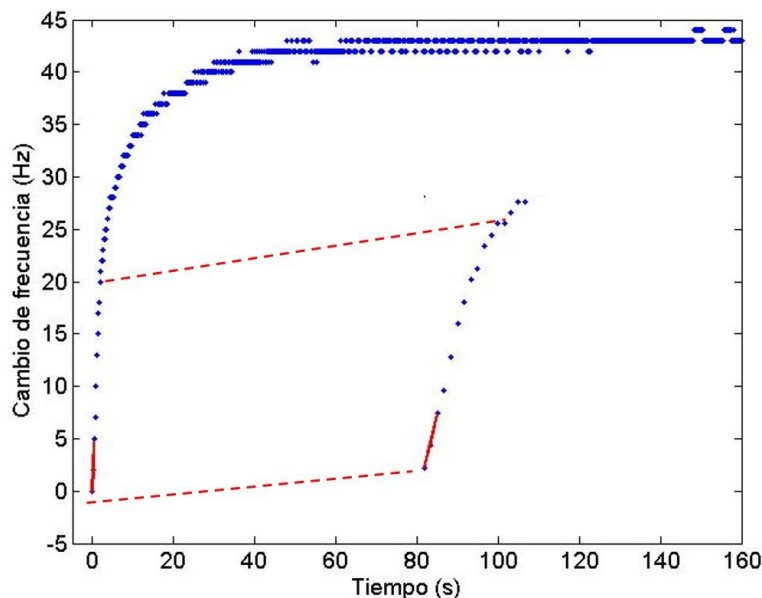


Figura 39. Cálculo de la pendiente. Respuesta corta

donde y_c es la respuesta en estado estable calculada, m_1 y m_2 son las pendientes de la curva en los primeros puntos para cada exponencial y τ_1 y τ_2 son los tiempos de respuesta corto y largo, respectivamente.

Para realizar el análisis se utilizó el frecuencímetro 2, se toman los primeros 3 puntos de la respuesta del sensor, se calcula la pendiente de la recta y se multiplica por τ_1 . Después de 5 segundos se toman los datos de 2 segundos y se calcula la pendiente multiplicando esta última por τ_2 . Finalmente, ambos datos se suman a ese valor y lo llamamos valor calculado.

En la Figura 39 se muestra la pendiente calculada para la respuesta corta del sensor. Como se puede observar, es suficiente con 600 ms para obtener la pendiente de la primera exponencial. En la Figura 40 se muestra la pendiente calculada para la respuesta larga del sensor. Se puede observar que, después de 5 segundos el efecto de la primera exponencial está pasando y empieza a predominar el efecto de la segunda exponencial. Sin embargo, como este efecto es más lento comparado con el anterior, se requiere un tiempo de medición de dos segundos.

En la Figura 41 se muestra el valor medido experimentalmente contra el valor calculado mediante la ecuación 20. Como se observa, al realizar un ajuste

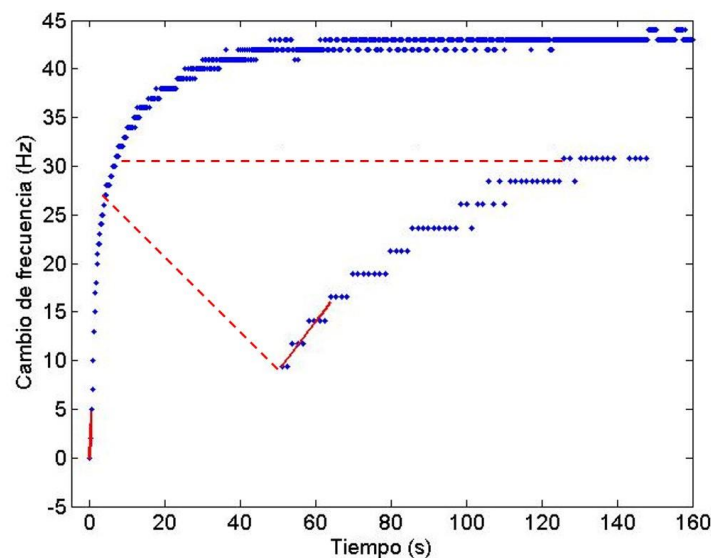


Figura 40. Cálculo de la pendiente. Respuesta larga

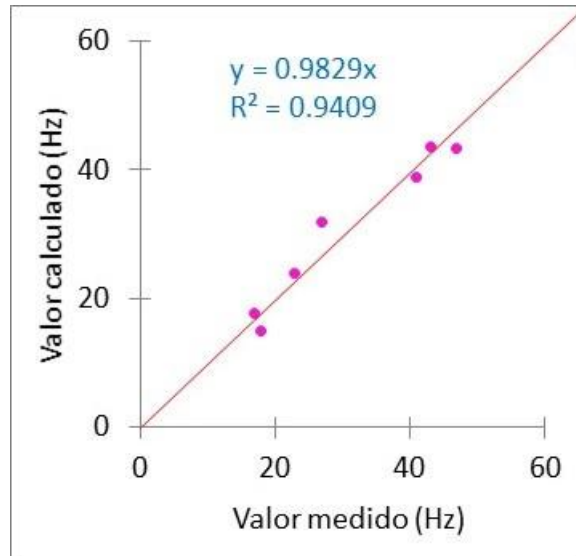


Figura 41. Valor predicho contra valor calculado.

lineal el coeficiente de correlación es de 0.9409 y la pendiente es muy cercana a uno (0.9829). Con ello podemos decir que el valor calculado es muy parecido al valor medido. Con lo que se puede decir que, se puede predecir la respuesta en estado estable a partir de la respuesta transitoria, en 8.5 segundos del tiempo de medición.

Si tomamos que la respuesta en estado estable se obtiene en un tiempo $t = 5\tau_2$ se estaría reduciendo el tiempo de espera a un 10.6% del tiempo total. Hay que tener en cuenta que es necesario conocer bien los valores de las constantes de tiempo, debido a que si esto no es así se pueden tener errores en la predicción de la respuesta en estado estable.

4.2.2. Método de ajustes sucesivos.

A continuación se describen los resultados obtenidos para el método alternativo que proponemos al hacer ajustes sucesivos con la ecuación 10. La Figura 42 muestra la evolución del parámetro C para diferentes concentraciones. Como se puede observar, para el frecuencímetro 1 se aprecia una estabilización de dicho parámetro a partir del segundo 37 (Figura 42a). Mientras que para el frecuencímetro 2 dicha estabilización se observa de manera general a partir de los 20 segundos (Figura 42b). Antes de estos valores se observa para ambos casos que existen muchas variaciones y en algunos casos el ajuste no tiene convergencia.

En la Figura 43 se muestra la evolución del parámetro τ_1 para ambos frecuencímetros. Como se puede observar, en ambos casos este parámetro se estabiliza en el mismo tiempo que el parámetro C , es decir, para el frecuencímetro 1 en 37s y para el frecuencímetro 2 en 20s. Este parámetro se

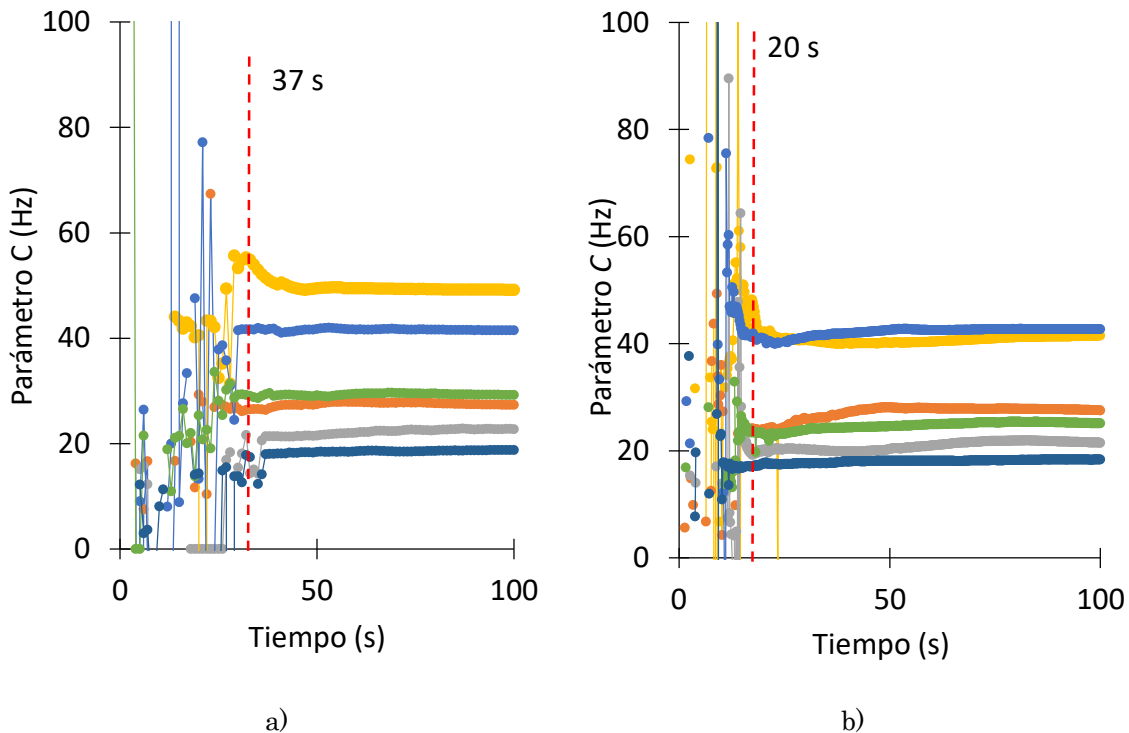


Figura 42. Evolución del parámetro C . a) frecuencímetro 1, b) frecuencímetro 2

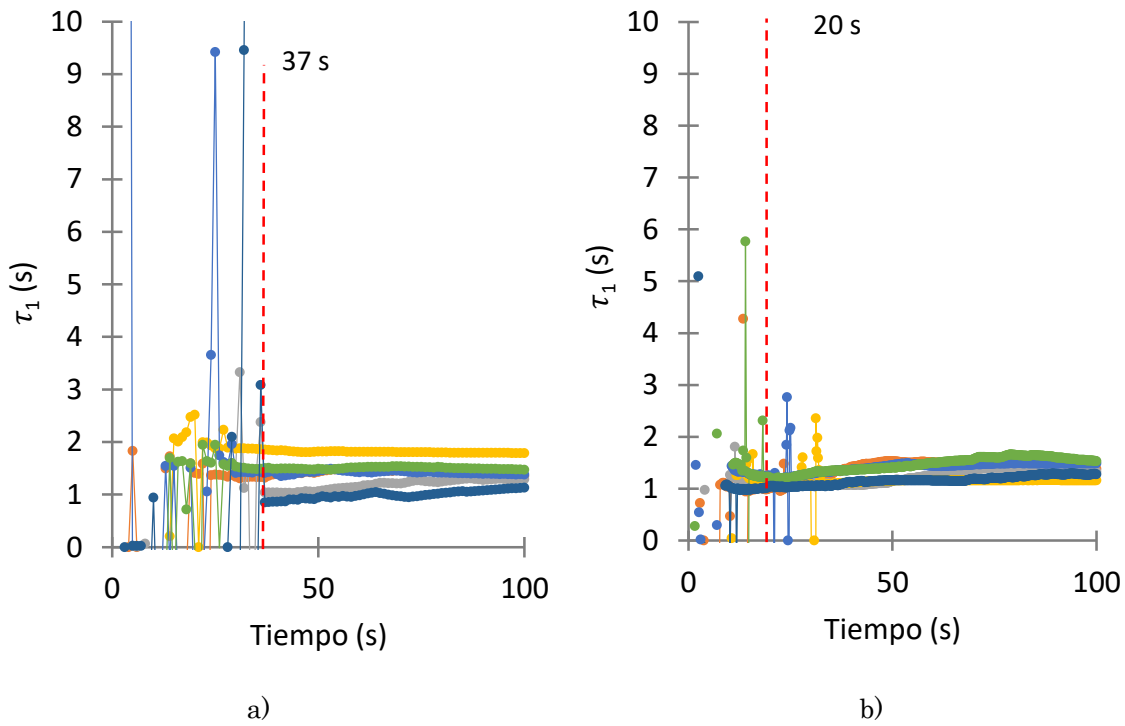


Figura 43. Evolución del parámetro τ_1 . a) Frecuencímetro 1, b) frecuencímetro 2

mantiene constante hasta el término de la medición. El tiempo corto promedio obtenido es de 1.51s con una dispersión del 37% para el frecuencímetro 1, mientras para el frecuencímetro 2 se obtuvo una τ_1 promedio de 1.43 con una dispersión del 32.3%.

En la Figura 44 se muestra la evolución del parámetro τ_2 para ambos frecuencímetros, como se puede observar, en el caso del frecuencímetro 1 (Figura 44a) antes del segundo 37 los valores obtenidos se encuentran dispersos e incluso en algunos casos no se obtienen valores, a partir del segundo 37 hasta el segundo 100 el valor de τ_2 no es estable, pero se puede observar un inicio de convergencia. Del segundo 125 al 150 la respuesta se agrupa al valor promedio de 17.71 s con una dispersión del 33%.

En el caso del frecuencímetro 2 (Figura 44b), se observa un comportamiento similar que en el frecuencímetro 1 ya que antes del segundo 20 se notan muy dispersos los valores e incluso en algunos casos no aparece un valor en particular. Del segundo 20 al 100 se observan muchas fluctuaciones, del

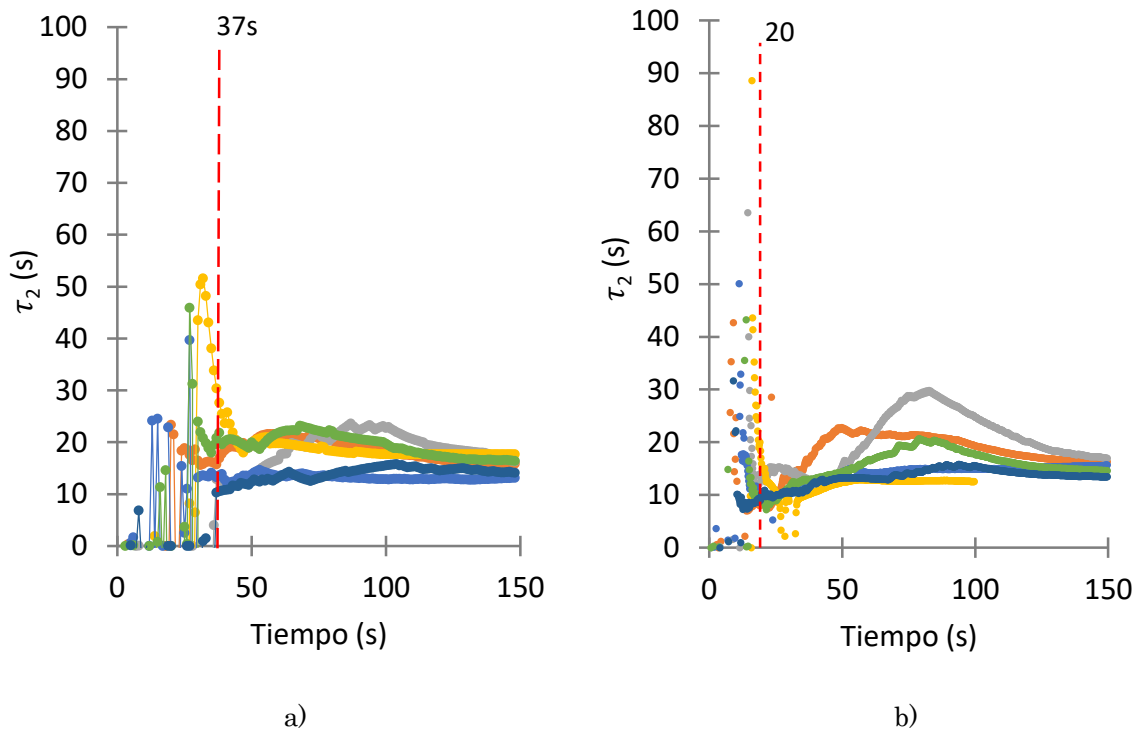


Figura 44. Evolución del parámetro τ_2 . a) Frecuencímetro 1, b) frecuencímetro 2

segundo 137 al 150 se observa, una convergencia al valor promedio de 17.91 s con una dispersión del 35%.

Se calcula mediante los datos experimentales el valor de la respuesta en estado estable del sensor. Definimos el estado estable como $5\tau_2$ a partir de aquí hasta el final de la medición se toma el promedio y es al que llamamos valor medido. Para este caso es a partir del segundo 90 hasta el 150. Se realiza la comparación entre el valor medido y el valor calculado mediante el parámetro C al segundo 37 y 20 del frecuencímetro 1 y frecuencímetro 2, respectivamente.

En la Figura 45a se muestra la comparación del valor calculado al segundo 37 y el valor medido de la respuesta en estado estable determinado a partir de los datos experimentales. Como se observa, al realizar un ajuste lineal la pendiente de la curva es aproximadamente 1.0 con un coeficiente de correlación de 0.9965. Esto indica que al segundo 37 se puede saber con antelación hacia dónde se dirige la respuesta en estado estable sin necesidad de esperar al menos

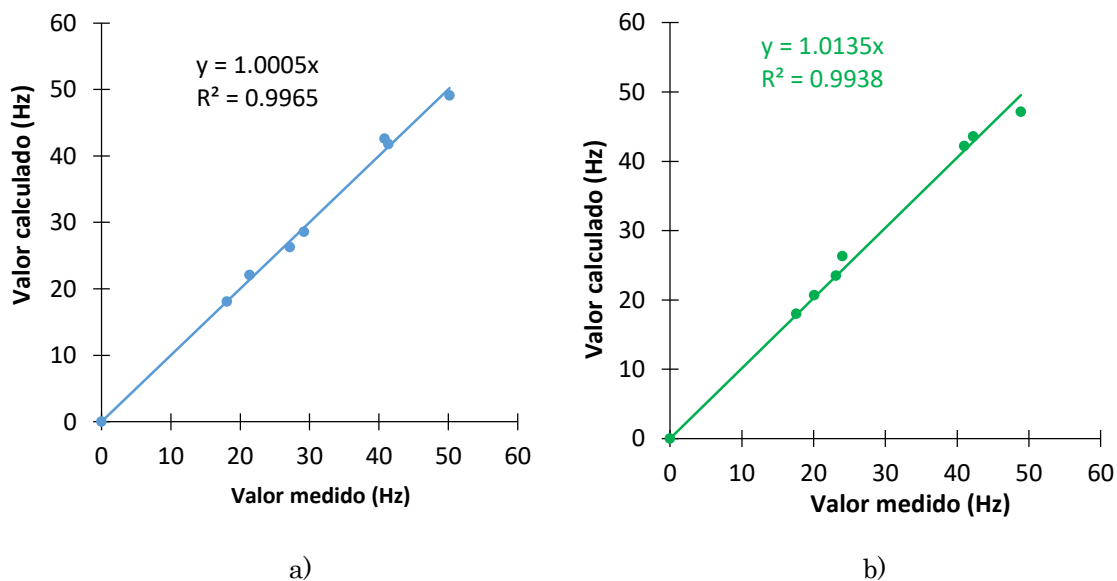


Figura 45. Comparación de la respuesta experimental y la calculada. a) Frecuencímetro 1, b) frecuencímetro 2

100 segundos. De la misma manera para el frecuencímetro 2 la pendiente es prácticamente 1.0 con un coeficiente de correlación de 0.9938, lo que indica que se puede predecir la respuesta en estado estable en 20 segundos.

Es importante mencionar que a pesar de que el valor de τ_2 no es estable en el tiempo de predicción para ambos frecuencímetros (37 y 20 segundo, respectivamente) el parámetro C no se ve afectado.

Si tomamos la respuesta en estado estable como $5\tau_2$, con los resultados obtenidos para el frecuencímetro 1 se puede predecir la respuesta en estado estable al 44.5% del tiempo de la respuesta total. En el caso del frecuencímetro 2 se puede predecir la respuesta en estado estable en un 24.1% del tiempo de respuesta total.

4.2.3. Análisis de la respuesta a la temperatura

Se analiza ahora la respuesta de los sensores QCM a cambios de temperatura para examinar el comportamiento de los parámetros τ_1 y τ_2 .

La Figura 46 muestra la respuesta del sensor a 1773 ppm y con diferentes temperaturas, las cuales fueron de 10, 15, 20, 25, 30 y 35 grados centígrados. Como se puede observar la respuesta de éste depende de la temperatura a la cual

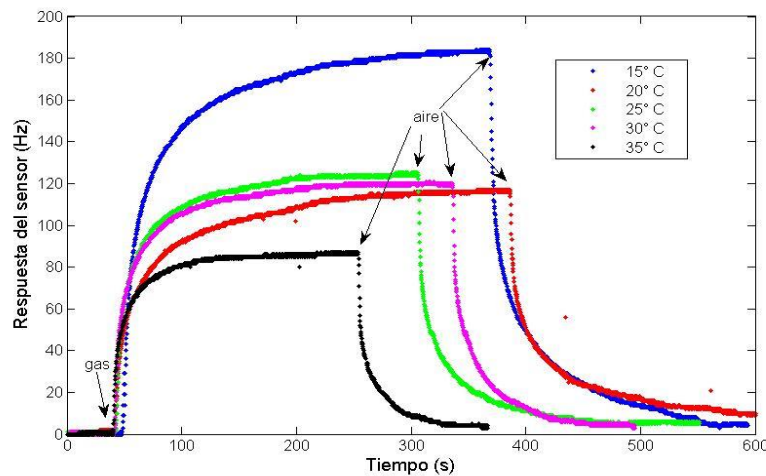


Figura 46. Respuesta a 1737 ppm de etanol a diferentes temperaturas

se esté realizando la medición del sensor. A temperaturas bajas en este caso 15° centígrados la respuesta es más grande con respecto a la ambiente (25° C) en un 50%, pero también es la más lenta, a temperaturas mayores como es el caso de 35° centígrados la respuesta es más estable y 30% menos que la temperatura ambiente además de ser más rápida, sin embargo, en las temperaturas intermedias que es de 20, 25 y 30° centígrados no se observa una diferencia sustancial como en los casos anteriores. Es por ello que a continuación analizaremos los tiempos de respuesta.

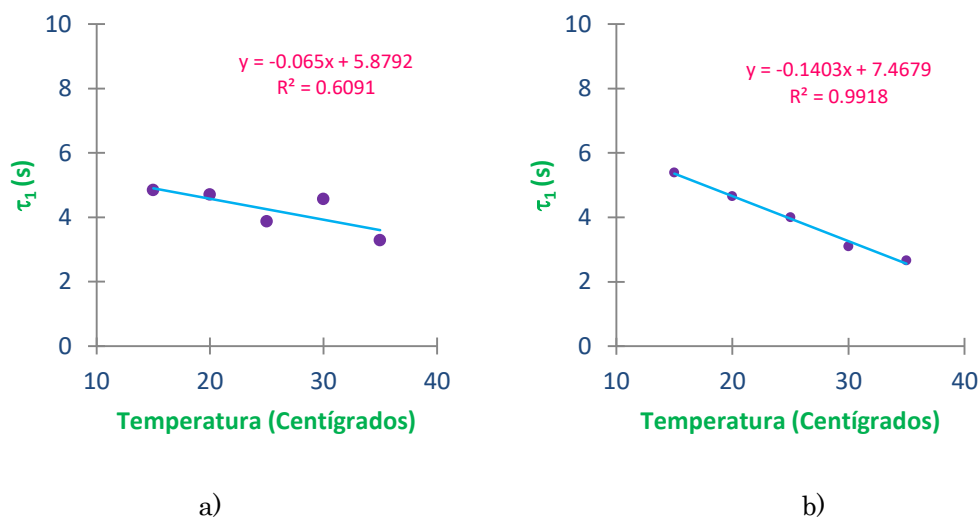


Figura 47. Respuesta corta. a) Frecuencímetro 1, b) Frecuencímetro 2

En la Figura 47 se muestran los comportamientos de la constante de tiempo corta promedio (τ_1) a diferentes temperaturas y para distintas concentraciones con ambos frecuencímetros, para el frecuencímetro 1 como se puede observar en la Figura 47a, al realizar un ajuste lineal este no es bueno ya que se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.6191. En el caso del frecuencímetro 2 (Figura 47b) al realizar un ajuste lineal este es bueno con un coeficiente de correlación de 0.9918. Como se observa, conforme aumenta la temperatura la constante de tiempo corta disminuye creemos que esto se debe a el primer contacto de la moléculas con la película sensible, el cual es el fenómeno de adsorción.

En la Figura 48 se muestran los comportamientos de la respuesta larga (τ_2) a diferentes concentraciones con las respectivas temperaturas utilizando frecuencímetro 1 y frecuencímetro 2, respectivamente. Como se puede observar, al realizar un ajuste cuadrático para el frecuencímetro 1 a la temperatura de 30° centígrados esta se sale del ajuste, mientras que para el frecuencímetro 2 los valores se ajustan bastante bien.

Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9108 para el frecuencímetro 1. Para el frecuencímetro 2 es de 0.9999 lo que indica que ésta última presenta

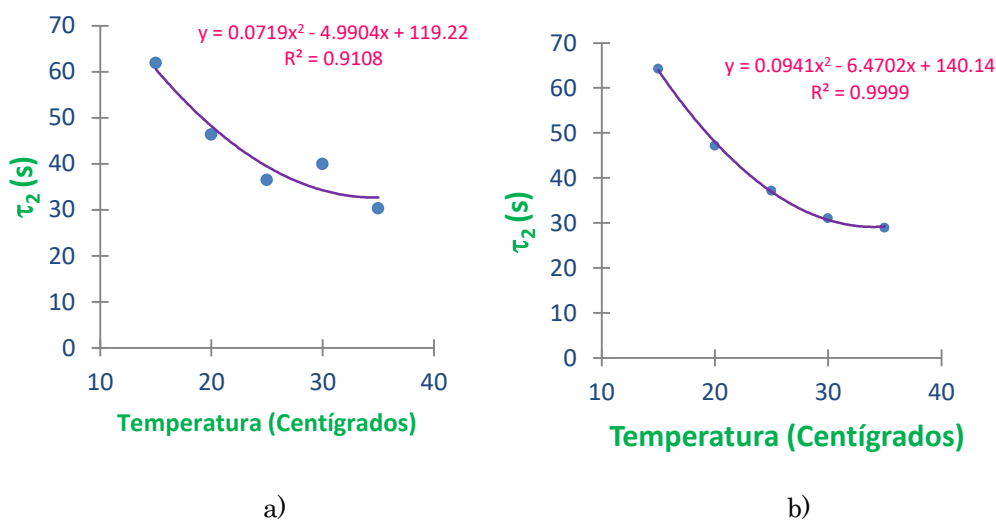


Figura 48. Respuesta larga. a) Frecuencímetro 1, b) Frecuencímetro 2

un mejor ajuste. Creemos que al presentar una dependencia cuadrática este parámetro está relacionado con el proceso de difusión, es decir, cuando las moléculas de gas penetran la película sensible hasta llegar a su equilibrio.

De lo anterior se ha determinado que las constantes de tiempo para los sensores QCM dependen de la temperatura, se encontró un comportamiento lineal para el caso del tiempo de respuesta corta, mientras que para el caso de respuesta larga se encontró una dependencia cuadrática.

4.2.4. Análisis del efecto de humedad en los sensores

Para analizar como la humedad relativa afecta a los sensores QCM se requirió primero estudiar el comportamiento del sensor de humedad comercial HIH-4030, el cual trabaja con un voltaje de 5V, una corriente típica de 200μA, un rango de 0-100% de humedad relativa con una respuesta lineal y un tiempo de respuesta de 5 segundos. Para conocer la humedad relativa en función al voltaje obtenido a una temperatura de 25°C, se utiliza la ecuación 21.

$$SHR = \frac{V_{out} - 0.98}{0.0307} \quad (21)$$

Con (22) se puede conocer la humedad relativa en función de la temperatura.

$$TruRH = \frac{Sensor RH}{1.0546 - 0.00216T} \quad (22)$$

Se realizó un programa en lenguaje ensamblador con las ecuaciones anteriores y se graba en un microcontrolador mostrando los resultados en una LCD, se mandan los datos vía bluetooth hacia una computadora para su posterior análisis.

Primero se redujo la humedad relativa y para ello se construyeron dos filtros de humedad ambos tubos de acrílico transparente de 5.08 cm de diámetro, uno con 17 cm (filtro 1) y otro con 3 cm (filtro 2) de largo. En ellos se colocaron 208.374 y 41.507 gramos de silica, respectivamente. Se caracterizaron ambos

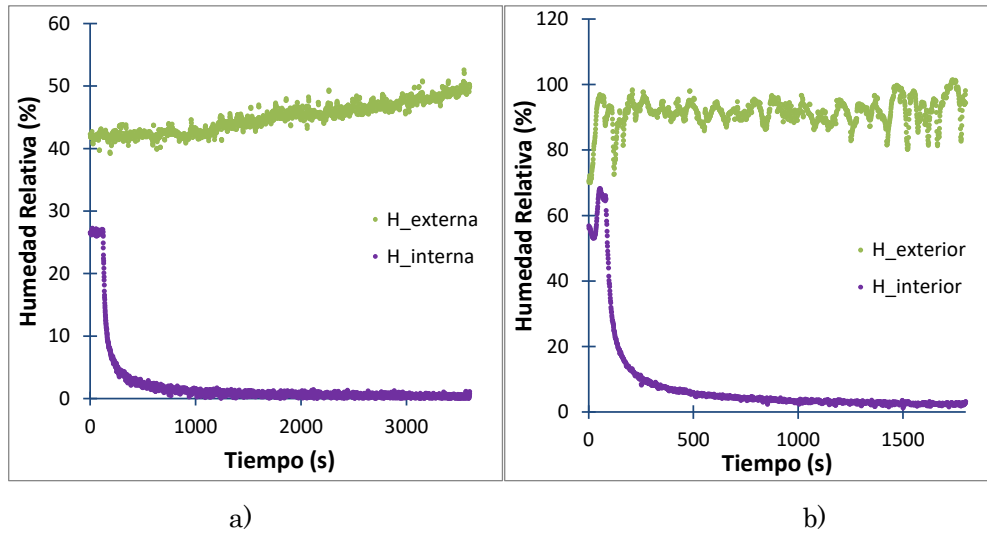


Figura 49. Respuesta del filtro1 de humedad. a) A 50% de RH, b) Entre 90 y 100% de RH

filtro para conocer el porcentaje de humedad relativa que podían reducir de aire ambiental. Los resultados se muestran a continuación.

En la Figura 49a se muestra la respuesta del sensor de humedad al conectar el filtro 1 en la cámara de medición del sistema dinámico con un flujo de 200 ml/min. Como se observa, la humedad inicial se encuentra en 42% de RH, al colocar el filtro ésta disminuye conforme pasa el tiempo reduciéndola hasta llegar al 0% RH, quedando constante durante 10 minutos. Mientras que fuera del sistema se encuentra por encima del 42% y aumentando hasta llegar a 50% de RH. Lo que indica que el filtro funciona correctamente. En la Figura 49b se muestra la respuesta del mismo filtro pero ahora variando la humedad externa entre 90 y 100% de RH, esto se logró con un humidificador. Se observa que la humedad dentro de la cámara de medición disminuye y llega a 1.47% de RH permaneciendo constante durante 5 minutos. Se muestra que la humedad externa tiene muchas fluctuaciones esto se debe a que el manejo del humidificador se realizó de manera manual. Se trabajó con este filtro por más de 40 horas de manera intermitente, después de este tiempo la humedad obtenida al final del filtro es del 20% de RH.

En la Figura 50 se muestra la respuesta del sensor con el filtro 2 con un flujo de 200ml/min. Como se puede observar, en la Figura 50a inicia en 50% de RH y

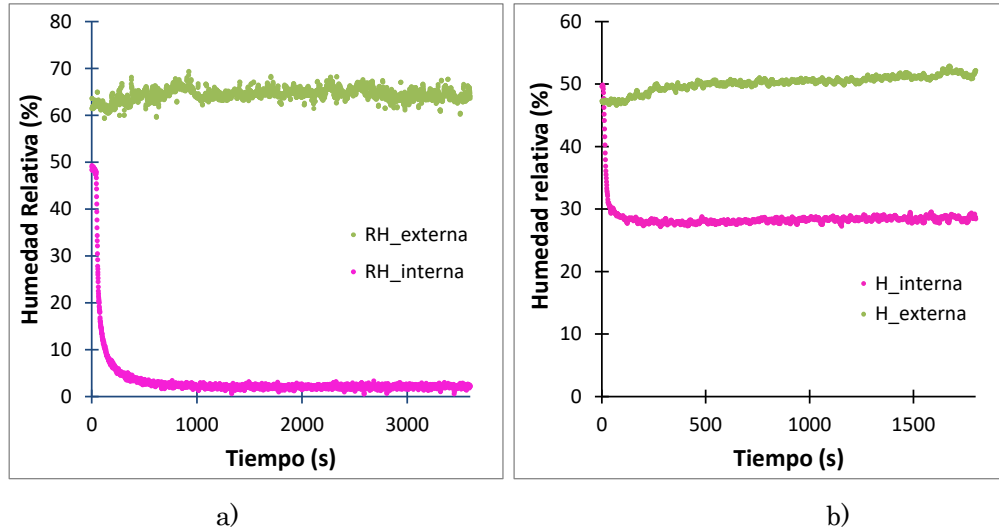


Figura 50. Caracterización del filtro 2. a) A una hora de trabajo, b) a seis horas de trabajo.

disminuye hasta llegar al 2% de RH permaneciendo constante durante 10 minutos, después de 3 horas de trabajo la humedad relativa empieza a subir, al paso de 3 horas más el filtro 2 solo reduce en un 40% de la humedad inicial como se muestra en la Figura 50b. Permaneciendo en 30% de RH durante 20 minutos.

Para intentar reutilizar la silica se calienta en un horno casero a temperatura de entre 100 y 110° C durante 7 minutos. La silica recupera su color amarillento pero como cristalino. La Figura 51 muestra la respuesta del filtro 2 después del secado. Como se observa, la humedad relativa decrece hasta llegar

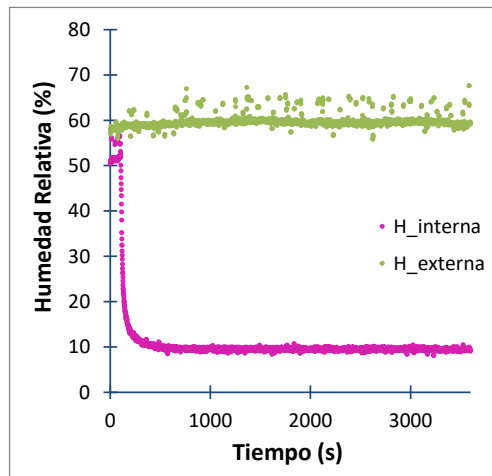


Figura 51. Filtro2 después del secado

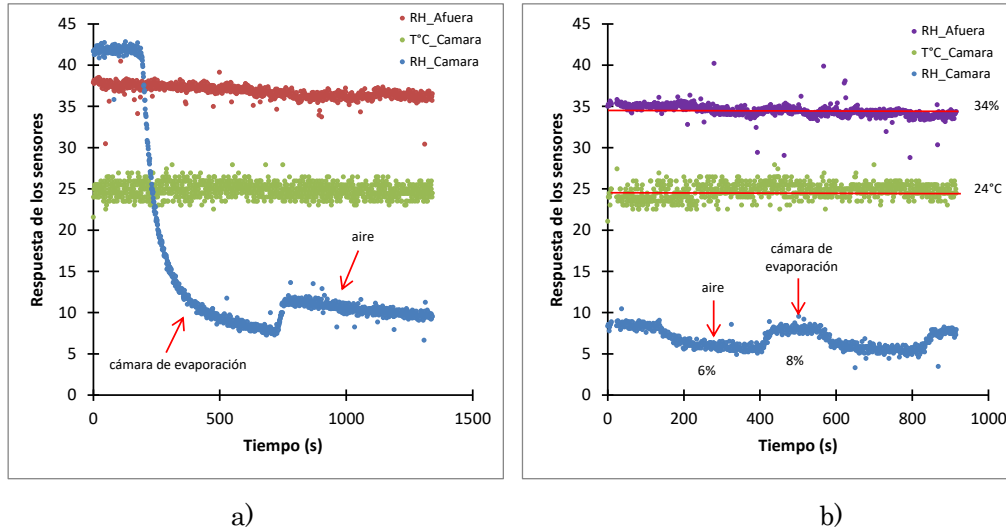


Figura 52. Respuesta de los filtros de humedad en el sistema dinámico. a) inicio de la medición, b) al cambio de válvulas sin etanol.

a un 10%, lo que nos indica que la silica no recupera su capacidad de absorción. Con esto creemos que es posible encontrar diferentes humedades relativas.

Una vez caracterizados los filtros de humedad se colocan al principio del sistema dinámico y se realizan unas mediciones sin etanol (Figura 52a).

Como se puede observar en la Figura 52b, al inyectar aire al sensor la humedad relativa es del 6%, al realizar el cambio de válvulas y medir la humedad dentro de la cámara de evaporación esta se eleva al 8% de RH. A pesar

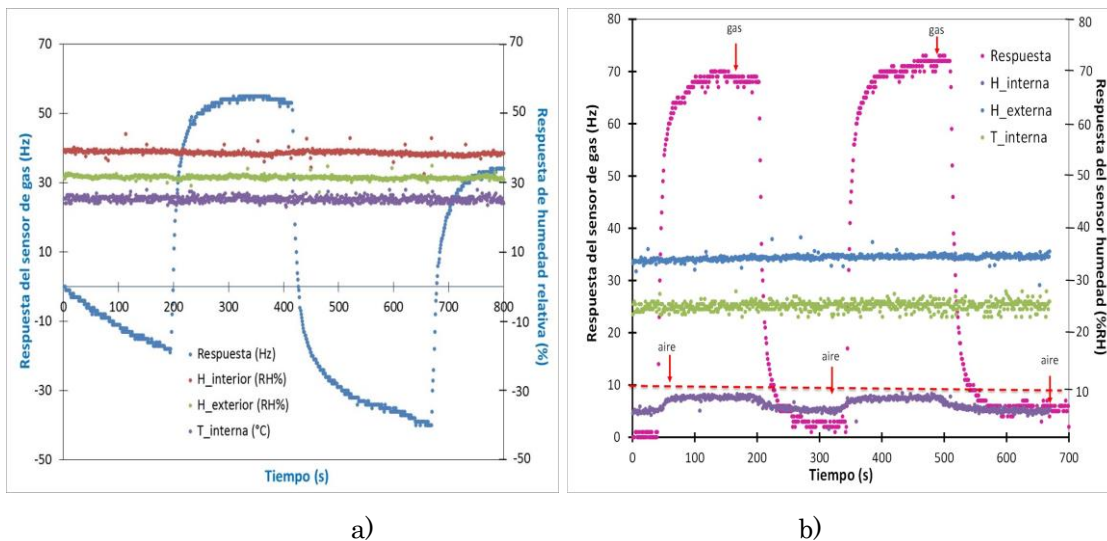


Figura 53. Respuesta del sensor a 1700 ppm. a) Sin filtro de humedad, b) con filtro de humedad

de que la humedad aumenta esta no supera el 10% de RH que es lo sugerido en la literatura [41]. También se observa que la humedad relativa fuera de la cámara es del 34% en promedio y la temperatura promedio dentro de la cámara es de 24°C.

En la Figura 53a se presenta la respuesta del sensor a 1700 ppm de etanol sin los filtros de humedad. Como se puede observar, la humedad relativa dentro de la cámara es prácticamente constante de 40%, con una temperatura promedio de 25°C. También se muestra que la respuesta del QCM no se estabiliza al depurar el sistema.

En la Figura 53b se muestra la respuesta del QCM a 1700 ppm de etanol. Como se observa, la respuesta es muy estable y reproducible. Es importante mencionar que la humedad relativa no sobrepasa el 10%, lo que se quería lograr.

En la Figura 54 se muestra la respuesta del QCM a diferentes concentraciones de etanol de 1737, 1158, 868 y 695 ppm. Como se puede observar, al disminuir la concentración la respuesta del sensor también disminuye como se esperaba de acuerdo a (18).

Para poder realizar un análisis más profundo de éste parámetro se requiere hacer un barrido de humedades no sólo disminuyendo sino también aumentando la humedad relativa.

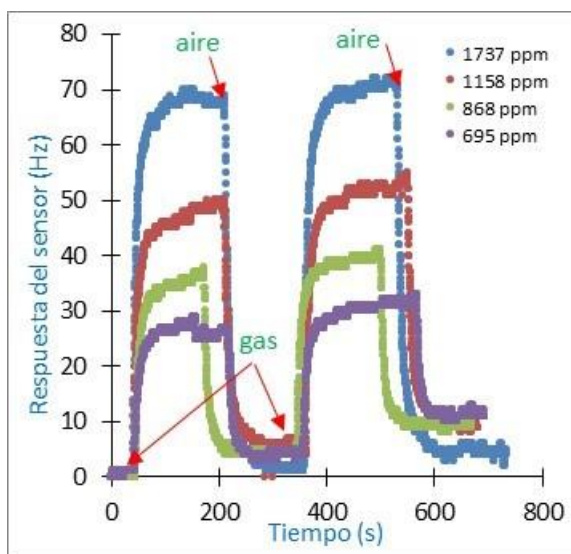


Figura 54. Respuesta del sensor a diferentes concentraciones con humedades relativas menores a 10%

En la Figura 55a se muestra la respuesta del controlador de humedad a diferentes humedades relativas del diagrama de la prueba1 mencionado anteriormente. Como se puede observar, la humedad tiene unos picos que son superiores al valor. Creemos que esto se debe a que al mandarle la señal para apagar el humidificador no es instantáneo debido a ello existe una nube adicional de moléculas de agua. A pesar de eso en promedio se obtiene 51.71, 62.53, 73, 82.7 y 92.2 % de RH con una desviación estándar de 1.56, 2.34, 2.4, 2.58 y 3.2, respectivamente.

En la Figura 55b se muestra la respuesta del controlador de humedad a dos humedades diferentes de la prueba2. Como se puede observar, la humedad es prácticamente constante para el caso de 40% y 50% de RH. En promedio se obtuvo 40.42% y 50.07%, con una desviación estándar de 0.68 y 0.69, respectivamente. Lo que indica que esta forma de controlar la humedad es más adecuada que la anterior, ya que los cambios son más suaves. Sin embargo, es necesario realizar más mediciones a diferentes humedades tanto mayores como menores así como mejorar el control.

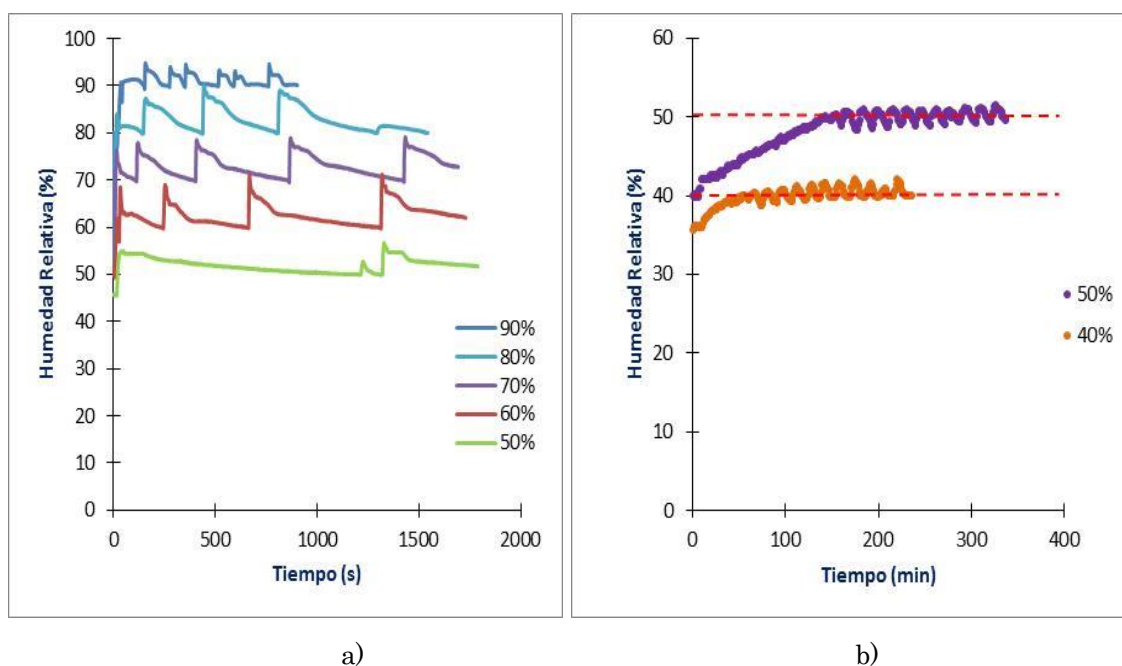


Figura 55. Caracterización del control de humedad relativa. a) Prueba1, b) Prueba2

4.3. Medición de la respuesta del sensor a Metanol

Así como para el caso de etanol mencionado anteriormente, se realizaron pruebas para metanol con película sensible de etil celulosa cuyo espesor estimado es de 0.66 micras. Es importante mencionar que sólo se realizó el análisis de la respuesta por medio del método alternativo, esperando que se pueda predecir la respuesta en estado estable.

En la Figura 56 se muestra la respuesta del sensor QCM a 1887 ppm de metanol a 20 grados centígrados en el sensor a 50% RH con el frecuencímetro 2. Como se puede observar, la respuesta es bastante estable y reproducible, además de regresar a su estado base al momento de depurar el sistema. Se obtiene un cambio de frecuencia de aproximadamente 110 Hz. Este comportamiento es similar para todas las concentraciones medidas.

En la Figura 57a se muestra la evolución del parámetro C para el frecuencímetro 1. Como se puede observar, a partir del segundo 40 la respuesta del sensor se estabiliza para todas las concentraciones, e incluso para alguna de ellas en menos tiempo. También se puede ver que antes del segundo 20 no existe

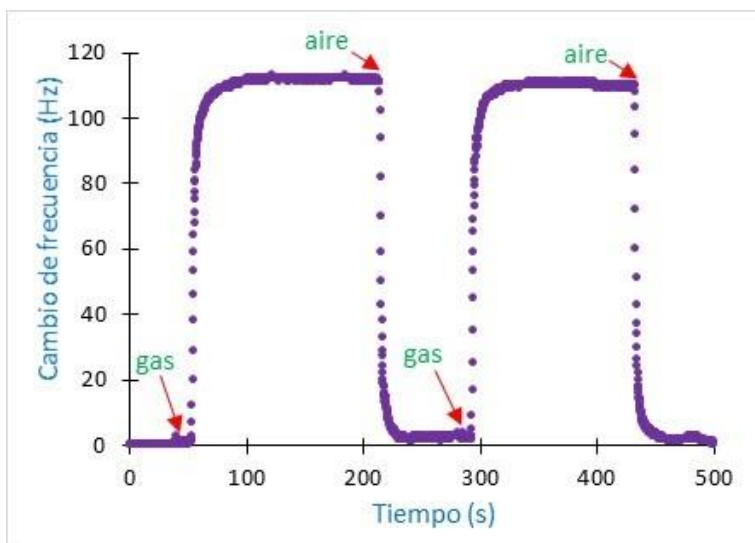


Figura 56. Respuesta de metanol a 1887 ppm

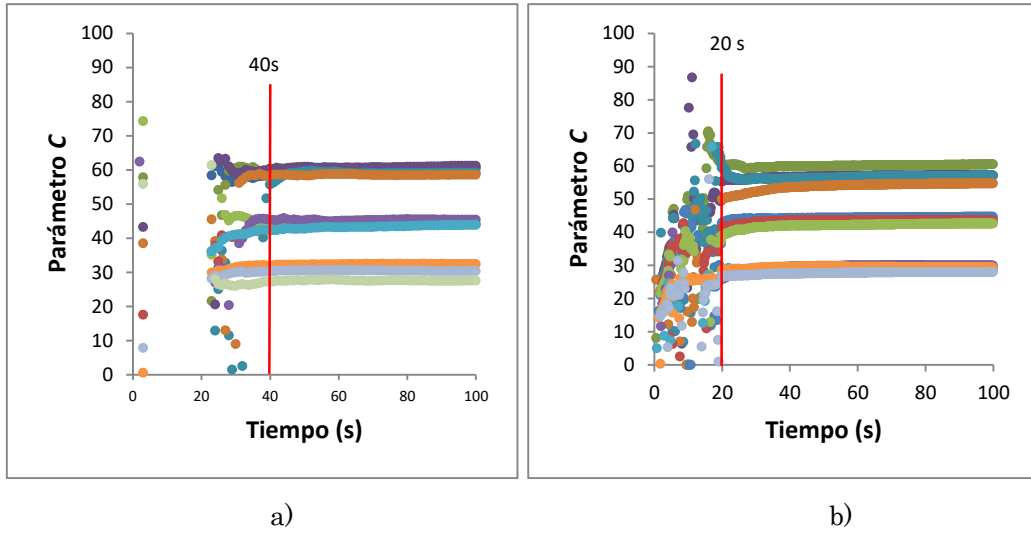


Figura 57. Evolución del parámetro C. a) Frecuencímetro 1, b) Frecuencímetro 2

ajuste. La Figura 57b muestra la evolución del mismo parámetro pero para el frecuencímetro 2. Se observa una estabilización a partir del segundo 20 para todas las mediciones.

La Figura 58a y b muestra la evolución del parámetro τ_1 para el frecuencímetro 1 y frecuencímetro 2, respectivamente. Como se observa para ambos casos se llegan a estabilizar a partir del segundo 40. Obteniendo para el frecuencímetro 1 un tiempo corto de 2.17 segundos en promedio con una

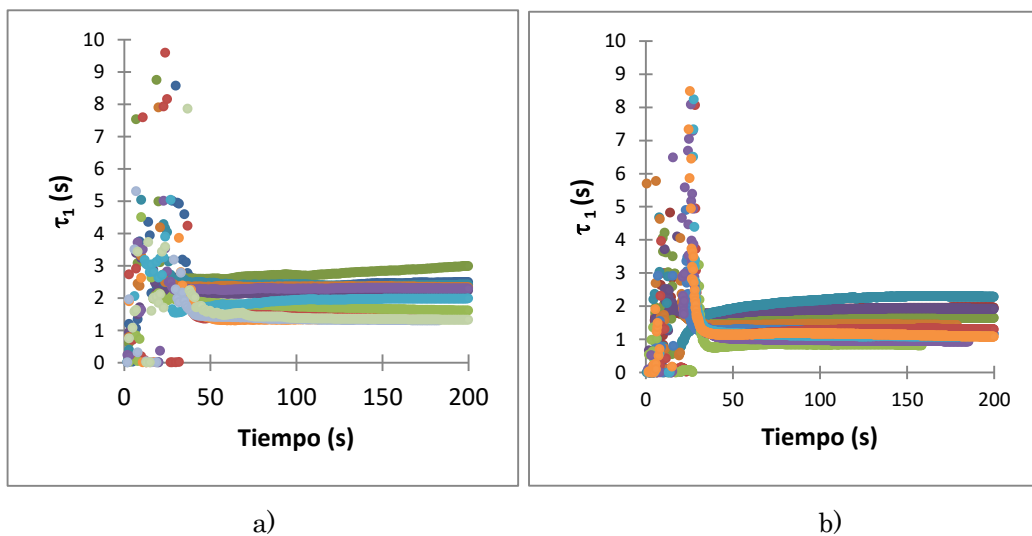


Figura 58. Evolución del parámetro de τ_1 . a) Frecuencímetro1, b) Frecuencímetro2

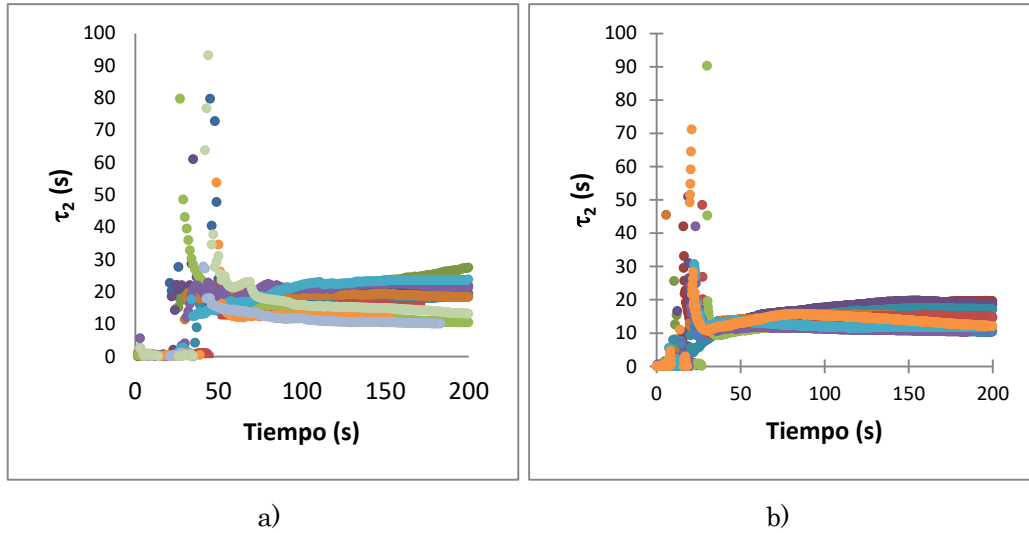


Figura 59. Evolución de τ_2 . a) Frecuencímetro 1, b) frecuencímetro 2

desviación del 30 %. Mientras que para el frecuencímetro 2 se obtiene un promedio de 1.42 con una dispersión del 32%.

La Figura 59a y b muestran la evolución del parámetro τ_2 para el frecuencímetro 1 y frecuencímetro 2, respectivamente, como se observa, para ambos casos se llegan a estabilizar a partir del segundo 50. Se obtuvo para el

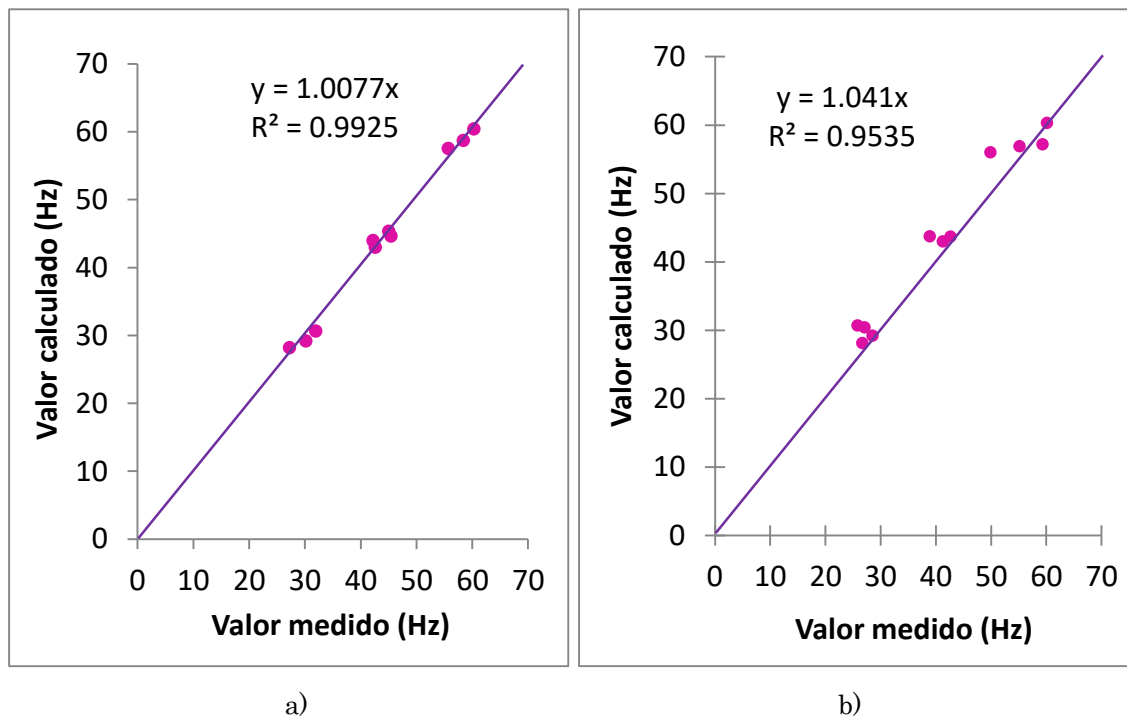


Figura 60. Valor verdadero contra valor calculado. a) Frecuencímetro 1, b) frecuencímetro 2

frecuencímetro 1 un tiempo largo de respuesta de 17.32 s con una dispersión de 27%. Para el frecuencímetro 2 se obtuvo 14.35 s con una dispersión del 22%.

La Figura 60a y b muestra la comparación entre el valor medido y el calculado para el frecuencímetro 1 y frecuencímetro 2, respectivamente. Como se puede observar al realizar un ajuste lineal en ambos casos la pendiente es prácticamente 1.0 con un coeficiente de correlación de 0.9925 y 0.9535 para el frecuencímetro1 y frecuencímetro2, respectivamente. Lo que indica que el valor medido y el calculado en el tiempo de 40 y 20 segundos es prácticamente el mismo. Si tomamos la respuesta en estado estable como $5\tau_2$, se puede predecir la respuesta para el caso del frecuencímetro 1 al 44% de la respuesta en estado estable. Mientras que con el frecuencímetro 2 se puede predecir al 28% de la respuesta en estado estable. Es necesario realizar un mayor análisis de la respuesta de los sensores QCM a metanol.

4.4. Medición de la respuesta del sensor a 1-Propanol

Se realizaron mediciones a 1-propanol con etil celulosa cuyo espesor estimado es de 0.66 micras a diferentes concentraciones. La Figura 61 muestra

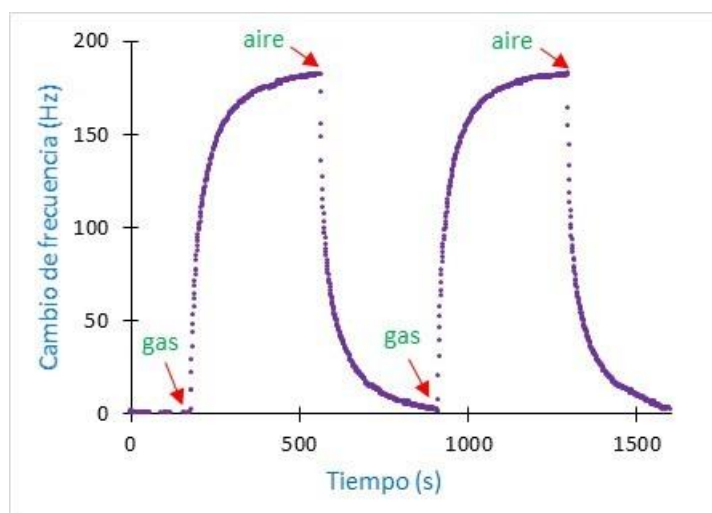


Figura 61. Respuesta del sensor QCM a 581 ppm de 1-propanol.

la respuesta del sensor a 581 ppm de 1-propanol. Como se puede observar la respuesta es mayor a 140 Hz, se ve claramente que la respuesta no ha llegado a su estado estable ya que al parecer sigue subiendo la respuesta. Este mismo comportamiento se obtuvo con 1-butanol. Al ser compuestos con un peso molecular mayor comparados con metanol y etanol, se requiere de un mayor tiempo de medición o en su defecto de concentraciones menores para obtener respuestas en un rango de 40 a 100 Hz.

Capítulo 5: Conclusiones

En este trabajo se analizó la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo con el fin de predecir la respuesta en estado estable y reducir el tiempo de medición de la respuesta.

Se analizó la respuesta transitoria de los sensores de gas con respecto al espesor de la película sensible de etil celulosa para dos diferentes áreas del electrodo. Se encontró un comportamiento casi lineal para los sensores de área menor en un rango de 0.037-0.545 μm .

Se propuso para analizar la respuesta de los sensores un ajuste bi-exponencial utilizando el método de Gauss-Newton. Relacionando el parámetro C del modelo con la respuesta en estado estable del sensor, τ_1 y τ_2 son las constante de tiempo corto y largo del sensor, respectivamente.

A partir de ello, se encontró una constante de tiempo corta promedio para etanol de 1.49 segundos con una dispersión de 2.3%. La cual se relaciona con el fenómeno de adsorción en la superficie de la película sensible. Se encontró una constante de tiempo larga promedio de 16.65 segundos con una dispersión de 6.42%. Asumimos que este parámetro está asociado a la difusión debido a ser un fenómeno más lento.

Se analizó el comportamiento de τ_1 y τ_2 con relación a la temperatura en el sensor en el rango de 15 a 35° centígrados, encontrando una dependencia lineal y cuadrática, respectivamente.

Se construyeron filtros con silica para reducir la humedad relativa por debajo del 10%. Se cree que con los filtros se puede controlar la humedad relativa mientras ésta se encuentre por debajo de la humedad relativa ambiente, para humedades mayores a la del ambiente se inició con la construcción de un control de humedad relativa, sin embargo, es necesario un mayor estudio de este parámetro y como éste afecta el comportamiento de los sensores QCM.

Se utilizó el método de la derivada para predecir la respuesta en estado estable a partir de las constantes de tiempo obtenidas de la respuesta transitoria.

Se pudo predecir en 8.5 segundos la respuesta en estado estable de los sensores QCM para etanol, la desventaja de este método es que es necesario conocer los valores precisos de las constantes de tiempo, ya que de no ser así se puede tomar una decisión errónea.

Para predecir la respuesta en estado estable de los sensores QCM se propuso el método de ajustes sucesivos. Se encontró que la evolución del parámetro C para el caso de etanol converge a partir de los 37 segundos. Lo que indica una reducción del 55% de la respuesta total, independientemente de la estabilización de las constantes de tiempo para un frecuencímetro de 1 dato por segundo.

Por otro lado, para el caso del frecuencímetro de 5 datos por segundo se puede predecir la respuesta del sensor a 20 segundos, lo que indica una reducción del 80% del tiempo total de medición. Es importante mencionar que a pesar de que los demás parámetros no tengan una convergencia hacia un valor determinado en el tiempo de predicción de la respuesta en estado estable ya es prácticamente constante.

Este mismo método se utilizó para analizar las respuestas de los sensores QCM con una película sensible de etil celulosa para metanol, 1-propanol y 1-butanol. En el caso de metanol, se encontró una reducción similar que en el caso de etanol, se puede predecir la respuesta en estado estable a 40 y 20 segundos para el frecuencímetro 1 y frecuencímetro 2, respectivamente. Lo que indica una reducción de 44 y 28% del tiempo total medición de respuesta. Sin embargo, para el caso de 1-propanol y 1-butanol al tener mayor peso molecular, comparados con metanol y etanol, su respuesta es muy lenta y requiere mayor tiempo de medición y las respuestas obtenidas no se alcanzan el estado estable.

Trabajo futuro

Estudiar las constantes de tiempo del sensor a diferentes espesores de película sensible de etil celulosa.

Estudiar el efecto de humedad relativa en los sensores QCM y como éste parámetro afecta en las constantes de tiempo del sensor.

Estudiar la respuesta de los sensores con diferentes películas sensibles en el sistema dinámico y encontrar los parámetros involucrados.

Predecir la respuesta de los sensores en tiempo real utilizando el modelo de ajustes sucesivos para diferentes concentraciones etanol.

Automatizar el sistema dinámico de medición de sensores de gas.

Estudiar el método de ajustes sucesivos para diferentes alcoholes, ésteres y aldehídos.

Bibliografía

[1] N. Gutiérrez-Osuna, R. Gutiérrez, G.A. Powar. Pattern Analysis for machine olfaction: a review. *Sensors Journal, IEEE*, 189-202, (2002).

[2] Julian W. Gardner, Philip N. Bartlett. A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210-211. (1994).

[3] J.W. Gardner, P.N. Barlett. *Electronic Noses: Principles and Applications*. Oxford University Press. (1999).

[4] Rodríguez-Gil G. El poderoso sentido del olfato. reSources Volumen 11. (2004)

[5] E.C.Correa, P.Barreiro y M.Ruiz-Altisent. (2005). Las narices electrónicas en el ámbito de la industria agroalimentaria. *Laboratorio de propiedades físicas y técnicas avanzadas en agroalimentación*.

[6] Durán C. M. A. Tesis doctoral diseño y optimización de los subsistemas de un sistema de olfato electrónico para aplicaciones agroalimentarias e industriales, Universitat Rovira I Virgili. España. (2005).

[7] Iveth Moreno, Rony Caballero, Ramón Galán, Fernando Matía, Agustín Jiménez. La nariz electrónica: estado del arte. *Iberoamericana de automática e informática industrial*, 76-91. (2009).

[8] J. Lozano, T. Arroyo, J. P. Santos, J. M. Cabellos, M. C. Horrillo. Electronic Nose for wine ageing detection. *Sensors and actuators B: Chemical* 133, 180-186. (2008).

[9] H. Zhang, J. Wang, Y. Sheng, M. Chang. Evaluation of peach quality indices using an electronic nose by MLR, QPST, and BP network. *Sensors and actuators B: Chemical* 134, 332-338. (2008).

[10] H. Zhang, J. Wang, Y. Sheng. Predictions of acidity, soluble solids and firmness of pear using electronic nose technique. *Journal of Food Engineering* 86, 370-378. (2008).

[11] L. Francisco, A. Forleo, A. M. Taurino, P. Siciliano, L. Lorenzelli, V. Adami, G. Agnusdei. Linear temperature microhotplate gas sensor array for

automotive cabin air quality monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical* 134, 660-665. (2008).

[12] S. Sadeghifard, M. Anjomsha, E. Esfandiari. A new embedded E-nose system in smoke detection. 1st International conference on computer and knowledge engineering, 18-21. (2011).

[13] D.L.A. Fernandes, M.T.S.R. Gomes. Development of an electronic nose to identify and quantify volatile hazardous compounds. *Talanta* 77. 77-83. (2008).

[14] S-W. Chiu, J-H. Wang, K-H. Chang, T-H. Chang, C. Wang, C-L. Chang, C-T. Tang, C-F. Chen, C-H. Shih, H-W. Kuo, I-C. Wang, H. Chen, C-C. Hsieh, M-F. Chang, J-M. Shyu, K-T. Tang. "A Fully Integrated Nose-on-a-Chip for Rapid Diagnosis of Ventilator Associated Pneumonia". *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*. Volume 8. 765-778. (2014).

[15] T.M.A. Sabeel, F.K. CheHarun, S.E. Eluwa, S.M.A. Sabeel. "Detection of volatile compounds in urine using an electronic nose instrument". *International Conference on Computing, Electrical and Electronics (ICCEEE)* 1-4. (2013)

[16] O. Olate, J. Chilo, J. Pelegri-Sebastia, K. Barbe, W. Van Moer. "Glucose detection in human sweat using an electronic nose". 35th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC). 1462-1465. (2013)

[17] Areny, R. Pallás. *Sensores y Acondicionadores de señal*. Marcombo. (2005).

[18] Antonio Arnau. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer (2004).

[19] Carlos Martínez-Hipatl, Severino Muñoz-Aguirre, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcoatl, Javier Rivera-de la Rosa. Detection of volatile organic compounds by an interferometric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 37-42. (2010).

[20] S. Muñoz, T. Nakamoto and T. Moriizumi. Study of quartz crystal microbalance odor sensing system for apple and banana flavors. *IEICE trans. Electron*, 1291-1296. (2002).

[21] S. Muñoz Aguirre. *Study of sensing films structure controlled by LB method for QCM odor/gas sensors*. Insituto Tecnológico de Tokyo. (1999).

[22] K. Nakamura, T. Nakamoto, T. Moriizumi. Classification and evaluation of sensing films for QCM odor sensors by steady-state sensor response measurement. *Sensors and Actuators B*, 295-301. (2000).

[23] Severino Muñoz-Aguirre, Akihito Yoshino, Takamichi Nakamoto, Toyosaka Moriizumi. Odor approximation of fruit flavors using a QCM odor sensing system. *Sensors and Actuators B* 1101–1106. (2007)

[24] Weili Hu, Shiyen Chen, Bihui Zhou, Luting Liu, Bin Ding, Huaping Wang. Highly stable and sensitive humidity sensors based on quartz crystal microbalance coated with bacterial cellulose membrane. *Sensors and Actuators B*, 301-306. (2011).

[25] Zhihua Ying, Y. J. Polymer coated sensor array based on quartz crystal microbalance for chemical agent analysis. *European Polymer* , 1157-1164. (2008).

[26] Ali Gulbag, Fevzullah Temurtas, Cihat Tasaltin, Zafer Ziya Öztürk. A study on radial basis function neural network size reduction for quantitative identification of individual gas concentrations in their gas mixtures. *Sensors and Actuators B*, 383-392. (2007).

[27] Severino Muñoz, Takamichi Nakamoto, Toyosaka Moriizumi. Study of transient response of QCM odor/gas sensor coated with calixarene LB films (1999)

[28] T. Nakamoto, A. Iguchi, T. Moriizumi. Vapor supply method in odor sensing system and analysis of transient sensor responses. *Sensors and Actuators*, 155-160. (2000).

[29] Eduard Llobet, Jesús Brezmes, Xavier Vilanova, Jesús E. Sueiras, Xavier Correig. Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state response of a thick-film tin oxide gas sensor array. *Sensors and Actuators B* 41, 13-21, (1997)

[30] M. Siadat, H. Sambemana, M. Lumbreras. New transient feature for metal oxide gas sensor response processing. *Procedia Engineering* 47, 52-55 (2012)

[31] Regina Cisternas, Luis Ballesteros, María Luisa Valenzuela, Heike Kahlert, Fritz Scholz. Decreasing the time response of calibration-free pH sensors base don tungsten bronze nanocrystals. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801, 315-318. (2017).

[32] Alexander Vergara, Raul Calavia, Rosa María Vázquez, Alexander Mozalev, Adnane Abdelghani, Ramón Huerta, Evor H. Hines, Eduard Llobet. Multifrequency Interrogation of Nanostructured Gas Sensor Arrays: A Tool for Analyzing Response Kinetics. *American Chemical Society* (2012)

[33] Aapo Varpula, Sergey Novikov, Antti Haarahiltunen, Pekka Kuivalainen. Transient characterization techniques for resistive metal-oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B* 159, 12-26. (2011).

[34] Mehmet K. Muezzinoglu, Alexander Vergara, ramón Huerta, Nikolai Rulkov, Mikhail I. Rabinovich, Al Selverston, Henry D. I. Abarbanel. Acceleration of chemo-sensory information processing using transient features. *Sensors and Actuators B* 137, 507-512. (2009)

[35] Penkova Vassilleva M. “Métodos iterativos eficientes para la resolución de sistemas no lineales” departamento de Matemática Aplicada. Universidad Politécnica de Valencia (2011).

[36] Robles-Román, L.E. Implementación de un sistema generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos concentración controlada. México, Puebla: FCFM-BUAP. (2008).

[37] D.L. Osorio-Arrieta, S. Muñoz-Aguirre, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl, J. Rivera de la Rosa. Automation of a dynamic system to measure response of quartz cristal microbalance gas sensor. SPIE. (2009).

[38] J.L. Muñoz-Mata, S. Muñoz-Aguirre, H. González-Santos, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl. Development and implementation of a system to measure the response of quartz crystal resonator based gas sensor using a field-programmable gate array. *IOPsci*. (2012).

[39] López Casique A. “Desarrollo de Sensores de Gas a Base de Resonadores de Cuarzo con Películas Poliméricas Depositadas por Atomización Ultrasónica”. Tesis de licenciatura FCE-BUAP. 2010

[40] Severino Muñoz-Aguirre, Takamichi Nakamoto, Toyosaka Moriizumi. Study of deposition of gas sensing films on quartz cristal microbalance using an ultrasonic atomizer. *Sensors and Actuators B*, 144-149 (2005).

[41] F. Pascal-Delannoy , B. Sorli, A. Boyer. Quartz Crystal Microbalance QCM/ used as humidity sensor. *Sensors and Actuators* 84. 285–291. (2000)