

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DINÁMICO DE MEDICIÓN DE LA
RESPUESTA DE SENSORES A BASE DE QCM Y SU APLICACIÓN A
LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.

TESIS PRESENTADA POR FRANCISCO XAVIER MORALES TORRES PARA OBTENER EL GRADO
DE LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

ASESORES: DR. SEVERINO MUÑOZ AGUIRRE, M.C. OMAR SOSA RAMOS

27 DE JUNIO DE 2025

CUERPO ACADÉMICO DE OPTOELECTRÓNICA Y FOTÓNICA

JURADO

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Presidente

Dra. Georgina Beltrán Pérez
Secretario

Dra. Alba Arenas Hernández
Vocal

Dr. Marcos Rodríguez Torres
Suplente

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Asesor

M.C. Omar Sosa Ramos
Co-Asesor

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi Tita †, quien siempre expresó lo feliz que se sentía de que yo estudiara esta divertida licenciatura, mi abuelita hippie, quien no sólo fue mi segunda madre, sino que fue la que me enseñó que nos debemos a las personas y que yo no sería quien soy sin quienes pasaron por mi vida, si a alguien le debo todas mis virtudes es al amor de todas las personas que han estado en mi vida.

Dedico esta tesis a mis primos pequeños que apenas empiezan su viaje en el mundo del aprendizaje:

A Iyaritzani Pérez Torres, me mostraste como aún siendo pequeña (de edad) se puede entender con tanta facilidad como funciona la sociedad, me ayudaste a mantener mi niño interior más años de los que la mayoría de las personas pueden mantenerlo. Tus muchos “¿por qué” me hicieron darme cuenta que yo seguía teniendo muchos “¿por qué”. Te hago mención honorífica en esta dedicatoria, para que esta tesis que con gusto te explicaré, te inspire a buscar tu camino, que te inspire a seguir aprendiendo y que con ello aprendas de tu pasado para formarte el gran futuro que te espera. Charitina, sigue creciendo (de edad), pero nunca dejes de ser esa niña tan platicadora y espontánea que eres.

A Iker Emiliano Thomas Morales, siempre con tanto que hacer pero 24 horas al día no le son suficientes para hacerlo todo, desbordas energía así como bondad, a tu corta edad me enseñaste que la generosidad no es dar lo que nos sobra, sino compartir lo que uno también quiere.

A Yésica Thomas Morales, te amo tanto pero todavía no te conozco ni tú a mí, me muero de ganas de verte crecer y ver en lo que te convertirás, cuando tengas edad te explicaré de qué trata esta tesis y buscaré impulsar tus ganas de aprender. Podría decir que por ser tan pequeñita aún no me enseñas nada, pero paradójicamente me mostraste algo que cambió mucho la percepción actual que tengo de mí, ahora sé que si traigo a alguien a este mundo, lo haré para amarlo y para que aprenda a amar.

Agradecimientos

Agradezco a los profesores que me formaron un pensamiento crítico a lo largo de mis estudios de licenciatura y mi educación básica; me gustaría agradecer al Dr. Severino Muñoz Aguirre y al M. C. Omar Sosa Ramos, quienes han enfocado e inspirado mi educación en estos últimos años de mi formación como científico, además de demostrarme como la humildad y la dedicación deben estar a la altura de tu educación para ser un profesor que influya de manera positiva en la formación de sus alumnos.

También quiero agradecer a los dos profesores más grandes que tuve el privilegio de tener toda mi vida, mis padres, porque ellos me pusieron en sus hombros para que yo pudiera ver más allá.

Papá, gracias por impulsar mis ganas de aprender desde que tengo memoria y con eso formar mi pensamiento crítico, gracias por responder todas mis preguntas de pequeño y con el tiempo enseñarme a como buscar las respuestas por mi mismo.

Mamá, gracias por mostrarme que alguien que piensa críticamente también debe concluir que el esfuerzo y la dedicación en tu vocación es la base para lograr ser más de lo que eres, gracias por darme disciplina y convicción en todo lo que empiezo a hacer, lo que incluye buscar ser mejor persona.

Y por último, aunque no menos importantes, mis amigos, gracias por mostrarme lo divertido que es aprender y lo fácil que es ser feliz, sólo debes aprender a amar a desconocidos que por desgracia se pasaron por tu vida para mejorarla con risas, juegos, horas de estudio, drama, pleitos, salidas, pláticas y reflexiones.

Índice

Dedicatoria	3
Agradecimientos	4
Resumen	8
1. Introducción	9
1.1. Antecedentes	9
1.2. Justificación	12
1.3. Objetivo General	13
1.4. Objetivos específicos	13
2. Marco Teórico	15
2.1. Naríz electrónica	15
2.2. Sensores	16
2.2.1. Sensores de gas	16
2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	18
2.4. Película sensible (Óxido de grafeno reducido)	19
2.4.1. Espectroscopia UV-vis	23
2.4.2. Película de óxido de grafeno tratado	24
2.4.3. Depósito de película sensible (Drop Casting)	26
2.5. Compuestos orgánicos volátiles	27
2.5.1. Etanol	27
2.5.2. Heptano	28
2.5.3. Etil acetato	28

2.5.4. Acetona	29
2.6. Humedad	30
2.7. Ecuacion de Sauerbrey	31
2.8. Ecuación de concentración	32
2.9. Sistemas de medicion de la respuesta en sensores de gas	34
2.9.1. Sistemas estáticos	34
2.9.2. Sistemas dinámicos	34
2.10. Sistema de orden cero	35
2.11. Sistema de primer orden	36
2.12. Microcontrolador	38
2.12.1. PIC 16F887	38
3. Desarrollo Experimental	41
3.1. Elaboración de sensores	41
3.1.1. Depósito y cálculo del espesor de la película	41
3.2. Sistema dinámico	43
3.2.1. Control PI de humedad relativa	45
3.2.2. Controladores de flujo de masa	47
3.2.3. Cámara generadora de COV	48
3.2.4. Control de válvulas y MFC's	48
3.2.5. Circuito oscilador	50
3.2.6. Frecuencímetro	51
3.2.7. Modulación de ancho de pulso (PWM)	51
3.3. Proceso de medición de la concentración de VOC's	52
4. Resultados	55
4.1. Características de los sensores elaborados	55
4.1.1. Barrido de frecuencia del QCM	56
4.2. Mejora del sistema de control de válvulas y MFC's	57
4.2.1. Mejoramiento del programa	57
4.2.2. Diagrama de flujo del control de válvulas	58

4.2.3. Simulación y diseño del circuito	64
4.2.4. Construcción e instalación del control de válvulas y flujómetros	67
4.2.5. Comparación del control mejorado con el control anterior	69
4.3. Desarrollo de más circuitos osciladores	70
4.4. Caracterización del sensor 7	73
4.4.1. Detección de los cuatro COV	74
4.4.2. Ajuste lineal de las respuestas del sensor 7 a cada compuesto con 20 % de humedad relativa	77
4.4.3. Ajuste lineal de la respuestas del sensor 7 a la concentración de acetona con 40 % de humedad relativa	83
4.4.4. Características del sensor 7 para la medición de acetona	86
5. Conclusiones	89
5.1. Trabajo a futuro	92
Referencias	94
Apéndices	99

Resumen

Las narices electrónicas son dispositivos diseñados para detectar y discriminar compuestos químicos en el aire, estos últimos años han sido usadas como herramientas prometedoras para el diagnóstico médico no invasivo, una aplicación es la detección de enfermedades a través del aliento. Un caso relevante es la identificación de cetoacidosis diabética, donde la acetona en el aliento es un biomarcador clave. Específicamente el estudio de sensores a base de resonadores de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés) presentan una gran alternativa para la detección de compuestos como acetona, heptano, etil acetato o etanol siendo la implementación de una película de óxido de grafeno tratado una opción prometedora para la detección de compuestos orgánicos volátiles. El presente trabajo busca caracterizar un sensor QCM implementando una película de óxido de grafeno tratado con respecto de la concentración de acetona en el aire, para este estudio, se optimizó el sistema dinámico de medición de la respuesta de sensores de gas del Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica de la FCFM-BUAP, mejorando la precisión del control del flujo de aire para una mejor selección de flujos, lo que significa un mejor control de la concentración a la hora de caracterizar sensores de gas. Se implementó un ajuste fino para flujos bajos, aumentando la exactitud del sistema. Se construyeron circuitos osciladores que permiten medir simultáneamente hasta cuatro sensores de 12 MHz o uno de 30 MHz. Se fabricaron siete sensores basados en resonadores de cuarzo (QCM) con películas de óxido de grafeno tratado mediante el método de Drop Casting, donde el sensor 7 es el seleccionado para su caracterización con un espesor de $0.28 \mu\text{m}$. Este sensor se utilizó para detectar heptano, etil acetato, etanol y acetona en aire. El sensor 7 mostró mayor sensibilidad al etil acetato seguido por el heptano y el etanol, y por último, la acetona. La medición de acetona presentó un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación mayor a 0.9 a 20 % de humedad relativa, indicando un buen ajuste. Sin embargo, la sensibilidad (dada por la pendiente del ajuste lineal) disminuyó significativamente con el aumento de la humedad, evidenciando la influencia negativa de la humedad en la precisión del sensor. Aunque el sensor presentó un tiempo de respuesta rápido (un poco mayor a un minuto), su precisión se vio afectada por una alta desviación estándar (equivalente al 10 % de la respuesta máxima), lo que puede limitar su aplicación para detectar bajas concentraciones de acetona en condiciones de humedad relativa variable y un alto porcentaje de esta última.

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El sentido del olfato de muchos seres vivos es una herramienta primordial para la discriminación de olores desprendidos de alimentos, combustibles, cosméticos, productos químicos peligrosos, etc. El principal problema del ser humano al estar expuesto durante un tiempo prolongado a un contaminante es que su sentido del olfato puede presentar una lesión en la sensibilidad olfativa, además de otros efectos secundarios adversos. De ahí que el desarrollo de narices electrónicas se vuelve necesario ya que pueden llegar a reemplazar las narices humanas o animales en casos los casos anteriormente descritos. Desde 1920 se han postulado las primeras teorías respecto al desarrollo de una nariz artificial [1][2].

Encontramos los primeros trabajos en el desarrollo de las primeras narices electrónicas por parte de Wilkens y Hatman en 1964 (reacciones oxidación-reducción de odorantes-electrodo), cuya mayor aportación fue presentada en el congreso de la OTAN en 1989. [3]. En 1993 Gardner y Bartlett [1] definieron a las narices electrónicas 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”. La importancia de las narices electrónicas recae principalmente en la detección y posterior discriminación de olores; tomando como base el sentido del olfato humano y tratando de emularlo, se requiere desarrollar nuevos tipos de sensores con un funcionamiento análogo a lo desarrollado en el organismo del ser humano, es decir, lo comprendido por la nariz y el cerebro. Acorde a lo reportado por Durán [4] existen tres módulos a saber: químico, electrónico y el software. El primer módulo que se relaciona al saber de la química, se encarga de acondicionar la muestra a la que se expondrá la nariz y a la medición que realizarán los sensores, el segundo modulo que se relaciona con la electrónica, se refiere al acondicionamiento de la señal eléctrica que se obtiene de la salida del transductor y el último modulo de software, se refiere al reconocimiento y análisis de la señal eléctrica (lo que incluye la visualización e interpretación de la

respuesta del sistema). En cuanto a los sensores de gas más comúnmente usados para las narices electrónicas, existen diferentes tipos como: los basados en semiconductor de oxido metálico, los de ondas acústicas de superficie (SAW), ópticos, los de fotoionización, los basados en resistencia y los de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Para este estudio se decidió usar estos últimos para la detección de compuestos orgánicos volátiles, debido a su simplicidad de fabricación y su bajo costo. Los QCM son dispositivos altamente sensibles a las variaciones de la masa del resonador de cuarzo. Esto se debe a los cambios que experimenta la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo. Dicho cambio en la frecuencia de resonancia se relaciona con la masa acumulada sobre el cristal por medio de la ecuación de Sauerbrey 1.1.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A}, \quad (1.1)$$

donde f_0 es la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, Δm es la masa depositada, A es el área del electrodo del QCM, ρ_q es la densidad del QCM y μ_q es el módulo de cizalla, que se relaciona con el cambio de forma que experimenta un material elástico al aplicar esfuerzos constantes [5][6]. Actualmente en el Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica se ha desarrollado un sistema dinámico para generar vapores de compuestos orgánicos volátiles. Este sistema consta de una cámara sumergida en un baño térmico donde se evaporan los compuestos de interés a detectar. Mediante sistemas automatizados con dispositivos programables, se controla el flujo de aire, la humedad relativa; estos mismos sistemas son desarrollados en el laboratorio. Además, incluye un sistema de válvulas que genera estímulos de entrada escalonados para analizar la respuesta de los sensores; dicha respuesta es obtenida con ayuda de un frecuencímetro diseñado en el laboratorio. El frecuencímetro posee una resolución de 1 Hz y fue diseñado usando una FPGA, toma 5 mediciones de frecuencia por segundo y una vez que registra estos valores de frecuencia envía la información en paquetes de datos a una computadora personal (PC), en la que se guardan los datos en una hoja de cálculo para su posterior análisis [7] [8]. Debemos considerar que en los sistemas dinámicos fuera de condiciones controladas de laboratorio poseen inercias que limitan su capacidad para seguir instantáneamente una señal de entrada, generando un periodo transitorio en la respuesta de los sensores. Es crucial analizar este periodo y el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, especialmente para conocer la respuesta en estado estable y poder caracterizar el comportamiento del sensor en ese estado [9].

En el trabajo reportado por D.L. Osorio Arrieta, et al. [10], se realizó el análisis de la respuesta transitoria de los sensores en el sistema dinámico, en general para la parte creciente se encontró una ecuación que describe el fenómeno de forma adecuada, se trata de una función bi-exponencial descrita por la ecuación 1.2.

$$\Delta f(t) = c - [k_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + k_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}], \quad (1.2)$$

donde Δf es el corrimiento de frecuencia del sensor, c , k_1 y k_2 son constantes determinadas por medio de un software estadístico que permita realizar regresiones para diversas funciones y $\tau_1 > \tau_2$ son constantes de tiempo.

Para que exista sorción por parte de un sensor basado en QCM hacia los compuestos es necesario hacer el depósito de una película delgada de un material que genere una interacción débil (como lo son puentes H o fuerzas de Van Der Waals) que logre adsorber el compuesto en cuestión y aumentar la masa para que haya un cambio en la frecuencia de resonancia del QCM. En este estudio se usará una película de óxido de grafeno reducido (OGr), esto debido a las características propias de este material que facilitan su uso para sensores QCM de detección de compuestos orgánicos volátiles. Según lo reportado por M. Gupta et al. [11], los sensores de tipo QCM con película de OGr muestran una alta sensibilidad para acetona con tiempos de respuesta y recuperación rápidos $\sim 20 - 30$ segundos, además, demostraron buena reversibilidad y reproducibilidad, con cambios en frecuencia de hasta 3.5 kHz para concentraciones de acetona de 500 ppm; el OGr tiene mayor movilidad electrónica ($\sim 2.228 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) y menor resistividad ($\sim 0.3827 \Omega \cdot \text{cm}$) en comparación con materiales como el OG y otros sensores basados en óxidos metálicos como ZnO , SnO_2 o TiO_2 , esto es lo que permite una respuesta más eficiente.

Por lo tanto, el OGr no solo es más efectivo que el OG, sino que también presenta ventajas frente a otros materiales de detección ampliamente estudiados como óxidos metálicos o polímeros, siendo la razón principal del uso de esta película en este estudio. Los compuestos que serán usados para su detección son etanol, heptano, etil acetato y acetona, en general el estudio de estos compuestos permite evaluar las capacidades del sensor basado en óxido de grafeno reducido y demostrar su eficacia para aplicaciones médicas. Por ejemplo, la acetona es un biomarcador clave en el aliento

humano que puede indicar ciertas condiciones médicas, como la diabetes, de este modo detectar de forma no invasiva niveles elevados de acetona en el aliento que están asociados con cetoacidosis diabética [11].

1.2. Justificación

En el último siglo, el desarrollo de tecnologías para la detección temprana de enfermedades ha sido una prioridad en el ámbito de la salud y la investigación médica. La capacidad de identificar enfermedades en sus primeras etapas, antes de que los síntomas más severos se manifiesten, ha permitido mejorar considerablemente la tasa de éxito en los tratamientos y aumentar la calidad de vida de los pacientes. Los métodos tradicionales de diagnóstico han evolucionado significativamente, pasando de evaluaciones clínicas basadas en la observación de síntomas a sofisticadas técnicas de análisis, como estudios hematológicos, pruebas de imagen y biomarcadores específicos [1]. Sin embargo, a pesar de estos avances, aún persiste la necesidad de desarrollar herramientas más rápidas, eficientes y accesibles para la detección de enfermedades sin recurrir a procedimientos invasivos o costosos. Uno de los avances más prometedores en este ámbito es el desarrollo de las denominadas narices electrónicas, dispositivos diseñados específicamente para la detección, reconocimiento y discriminación de compuestos químicos en el ambiente [2]. Estas innovadoras tecnologías no solo tienen aplicaciones en la prevención de accidentes industriales y ambientales al alertar sobre la presencia de concentraciones peligrosas de sustancias tóxicas que podrían causar daños severos e irreparables a la salud (como podrían serlo el monóxido de carbono, los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno, entre otros gases), sino que también han demostrado un enorme potencial en el diagnóstico médico, particularmente en la identificación de enfermedades a través del análisis del aliento [12]. Un claro ejemplo de su utilidad en la medicina es la detección de diabetes, como en el caso de la cetoacidosis diabética. En esta condición, el cuerpo produce niveles elevados de cetonas (considerando los niveles normales por debajo de 1 ppm de concentración de acetona en el aliento humano), lo que se refleja en la presencia de acetona en el aliento del paciente [13]. Las narices electrónicas pueden identificar estos compuestos orgánicos volátiles con gran precisión, lo que permitiría un diagnóstico oportuno sin la necesidad de análisis de sangre frecuentes o pruebas invasivas. Este enfoque representa un avance significativo en la medicina, ya que facilitaría la detección temprana de enfermedades metabólicas y respiratorias mediante un procedimiento simple,

rápido y accesible. El principio de funcionamiento de las narices electrónicas se basa en sensores especializados en la detección de gases, los cuales reaccionan ante la presencia de determinados compuestos orgánicos volátiles en el aire. Para que estos dispositivos sean efectivos, los sensores deben ser caracterizados y calibrados de manera precisa con el fin de diferenciar correctamente entre distintos compuestos. La sensibilidad y especificidad de estos sensores dependen de múltiples factores, como el tipo de material utilizado para la detección, la temperatura ambiental y la humedad relativa [14]. Un sensor eficaz debe ser capaz de operar de manera estable en distintas condiciones ambientales y proporcionar resultados confiables en tiempo real. Este trabajo tiene como objetivo optimizar el sistema dinámico con el que se hará la caracterización de la respuesta en estado estable de un sensor basado en un resonador de cuarzo (QCM) con película de óxido de grafeno tratado frente a diferentes concentraciones de cuatro compuestos orgánicos volátiles: etil acetato, etanol, heptano y acetona.

1.3. Objetivo General

Optimizar el sistema dinámico de medición de la respuesta de sensores de gas a base microbalanzas de cristal de cuarzo y aplicarlo a la detección de etanol, etil acetato, heptano y acetona.

1.4. Objetivos específicos

- Optimizar el sistema de control de lazo abierto de válvulas y controladores de flujo de masa del sistema dinámico presente en el Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica de la FCFM-BUAP.
- Construir y replicar circuitos osciladores para la medición de más de un sensor simultáneamente.
- Fabricar los sensores de tipo QCM y estimar sus espesores.
- Medir concentraciones de etanol, etil acetato, heptano y acetona en un flujo de aire con el sensor basado en resonador de cuarzo con película de óxido de grafeno tratado depositada por el método de Drop Casting.

- Analizar y determinar el comportamiento del sensor respecto de la concentración en el aire de los cuatro compuestos orgánicos volátiles.

Capítulo 2

2. Marco Teórico

2.1. Naríz electrónica

Los seres humanos poseen un sistema olfativo altamente sofisticado, capaz de detectar y reconocer miles de olores a partir de la interacción de moléculas volátiles con receptores especializados en la nariz. Sin embargo, la percepción del olor varía entre individuos y puede verse afectada por la fatiga olfativa o la exposición prolongada a ciertos compuestos. Para superar estas limitaciones, se han desarrollado narices electrónicas que imitan la función del sistema olfativo humano mediante detectores químicos y algoritmos de procesamiento de señales. Estas tecnologías permiten realizar análisis rápidos y objetivos en aplicaciones como el control de calidad de alimentos y fármacos, el diagnóstico médico, la detección de contaminantes ambientales y la seguridad en la detección de sustancias peligrosas [8].

Las narices electrónicas son un sistema diseñado para detectar e identificar olores y vapores mediante la combinación de sensores químicos con algoritmos de procesamiento de señales y reconocimiento de patrones. Su funcionamiento se basa en la imitación del sistema olfativo humano, utilizando una matriz de sensores de gases para capturar compuestos volátiles y un sistema de análisis de datos que interpreta las señales obtenidas [15]. Podemos describir el sistema de una nariz electrónica en tres etapas principales:

- **Manejo de muestras:** Se introduce una muestra de aire con compuestos volátiles en una cámara que contiene sensores de gases.
- **Detección:** Se utilizan transductores que envíen señales eléctricas resultado de la interacción de la película sensible y el gas a detectar..
- **Procesamiento de señales y reconocimiento de patrones:** Se analiza la señal obtenida con algoritmos de inteligencia artificial y técnicas como el análisis de componentes principales

(PCA) o redes neuronales artificiales para identificar el olor y, en algunos casos, cuantificar su concentración.

De modo que podemos abstraer el funcionamiento de una nariz electrónica en un diagrama de tres bloques como se muestra en la Figura 2.1 [5].

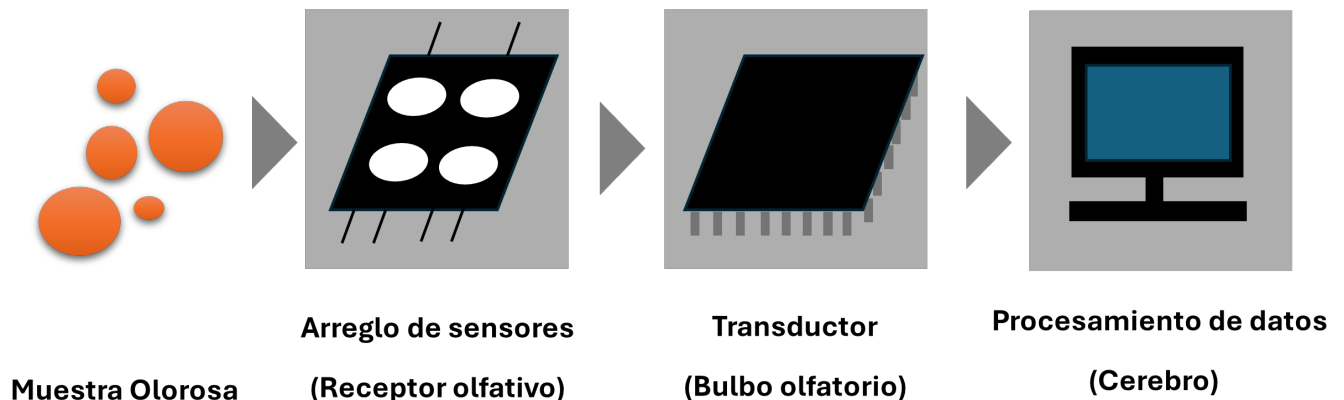


Figura 2.1: Funcionamiento de una nariz electrónica.

2.2. Sensores

Un sensor es un dispositivo diseñado para obtener información por un estímulo físico externo de alguna magnitud física y por medio de un transductor, transformar esta información a señales eléctricas que puedan ser procesadas por un software. Estos sensores pueden clasificarse según su funcionamiento y la magnitud física a medir, como lo son los sensores mecánicos, electrónicos, magnéticos, térmicos, acústicos, ópticos, químicos y ultrasónicos [12].

2.2.1. Sensores de gas

Últimamente se han desarrollado un tipo de sensores llamados sensores de gas, cuyo propósito se centra en la simulación del sistema olfativo humano [15], de modo que al procesamiento de los datos obtenidos de este tipo de sensores, es posible identificar qué compuestos químicos se encuentran en el gas. Dichos sensores de gas poseen diferentes tecnologías de funcionamiento, los métodos en los que están basados la mayoría de sensores de gas son los siguientes:

Sensores de Gas Basados en Semiconductores de Óxido Metálico (MOS): Estos sensores funcionan midiendo cambios en la conductividad eléctrica de un material semiconductor de óxido metálico cuando interactúa con gases específicos. Por ejemplo, la adsorción de moléculas de gas en la superficie del óxido metálico puede donar o sustraer electrones, alterando la conductividad. Son ampliamente utilizados debido a su alta sensibilidad y capacidad para detectar una amplia gama de gases entre los que se encuentran gases oxidantes (NO_2 , O_3 , Cl_2) y gases reductores (etanol, CO , H_2 , NH_3 , CH_4) [16].

Sensores de Gas Basados en Polímeros: Estos sensores emplean materiales poliméricos que interactúan con gases específicos, provocando cambios en propiedades como la capacitancia o resistencia eléctrica. La interacción entre el gas y el polímero puede causar hinchamiento o cambios en la polaridad del material, afectando sus propiedades eléctricas y permitiendo la detección del gas [17]. Además, se han desarrollado sensores de gas basados en polímeros que utilizan dispositivos como resonadores de onda acústica de superficie (SAW), resonadores de onda acústica transversal de superficie (STW) y resonadores de onda acústica en el volumen (RAW), entre los que se encuentran las microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM). Estos dispositivos detectan cambios en las propiedades de masa debido a la interacción del gas con el recubrimiento polimérico, permitiendo una detección sensible y selectiva de gases específicos [18].

Sensores de Gas Basados en Nanotubos de Carbono: Se utilizan nanotubos de carbono debido a su alta relación superficie-volumen y propiedades electrónicas únicas, lo que permite la detección de bajas concentraciones de gases. La adsorción de moléculas de gas en la superficie de los nanotubos puede alterar sus propiedades eléctricas, como la conductancia, permitiendo la detección precisa de gases específicos como aminas, alcoholes, cetonas, aromáticos y gases oxidantes [19].

Sensores de Gas Ópticos: Estos sensores detectan gases midiendo la absorción de luz en longitudes de onda específicas. Por ejemplo, los sensores de infrarrojos no dispersivos (NDIR) emiten luz infrarroja a través de una muestra de gas y miden la cantidad de luz absorbida en una longitud de onda característica del gas objetivo. Son efectivos para detectar gases como dióxido de carbono y metano [20].

2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés) (Figura 2.2), es un dispositivo electrónico compuesto por una oblea de cuarzo con dos electrodos sobre su superficie. Debido a que los QCM son dispositivos piezoeléctricos, su principio de funcionamiento se basa en que al someter sus electrodos a una diferencia de potencial este oscile a la frecuencia de resonancia natural del cuarzo [21].

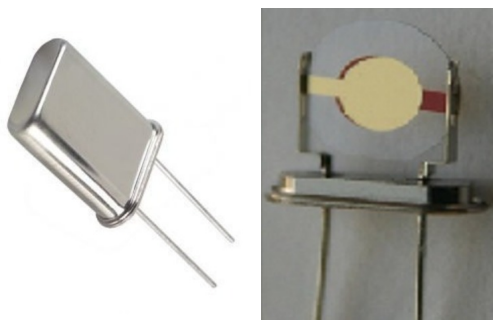


Figura 2.2: a) QCM comercial. b) QCM sin cubierta metálica.

La utilidad de las QCM como sensores surge al recubrir el cristal con una película polimérica sensible capaz de interactuar con compuestos orgánicos volátiles (COV). Estos polímeros pueden absorber o reaccionar selectivamente con COV específicos, lo que provoca un cambio en la masa de la película y, consecuentemente, una variación en la frecuencia de resonancia de la QCM. Esta característica permite la detección y cuantificación precisa de COV en diversas aplicaciones, incluyendo la monitorización ambiental, la seguridad industrial y detección de patologías [22].

La sensibilidad de estos sensores depende de la frecuencia resonante del cristal piezoeléctrico y de las propiedades de la película polimérica utilizada (Figura 2.3) [23]. En este estudio los sensores de gas fueron fabricados usando el QCM de tipo de corte AT y electrodo de plata, con una frecuencia de resonancia fundamental de 20 MHz con una película polimérica de óxido de grafeno tratado depositada sobre sus electrodos.

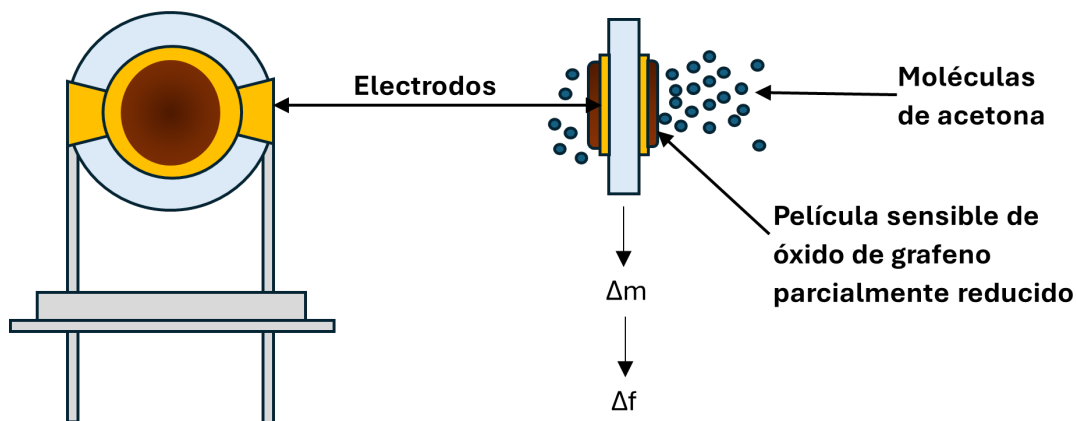


Figura 2.3: Principio de funcionamiento del sensor a base de QCM.

2.4. Película sensible (Óxido de grafeno reducido)

El óxido de grafeno reducido (OGr) (Figura 2.4) es un material derivado del óxido de grafeno (OG), al que se le han eliminado, parcial o completamente, los grupos oxigenados mediante un proceso de reducción. Este material tiene una estructura similar a la del grafeno, pero con defectos y algunas funcionalidades residuales que dependen del método de reducción utilizado. El OGr es considerado un material intermedio entre el OG y el grafeno puro, ya que recupera parte de las propiedades eléctricas y mecánicas del grafeno, aunque su estructura sigue presentando imperfecciones debido a la eliminación incompleta de los grupos funcionales oxigenados [24].

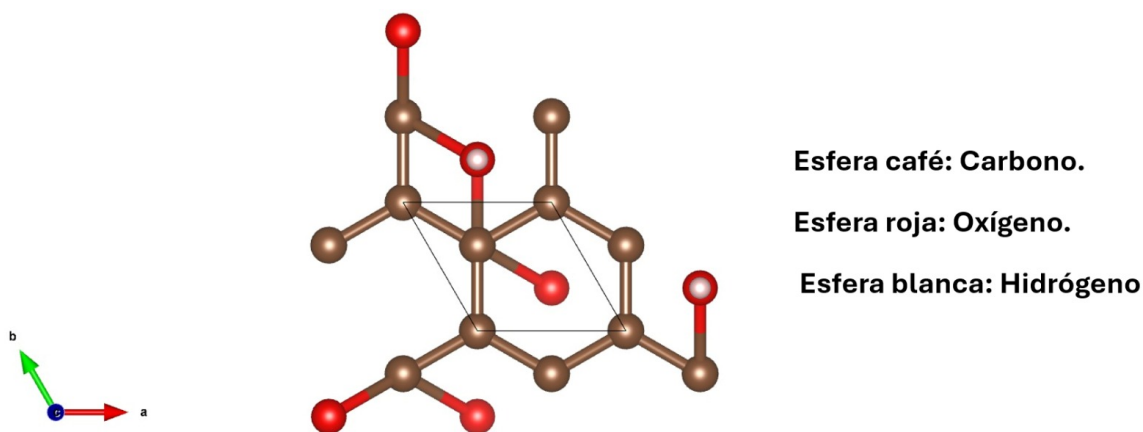


Figura 2.4: Molécula de óxido de grafeno reducido.

Propiedades físicas y químicas del OGr:

- Estructura en capas: similar al grafeno, pero con más defectos debido a la eliminación de los grupos oxigenados.
- Gran área superficial: permite una alta adsorción de moléculas, lo que lo hace útil en sensores y dispositivos de almacenamiento de energía.
- Color negro: a diferencia del OG (que es marrón o amarillo), el OGr tiene un color negro característico, debido a la restauración parcial de la red conjugada de carbono.
- Alta conductividad eléctrica: la reducción del OG restablece parcialmente la estructura de grafeno, aumentando su conductividad en comparación con el OG, aunque sigue siendo inferior al grafeno puro.
- Hidrofobicidad: el OGr es menos soluble en agua que el OG, debido a la eliminación de los grupos funcionales hidrofílicos.
- Reactividad ajustable: dependiendo del método de reducción, algunos grupos funcionales como hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COOH) pueden permanecer, permitiendo la funcionalización del material para aplicaciones específicas [24].

Existen varios métodos para reducir el óxido de grafeno, cada uno con ventajas y desventajas en términos de eficiencia, costos y calidad del material obtenido.

Reducción química

Es el método más utilizado, donde se emplean agentes reductores para eliminar los grupos oxigenados del OG. Algunos de los reductores más comunes incluyen:

- Hidrazina: Altamente eficiente, pero tóxica y peligrosa.
- Ácido ascórbico (Vitamina C): Un reductor más seguro y ecológico.

- Borohidruro de sodio: Proporciona una reducción moderada, pero deja defectos estructurales [11].

Reducción térmica

Consiste en calentar el OG a altas temperaturas (de 100 a 200 °C si se quiere obtener OGr) en un ambiente inerte o con gases reductores como hidrógeno. Este método es efectivo, pero puede dañar la estructura del material debido a la rápida eliminación de los grupos oxigenados [24].

Tabla 1: Comportamiento térmico del óxido de grafeno en función de la temperatura [25]

Rango de temperatura (°C)	Proceso observado
100–150	Eliminación de agua físicamente adsorbida.
150–250	Descomposición parcial de grupos funcionales débiles como hidroxilos y epóxidos.
200–300	Emisión de gases como CO y CO ₂ provenientes de la descomposición de grupos carboxilo y lactona.
300–500	Eliminación progresiva de oxígeno; inicio de la reducción térmica más efectiva del OG.
≥500	Reorganización estructural parcial hacia una red tipo grafeno; posible inicio de grafitización.

Reducción electroquímica

Se aplica un voltaje en una solución que contiene OG, promoviendo la eliminación de oxígeno a través de reacciones electroquímicas. Este método permite un control preciso sobre el grado de reducción, pero su escalabilidad es limitada [24].

Aplicaciones de OGr en sensores a base de QCM

Los sensores de microbalanza de cristal de cuarzo funcionan detectando cambios de masa en la superficie de un cristal de cuarzo a través de variaciones en su frecuencia de resonancia. Cuando una película de OGr se deposita sobre la superficie del sensor, las moléculas de compuestos orgánicos volátiles pueden ser adsorbidas, cambiando la masa total y, por lo tanto, la frecuencia de resonancia. Su capacidad de funcionalización puede modificarse químicamente para mejorar la selectividad hacia ciertos COV [26].

Ventajas:

- Alta sensibilidad: debido a su gran área superficial y defectos estructurales que favorecen la adsorción de moléculas.
- Tiempo de respuesta rápido: los sensores con OGr pueden detectar cambios en la masa en segundos.
- Compatibilidad con temperatura ambiente: a diferencia de otros sensores que requieren calentamiento, el OGr permite detección eficiente sin consumo energético adicional.
- Facilidad de producción: el OGr puede sintetizarse a gran escala mediante métodos químicos relativamente económicos.

Desventajas:

- Variabilidad en las propiedades: la calidad del OGr depende del método de síntesis, lo que puede afectar la reproducibilidad de los sensores.
- Defectos estructurales: la reducción incompleta genera imperfecciones que pueden afectar la estabilidad del material.
- Falta de selectividad intrínseca: aunque puede adsorber muchos COV, se necesita funcionalización adicional para mejorar la selectividad hacia compuestos específicos [26].

2.4.1. Espectroscopia UV-vis

Un espectrofotómetro es un instrumento científico que se utiliza para medir cómo una sustancia absorbe o transmite la luz a diferentes longitudes de onda. El espectrofotómetro, a grandes rasgos, está compuesto por los siguientes elementos (Ver figura 2.5)[27]:

- **Fuente de luz:** Emite radiación en el rango ultravioleta (UV) o visible (Vis).
- **Monocromador:** Separa la luz en diferentes longitudes de onda y permite seleccionar una específica.
- **Cuveta o celda:** Contiene la muestra a analizar, usualmente en forma líquida.
- **Detector:** Registra la cantidad de luz que atraviesa la muestra y genera una señal proporcional a la intensidad.

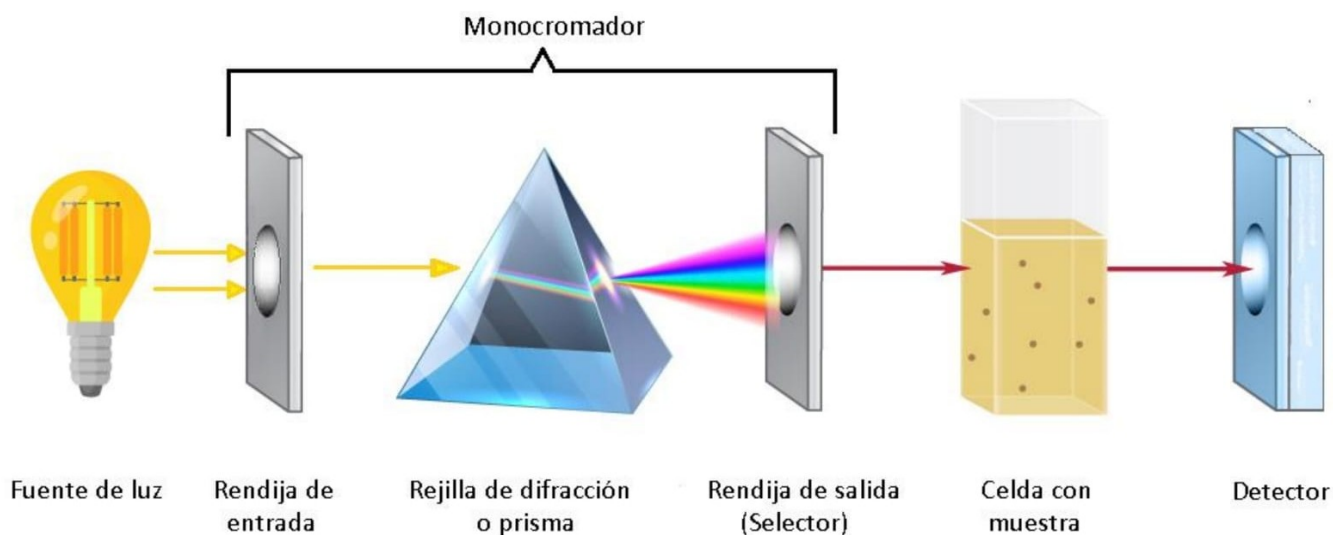


Figura 2.5: Funcionamiento típico de un espectrofotómetro [27].

La Espectroscopia UV-vis es una técnica de espectroscopía de absorción molecular, compara la absorbancia [u.a.] (dada por la ley de Beer-Lambert vista en la Ecuación 2.3) con respecto de la longitud de onda [nm] de la luz incidente.

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (2.3)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente e I la transmitida.

El análisis de este tipo de espectroscopia nos ayuda a conocer la transición electrónica de los electrones en la última capa de valencia de un material como lo puede ser óxido de grafeno reducido. Se basa principalmente en el análisis de gráficos en los cuales las bandas o picos son señales que registra el equipo cuando la radiación es absorbida. Específicamente el óxido de grafeno posee un pico de máxima absorción entre 230 nm y 250 nm, dependiendo del grado de reducción del óxido de grafeno reducido el pico máximo de absorción se desplazará entre un rango de 250 nm a 300 nm; entre más reducido esté el óxido de grafeno más cercano estará a 300 nm. En la Figura 2.6 podemos notar que el grado de reducción es diferente dependiendo del método usado para reducirlo [28].

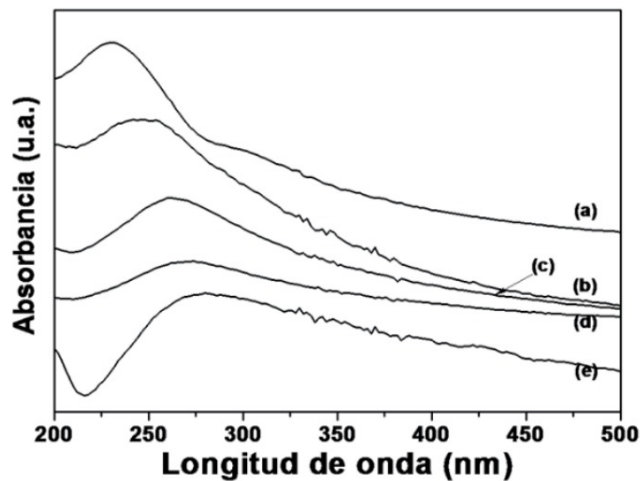


Figura 2.6: Espectro Uv-vis de a) Óxido de grafeno, b) óxido de grafeno reducido, c) OG químicamente modificado con Boro Hidruro de sodio, d) OG químicamente modificado con ácido ascórbico e) OG térmicamente reducido [28].

2.4.2. Película de óxido de grafeno tratado

La solución de la película sensible usada en este estudio fue proporcionada por el compañero Alexis Iván Bravo Sánchez del Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica de la FCFM-BUAP, la cuál se trata de una película de óxido de grafeno que recibió un proceso de reducción (basado en el artículo [11]) que consta de los siguientes pasos:

- Preparar en un vaso de precipitado 2.4525 g de OG.
- Agregar al 25 mL de agua desionizada (AD) al vaso con OG para crear OGr.
- Agitar a 700 RPM a temperatura ambiente el vaso con OGr.
- Agregar 5 mg de Acido ascorbico L al vaso en agitación.
- Aplicar baño ultrasónico al OGr por 15 minutos.
- Agitar a 700 RPM a una temperatura de 65 por una hora.
- Centrifugar 3 veces la solución de OGr a 14,000 RPM, haciendo 3 lavados de 40, 35 y 30 minutos. En estos lavados se retira 600 microlitros de nadante y se agrega la misma cantidad de AD.
- Preparar 3 reducciones 90:10, 50:50 y 1:99 de OGr:AD.

Posterior a este proceso se realizó la espectrografía UV-vis del óxido de grafeno tratado realizado en un espectrofotómetro UV-Vis de microvolumen NanoDrop *One/One^c* (véase la figura 2.7).

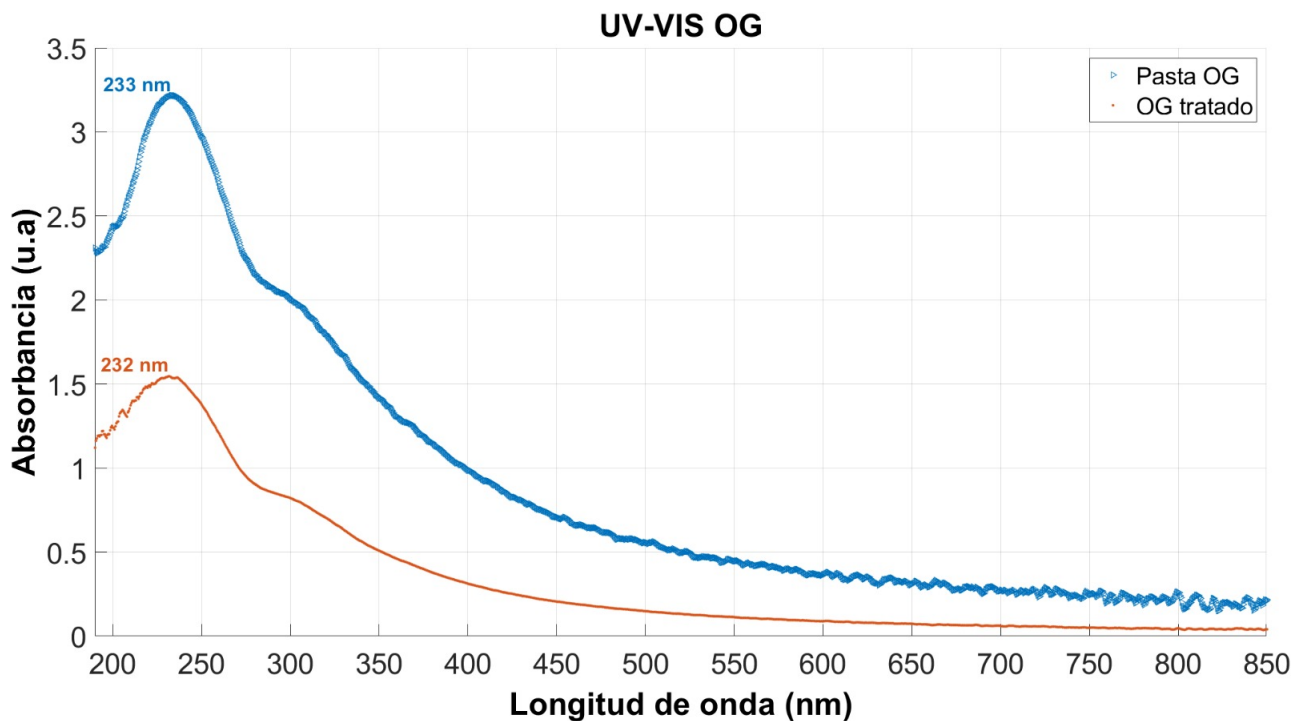


Figura 2.7: Espectro Uv-vis de OG antes del proceso de reducción y OG después del proceso de reducción.

En un análisis rápido del espectro UV-vis, notamos que el pico de absorbancia del OG después del proceso de reducción sigue en el rango de 230 - 250 nm, el ligero cambio en la longitud de onda entra en el error del instrumento el cuál es posee una exactitud de longitud de onda ± 1 nm, esto indica que sus características siguen siendo similares a las del OG sin reducir, o visto de otra forma, no está reducido. Ya que no podemos decir que estos siguen siendo análogos; en este estudio llamaremos al OG después del proceso de reducción como “óxido de grafeno tratado (OGt)”.

2.4.3. Depósito de película sensible (Drop Casting)

Existen variedades de métodos de depósito para las películas sensibles como lo son los métodos de inmersión, evaporación, spray, casting, atomización ultrasonica. En específico, el método usado en este estudio fue el de Drop Casting, debido a su simplicidad al realizar el depósito de las películas.

Este método consiste en usar una micropipeta graduada la cual succiona un volumen de la disolución en microlitros, para posteriormente depositarla sobre los electrodos del QCM (ver figura 2.8). Este metodo ofrece películas de un espesor relativamente grande, pero sin uniformidad. La principal desventaja es que al hacer el depósito por este método, no existe reproducibilidad en las películas de los sensores, ya que el espesor de la película depende en gran medida de la experiencia propia de la persona quien realiza el depósito [29], pero este siempre puede ser estimado mediante un cálculo simple.

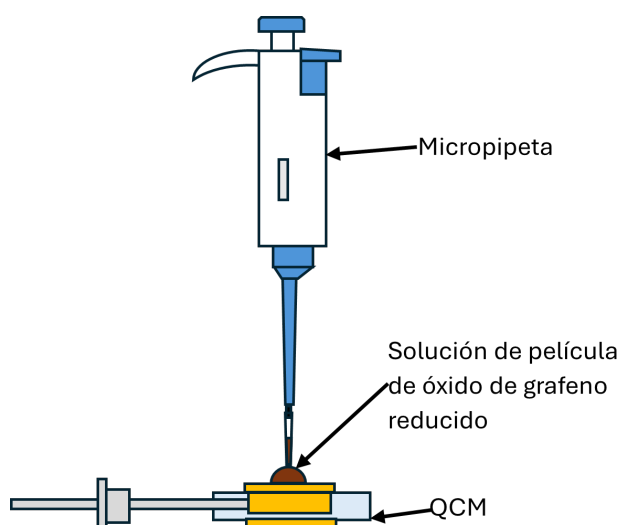


Figura 2.8: Esquema representativo del método de depósito de película sensible de drop casting.

2.5. Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son sustancias químicas que contienen carbono y se caracterizan por su alta volatilidad a temperatura ambiente. Esto significa que pueden evaporarse fácilmente y pasar al aire, lo que los hace relevantes tanto en procesos industriales como en consideraciones ambientales y de salud. Los COV incluyen una amplia variedad de compuestos, como hidrocarburos alifáticos, aromáticos, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes. Generalmente, poseen puntos de ebullición que oscilan entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ [30].

A continuación, se detallan las características físicas y químicas de los cuatro COV utilizados en este estudio haciendo énfasis en las propiedades específicas de la acetona.

2.5.1. Etanol

El etanol es un líquido incoloro con un olor característico y sabor ardiente. Es miscible con agua y muchos solventes orgánicos, su fórmula química es C_2H_6O y su punto de ebullición es $79\text{ }^{\circ}\text{C}$; su densidad es de 0.789 g/mL . Suele utilizarse como solvente en la industria farmacéutica, en bebidas alcohólicas, como desinfectante y en combustibles. Además de su uso industrial y recreativo, el etanol puede encontrarse en procesos de fermentación natural y en emisiones vehiculares cuando se utiliza como aditivo en combustibles. Su grupo funcional predominante es el hidroxilo (-OH), es un alcohol, además, es polar, forma enlaces de hidrógeno y es soluble en agua[31].

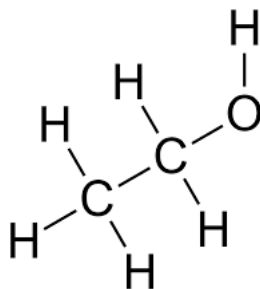


Figura 2.9: Estructura química del etanol [31].

2.5.2. Heptano

El heptano es un líquido incoloro con un olor ligeramente desagradable. Es insoluble en agua pero miscible con la mayoría de los solventes orgánicos, su fórmula química es C_7H_{16} y su punto de ebullición es $98\text{ }^\circ C$; su densidad es de 0.684 g/mL . Suele utilizarse como solvente en laboratorios, en la industria de adhesivos y como componente en combustibles. Puede encontrarse en emisiones de combustibles fósiles y en ciertos productos industriales, contribuyendo a la contaminación del aire. Es un alcano no polar y es insoluble en agua. [32].

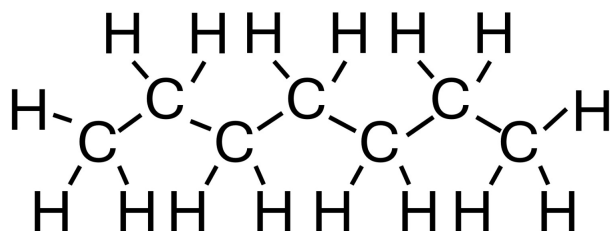


Figura 2.10: Estructura química del heptano [32].

2.5.3. Etil acetato

El etil acetato es un líquido incoloro con un olor dulce y agradable. Es miscible con la mayoría de los solventes orgánicos y ligeramente soluble en agua, su fórmula química es $C_4H_8O_2$ y su punto de ebullición es $77\text{ }^\circ C$; su densidad es de 0.894 g/mL . Se utiliza como solvente en pinturas, adhesivos, recubrimientos y en la producción de productos farmacéuticos. Puede liberarse al aire durante su uso industrial y en productos domésticos, contribuyendo a la formación de ozono troposférico. Es un compuesto de la familia de los Ésteres, moderadamente polar y menos soluble en agua que alcoholes. [33].

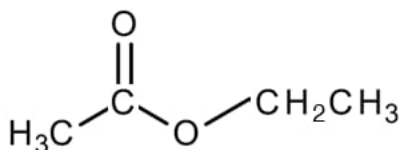


Figura 2.11: Estructura química del etil acetato [33].

2.5.4. Acetona

La acetona es un líquido incoloro con un olor característico y agradable. Es miscible en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos, su fórmula química es C_3H_6O y su punto de ebullición es $56\text{ }^\circ C$; su densidad es de 0.786 g/mL . Se utiliza ampliamente como disolvente en la industria química, en productos de limpieza y en cosméticos como quitaesmaltes. La acetona es un metabolito producido durante la degradación de grasas y puede encontrarse en el aliento de personas en cetosis, como en casos de ayuno prolongado o diabetes no controlada. Su grupo funcional más predominante es el carbonilo ($C=O$), forma parte de la familia de las cetonas. Es polar y posee buena solubilidad en agua [30].

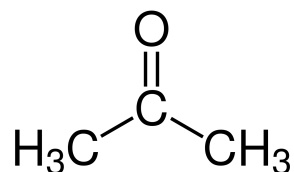


Figura 2.12: Estructura química de la acetona [30].

El óxido de grafeno contiene varios grupos funcionales oxigenados en su estructura, como epóxidos, hidroxilos, carbonilos y carboxilos. La acetona puede interactuar con estos grupos mediante [11]:

- Puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo y carboxilo.
- Reacciones de sorción o solvatación, donde la acetona se adsorbe en la superficie del OG debido a su polaridad.

De este modo podemos suponer que este tipo de películas tienen un uso posible en la detección de acetona.

Ya que la acetona es uno de los cuerpos cetónicos presentes en el aliento de personas con diabetes, especialmente en condiciones de cetoacidosis. Detectar niveles elevados de acetona en el aliento puede ser indicativo de un control inadecuado de la glucosa en sangre. Por lo tanto, la

medición de acetona en el aliento puede servir como herramienta no invasiva para el monitoreo y diagnóstico de la diabetes [34]. De ahí la importancia de caracterizar un sensor QCM con respecto de concentraciones en el aire de la acetona.

2.6. Humedad

La humedad es definida como la cantidad de vapor de agua que hay en el aire y en este contexto es necesario entender que la humedad es una variable que afecta directamente la medición de los sensores a base de QCM, ya que al ser una molécula polar forma enlaces débiles fácilmente con la película de OG tratado (como lo son los puentes de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo). De ahí la importancia de entender cómo la definiremos en este estudio [35].

Humedad absoluta.- La humedad absoluta es la cantidad de vapor de agua contenida en un volumen cerrado, véase la ecuación 2.4.

$$\text{Humedad absoluta} = (\text{Peso de agua/volumen de aire})\left[\frac{g}{m^3}\right], \quad (2.4)$$

Humedad relativa.- La humedad relativa es en esencia el porcentaje de la cantidad de vapor de agua presente en el aire con respecto a la cantidad máxima que el aire puede contener a una temperatura determinada, puede ser representada por la siguiente ecuación 2.5.

$$HR = (e/e_s) \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

e = Presión parcial del vapor de agua en el aire (Pa)

e_s = Presión de saturación del vapor de agua a la misma temperatura que el aire (Pa).

Ya que la estimación de la humedad absoluta y relativa dependen de otras variables ambientales como la presión y la temperatura, la Figura 2.13, muestra un esquema de la humedad relativa en función del cambio de temperatura, con una cantidad de vapor de agua constante, en tres volúmenes iguales V1, V2 y V3. Se observa que el volumen de no cambia pero la capacidad para

retener vapor de agua (representado por el círculo amarillo) aumenta conforme la temperatura también aumenta.

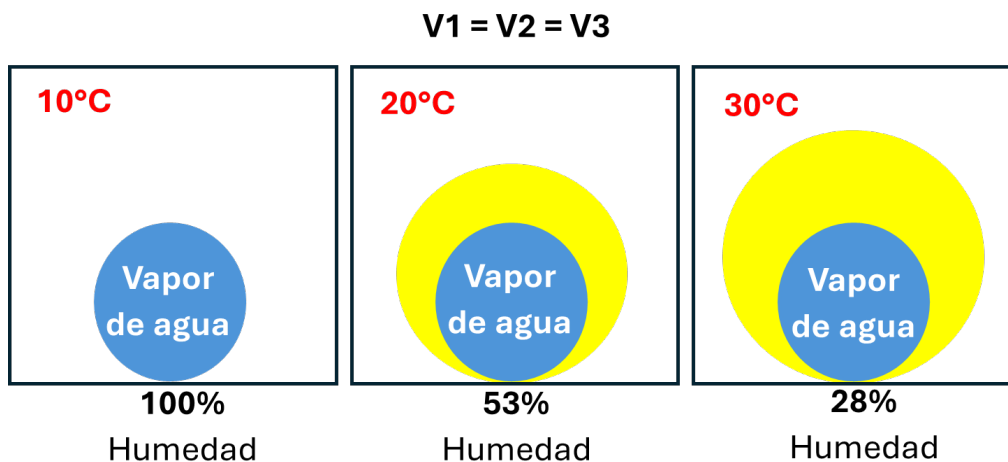


Figura 2.13: Esquema del cambio de la humedad relativa dentro un contenedor con diferencias en sus temperaturas internas.

2.7. Ecuacion de Sauerbrey

La ecuación de Sauerbrey (Ecuación 2.6) fue la primera ecuación que ayudo a conjeturar que la tecnología del QCM tenía un uso como transductor en sensores. Esta ecuación describe la naturaleza altamente sensible de estos piezoelectricos a los cambios de masa en la superficie de sus electrodos. Ya que relaciona el cambio de masa por unidad de área de contacto de los electrodos del QCM con el cambio de la frecuencia de oscilacion del cristal de cuarzo [36].

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A}, \quad (2.6)$$

donde:

- f_0 : Frecuencia natural de resonancia del cuarzo (MHz).
- Δf : Cambio de frecuencia en el cristal (Hz).
- Δm : Cambio de masa (g).

- A : Área de los electrodos (cm^2).
- ρ_q : Densidad del cuarzo ($2.648 \frac{g}{m^3}$).
- μ_q : Módulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ($2.947 \times 10^{11} \frac{g}{cm \times s^2}$).

2.8. Ecuación de concentración

La concentración es la medida de la proporción de una sustancia dada que se encuentra en una mezcla de dos o más sustancias. En los compuestos orgánicos volátiles esta 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. La Ecuación 2.7 nos da la concentración del COV en partes por millón.

$$C = \frac{kDr \times 10^3}{F}, \quad (2.7)$$

donde C es la concentración (ppm), F el flujo de transporte (ml/min), Dr es la velocidad de evaporación ($\frac{\mu g}{min}$) definida por la Ecuación 2.8 y k es un factor de conversión dado por la Ecuación 2.9

$$Dr = \frac{m \times 10^6}{t}, \quad (2.8)$$

donde m es la masa evaporada (mg) y t es el tiempo de evaporación (s).

$$k = \left(\frac{22.4}{\mu}\right)\left(\frac{273 + T}{273}\right)\left(\frac{P}{760}\right), \quad (2.9)$$

donde μ es el peso molecular de la muestra ($\frac{g}{Mol}$), T es la temperatura (K) y P es la presión atmosférica ($\frac{mg}{Hg}$).

En el trabajo experimental de compañeros del laboratorio se caracterizaron las concentraciones de los compuestos usados en este estudio mediante la técnica de peso perdido. Posteriormente se reportaron los valores de concentración de los cuatro COV a diferentes flujos y temperaturas de la cámara de evaporación. Estos datos se encuentran en las Tablas 1 a 4.

Tabla 2: Concentración de Etanol (ppm) a diferentes flujos y temperaturas.

Etanol (ppm)					
Temperatura ($^{\circ}C$)	20	25	30	40	50
Flujo (ml/min)					
200	957.22	1368	1737.54	3326.29	5335.81
300	638.15	911	1158.36	2217.79	3557.21
400	478.61	683.5	868.77	1663.35	2667.91

Tabla 3: Concentración de Etil acetato (ppm) a diferentes flujos y temperaturas.

Etil acetato (ppm)			
Temperatura ($^{\circ}C$)	25	30	40
Flujo (ml/min)			
200	1303.8	2974	6318
300	877	1983	4212
400	651.5	1487	3159

Tabla 4: Concentración de Heptano (ppm) a diferentes flujos y temperaturas.

Heptano (ppm)			
Temperatura ($^{\circ}C$)	25	30	40
Flujo (ml/min)			
200	989.9	2255	4790
300	148	1503	4212
400	112.2	1127	3159

Tabla 5: Concentración de Acetona (ppm) a diferentes flujos a 30 °C

Acetona (ppm)			
Temperatura (°C)	20	25	30
Flujo (ml/min)			
200	3226.81	4427.32	6002.05
300	2161.47	2877.02	3995.32
400	1612.9	2167.08	3082.43

2.9. Sistemas de medicion de la respuesta en sensores de gas

El tipo de sistema de medicion de la respuesta de un sensor viene condicionado por este mismo. Debido al comportamiento específico de los sensores QCM y de la variable de interés (concentración de COV), influyen características dinámicas y estáticas. No obstante, se suele evitar su consideración conjunta por las dificultades matemáticas que esto implica, por lo que se estudian por separado en lo que se conocen como sistemas estáticos y dinámicos [8].

2.9.1. Sistemas estáticos

Los sistemas estáticos en principio no consideran el cambio en su comportamiento en el tiempo con respecto de la variación de sus entradas, naturalmente no es posible detener el tiempo, pero sí podemos mantener las variables de entrada invariantes en el tiempo, de esta forma podemos emular un sistema estático para el estudio de sensores.

2.9.2. Sistemas dinámicos

Un sistema dinámico surge para poder analizar la respuesta temporal de un sistema, de esta forma entender a mayor profundidad el comportamiento de este.

Se define la respuesta temporal de un sistema como el comportamiento en el tiempo que tiene el mismo ante alguna variación en sus entradas. Dicha respuesta temporal puede se representada por una respuesta transitoria y una estable, como se ve en la ecuación 2.10.

$$y(t) = y_t(t) + y_{ss}(t), \quad (2.10)$$

donde $y_t(t)$ es la respuesta transitoria y $y_{ss}(t)$ es la respuesta en estado estable. Se define como respuesta transitoria, el comportamiento de un sistema que evoluciona desde la aplicación de un estímulo hasta el régimen estable. Por otro lado, la respuesta en estado estable se refiere a la forma en la que se comporta la salida del sistema cuando el tiempo tiende a infinito ($t \rightarrow \infty$) y sus características indican que no varía en el tiempo. En un análisis del sistema dinámico es necesario entender su comportamiento a diferentes estímulos, los tipos de entradas o estímulos más conocidos son el escalón, rampa y parabólico (Figura 2.14) [37].

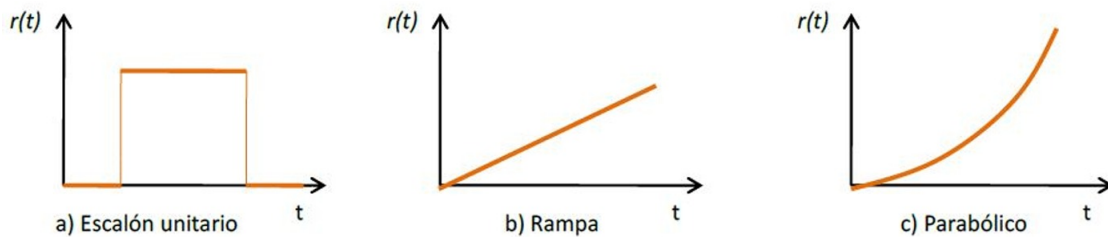


Figura 2.14: Estímulos de entrada típicos para respuestas transitorias.

Por los requerimientos del estudio de la respuesta en estado estable de nuestro sensor, usaremos el estímulo de entrada tipo escalón, ya que esta entrada aplica la magnitud a medir de forma constante a lo largo del tiempo y se emplea cuando el sistema estará sujeto a perturbaciones repentinas; como en este caso sería la exposición del sensor al aliento humano.

2.10. Sistema de orden cero

Un sistema de orden cero es aquel cuya salida esta relacionada con la entrada mediante una relación lineal que solemos describir con la ecuación 2.11.

$$y(t) = kx(t), \quad (2.11)$$

donde la pendiente k es la sensibilidad estática y es constante, por lo que su retardo es nulo. Este tipo de sistemas no consideran ningún elemento de almacenamiento de energía [10].

2.11. Sistema de primer orden

Un sistema de primer orden a grandes rasgos posee un elemento que almacena energía y otro que la disipa. La forma de la ecuación diferencial que define este tipo de comportamiento en la salida $y(t)$ en función de la entrada $x(t)$, está dada por la ecuación 2.12, que presenta las características de un sistema lineal e invariante en el tiempo.

$$a_1 \frac{dy(t)}{dt} + a_0 y(t) = x(t), \quad (2.12)$$

Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación anterior obtenemos la ecuación 2.13.

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1}{a_1 s + a_0}, \quad (2.13)$$

Por [10] usamos la definición de la sensibilidad estática dada $k = \frac{1}{a_0}$ y la constante de tiempo $\tau = \frac{a_1}{a_0}$. Sustituyendo en la ecuación 2.13 obtenemos:

$$\rightarrow \frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{k}{\tau s + 1} \quad (2.14)$$

El sistema queda caracterizado, por dos parámetros, k para la respuesta estática y τ para la respuesta dinámica. Si quisiéramos aplicar una entrada tipo escalón unitario $x(t) = u(t)$, lo hacemos al sustituir su transformada de Laplace $X(s) = \frac{1}{s}$ en la función de transferencia (ecuación 2.16).

$$\rightarrow sY(s) = \frac{k}{\tau s + 1} \quad (2.15)$$

Despejando $Y(s)$ y separando en fracciones parciales obtenemos:

$$\rightarrow Y(s) = \frac{k}{s} - \frac{k}{s + \frac{1}{\tau}} \quad (2.16)$$

La respuesta en el tiempo a una entrada escalon unitario (ecuación 2.17), se obtiene aplicando la transformada inversa de Laplace a cada termino de la ecuación 2.16.

$$\rightarrow y(t) = k(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.17)$$

El estímulo de entrada se trata de una función escalón ideal de concentración de algún COV en el aire, lo cuál provoca una respuesta $y(t)$ definida por la ecuación 2.17. La respuesta se puede dividir en cuatro regiones importantes vistas en la Figura 2.15.

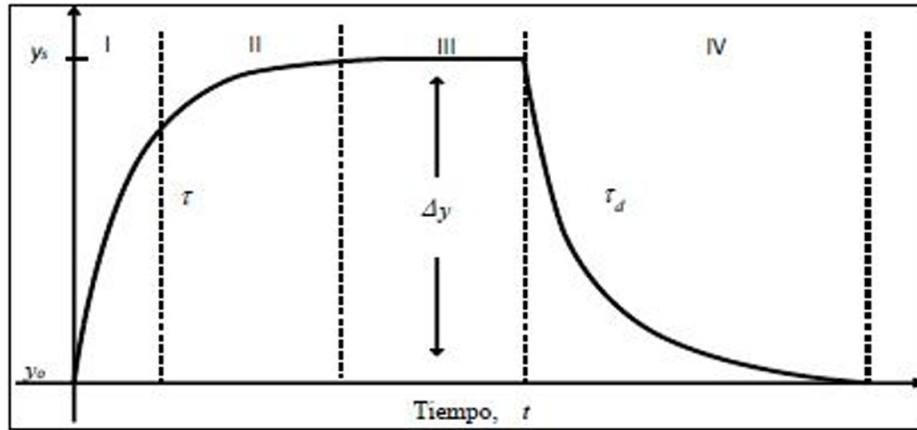


Figura 2.15: Esquema gráfico de la respuesta transitoria y en estado estable $y(t)$ [10]

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, antes de ser considerada estable; La tercera región (III) es cuando la respuesta tiende a su valor en estado estable, cuya magnitud de respuesta es $\Delta y = y_s - y_0$. La cuarta región (IV) es la región de recuperación, esta última región a la recuperación del estímulo, se caracteriza por un tiempo τ_d (tiempo de bajada) [10]. El esquema anterior refleja la respuesta al estímulo de entrada completo y notamos que la respuesta de los sensores QCM no se ajusta a una exponencial simple, es por ello que se plantea un ajuste bi-exponencial (ecuación 2.18) [38][39].

$$y = C - (K_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + K_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}), \quad (2.18)$$

donde C es el parámetro asociado a la respuesta en estado estable, K_1 , K_2 son amplitudes de las exponenciales, τ_1 y τ_2 son constantes de tiempo.

Específicamente en este estudio se trabajará caracterizando la respuesta en estado estable (región III de Figura 2.15) de un sensor QCM con película de óxido de grafeno tratado a estímulos de entrada de tipo escalón de concentraciones (ppm) de cuatro compuestos orgánicos volátiles (Etanol, Heptano, Etil acetato y Acetona).

2.12. Microcontrolador

Un microcontrolador es un circuito integrado programable que incluye en un solo chip una unidad central de procesamiento (CPU), memoria (RAM, ROM, EEPROM) y periféricos (puertos de entrada/salida, temporizadores, convertidores analógico-digital, entre otros). Se usa en sistemas para automatizar procesos que usen dispositivos electrónicos como lo son los electrodomésticos, automóviles, sistemas de control industrial, entre otros. Específicamente en el Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica son usados para automatizar y optimizar partes del sistema dinámico de este laboratorio.

Estos microcontroladores se pueden clasificar en 3 tipos:

- Microcontroladores con memoria ROM: La memoria de programa no se puede modificar después de la fabricación.
- Microcontroladores con memoria Flash: Permiten reprogramación, ideales para desarrollo y depuración (PIC, AVR, ARM).
- Microcontroladores con EEPROM: Pueden almacenar datos no volátiles, usados en sistemas que requieren almacenamiento permanente [40].

Debido a que los procesos a automatizar en el laboratorio requieren constante mejora y adaptaciones los microcontroladores con memoria Flash son los más usados. Específicamente en el desarrollo experimental de este estudio se usó el microcontrolador tipo PIC (Peripheral Interface Controller, por sus siglas en inglés), que es una familia de microcontroladores desarrollada por Microchip Technology. Son populares en aplicaciones de control debido a su facilidad de programación, bajo costo y versatilidad. Se utilizan en diversas áreas como robótica, automatización y sistemas electrónicos.

2.12.1. PIC 16F887

El microcontrolador usado en este estudio es el PIC 16f887 (Figura 2.16), el cual es un microcontrolador de 8 bits ampliamente usado en aplicaciones electrónicas y de automatización.

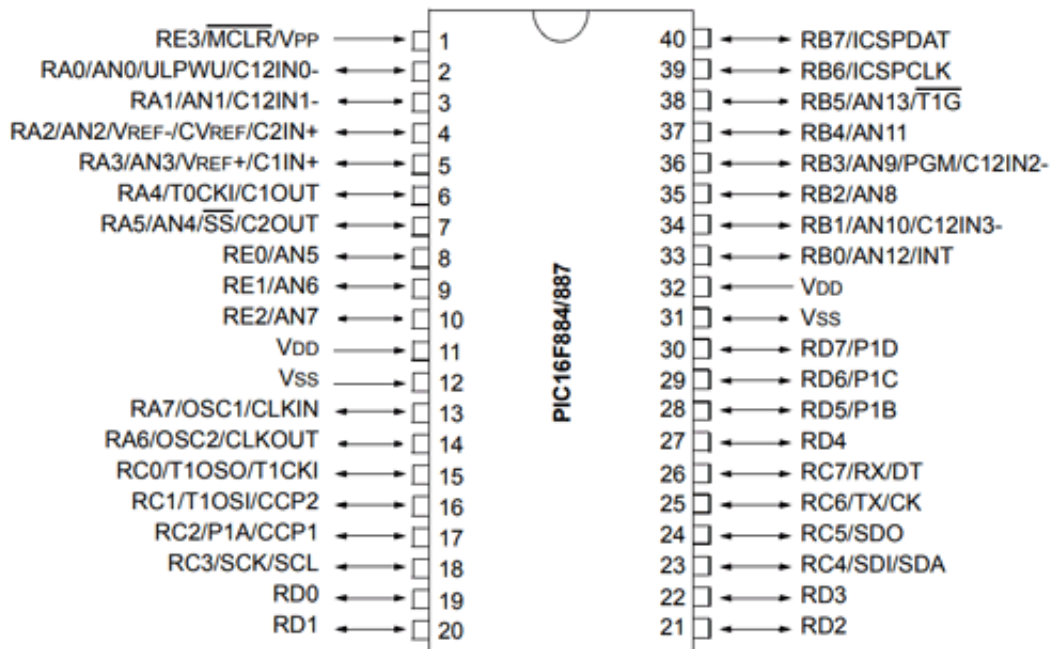


Figura 2.16: Esquema del PIC 16F887 con descripción de sus pines [41].

Sus características principales son:

- Arquitectura RISC (Reduced Instruction Set Computing) con solo 35 instrucciones.
- Memoria Flash de 14 KB para almacenar programas.
- RAM de 368 bytes y EEPROM de 256 bytes.
- 35 pines de entrada/salida (I/O) configurables.
- Convertidor Analógico-Digital (ADC) de 10 bits con 14 canales.
- Velocidad de operación de hasta 20 MHz con cristal externo.
- Módulos PWM para control de motores o señales moduladas.
- Interfaz de comunicación: UART, I2C, SPI.
- Módulos de temporizadores y contadores.

Análogamente posee grandes ventajas sobre otros microcontroladores como su buena relación costo-beneficio, siendo una opción accesible para estudiantes; su versatilidad en aplicaciones, desde control de motores hasta sensores y pantallas LCD; su gran cantidad de pines de entrada/salida, permitiendo una amplia conectividad; su fácil programación y su bajo consumo de energía, además de su soporte para múltiples protocolos de comunicación, facilitando la integración con otros dispositivos [41].

Capítulo 3

3. Desarrollo Experimental

3.1. Elaboración de sensores

Para la elaboración de sensores es necesario tener una disolución que contenga la película sensible a depositar y un resonador de cuarzo sin su cubierta metálica listo para su respectivo depósito.

Empezamos removiendo la protección del resonador de cuarzo. Se retiró la cubierta metálica cortando el contorno con ayuda de un taladro con una pieza de esmeril, para evitar dañar el cristal se usó una base para sostener el dispositivo mientras este era cortado (ver Figura 3.17), los cristales usados fueron de 20 MHz.

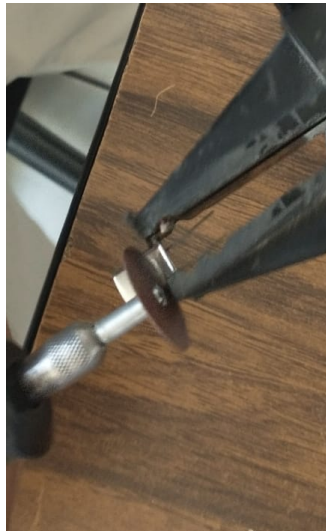


Figura 3.17: Retiro de la cubierta metálica del QCM.

3.1.1. Depósito y cálculo del espesor de la película

Primero se midió y registró la f_0 (frecuencia natural de oscilación del QCM) una vez retirada la cubierta metálica del cristal. Fue solicitada al laboratorio de nanotecnología una solución con una concentración de $1 \frac{mg}{ml}$ de óxido de grafeno tratado y agua desionizada para hacer el depósito de la película sensible.

Posteriormente, el depósito de la película sensible fue realizado con el método de Drop Casting, con ayuda de una micropipeta de volumen fijo (Science Med), se extrajo $1\mu L$ de la solución para ser depositado en el electrodo del cristal, repitiendo este paso con la cara posterior y después con cada cristal (Ver figura 3.18).



Figura 3.18: Gota de la solución depositada en el centro del electrodo del cristal.

Después de 5 minutos de espera aproximadamente, el agua desionizada se evapora, de modo que la película de óxido de grafeno tratado se queda adherida a los electrodos del cristal, ahora se mide y registra la f_f (frecuencia de oscilación con película adherida).

Se debía conocer el espesor de las películas depositadas. Esto lo haremos con un cálculo de espesor aproximado, ya que por el momento no es posible medir de forma física el espesor de la película. Con ayuda de la ecuación de Sauerbrey (Ecuación 1.1), se calcula el espesor aproximado de las películas sensibles de cada QCM, es necesario considerar la densidad del polímero depositado (OGt) (Ecuación 3.19) y para el volumen de la película consideramos el volumen de un cilindro (Ecuación 3.20); de este modo llegamos a la expresión para estimar el espesor medio de las películas sensibles (Ecuación 3.21).

$$\rho_{OGr} = \frac{\Delta M}{V}, \quad (3.19)$$

$$V = AX, \quad (3.20)$$

Donde:

- ρ_{OGr} : Densidad volumétrica del óxido de grafeno tratado ($1.91 \frac{g}{ml}$).
- ΔM : Cambio de masa [g]
- A : Área de los electrodos.
- X : Espesor de la película de óxido de grafeno tratado.
- K_q : Es una constante asociada a las propiedades del cuarzo ($2.264 \times 10^{-6} \frac{cm^2 \cdot s}{g}$).

$$X = \frac{\Delta f}{K_q f_0^2 \rho_{OGr}}, \quad (3.21)$$

Obtenemos la estimación del espesor en términos del cambio de frecuencia (Δf), frecuencia natural de oscilación del QCM (f_0) y la densidad volumétrica del óxido de grafeno tratado (ρ_{OGr}).

3.2. Sistema dinámico

El Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica cuenta con un sistema dinámico (Figura 3.19), donde se realizan las mediciones de los sensores QCM, dicho sistema se compone de un control PI (control proporcional e integral) de humedad relativa que controla dos controladores de flujo de masa (MFC por sus siglas en inglés); el MFC 1 controla el flujo de aire secado por el filtro de sílica, el MFC 2 controla el flujo de aire proveniente de la cámara de humedad, al mezclarse ambos flujos son enviados a un sensor de humedad de retroalimentación del control PI de humedad. Posteriormente el flujo pasa a dos MFCs, que son controlados por el control de válvulas y MFCs; estos MFCs dejan pasar el flujo registrado en el control, el MFC 3 está conectado directamente al arreglo de válvulas (por lo que sólo lleva aire a la humedad relativa previamente establecida), el MFC 4 está conectado a la cámara de evaporación de COV, la cuál tiene un recipiente metálico

sumergido en baño térmico de modo que el compuesto orgánico volátil sea llevado por el flujo de aire proveniente del MFC 4; posteriormente este último flujo es mandado al arreglo de válvulas. El arreglo de válvulas es controlado por el control de válvulas y MFCs, y está conectado de modo que un flujo de aire entrante vaya a la cámara de flujo de gas y la otra se vaya a la salida de aire fuera del laboratorio. Por último el flujo de gas seleccionado con el control, pasa por la cámara de flujo de gas, la cuál tiene dentro el sensor QCM expuesto al flujo de aire, este sensor está conectado a un circuito oscilador que a su vez está conectado a un frecuencímetro, este último proporciona 5 datos por segundo de la frecuencia del sensor a la computadora, esta grafica con respecto del tiempo y almacena los datos en una hoja de cálculo para su posterior análisis.

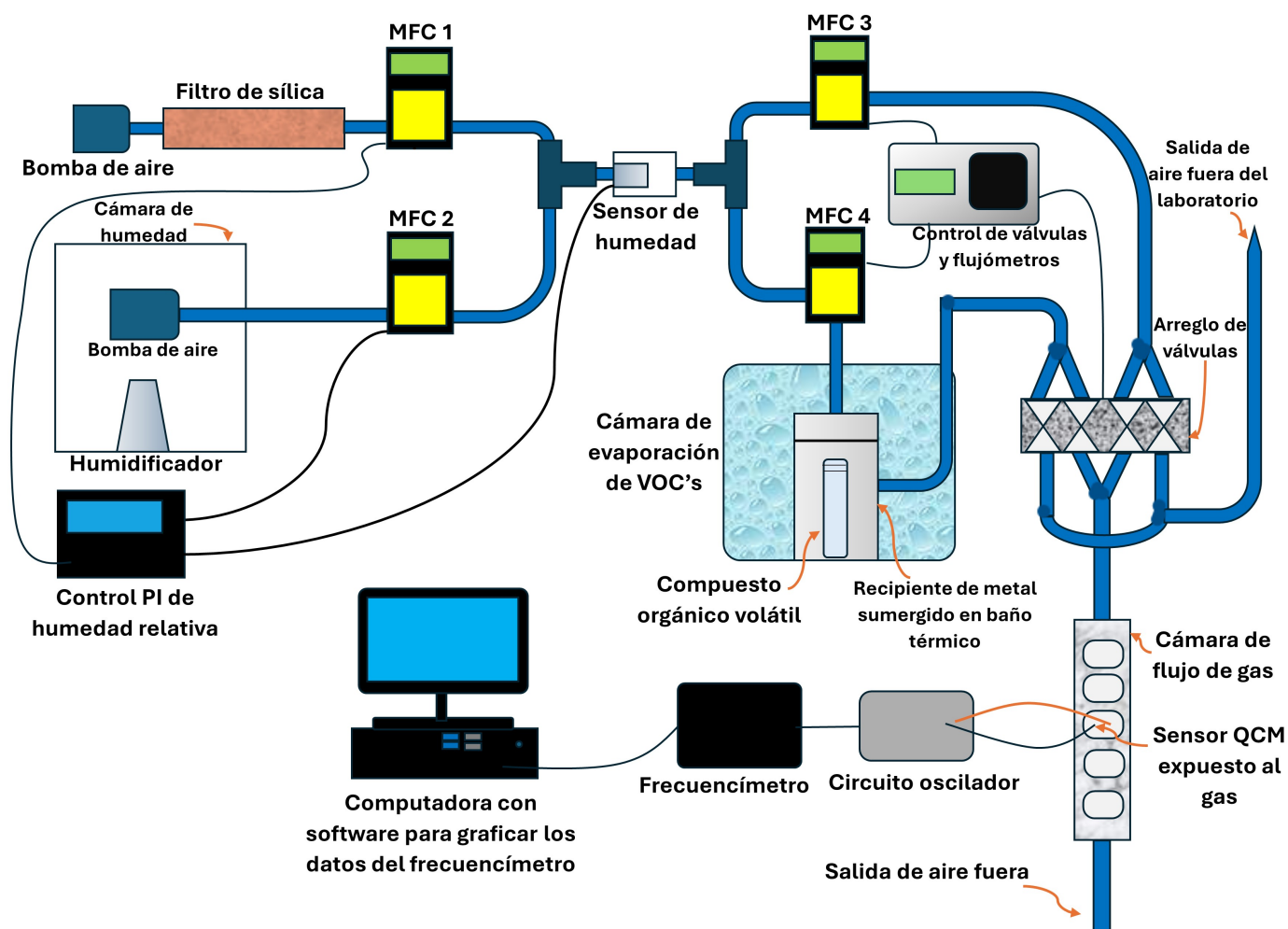


Figura 3.19: Esquema representativo del sistema dinámico del laboratorio de electrónica y optoelectrónica.

Esta configuración del sistema dinámico permite exponer y registrar la respuesta en estado estable del sensor QCM con respecto de los COV correspondientes manteniendo una humedad constante. Esto es posible gracias a seis partes importantes del sistema dinámico, las cuáles deben mantener el siguiente funcionamiento.

3.2.1. Control PI de humedad relativa

El control PI de humedad relativa, es un sistema que consta de un microcontrolador (PIC) programado, para que mediante la técnica de control PI, regule la variable de la humedad relativa. A grandes rasgos el microcontrolador recibe datos de entrada de un sensor de humedad, calcula la diferencia entre el valor real y el punto de ajuste deseado, de modo que ajusta las salidas para controlar la variable requerida (humedad relativa).

El microcontrolador puede ser controlado de forma local o remota, de forma local se escribe el valor de humedad requerido en el teclado matricial y de forma remota es controlado con ayuda de un software (LabView), cuya interfaz previamente programada, nos permite asignar un valor de humedad relativa deseado con una perilla. (ver Figura 3.20 y 3.21)



Figura 3.20: Control PI de humedad (local).

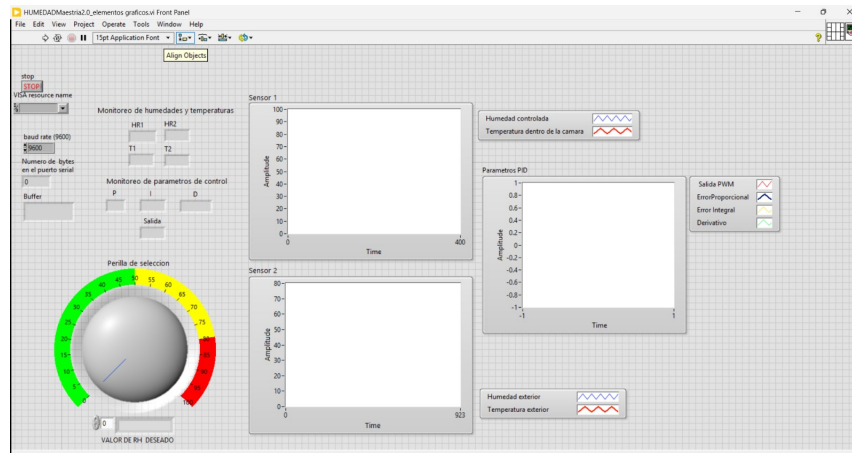


Figura 3.21: Interfaz de LabView para el controlar de forma remota el control PI de humedad.

Los datos de entrada del microcontrolador son proporcionados por un sensor de humedad DHT22 que posee un rango de medicion de temperatura de $-40^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$ con una exactitud de $\pm 0.5^{\circ}C$ y de 0 a 100 % de humedad relativa con una exactitud de $\pm 2 \%$ [42] (Figura 3.22), el cual mide la humedad relativa presente en el flujo de aire de la combinación de los dos flujos entrantes.



Figura 3.22: Sensor de humedad DHT22 [42].

Uno de estos flujos es de aire secado por un filtro de sílica (Figura 3.23), que en condiciones favorables permite tener una humedad relativa de hasta el 10 % en el flujo de aire saliente; el otro flujo es del aire presente en la cámara de humedad, la cuál tiene un control on/off que le permite mantener una humedad alta con ayuda de un humidificador.



Figura 3.23: Filtros de humedad contruidos con sílica.

Por último, la forma en que regula la humedad relativa del flujo que pasa por el sensor de humedad, es por medio de los MFCs 1 y 2. El microcontrolador indica a los MFCs qué tanto flujo de aire se requiere que pase, de modo que la unión de ambos flujos tenga la humedad relativa deseada.

3.2.2. Controladores de flujo de masa

Para que el control PI funcione correctamente, el funcionamiento de los flujómetros también debe ser el indicado por el fabricante.

Los flujómetros, mejor descritos como controladores de masa de flujo (MFC por sus siglas en inglés) GFC de AALBORG (ver Figura 3.24), son dispositivos que están diseñados para indicar y controlar flujos de gases. La válvula electromagnética incorporada permite configurar el caudal de aire a cualquier flujo deseado dentro del rango del modelo en particular con una precisión del $\pm 1\%$ [43].



Figura 3.24: Controlador de masa de flujo GFC de AALBORG [43].

El flujo deseado se controla con un pin de la entrada tipo DB15, de este modo es posible conectar un control que envíe una señal PWM a este pin; en este caso el microcontrolador del control PI es el encargado de asignar los valores correspondientes a su salida de PWM para el control de los MFCs 1 y 2.

3.2.3. Cámara generadora de COV

Después de que el flujo de aire pase por el sensor de humedad, este se divide en dos caminos, uno de estos será el flujo base, de modo que no llevará ningún compuesto en su flujo, y el otro será el flujo de aire que llevará compuestos orgánicos volátiles. Para esto, el flujo de aire del MFC 4 es enviado a la cámara de evaporación de COV (Figura 3.25), esta cámara tiene la función de mantener una temperatura en la que la evaporación del COV que está dentro es conocida, esto mediante un baño térmico y un termómetro que indique la temperatura del recipiente metálico en el que se encuentra la muestra de nuestro COV.



Figura 3.25: Cámara de evaporación de COV en baño térmico.

3.2.4. Control de válvulas y MFC's

Una vez que tenemos una humedad constante en ambos flujos de aire, y el gas del COV de interés a detectar se encuentra al valor de la concentración deseada, un arreglo de válvulas (Figura 3.26) controlado por un microcontrolador indica qué flujo pasa a la cámara de medición donde está expuesto el sensor y qué flujo se va a la salida de aire fuera del laboratorio, de esta forma podemos

generar un pulso cuadrado entre el aire sin COV y el aire con COV.



Figura 3.26: Arreglo de válvulas.

Este microcontrolador no sólo controla el arreglo de válvulas, sino que también controla los MFCs 3 y 4 que a su vez controlan el flujo de aire que pasa por ambas líneas, ya que como sabemos, por la Ecuación 2.7, la concentración de COV en el aire también depende del flujo presente. Al igual que el control PI de humedad relativa, este microcontrolador le envía una señal PWM a los MFCs que corresponde a un flujo en específico; cada tecla del teclado matricial conectado al microcontrolador corresponde a un valor de flujo específico, con una separación de 50 ml/min entre cada valor a escoger (Véase la figura 3.27).

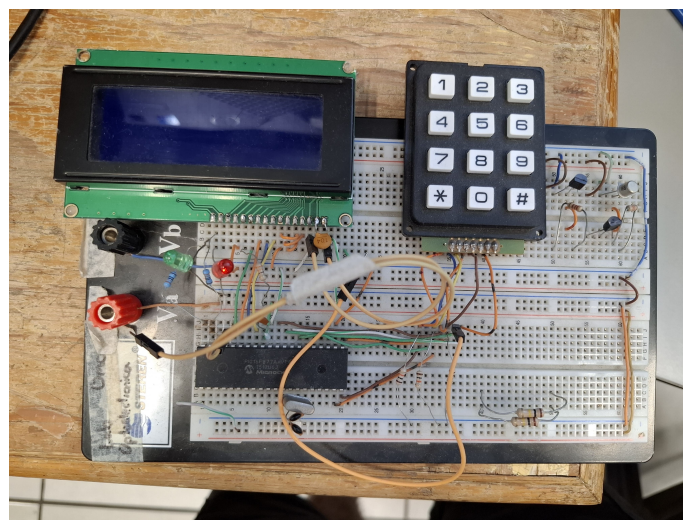


Figura 3.27: Control de válvulas y controladores de flujo de masa.

En principio, esto último no significaría un problema, si es que no existiera un desajuste del flujo por variaciones externas del resto del sistema, como lo son las fugas u otros inconvenientes, esto hace que flujos muy grandes no puedan ser alcanzados (de 400 a 500 mL/min) e incluso el flujo indicado por el microcontrolador no sea el mismo indicado por los flujómetros; esto reduce aún más las opciones de flujo.

3.2.5. Circuito oscilador

Una vez que podemos seleccionar la concentración de COV en uno de los flujos y podemos intercambiar entre flujo sin COV y flujo con COV, podemos exponer el sensor a diferentes concentraciones de COV teniendo una línea base de aire sin COV a humedad constante.

Para que nuestro QCM funcione como sensor este debe oscilar a su frecuencia de resonancia. El circuito oscilador (Figura 3.28) se usa directamente aplicado a nuestro sensor; a grandes rasgos este circuito es un inversor retroalimentado, naturalmente este circuito por si solo oscila, y al estar conectado un cristal en la línea de retroalimentación esta oscilación tiene la frecuencia del cristal QCM, esta señal de pulsos eléctricos es la que se envía al frecuencímetro.

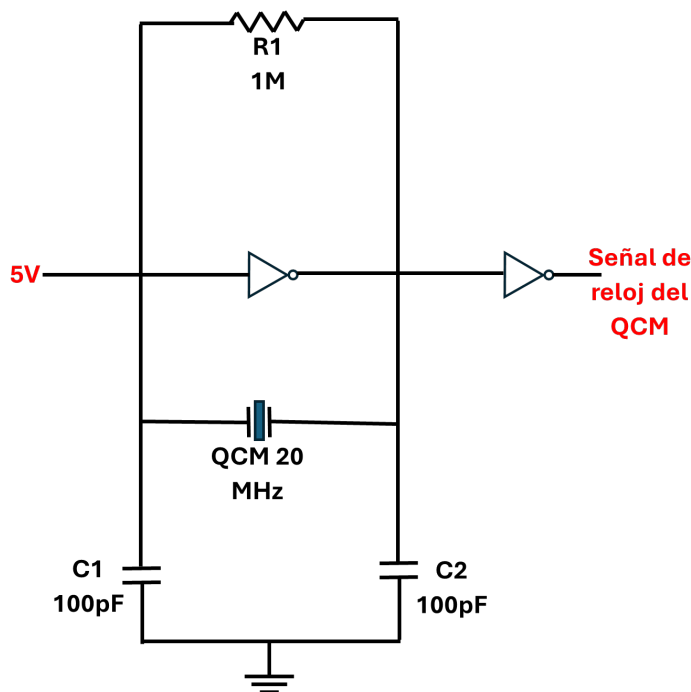


Figura 3.28: Diagrama electrónico del circuito oscilador.

3.2.6. Frecuencímetro

Este equipo fue desarrollado en el laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica de la FCFM-BUAP, el frecuencímetro fue diseñado y construido para medir la frecuencia de oscilacion del QCM a partir de los pulsos de la salida del circuito oscilador. Este frecuencímetro fue construido en una FPGA; toma 5 mediciones de frecuencia por segundo y una vez que registra estos valores de frecuencia, se envía la informacion en paquetes a la computadora del laboratorio, la cual por medio de una interfaz programada en Labview grafica y guarda los datos en una hoja de cálculo para su posterior análisis (Ver figura 3.29)[7] [44].



Figura 3.29: Visualización del gráfico de la respuesta de un sensor de tipo QCM en la interfaz desarrollada en el laboratorio.

3.2.7. Modulación de ancho de pulso (PWM)

La modulación por ancho de pulsos (PWM, por sus siglas en inglés) de una señal es una técnica en la que se modifica el ciclo de trabajo de una senal periodica (senoidal o cuadrada comúnmente), ya sea para transmitir información a través de un canal de comunicaciones o para controlar la cantidad de energía que se le envía a un dispositivo; entre los que se encuentran fuentes conmutadas,

controles de motores, controles de elementos termoelectricos y algunas otras aplicaciones [45].

Específicamente en este estudio, se implementó el control de los MFC del sistema dinámico mediante la modulación de ancho de pulso. Para lograr esto, indicamos al microcontrolador con ayuda de un teclado matricial, el porcentaje de tiempo que la señal digital de salida se encuentra en un estado alto por periodo (véase la Figura 3.30).

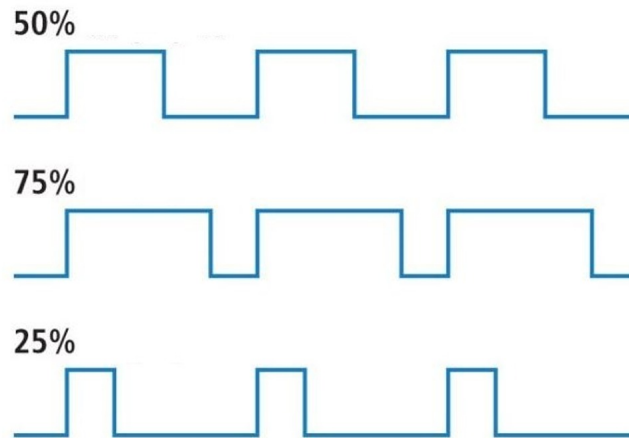


Figura 3.30: Modulación del ciclo de trabajo.

3.3. Proceso de medición de la concentración de VOC's

Para la detección y medición de las concentraciones de los cuatro VOC's (acetona, etanol, etil acetato y heptano) usando el sensor de gas a base de resonador de cuarzo (QCM) con película de óxido de grafeno tratado en el sistema dinámico (Figura 3.19) se siguió el siguiente protocolo:

- Se comienza encendiendo las bombas de aire que suministran todo el sistema, seguido de los reguladores del laboratorio y las fuentes de voltaje que alimentan el control PI de humedad, el control de válvulas y flujómetros, los flujómetros, el circuito oscilador, el frecuencímetro y la computadora del laboratorio.
- Se indica al control de la cámara de humedad que tenga en su interior una humedad del 70 % al 80 % y se conecta el control PI de humedad a una computadora para indicar el valor de humedad relativa que se requiere en la unión del flujo de aire humedo y el aire seco, desde

la interfaz de LABView de la computadora; a su vez el programa de LABView guardará los datos de humedad y temperatura medidos por el sensor.

- Se abre el recipiente de metal sumergido en baño térmico de la cámara de evaporación y se introduce el vial que contiene el compuesto orgánico volátil a medir.
- Se descubre cuidadosamente el sensor a usar y se introduce en la cámara de flujo de gas, de modo que éste esté anclado en una de las tapas de la cámara y los terminales de los electrodos del sensor queden expuestas para ser conectados al circuito oscilador.
- Se indica el valor del flujo en el control de válvulas y flujómetros, ahí mismo se le indica al control que se debe abrir la válvula que deje pasar el flujo de aire proveniente del flujómetro 3 (se encenderá un LED verde y la pantalla LCD indicará que está dejando pasar “aire”, para limpiar nuestro sensor y a su vez poner la línea base de referencia (flujo de aire sin VOC) a la humedad deseada.
- Se abre la interfaz del frecuencímetro en la computadora del laboratorio y se le indica la frecuencia del sensor usado para que esta empiece a graficar la respuesta de nuestro sensor.
- Se le indica a la interfaz que empiece a guardar los datos de la respuesta.
- Una vez que la línea base parezca constante se le indica al control de válvulas y flujómetros que cambie el flujo de aire actual entrante a la cámara de flujo de gas por el flujo proveniente de la cámara de evaporación de VOC's.
- La respuesta del sensor debe verse graficada en la interfaz, una vez que esta alcanza su estado estable se regresa a la línea de flujo de aire de la línea base.
- Estos dos pasos se repiten para cada estímulo de entrada que se le requiera hacer al sensor.
- Por último, cuando sea necesario cambiar el flujo se hace directamente en el control de válvulas y se hace cuando el sensor está respondiendo a la línea base (cuando el sensor se está limpiando); igualmente cuando se requiera cambiar de compuesto orgánico volátil se debe hacer cuando el sensor está respondiendo a la línea base.

Para la caracterización se usó el software MatLab para hacer los procesos estadísticos que permitieron analizar la respuesta en estado estable del sensor a caracterizar con respecto de la concentración de acetona en el aire a dos diferentes humedades relativas.

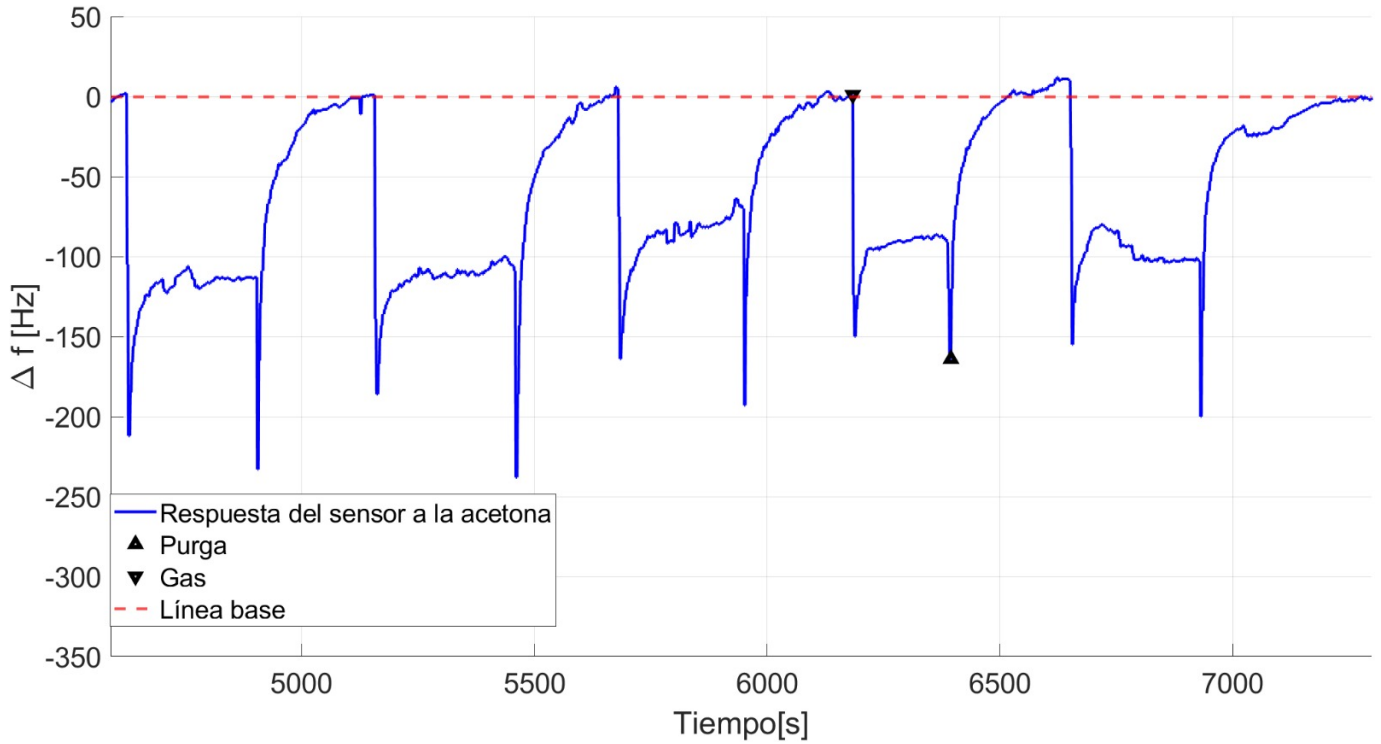


Figura 3.31: Mediciones de la respuesta a concentraciones de acetona realizadas siguiendo el protocolo antes descrito

Capítulo 4

4. Resultados

En este capítulo se muestran tablas de las características del sensor QCM, el control de MFCs, y los circuitos osciladores. Además, se presentan gráficos representativos de los datos obtenidos de la respuesta del sensor QCM a los cuatro VOCs, centrándose principalmente en las gráficas del tratamiento estadístico de todos los datos de respuesta.

No se incluyen todos los datos obtenidos, sino más bien gráficas representativas, y gráficas de la estadística descriptiva de la respuesta del sensor con una breve discusión de los resultados.

4.1. Características de los sensores elaborados

Para realizar el estudio fueron construidos 7 sensores QCM con una película de óxido de grafeno tratado, se obtuvieron los espesores presentados en la Tabla 6.

Tabla 6: Valores de frecuencia en resonancia (f_0), frecuencia después de depósito de la película sensible, cambio de frecuencia (Δf) y espesor calculado (X).

Sensores	Frecuencia natural de oscilación (f_0 [MHz])	Frecuencia con película ($f - OGr$ [MHz])	Δf [Hz]	Espesor [μm]
1	19.990111	19.934188	-55924	0.323
2	19.990255	19.903581	-86674	0.501
3	19.999875	19.928994	-70881	0.409
4	19.997455	19.957460	-39996	0.231
5	19.988518	19.954541	-33977	0.196
6	19.988517	19.927707	-60810	0.351
7	19.988364	19.940121	-48243	0.279

4.1.1. Barrido de frecuencia del QCM

Para medir el cambio en la frecuencia de resonancia causado por el depósito de una película de óxido de grafeno tratado, se realiza un barrido de frecuencia utilizando el cristal de cuarzo de 20 MHz. El procedimiento consiste en aplicar una señal de excitación cuya frecuencia se barre en un intervalo cercano a la frecuencia nominal del cristal (de 19.85 a 20.15 MHz en este caso), registrando la respuesta eléctrica del sistema (Voltaje) a cada frecuencia. La frecuencia de resonancia se identifica como aquella en la que el voltaje del cristal es mínima o, alternativamente, donde la admitancia alcanza su valor máximo. Al comparar la frecuencia de resonancia antes y después del depósito del OG tratado, se observa un desplazamiento Δf , el cual está directamente relacionado con el cambio de masa sobre la superficie del cristal. En la Figura 4.32a se muestra el barrido de frecuencia del sensor usado en este estudio (sensor 7), y en la Figura 4.32b se muestra el barrido de frecuencia del sensor 2, que es el que posee el espesor más grande de los sensores realizados en este estudio.

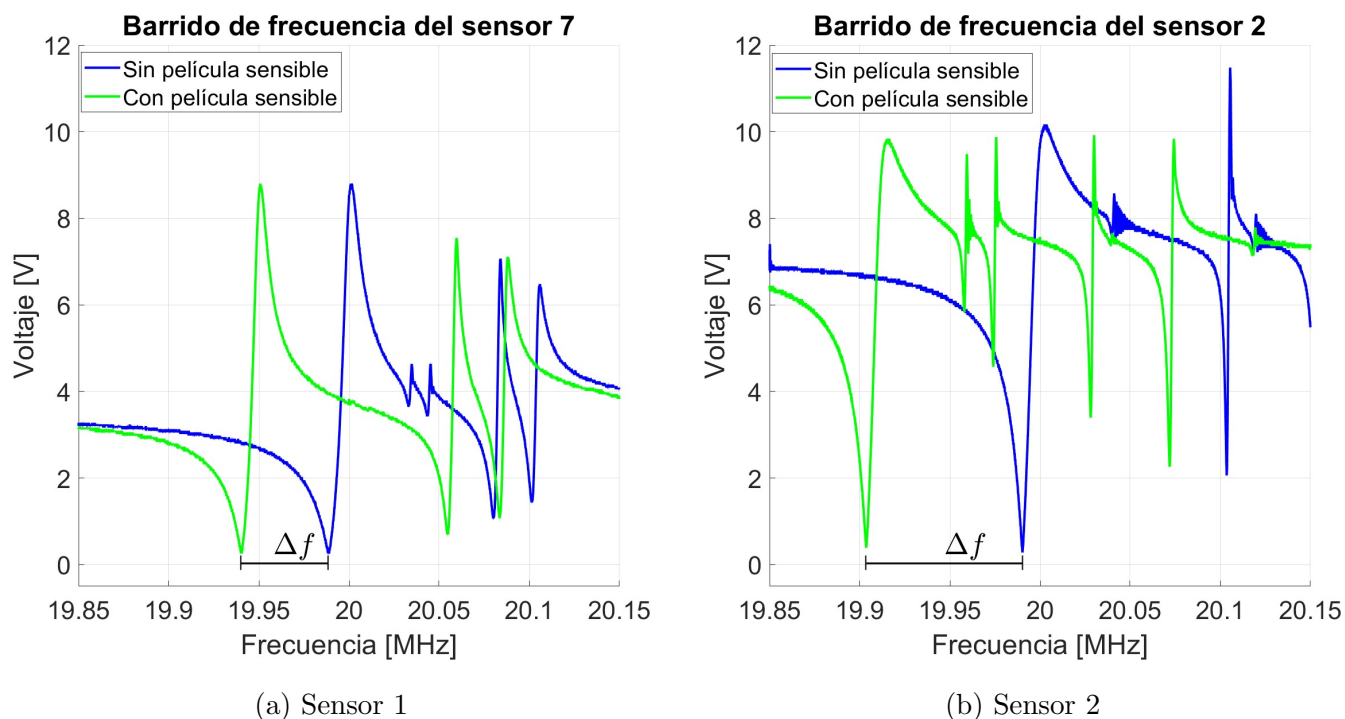


Figura 4.32: Barrido de frecuencia de los sensores antes y después del depósito de la película de OG tratado.

Durante la primera prueba de estos sensores en el sistema dinámico sólo el sensor 2 y el sensor 7 respondieron correctamente, por lo que se procedió a hacer el estudio con estos dos sensores simultáneamente ya que ahora hay 4 circuitos osciladores. En las mediciones el sensor 2 sufrió un deterioro que no permitió que este pudiera seguir midiendo, lo que obligó a hacer el estudio sobre el sensor 7 únicamente.

4.2. Mejora del sistema de control de válvulas y MFC's

Debido a que la precisión del sistema de control de válvulas y MFCs es muy susceptible a alteraciones en el flujo del sistema, además de que no es posible escoger flujos intermedios entre los flujos disponibles; se decidió realizar una mejora al sistema de control de válvulas y MFCs de modo que la precisión no fuera un problema y existan más opciones de flujo en todo el rango en el que los flujómetros pueden trabajar. De esta forma aseguramos una mayor estabilidad en los flujos que usemos al medir los sensores QCM en el laboratorio.

4.2.1. Mejoramiento del programa

La mejora del sistema recayó casi en su totalidad sobre el código de programación del microcontrolador. Se debía escribir un programa que nos permitiera escribir el flujo deseado en mL/min en un teclado matricial 4×3 , de modo que el microcontrolador mostrara el valor escrito en una pantalla LCD (ver Figura 4.33) y enviara el valor PWM correspondiente a los MFCs; por otro lado, debido a que el sistema siempre será muy susceptible a las fugas y esto hace que el valor indicado por el control no sea el medido por los flujómetros, se optó por agregar unas teclas del teclado matricial que le indicaran al microcontrolador que debía sumar 1 o restar 1 al valor escrito inicialmente, de este modo le damos un ajuste fino al control en caso de que suceda una discrepancia entre el valor indicado en el control y el valor real medido por los flujómetros. De este modo con un ligero ajuste manual podemos mover el valor del flujo de manera que el valor real medido por los flujómetros sea el requerido, sin tener que reescribir cada vez el valor del flujo debido a estos pequeños desajustes causados por fugas.

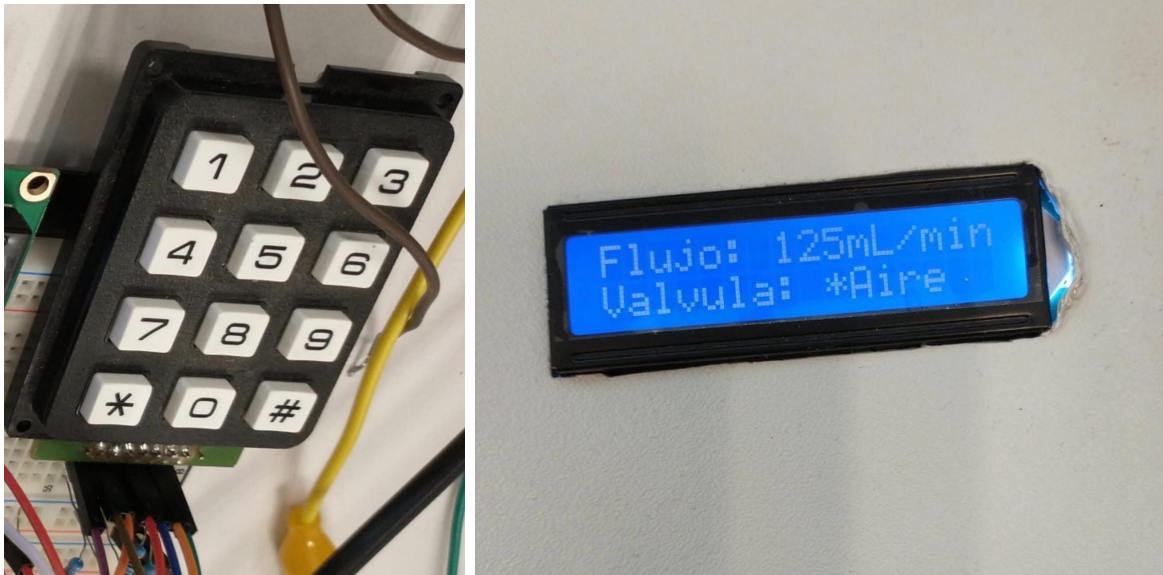


Figura 4.33: (Izquierda) Teclado matrcial 4×3. (Derecha) Pantalla LCD del sistema de control de válvulas y MFCs.

Por último, al igual que en el microcontrolador anterior, este programa debe permitir seleccionar por medio de una tecla la válvula que deje pasar el flujo de aire correspondiente.

4.2.2. Diagrama de flujo del control de válvulas

La escritura del nuevo programa se realizó en el lenguaje C, el programa se cargaría en el microcontrolador PIC 16F887. En la Figura 4.34 se muestra el diagrama de flujo del programa final usado en el sistema de control de válvulas y MFCs.

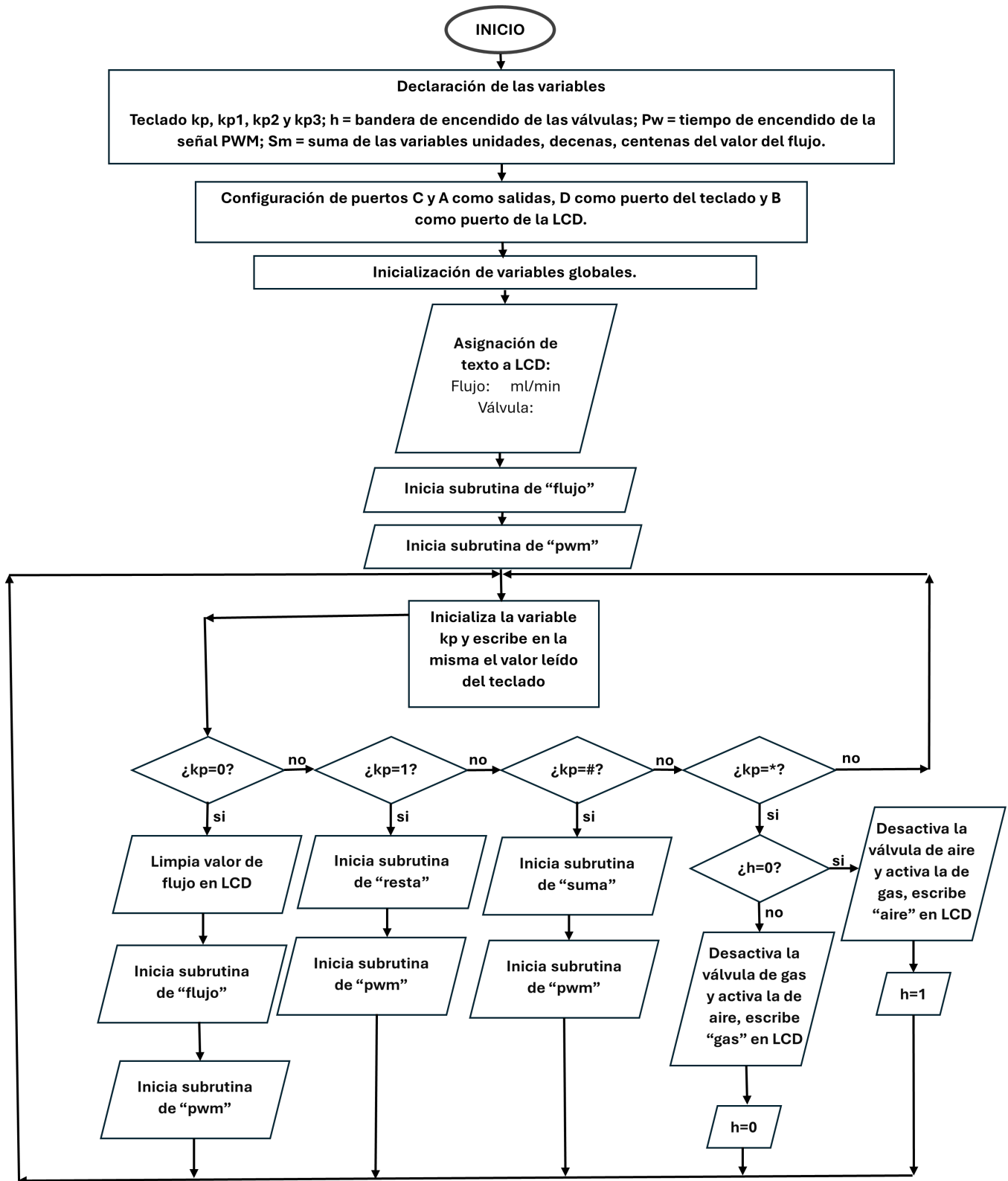


Figura 4.34: Diagrama de flujo del programa principal del control de válvulas.

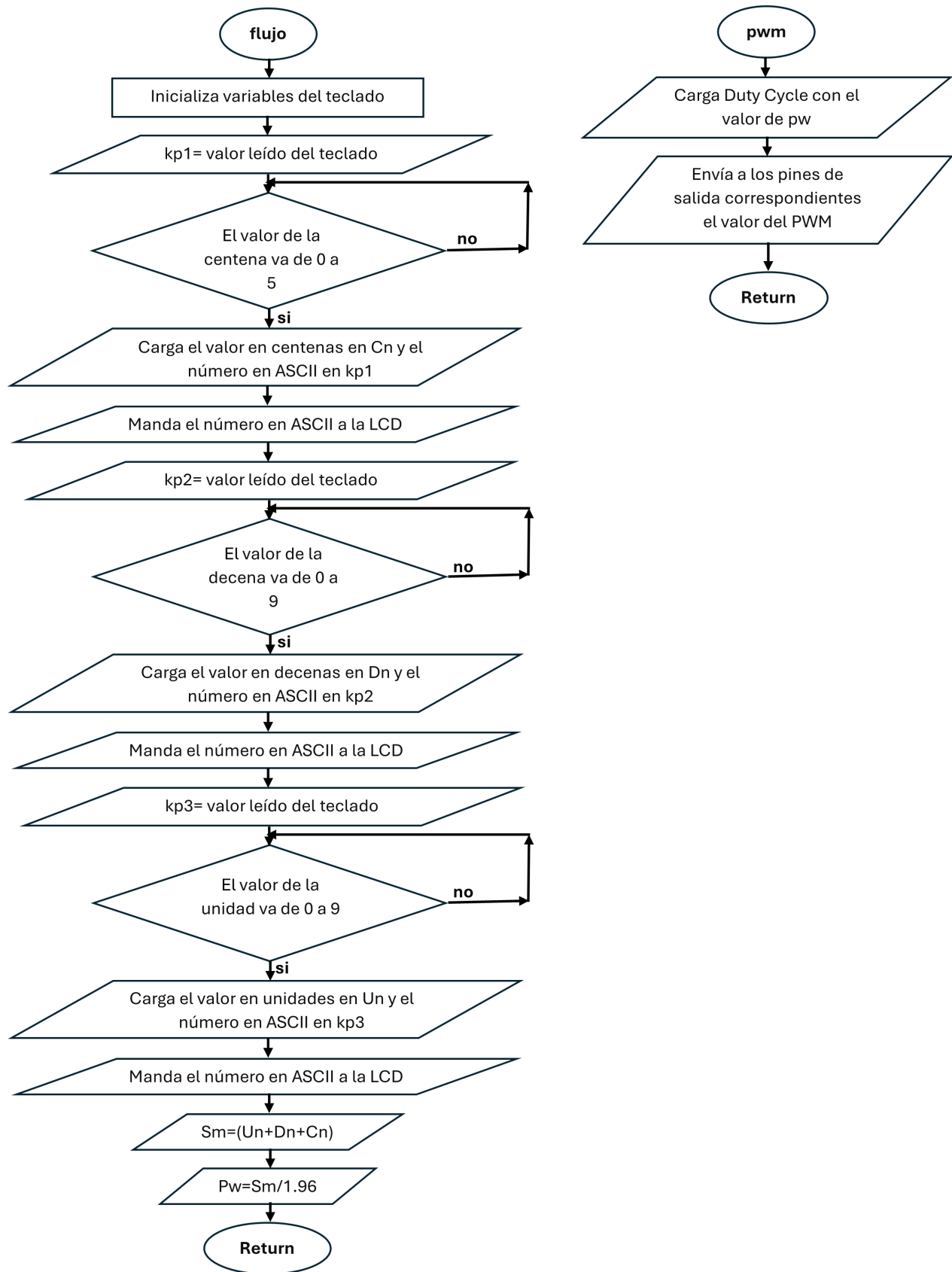


Figura 4.35: (Izquierda) Subrutina “flujo”. (Derecha) Subrutina “pwm”

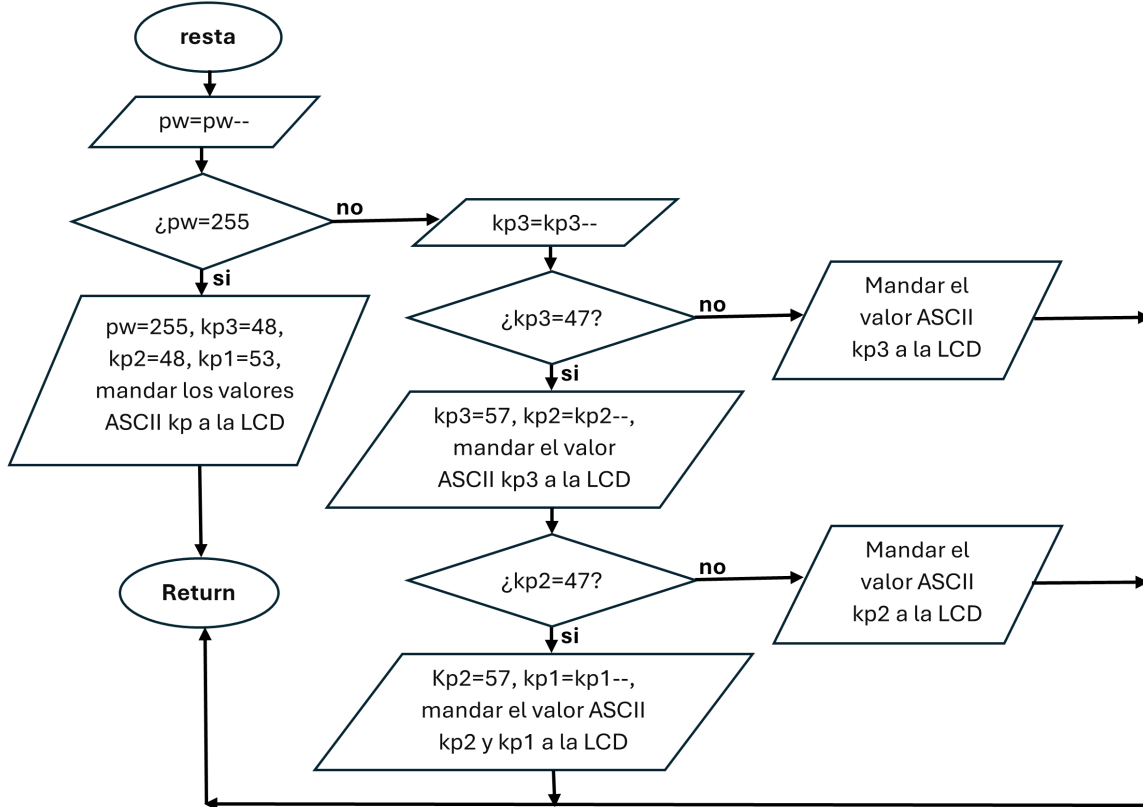
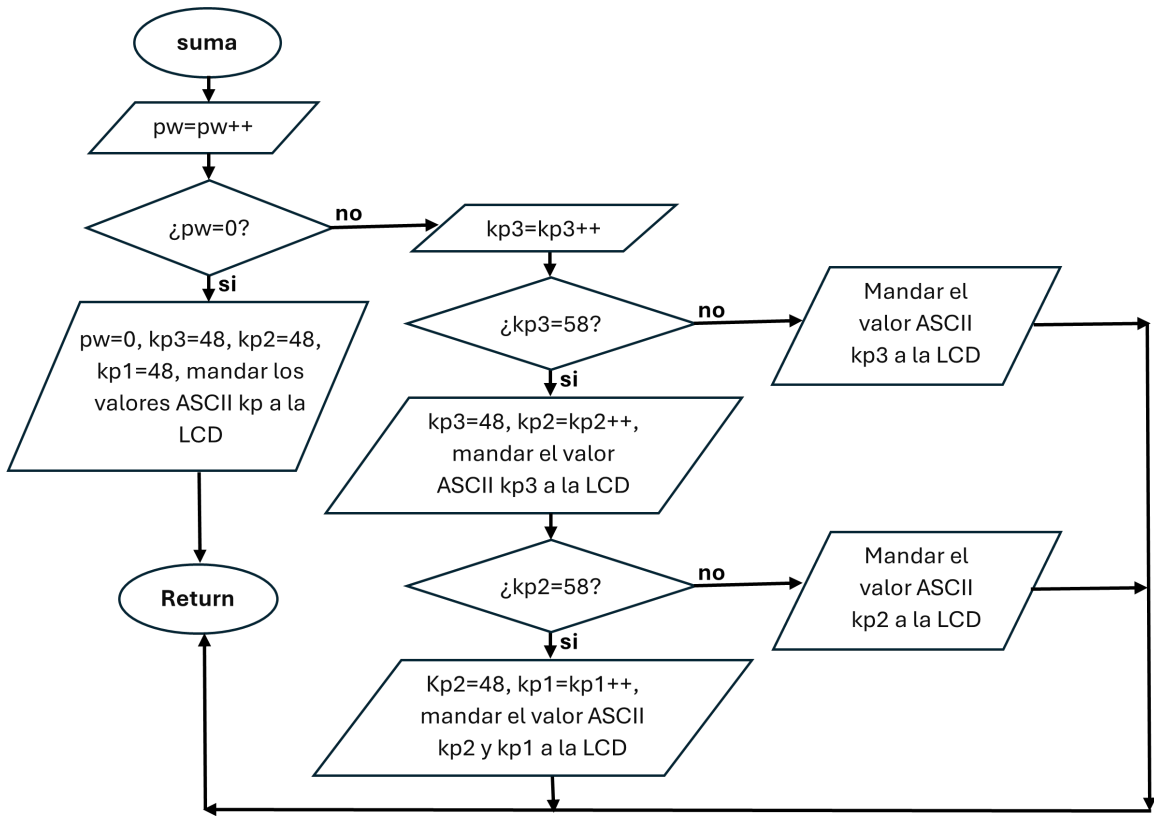


Figura 4.36: (Arriba) Subrutina “suma”. (Abajo) Subrutina “resta”

La Figura 4.34 es el programa principal que asigna puertos para comunicarse con la pantalla LCD y el teclado de matricial, dos pines con la misma señal PWM para los dos MFCs, además de pines para activar y desactivar las válvulas, inicia la subrutina de “flujo” seguida de la de “pwm”. El bñcle principal se centra en revisar una variable (dicha variable tiene asignada el valor de la tecla presionada), si la tecla presionada es 0 limpia el valor de flujo actual de la pantalla LCD, inicia la subrutina de “flujo” seguida de la de “pwm” y regresa a preguntar la tecla. Si la tecla presionada es 1 inicia la subrutina de “resta” seguida de la de “pwm” y regresa a preguntar la tecla. Si la tecla presionada es # inicia la subrutina de “suma” seguida de la de “pwm” y regresa a preguntar la tecla. Si la tecla presionada es * pregunta si la bandera de activación de las válvulas (h) es igual a cero, si no lo es, desactiva la válvula de gas y activa la de aire, escribe “gas” en la pantalla LCD, asigna el valor 0 a h y regresa a preguntar la tecla, si lo es, desactiva la válvula de aire y activa la de gas, escribe “aire” en la pantalla LCD, asigna el valor 1 a h y regresa a preguntar la tecla.

En la Figura 4.35 se muestran los diagramas de flujo de las subrutinas “flujo” y “pwm”. La subrutina de “flujo” inicializa tres variables, kp1, kp2 y kp3, en el primer bñcle asigna a kp1 el valor de la tecla presionada y pregunta qué tecla fue presionada; si no se presiona una tecla vuelve a preguntar, si se presiona una tecla del 0 al 5 se carga el valor en centenas en la variable Cn (si la tecla fue 3 se carga 300) y el número en ASCII se carga en kp1, después se manda el número en ASCII a la pantalla LCD, En el segundo bñcle asigna a kp2 el valor de la tecla presionada y pregunta qué tecla fue presionada; si no se presiona una tecla vuelve a preguntar, si se presiona una tecla del 0 al 9 se carga el valor en decenas en la variable Dn (si la tecla fue 3 se carga 30) y el número en ASCII se carga en kp2, después se manda el número en ASCII a la pantalla LCD. En el último bñcle asigna a kp3 el valor de la tecla presionada y pregunta qué tecla fue presionada; si no se presiona una tecla vuelve a preguntar, si se presiona una tecla del 0 al 9 se carga el valor en unidades en la variable Un (si la tecla fue 3 se carga 3) y el número en ASCII se carga en kp3, después se manda el número en ASCII a la pantalla LCD. Por último suma las variables Un, Dn y Cn y las guarda en la variable Sm, que es el valor del flujo teclado en ml/min. Para convertirlo en el valor PWM correspondiente debemos obtener la pendiente de la recta que obtenemos al graficar los valores que puede tener la salida PWM con respecto de los valores de flujo que puede tener el MFC, ya que sabemos que el MFC va de 0 a 500 ml/min y el PWM toma valores de 0 a 255

muestra operación para obtener el valor de PWM correspondiente al flujo S_m nos queda como, $S_m/1.96$, el cuál se carga a la variable P_w y termina la subrutina flujo.

La subrutina “pwm” carga el valor P_w al Duty Cycle del pwm, por lo que se envía el valor PWM a los dos pines correspondientes a los dos flujómetros.

La tercera Figura 4.36 muestra los diagramas de flujo de las subrutinas “suma” y “resta”. La subrutina de “suma” empieza incrementado en 1 a la variable p_w guardándola en sí misma, pregunta si p_w es 0, si lo es, asigna los valores en ASCII correspondientes a 0 en kp_1 , kp_2 y kp_3 y los manda a la LCD y termina la subrutina; si no lo es incrementa en 1 el valor de kp_3 y pregunta si el valor kp_3 supera el valor en ASCII del número 9, si no lo hace, manda el valor en ASCII de kp_3 a la pantalla LCD y termina la subrutina; si lo hace entonces reasigna el valor en ASCII correspondiente al 0 a la variable kp_3 y manda el valor ASCII kp_3 a la pantalla LCD. Después incrementa la variable kp_2 en 1 guardándola en sí misma y pregunta si el valor kp_2 supera el valor en ASCII del número 9, si no lo hace, manda el valor en ASCII de kp_2 a la pantalla LCD y termina la subrutina; si lo hace entonces reasigna el valor en ASCII correspondiente al 0 a la variable kp_2 e incrementa la variable kp_1 en 1 guardándola en sí misma, después manda el valor ASCII de kp_2 y kp_1 a la pantalla LCD terminando la subrutina de “suma”.

La subrutina de “resta” empieza decrementando en 1 a la variable p_w guardándola en sí misma, pregunta si p_w es 255, si lo es, asigna los valores en ASCII correspondientes a 500 en kp_1 , kp_2 y kp_3 y los manda a la LCD y termina la subrutina; si no lo es decrementa en 1 el valor de kp_3 y pregunta si el valor kp_3 es menor al valor en ASCII del 0, si no lo hace, manda el valor en ASCII de kp_3 a la pantalla LCD y termina la subrutina; si lo hace entonces reasigna el valor en ASCII correspondiente al número 9 a la variable kp_3 y manda el valor ASCII kp_3 a la pantalla LCD, después decrementa la variable kp_2 en 1 guardándola en sí misma y pregunta si el valor kp_2 es menor al valor en ASCII del 0, si no lo hace, manda el valor en ASCII de kp_2 a la pantalla LCD y termina la subrutina; si lo hace entonces reasigna el valor en ASCII correspondiente al número 9 a la variable kp_2 y decrementa la variable kp_1 en 1 guardándola en sí misma, después manda el valor ASCII de kp_2 y kp_1 a la pantalla LCD terminando la subrutina de “resta”.

El programa en lenguaje C cargado en el microcontrolador se encuentra en la sección de Apéndice

ces, como apéndice 5.55.

4.2.3. Simulación y diseño del circuito

La simulación del circuito se llevó a cabo en el software PROTEUS, la cuál no trajo problemas destacables, llegando al diseño del circuito de control de válvulas y MFCs (Véase en la Figura 4.37)

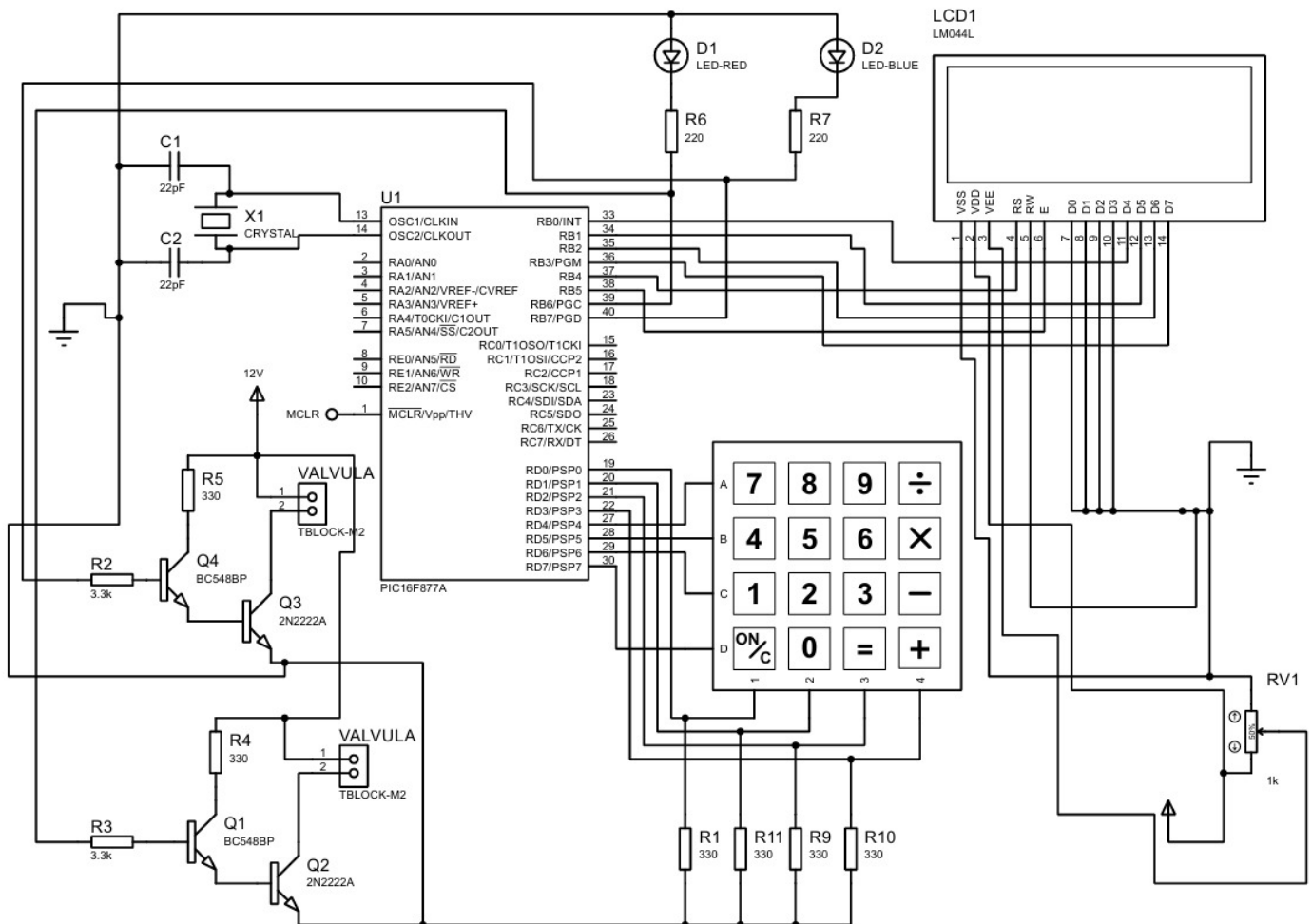


Figura 4.37: Diagrama electrónico del control válvulas y MFCs realizado en PROTEUS

a continuación se muestra un diagrama de bloques que explica el funcionamiento del circuito electrónico (Figura 4.38).

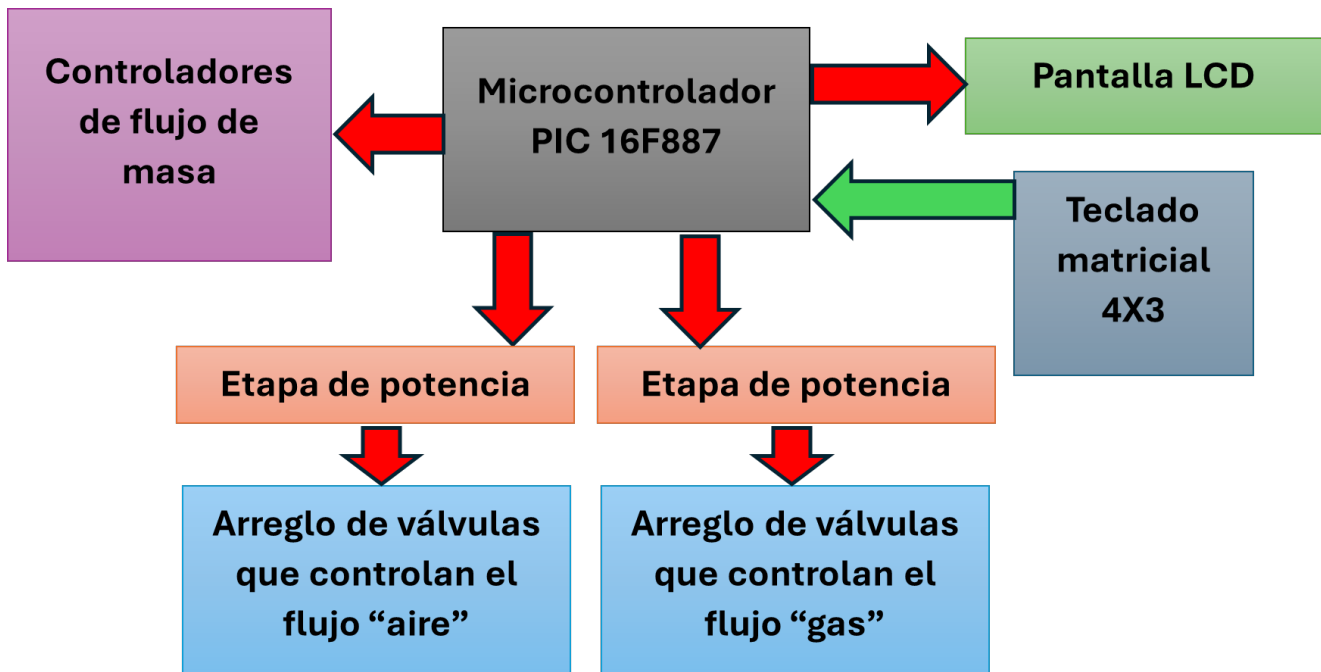


Figura 4.38: Diagrama de bloques del circuito diseñado para el control de válvulas y MFCs.

La etapa de potencia es un arreglo de transistores, este tipo de circuitos nos permite activar las válvulas debido a que estas necesitan un voltaje de 12 V, y ya que el microcontrolador tiene voltajes lógicos (de 0 a 5 V) en sus salidas, es necesario el desarrollo de cuatro de estos circuitos (Figura 4.39) para cuatro válvulas para los salidas del microcontrolador que controlan la activación de las válvulas.

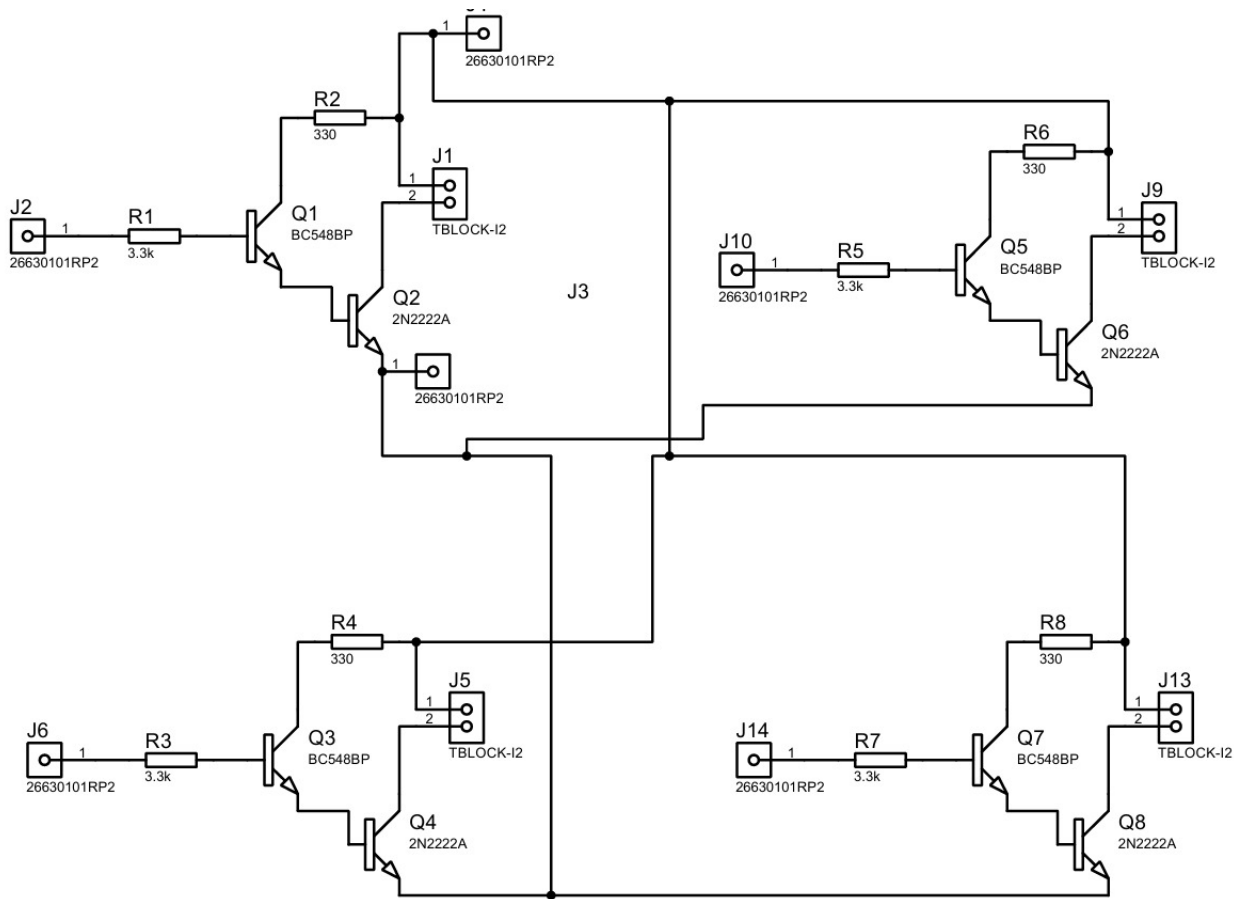


Figura 4.39: Diagrama electrónico del arreglo de transistores.

El arreglo fue desarrollado en el mismo software de modo que nos permitiera grabar una placa PCB para conectar los dispositivos de este circuito de forma práctica y ordenada. El circuito a grabar se muestra en la Figura 4.40.

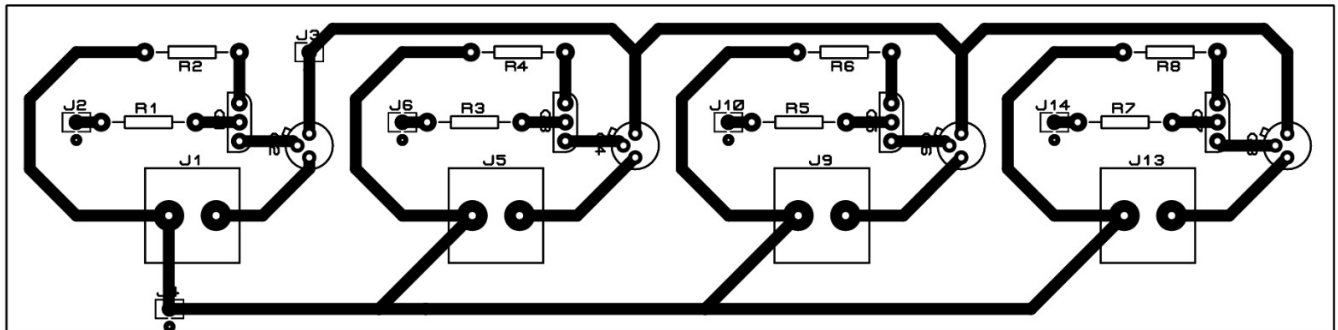


Figura 4.40: Circuito del arreglo de transistores a grabar en placa PCB

4.2.4. Construcción e instalación del control de válvulas y flujómetros

Una vez que la simulación funcionó correctamente se paso a la construcción del circuito y el hardware para ser controlado de forma manual.

Construcción del circuito: Para la construcción del circuito se usó una placa de desarrollo que previamente tenía instalado el microcontrolador, dicha placa de desarrollo nos permite acceder a los puertos del microcontrolador con ayuda de pines hembra, de esta forma el resto de componentes van a la placa de forma directa. Por otro lado, el circuito diseñado para el arreglo de los transistores fue grabada con ayuda de una máquina CNC y soldada a las cuatro válvulas, posteriormente se soldaron los dispositivos a esta placa al igual que los cables que la conectan a la placa de desarrollo que tiene el microcontrolador (veáse la figura 4.41).

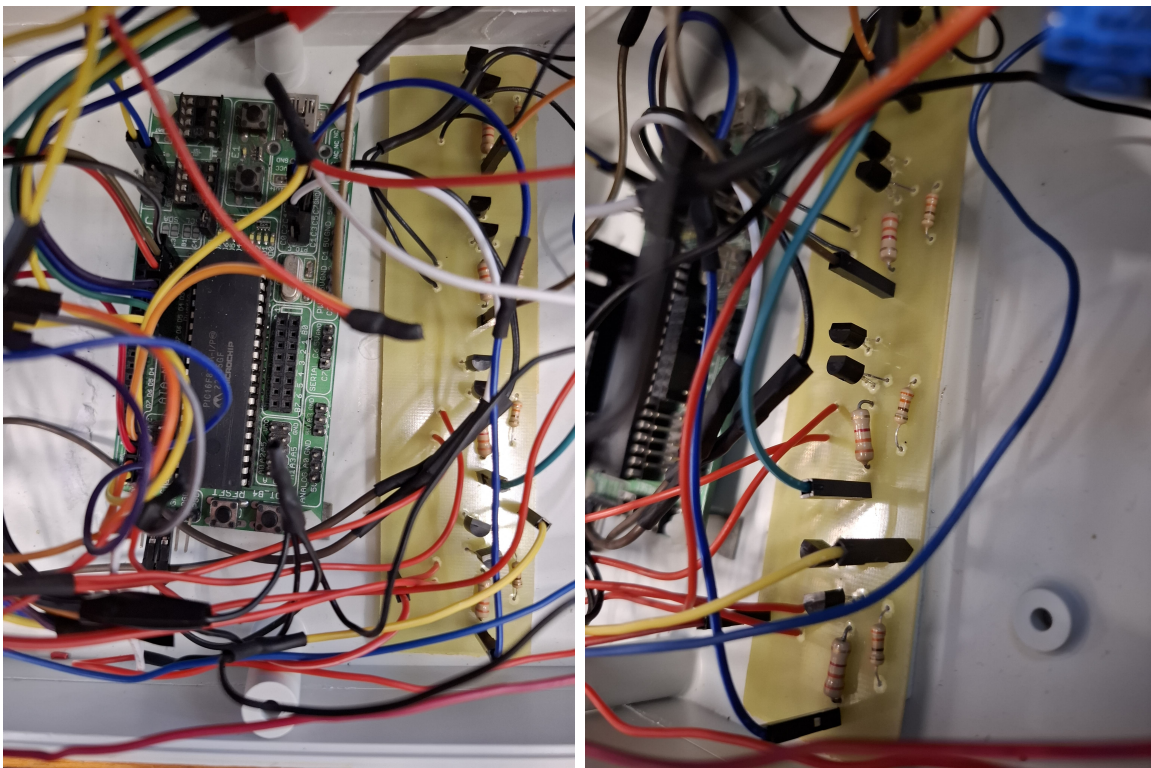


Figura 4.41: (izquierda) Placa de desarrollo con el microcontrolador PIC 16F887 instalado. (derecha) Placa PCB del arreglo de transistores.

Dispositivos del hardware: Para el hardware que se decidió conectar al circuito para interactuar con el control se optó por una pantalla LCD que nos permitiera leer el flujo que introducimos y que nos diga qué válvula está dejando pasar ese flujo. Un teclado matricial que le indica al microcontrolador cuánto flujo requerimos y qué válvulas encender o apagar. Un potenciómetro que controla la intensidad de brillo de la pantalla LCD y unos LEDs de diferente color que sirvan de ayuda para indicar qué válvula está abierta y qué válvula está cerrada (LED color verde encendido quiere decir que la válvula de aire está abierta y LED color rojo encendido quiere decir que la válvula de gas está abierta) (ver Figura 4.42).

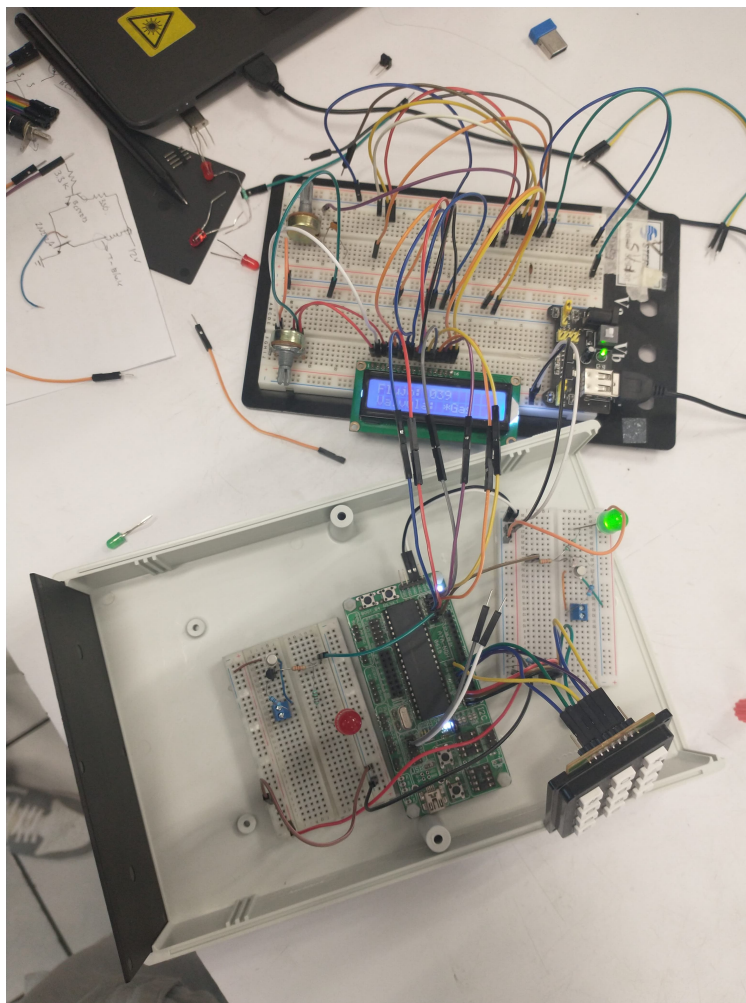


Figura 4.42: Prototipo de prueba del hardware del control de válvulas.

Instalación al sistema dinámico: Primero se organizaron todos los componentes del control en una caja de plástico que ordena el hardware de una forma cómoda para una mejor interacción

con el usuario. Para su instalación al sistema dinámico, se conectó el microcontrolador a una fuente de voltaje programable (BK Precision 9130) del laboratorio, esta fuente tiene tres canales, dos de los cuales pueden suministrar hasta 30 V a 3 A cada uno y el tercer canal puede proporcionar hasta 5 V a 3 A, se programó un canal a 5 V y otro a 12 V ya que eran los requeridos por los dispositivos usados. Fue necesario leer el manual de los MFCs, ya que estos se comunican mediante un puerto tipo DB15. Con ayuda de un multímetro y el manual se identificaron los dos cables que irían a las salidas PWM del microcontrolador; la alimentación de 5 V, 12 V tierra y los voltajes de referencia del MFC fueron conectadas a la misma fuente que alimenta el resto del control de válvulas y MFCs. Las válvulas requieren un voltaje de 12 V, de modo que se soldó a la placa de transistores esta línea de suministro de voltaje, junto con los cables que alimentan a las válvulas; de esta forma el control quedó instalado y funcional (ver Figura 4.43).

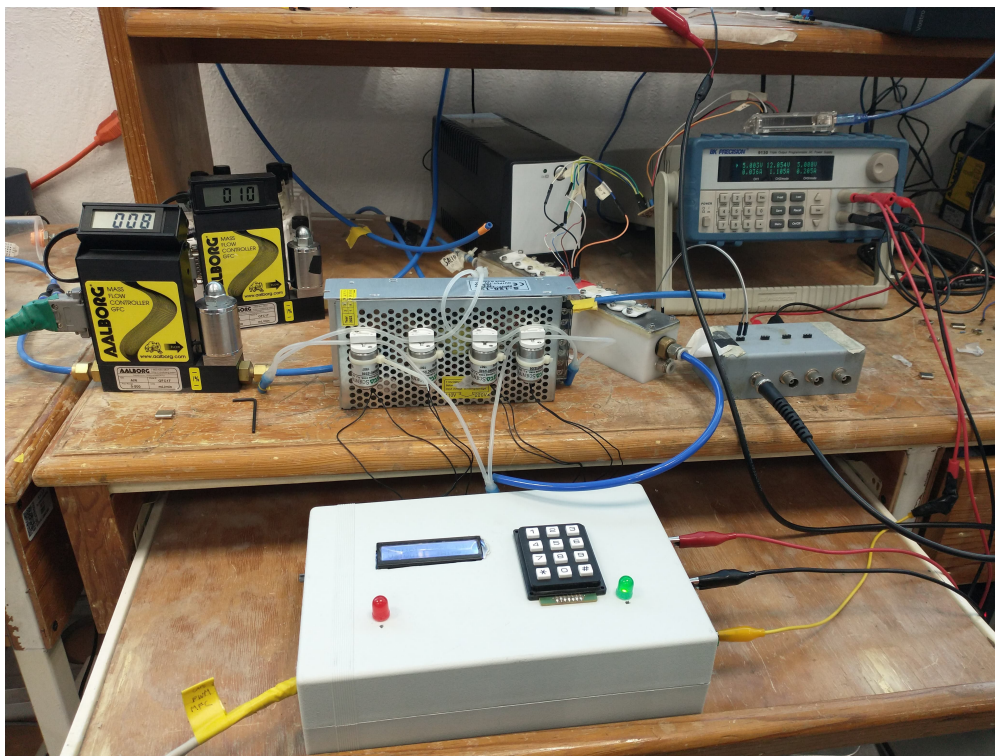


Figura 4.43: Nuevo control de válvulas y MFCs instalado en el sistema dinámico.

4.2.5. Comparación del control mejorado con el control anterior

Las dos principales mejoras en el nuevo sistema de control de válvulas son la posibilidad de seleccionar el flujo deseado escribiendo en el teclado el valor del flujo de 3 dígitos, debido a que

ahora se controla la señal PWM de salida del PIC en función del valor en ml/min del flujo escrito en el teclado, y la de contar con dos botones para tener un ajuste fino una vez seleccionado el flujo en caso de que algún inconveniente externo a este sistema no permita al MFC llegar al valor deseado.

Al compararlo con el control anterior, podemos usar el porcentaje de resolución (véase la ecuación 4.22), el cuál nos dice que porcentaje del rango completo del flujo de los MFCs (0-500 ml/min) equivale el mínimo escalón que hay de un valor a otro.

$$\text{Porcentaje de resolución} = \frac{\text{tamaño mínimo del escalón}}{\text{rango completo}} \times 100 \%, \quad (4.22)$$

de este modo notamos que el control de válvulas y flujómetros pasó de un **porcentaje de resolución** del 10 % al 0.2 %. Esto significa un cambio en la resolución de 50 ml/min a 1 ml/min.

Debido a que las complicaciones en la exactitud y la precisión del control son multifactoriales y varían para cada arreglo que requiera cada usuario del sistema dinámico, notamos que la implementación de un ajuste fino al control hace que este pueda adaptarse a las complicaciones en los valores intermedios del rango de los MFCs aunque conforme el flujo sea más cercano al máximo, no será del todo posible compensar estas complicaciones sólo con esta implementación; aún así no generó problemas que limitaran este estudio.

4.3. Desarrollo de más circuitos osciladores

Era requerido el desarrollo de más circuitos osciladores ya que se quería medir más de un sensor QCM al mismo tiempo, se optó por hacer cuatro placas PCB en la máquina CNC que tuviesen un circuito oscilador cada una (Figura 4.44), y aunque las dos grandes dificultades que se presentaron en la construcción y el funcionamiento de dichos circuitos no fueron problemáticas para las necesidades actuales si nos ayudaron a entender conceptos físicos y electrónicos que tendremos en mayor consideración en la próxima mejora de estos dispositivos.

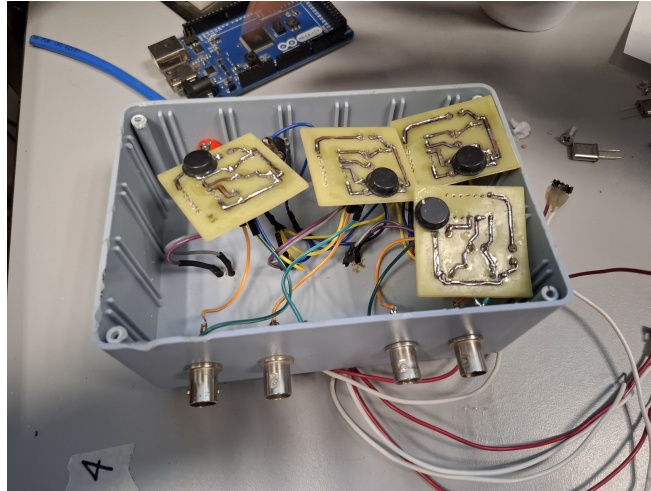


Figura 4.44: Cuatro circuitos osciladores ensamblados.

1. Uso de la compuerta lógica inversora 74HC04: En la construcción de los circuitos no se prestó mayor atención al tipo de compuerta inversora usada en el diagrama, por lo que se usó la compuerta inversora 74LS04 en vez de la 74HC04. Cuando quisimos ver su funcionamiento esta no funcionó como debería y esto se debe a las diferencias entre los dos tipos de compuertas inversoras.

Tecnología de fabricación:

- 74LS04: Tecnología TTL (Transistor-Transistor Logic) con baja potencia de Schottky.
- 74HC04: Tecnología CMOS de alta velocidad.

Tensión de alimentación (V_{cc}):

- 74LS04: Funciona típicamente a 5V.
- 74HC04: Puede operar en un rango más amplio, generalmente entre 2V y 6.

Niveles de voltaje de entrada y salida:

- 74LS04: Sus niveles lógicos están definidos de manera más estricta para sistemas TTL.
- 74HC04: Tiene una mayor tolerancia en los niveles de voltaje de entrada y salida.

Esta información es encontrada en [46] y [47].

La primera y última diferencia son de gran importancia debido al funcionamiento del oscilador; el oscilador requiere una alta velocidad de respuesta de la compuerta debido a la frecuencia a la que el cristal resuena, y debido a la caída de voltaje presente en el circuito, los niveles lógicos no siempre son alcanzados de la manera más estricta, de modo que requieren una mayor tolerancia a los niveles de voltaje de entrada.

2. Mitigar las radiación electromagnética en osciladores de alta frecuencia: Cuando los circuitos fueron instalados en el sistema surgió un problema poco perceptible, cuando se querían medir cristales de 12 MHz los cuatro circuitos podían trabajar simultáneamente. Sin embargo, cuando se quiso medir cristales de 20 MHz sólo dos circuitos podían trabajar simultáneamente y los otros circuitos oscilaban sin haber conectado algún cristal. Por último, cuando se quiso medir cristales de 30 MHz sólo un circuito podía ya que los otros tres circuitos oscilaban sin haber conectado algún cristal. Esto fue radiación electromagnética debida a la naturaleza de las señales de alta frecuencia, la cuál se da por un conjunto de razones:

Transiciones Rápidas y Armónicos.

- Los circuitos lógicos que manejan señales de alta frecuencia tienen tiempos de conmutación muy cortos (nanosegundos o menos).
- Estas transiciones abruptas generan una gran cantidad de armónicos, que pueden extenderse a frecuencias muy altas (incluso en el rango de radiofrecuencia).
- Por ejemplo, un oscilador de 20 MHz puede generar armónicos en 40 MHz, 60 MHz, 80 MHz, etc.

Longitud de Onda y Radiación de Antena.

- A medida que aumenta la frecuencia, la longitud de onda de la señal disminuye ($\lambda = c/f$)
- Cuando las dimensiones de las pistas de PCB o cables son comparables a una fracción de la longitud de onda, estos actúan como antenas, irradiando energía electromagnética.

Efectos de Inductancia Parásita y Capacitancia

- En frecuencias altas, las inductancias parásitas de las pistas y los componentes se vuelven significativas, afectando la impedancia del circuito y favoreciendo la radiación.
- La capacitancia parásita entre pistas y planos de tierra también puede generar acoplamientos indeseados, incrementando el ruido radiado.

Mala Distribución de Tierra y Alimentación

- En osciladores de alta frecuencia, una mala distribución del plano de tierra puede crear bucles de corriente que generan radiación electromagnética.
- La falta de desacoplos adecuados entre la alimentación y tierra puede hacer que el circuito oscile de manera inestable y emita señales no deseadas.

Esta información es encontrada en [48] y [49].

Por lo que podemos tomar diferentes precauciones para **mitigar el ruido electromagnético**.

- Uso de planos de tierra continuos para minimizar bucles de corriente.
- Reducción de la longitud de las pistas que transportan señales de alta frecuencia.
- Desacoplo adecuado de la alimentación con condensadores de alta frecuencia (cerámicos de 100 nF o menores).
- Uso de filtros y blindaje en circuitos sensibles para evitar interferencias.

4.4. Caracterización del sensor 7

Para la caracterización del sensor 7, se inicio con la exposición de este sensor a los cuatro compuestos orgánicos volátiles con una humedad relativa del 20% y una temperatura constante de 25°C, ya que según la ecuación 2.7 la concentración de COV en el aire depende del flujo en el sistema. Mediante el control de válvulas y MFCs se varió entre tres diferentes flujos 200, 300 y 400 ml/min para tener tres diferentes concentraciones.

4.4.1. Detección de los cuatro COV

Heptano: Se expuso el sensor 7 a tres concentraciones diferentes de heptano (véase la figura 4.45). Se hicieron cinco repeticiones para cada concentración de los cuatro COV (Se segmentaron las respuestas en el eje del tiempo para mostrar sólo la forma de la respuesta a cierta concentración).

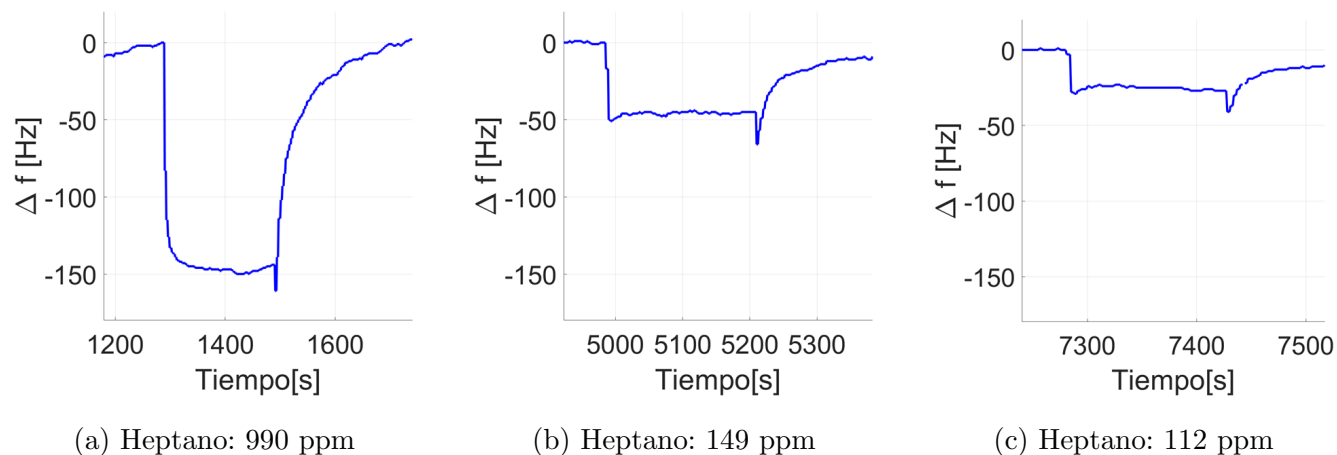


Figura 4.45: Gráficas de la respuesta del sensor 7 al heptano.

Se observa en la Figura 4.45a un cambio de respuesta casi 150 Hz de magnitud, acorde a como se menciona en el proceso de medición de la respuesta de un sensor de gas. El sensor mantiene su frecuencia invariante durante la aplicación de aire sin gas a detectar (línea base), en el momento en que se cambia la válvula para exponerlo al gas se observa una caída abrupta debido a la interacción del gas con el sensor.

Por otro lado, en las Figuras 4.45b y 4.45c, notamos un comportamiento similar, a excepción de la sección correspondiente a la respuesta transitoria, esta forma de la respuesta que recuerda a un comportamiento subamortiguado puede ser una consecuencia directa del tiempo de respuesta que se ha reportado rápido para este tipo de sensores, que a su vez puede deberse a que el OG presenta una estructura bidimensional con una gran área específica, lo que facilita una rápida adsorción de las moléculas de COV en su superficie [11]. Se puede que el flujo de gas lleva una concentración elevada de COV rápidamente hacia el sensor, se produce una adsorción brusca, que puede provocar una oscilación en la frecuencia medida. Esto puede interpretarse como un pico inicial seguido por una caída y luego estabilización.

Etil Acetato: Se expuso el sensor 7 a tres concentraciones diferentes de etil acetato (véase la figura 4.46).

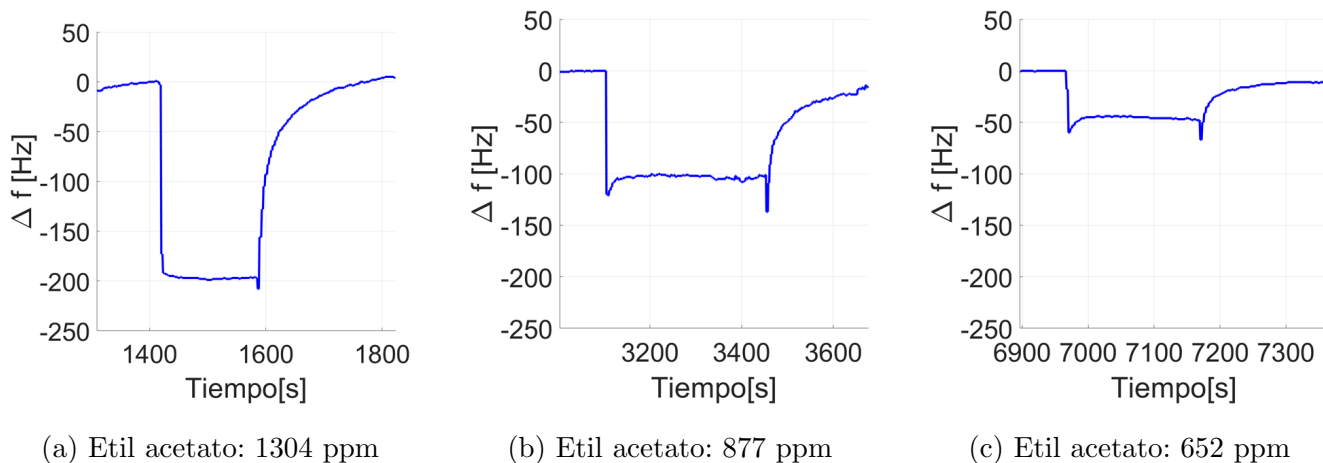


Figura 4.46: Gráficas de la respuesta del sensor 7 al etil acetato.

En la Figura 4.46a Incluso podemos observar una respuesta más semejante a un comportamiento críticamente amortiguado.

Etanol: Se expuso el sensor 7 a tres concentraciones diferentes de etanol (véase la figura 4.47).

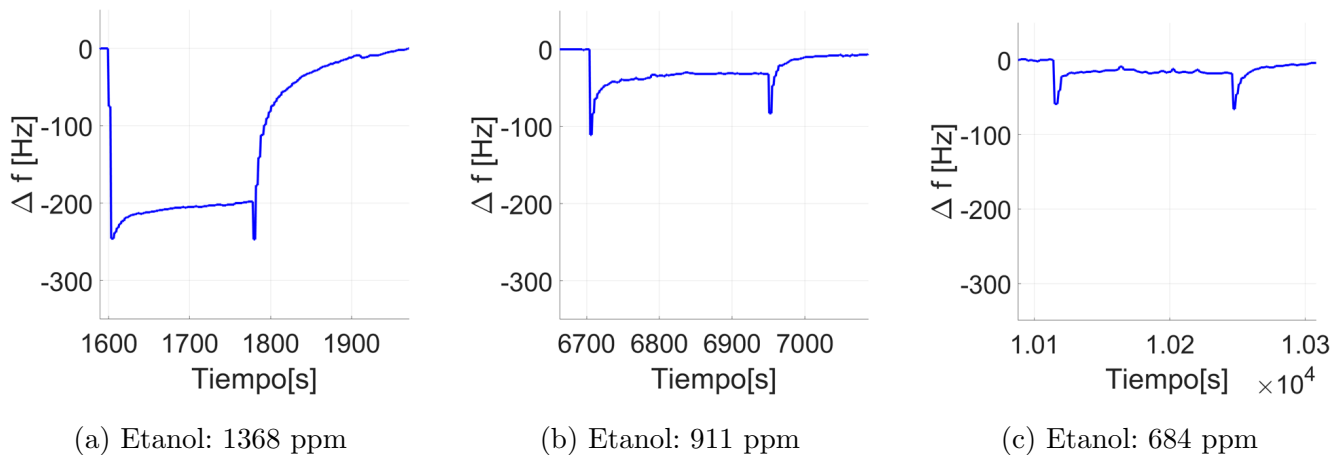


Figura 4.47: Gráficas de la respuesta del sensor 7 al etanol.

Para este caso en la Figura 4.47 notamos que las respuestas a las tres concentraciones tienen un comportamiento subamortiguado.

Acetona: Se expuso el sensor 7 a tres concentraciones diferentes de acetona (véase la figura 4.48).

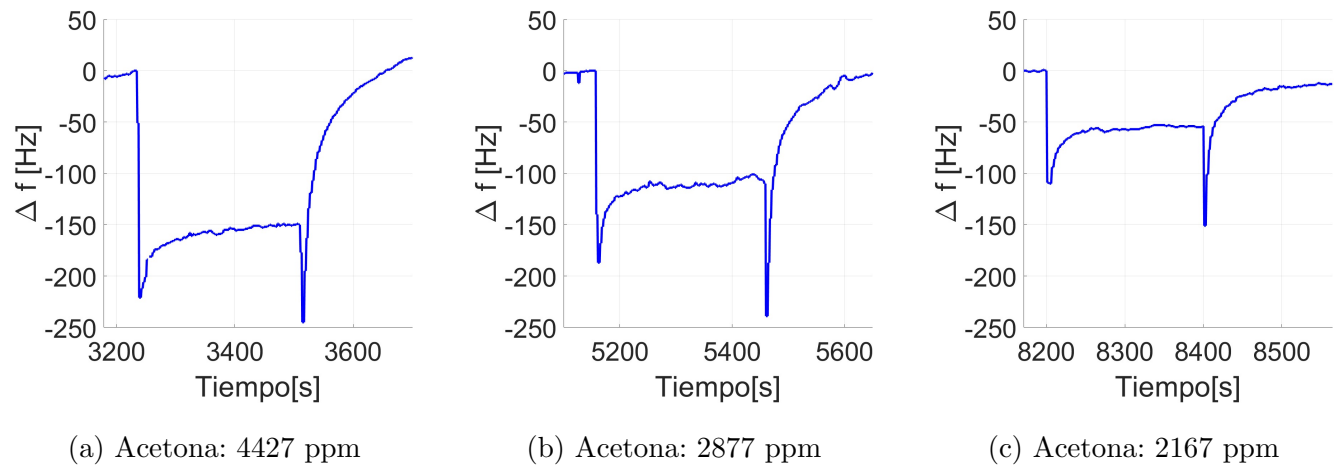


Figura 4.48: Gráficas de la respuesta del sensor 7 a la acetona.

Para la acetona (Figura 4.48) igual que para el etanol, se observa que la respuesta transitoria se trata de un comportamiento subamortiguado para las tres concentraciones. En la visualización de la respuesta completa notamos que aún así es posible observar la sección correspondiente a la respuesta en estado estable. Debido a que la caracterización fue realizada sobre la respuesta en estado estable del sensor 7 la forma de la respuesta transitoria es descartada en este estudio.

4.4.2. Ajuste lineal de las respuestas del sensor 7 a cada compuesto con 20 % de humedad relativa

Heptano

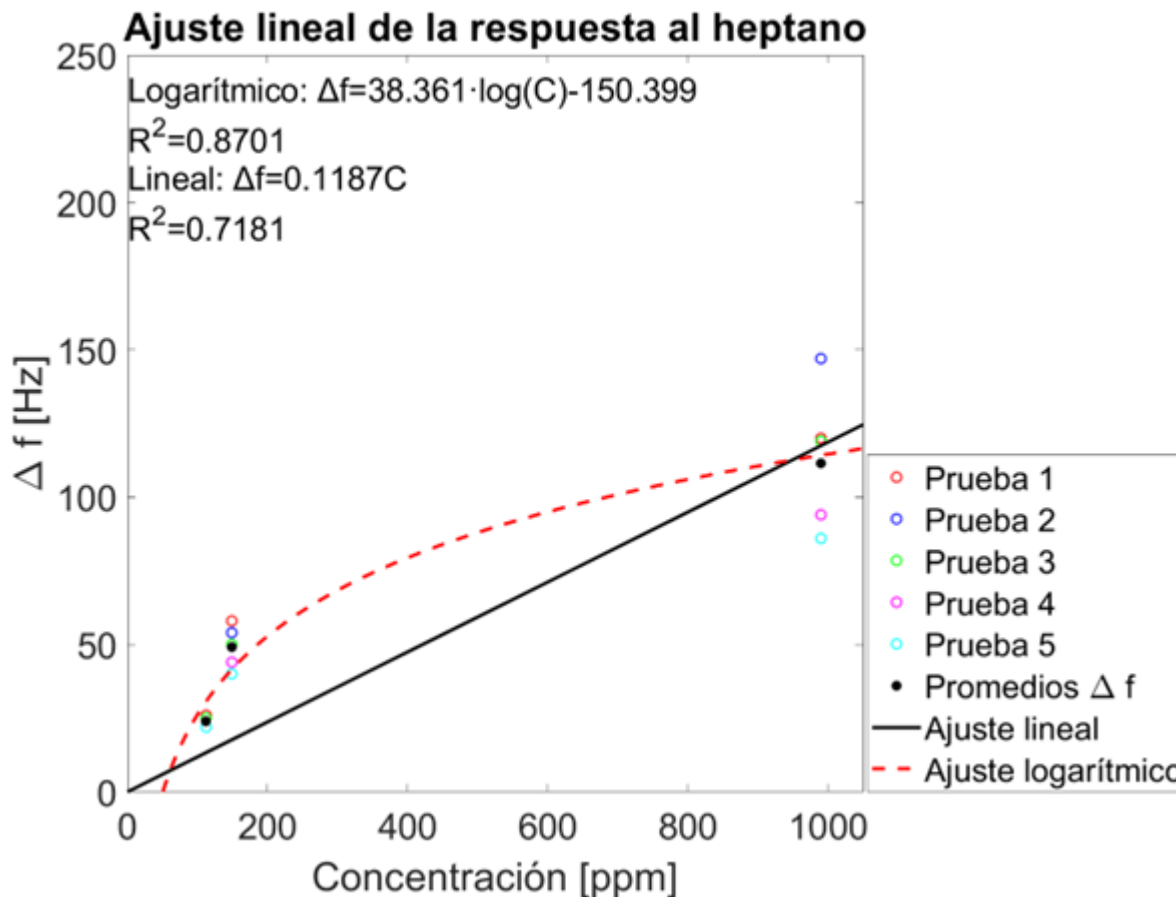


Figura 4.49: Ajuste lineal de la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de heptano a 20 % de humedad relativa.

En un primer análisis, destacamos el valor de su sensibilidad (representada por su pendiente) 0.1187 Hz/ppm; por otro lado, la respuesta no puede ser considerada lineal debido a que el coeficiente de correlación (R^2) es del 0.718 que está por debajo del valor aceptable (0.85) para ser considerado un buen ajuste lineal; además, es fácil ver que la curva de la respuesta no encaja con una línea recta.

Etil Acetato

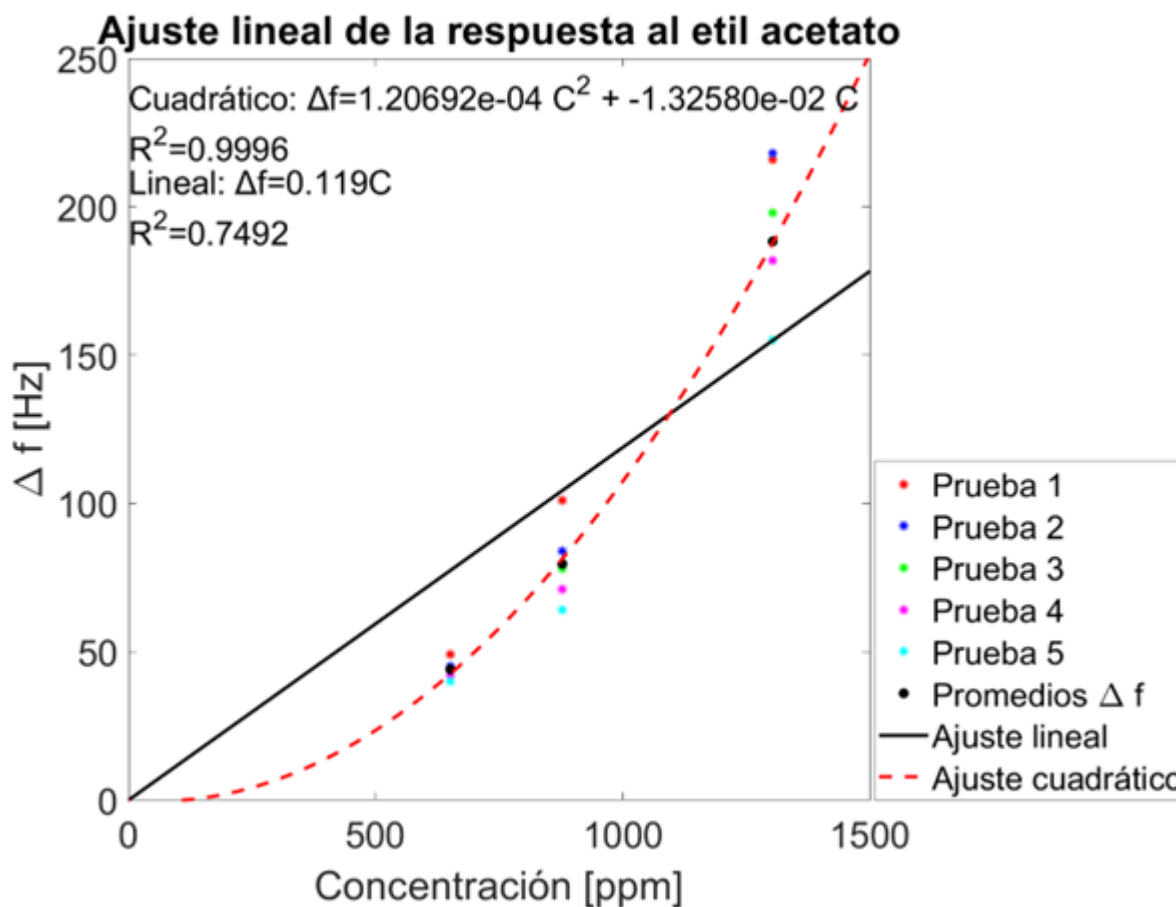


Figura 4.50: Ajuste lineal de la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de etil acetato a 20% de humedad relativa.

En el caso del etil acetato, notamos que la sensibilidad del sensor 7 a este es muy parecida a la del heptano, al igual que su coeficiente de correlación (0.749) que también indica que no es un buen ajuste lineal, además de notar que la curva de la respuesta sigue la misma tendencia que el anterior y no encaja con un comportamiento lineal.

Etanol

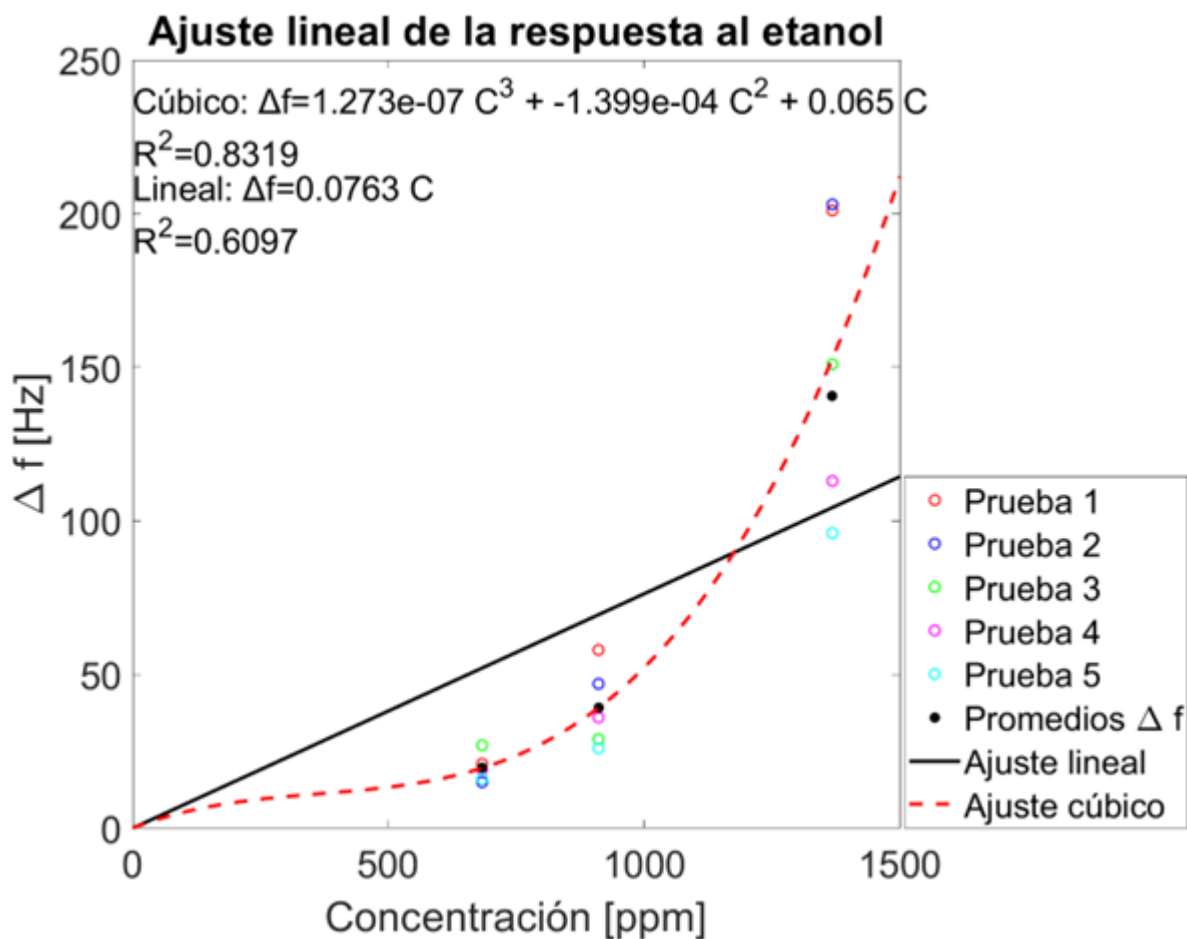


Figura 4.51: Ajuste lineal de la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de etanol a 20 % de humedad relativa.

Para el etanol notamos que el sensor 7 posee menor sensibilidad que a los dos compuestos anteriores, además de tener el menor coeficiente de correlación, el cual nos indica que no es un buen ajuste lineal y rápidamente notamos la tendencia de la curva de la respuesta que no encaja con un comportamiento lineal y podría suponerse un comportamiento exponencial.

Acetona

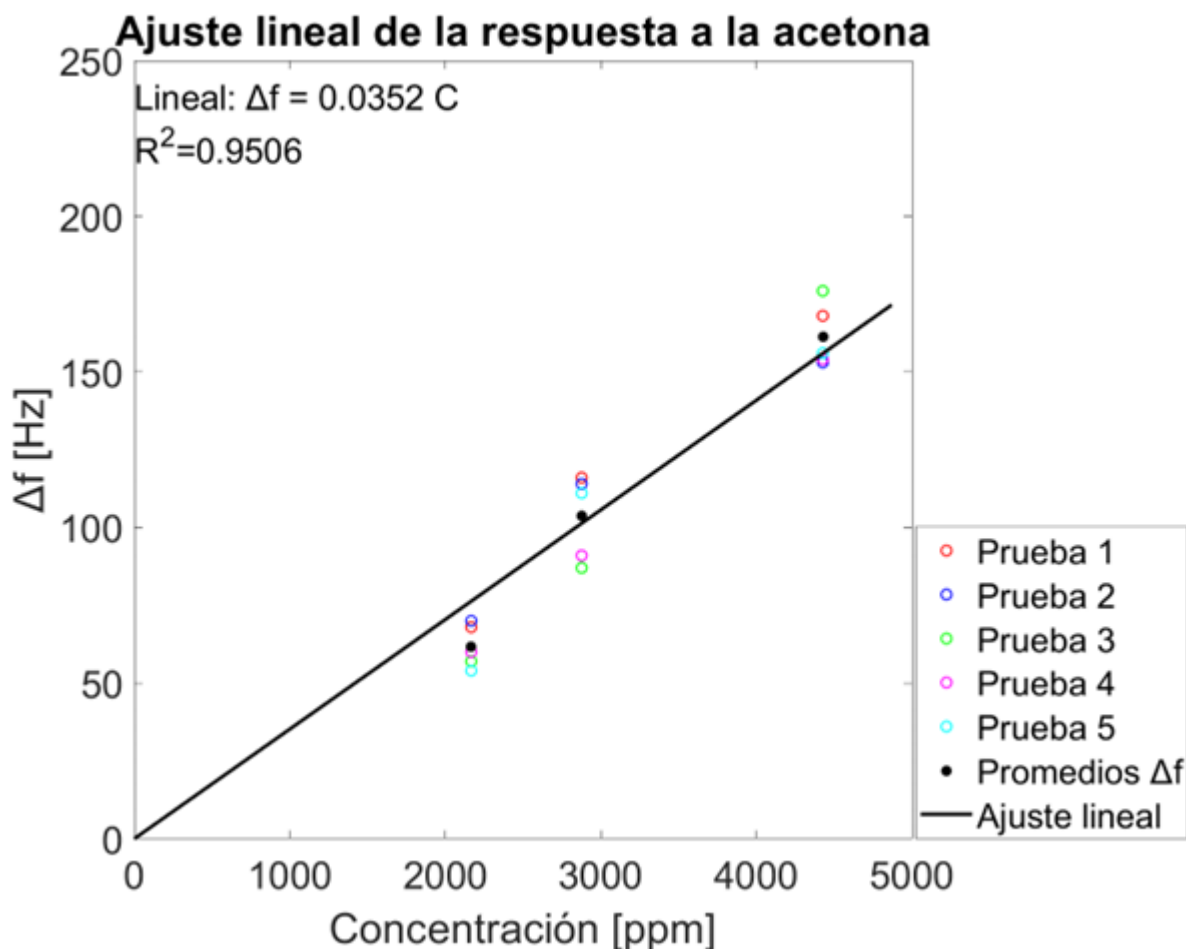


Figura 4.52: Ajuste lineal de la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de acetona a 20 % de humedad relativa.

Para el caso de la acetona (cuyo ajuste visto en la figura 4.52 nos ayudará a caracterizar el sensor 7 con respecto de su concentración), notamos que el coeficiente de correlación es el más alto ($R^2 = 0.9506$), esto indica que el ajuste lineal es bueno y es fácil corroborar su linealidad en un vistazo de su comportamiento.

En principio podría suponerse que el comportamiento del sensor es lineal para el caso de la acetona pero no para los otros tres compuestos, otro tipo de ajustes encajan mejor con el comportamiento observado en estos últimos tres. Aunque, si se observan las gráficas de humedad relativa y temperatura presentes durante las mediciones de cada concentración (ver sección de anexo: Apéndice

ce 5.57), es fácil ver que la razón de que la forma de la curva de la respuesta del sensor 7 al heptano, etil acetato y etanol está influenciada por el cambio de humedad relativa que hubo durante las mediciones, a diferencia del caso en el que se midió acetona en el cuál la humedad relativa se mantuvo suficientemente constante (es decir, con una variación de no más del 2% de humedad relativa).

Se encontró en la literatura, que la humedad puede aportar a la respuesta de los sensores [11], este efecto es significativo en el desempeño de los sensores con películas de OG, al punto de que se considera necesaria la incorporación de un sensor de humedad como referencia para cancelar las interferencias futuras, compensando las alteraciones de la humedad en la respuesta; además, se menciona que todas las mediciones de detección de VOC's deben llevarse a cabo en un sistema con temperatura y humedad constantes para garantizar la precisión de los resultados ya que los sensores QCM basados en grafeno son altamente sensibles a la humedad. Si la película de óxido de grafeno tratado posee más características del OG que del OGr indicaría que esta misma es más hidrofílica que hidrofóbica y que se debía tener un cuidado más preciso en las condiciones de humedad en el flujo de aire durante las mediciones. Aunque esto último se intentó llevar a cabo durante las mediciones, el desgaste en la sílica de los filtros de humedad no permitió que el control PI de humedad mantuviera la humedad relativa en el valor que era requerido e incluso esta misma sílica se deterioraba durante las mediciones, esto hizo que hubiese cambios grandes en la humedad relativa (alrededor del 7%) durante las mediciones de heptano, etil acetato y etanol.

De este modo, las gráficas de la respuesta y el ajuste lineal del sensor 7 con película de OGt al heptano, etil acetato y etanol sólo sirven para darnos una idea aproximada de la sensibilidad del sensor a estos compuestos (tomando en cuenta los datos que se obtuvieron cuando la humedad relativa se mantuvo en el 20%). Ya que el número de datos confiables se redujo, no son una herramienta que nos permita la caracterización precisa de este sensor con respecto a la concentración de estos tres compuestos.

En la Figura 4.53 se realizó una comparación entre las sensibilidades del sensor con película de óxido de grafeno tratado (OGt), obtenidas en este estudio, frente a tres compuestos orgánicos volátiles (etanol, etil acetato y heptano), y las sensibilidades reportadas por O. Sosa-Ramos et

al. [50] para sensores de 12 MHz funcionalizados con películas sensibles de Etil Celulosa (EC), PMMA, Apizon L (ApL) y Apizon T (ApT) frente a los mismos COV.

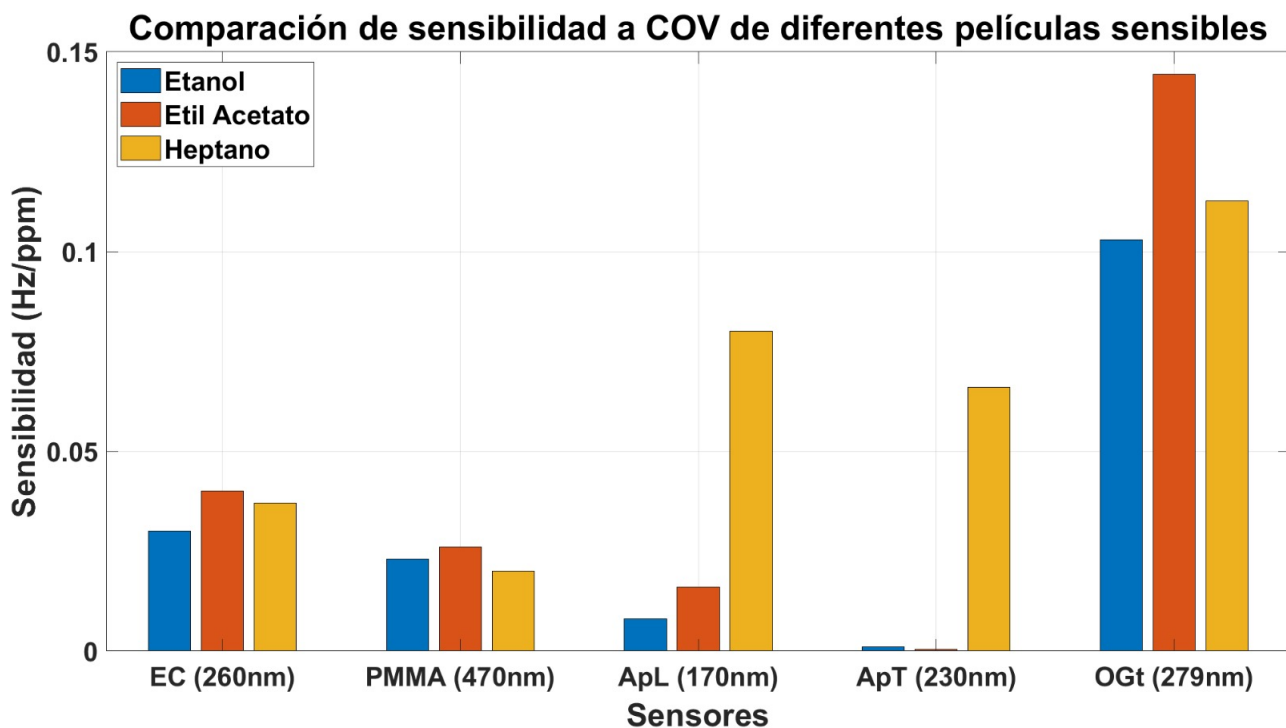


Figura 4.53: Gráfico comparativo de las sensibilidades de cinco sensores con diferentes películas y diferentes espesores a las concentraciones de etano, etil acetato y heptano.

El enfoque de esta comparación debe ir principalmente al orden diferente de sensibilidades que posee la película de OGt frente a otras películas, esta es una característica que se puede aprovechar en un arreglo de sensores para la discriminación de compuestos orgánicos volátiles.

Por otro lado, respecto a la respuesta a la acetona, en la Figura 4.54 se muestra un gráfico de columnas que compara la sensibilidad del sensor 7 con película de OGt a la acetona reportada en este estudio con las sensibilidades reportadas por M. Rodríguez-Torres et al. [51] para sensores de 30 MHz funcionalizados con películas sensibles de Etil Celulosa (EC), PMMA, Apizon L (ApL) y Apizon T (ApT) frente a la acetona.

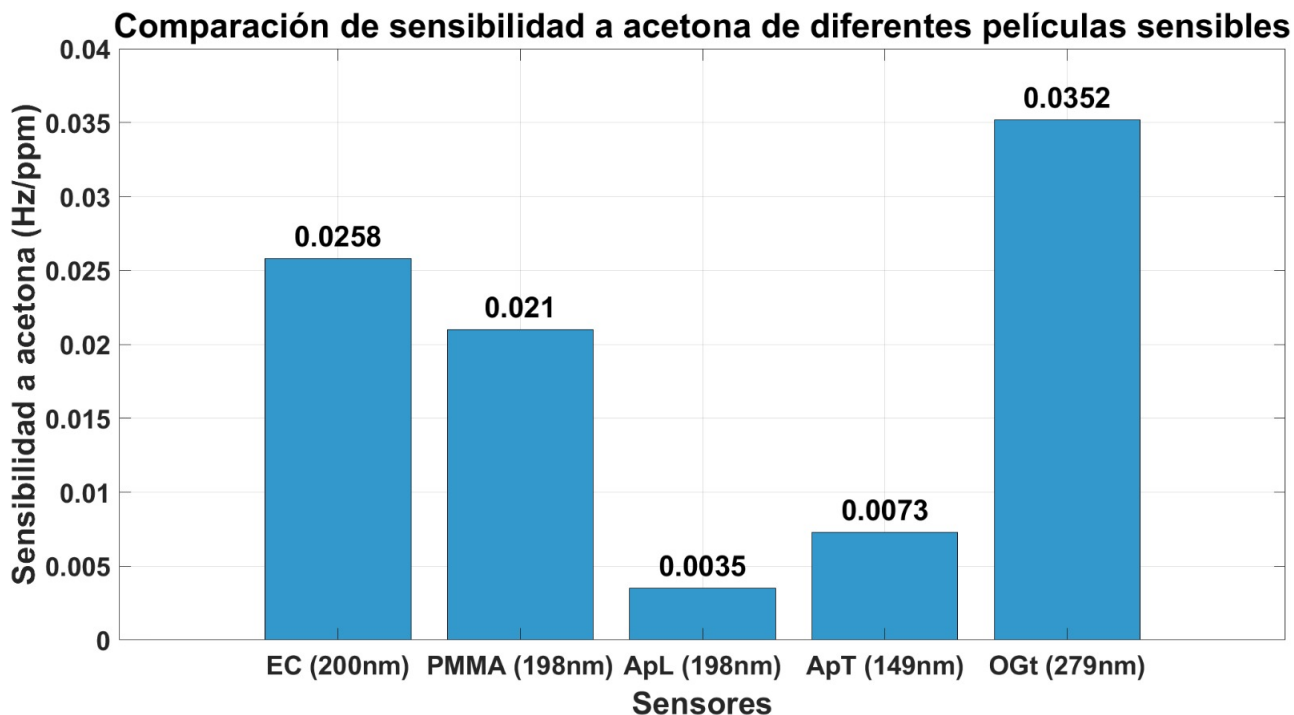


Figura 4.54: Gráfico comparativo de las sensibilidades de cinco sensores con diferentes películas y espesores similares a la acetona.

Se debe tener en consideración que para los 5 sensores, las mediciones de la respuesta fueron hechas en un ambiente con 20 % de humedad relativa, para el caso del que posee la película de OGt la temperatura del aire era de 25 °C y para el resto de 22 °C. En un primer vistazo se nota la alta sensibilidad que tiene el sensor 7 de este estudio con respecto a otros funcionalizados con otras películas.

4.4.3. Ajuste lineal de la respuestas del sensor 7 a la concentración de acetona con 40 % de humedad relativa

Debido a que la literatura menciona que la presencia de humedad relativa influye significativamente en la respuesta del sensor QCM recubierto con película de óxido de grafeno, acorde a lo encontrado en la Figura 2.7 la película de óxido de grafeno tratado indicó que este es más parecido químicamente al OG que al OGr. Se decidió comprobar de que forma cambia la respuesta del sensor 7 a las concentraciones de acetona con respecto del cambio en la humedad relativa, de esta forma también se corroborará que la película es muy sensible a la humedad como las películas de OG y

que las aseveraciones sobre que el tamaño de la respuesta del sensor 7 a una misma concentración de algún COV es diferente dependiendo de la humedad relativa presente en flujo de aire, tal como lo vemos en las respuestas de heptano, etil acetato y etanol.

Se midieron las mismas concentraciones de acetona a la misma temperatura pero ahora a un 40 % de humedad relativa (ver figura 4.55).

Acetona a 40 % de HR

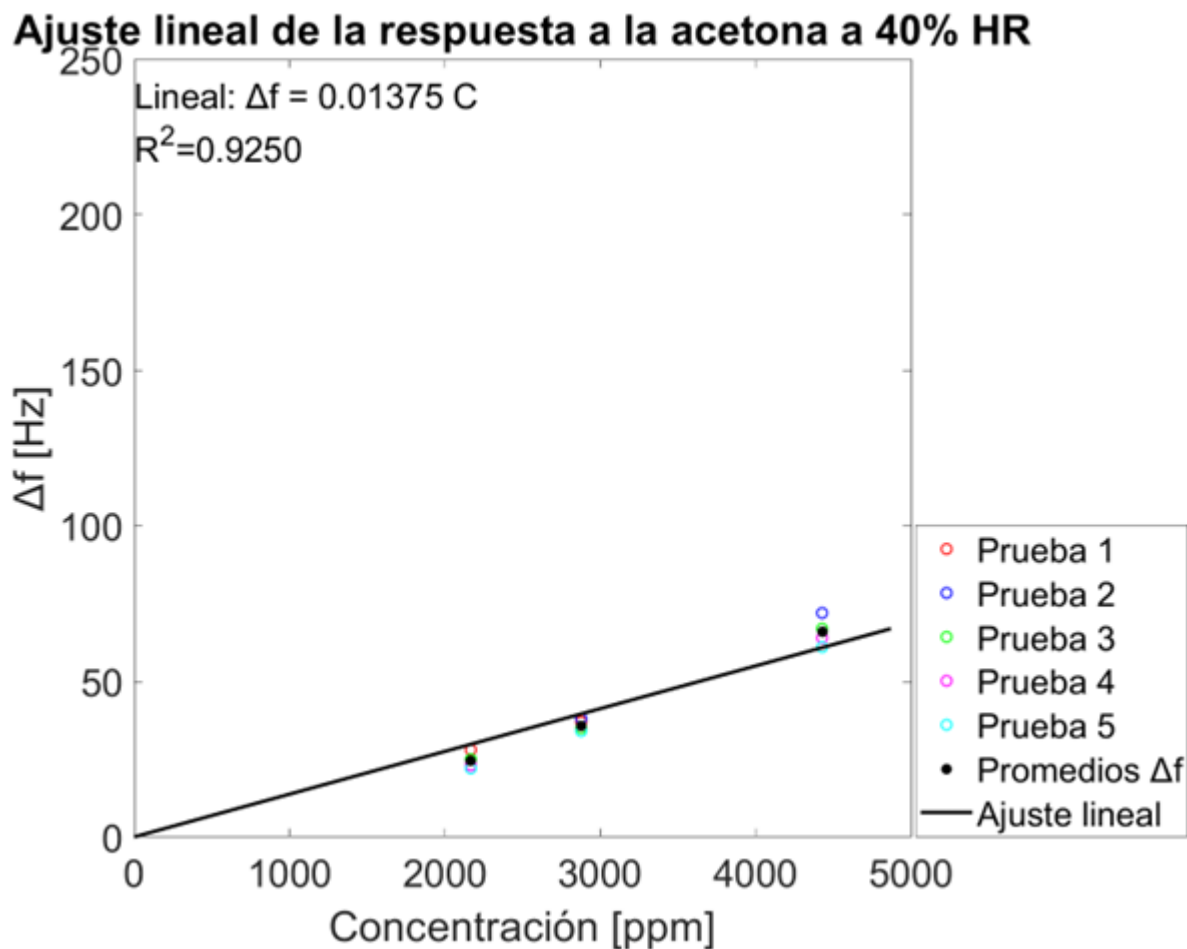


Figura 4.55: Ajuste lineal de la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de acetona a 40 % de humedad relativa.

Comparando el ajuste lineal de la figura 4.55 con el ajuste lineal de la figura 4.52 notamos que efectivamente las respuestas del sensor 7 a las mismas concentraciones de acetona no son del

mismo tamaño entre sí, siendo las respuestas a acetona a 40 % de humedad relativa más pequeñas que las respuestas a acetona a 20 % de humedad relativa (véase la figura 4.56).

Comparación de ajustes lineales a la acetona a 20% y 40% HR

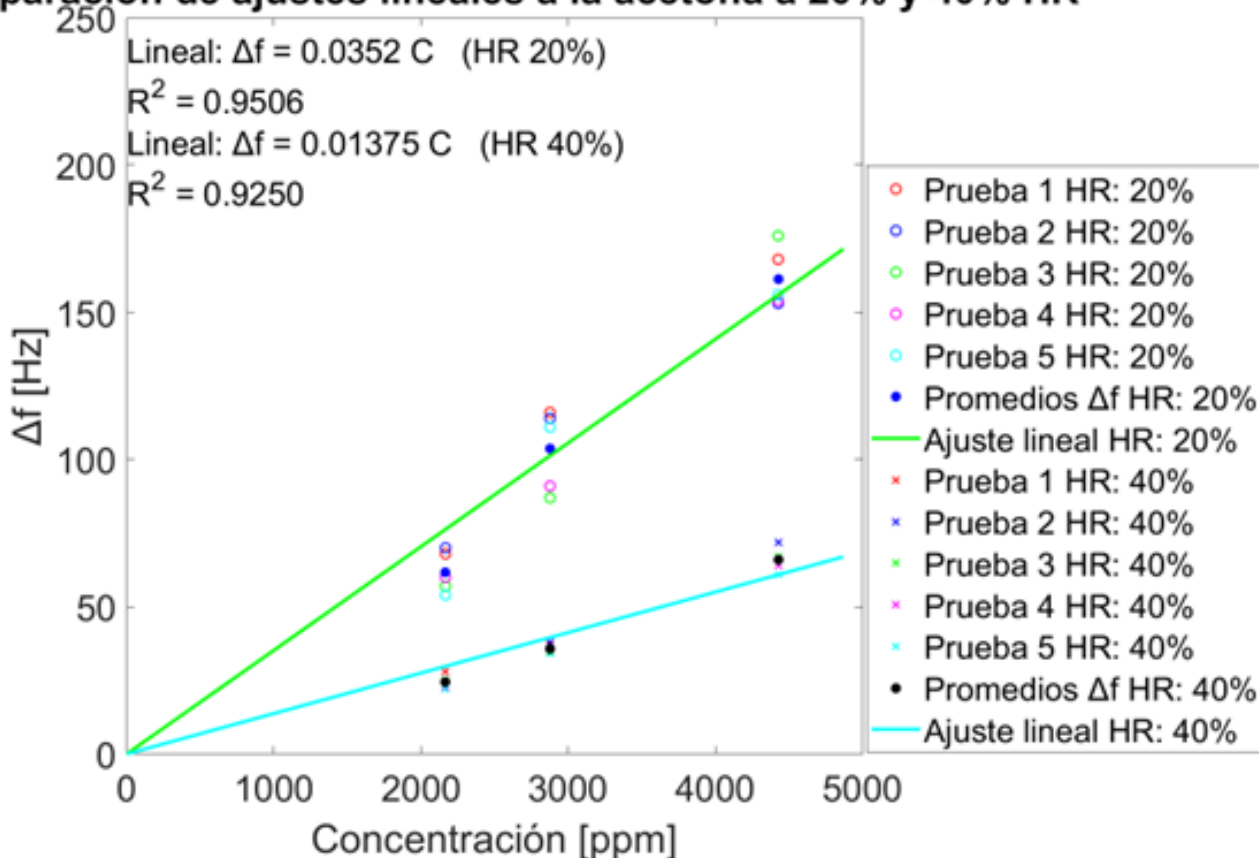


Figura 4.56: Comparación de los ajustes lineales de la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de acetona en el aire a 20 % y 40 % de humedad relativa.

El coeficiente de correlación es suficientemente alto en ambos casos para decir que los ajustes lineales son buenos y al compararlos se corrobora que la humedad relativa influye directamente en el tamaño de la respuesta del sensor 7 a las concentraciones de VOC's (como se aseveró en los ajustes lineales de la respuesta de este sensor a las concentraciones de heptano, etil acetato y etanol). Esto corrobora que la película de óxido de grafeno tratado es más parecida al OG que al OGr ya que la variación en la HR induce una variación en la respuesta del sensor 7 a las concentraciones de VOC's.

Por último, el cambio en la humedad relativa se ve reflejado en la pendiente de la ecuación lineal

(que es menor cuando la humedad relativa es del 40 %), eso implica que la sensibilidad disminuye según la humedad relativa crece.

4.4.4. Características del sensor 7 para la medición de acetona

Nos enfocaremos en cuatro características importantes derivadas de los ajustes realizados.

- Sensibilidad: La relación entre el valor de la salida y el valor de la entrada (representada por la pendiente de la ecuación lineal del ajuste realizado).

$$m = \frac{\Delta f}{\Delta C}$$

- Precisión: La cercanía entre un conjunto de valores (representada por el error cuadrático medio).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}$$

Una desviación estándar más baja indica mayor precisión.

- Límite de detección (LOD): Es el valor más pequeño de concentración confiable que se podría medir del compuesto con un sensor (Está dado por el inverso de la pendiente del ajuste lineal multiplicado por la raíz del error cuadrático medio de las respuestas del sensor).

$$LOD = \frac{\sigma}{m}$$

- Tiempo de respuesta: La capacidad del sensor de seguir las variaciones de la entrada (Obtenido por el promedio de tiempo que le lleva al sensor alcanzar la respuesta en estado estable en cada repetición).

Sensibilidad

Tabla 7: Sensibilidad de la respuesta del sensor 7 a la concentración de acetona a diferentes humedades.

Humedad relativa	Sensibilidad [Hz/ppm]
20 %	0.0352
40 %	0.0137

Esta sensibilidad nos indica que en un ambiente de humedad relativa del 20 %, 28 ppm de acetona nos provocará un cambio de 1 Hz en el sensor. Notamos que la sensibilidad es pequeña comparándola con la sensibilidad a los otros VOC's y que esta incrementa conforme la humedad relativa disminuye.

Precisión

Tabla 8: Precisión del sensor 7 con respecto de la concentración de acetona y la humedad relativa presente.

Precisión del sensor 7 (RMSE)		
	Humedad relativa	
Concentración de acetona	20 %	40 %
4427 ppm	10 Hz	7 Hz
2877 ppm	12 Hz	4 Hz
2167 ppm	15 Hz	5 Hz

Notamos que la precisión es mejor a mayor humedad relativa, esto se debe a que el tamaño de las respuestas disminuye conforme incrementa la humedad relativa. El error cuadrático medio más grande es de 15 Hz comparándola con la respuesta más grande medida del sensor 7 a la concentración de acetona (168 Hz), vemos que equivale a menos del 10 % de la respuesta más grande

medida. Aunque este último porcentaje está sujeto a la escala de concentración de acetona a la que se quiera medir.

Límite de detección (LOD)

La pendiente varía según la humedad relativa, de modo que existe un límite de detección (LOD por sus siglas en inglés) para cada humedad relativa.

Tabla 9: Límite de detección del sensor 7 (con espesor de 279 nm) para la concentración de acetona a 20 % y 40 % de humedad relativa.

Límite de detección estimado del sensor 7				
Humedad relativa	Pendiente [Hz/ppm]	Pendiente inversa [ppm/Hz]	RMSE [Hz]	LOD [ppm]
20 %	0.0352	28.4	12.95	367.8
40 %	0.0137	72.99	5.65	412.4

Esto indica que el sensor no es confiable para la medición de concentraciones de acetona menores a 400 ppm aproximadamente, además de que este límite de detección está sujeto a la variación de la humedad siendo más pequeño a menores humedades.

Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta del sensor 7 fue calculado mediante el promedio de tiempo que transcurre desde que se envía pulso de concentración de acetona hasta que la respuesta alcanza su estado estable. El **tiempo de respuesta promedio fue de 68 s**. Esto es poco más de un minuto, en sensores de este tipo es un tiempo de respuesta relativamente rápido tomando como ejemplo [14] donde un sensor de tipo QCM con película sensible de Etil Celulosa tiene tiempos de respuesta a la humedad de decenas de minutos.

Capítulo 5

5. Conclusiones

Se optimizó y mejoró el sistema de flujo de aire y gas del Laboratorio de Electrónica y Optoelectrónica de la FCFM-BUAP permitiendo al usuario del sistema teclear un valor de tres dígitos del flujo de aire circundante en el sistema dinámico, con esto mejorando a su vez el porcentaje de resolución del 10% al 0.2%. Se resolvieron los problemas de exactitud del control de válvulas y MFC's en flujos debajo del 90% de la escala total de los MFC's implementando un ajuste fino que permite incrementar o decrementar 1 ml/min al flujo ya escrito en el control, mientras que en flujos cercanos al flujo máximo, este ajuste fino queda obsoleto y no es posible tener estos valores de flujo si el resto del sistema dinámico tiene complicaciones en el sello hermético.

Se construyeron cuatro circuitos osciladores para facilitar la medición de la respuesta de varios sensores simultáneamente en el sistema dinámico, teniendo la opción de medir 4 sensores de 12 MHz simultáneamente, 2 sensores de 20 MHz simultáneamente o 1 sensor de 30 MHz; esto debido a que los circuitos osciladores que manejan frecuencias altas generan radiación electromagnética por medio de las pistas del propio circuito que son tomadas como antenas que inducen ruido en los circuito inmediatos.

Se construyeron siete sensores depositando una película de óxido de grafeno tratado por el método de Drop Casting. Debido a la imprecisión de este método de depósito, los sensores QCM realizados tenían frecuencias de oscilación muy diversas debido a la variado de sus espesores. Para la caracterización se usó el sensor 7 que cuenta con un espesor de película de $0.279 \mu m$. Con el sensor 7 se detectaron concentraciones en el aire de heptano, etil acetato, etanol y acetona. Se realizaron cinco mediciones a tres diferentes concentraciones de cada compuesto a una humedad relativa del 20% y una temperatura constante de $25^{\circ}C$, notando una particularidad en la respuesta transitoria de algunas concentraciones. Se realizó un ajuste lineal a la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de los cuatro VOC's que arrojó que el sensor 7 es más sensible a las concentraciones de etil acetato seguido del heptano y el etanol, y en último lugar a las concentra-

ciones de acetona debido a que la pendiente de su ajuste era de apenas 0.0352 Hz/ppm. Por otro lado, la respuesta a la concentración de acetona tenía un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.95$ que indica que es un buen ajuste lineal, mientras que el coeficiente de correlación de los ajustes de los otros tres compuestos indicaba que no era un buen ajuste lineal, concluyendo que la causa principal fue la variación de la humedad relativa presente en el flujo durante la medición de las respuestas de estos tres compuestos.

Ya que la literatura indicaba que la variación en la humedad hace que las respuestas a una misma concentración de un VOC también varíe, se realizó la medición de concentración de acetona con el sensor 7 a una humedad relativa del 40 %, teniendo la precaución de que esta fuera constante al igual que la temperatura de $25^{\circ}C$. Se hizo el ajuste lineal de la respuesta del sensor 7 con respecto de la concentración de acetona a 40 % de humedad relativa, obteniendo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.925$ que corroboró la linealidad de la respuesta del sensor 7 a la concentración de acetona.

Se comparó la respuesta del sensor 7 a la concentración de acetona a 20 % y 40 % de humedad relativa en un solo gráfico, notando el cambio en las pendientes de las dos ecuaciones lineales, la cuál pasó de 0.0352 Hz/ppm en la humedad relativa del 20 % a una de 0.0137 Hz/ppm en la humedad relativa del 40 %, esto comprueba que el cambio en la humedad afecta directamente la sensibilidad del sensor o visto de otra forma, el tamaño de las respuestas. De este modo, si el cambio en la humedad relativa se da a medida que se miden las concentraciones de un compuesto, notaremos que la pendiente en una gráfica de la respuesta contra la concentración, cambiará a medida que la humedad cambie, lo que se interpreta como una curva de un comportamiento exponencial en vez de una línea recta; que de hecho encaja con el comportamiento observado en el ajuste lineal de la respuesta del sensor 7 a las concentraciones de heptano, etil acetato y etanol presentados en este mismo estudio.

Se analizó el comportamiento del sensor 7 respecto a la concentración en el aire de acetona a 20 % y 40 % de humedad relativa y se determinaron las características de un sensor con película de óxido de grafeno tratado para la medición de acetona; la sensibilidad del sensor 7 a la concentración de acetona incrementa conforme la humedad relativa disminuye, teniendo una sensibilidad

de 0.0352 Hz/ppm a 20 % de humedad relativa y una sensibilidad de 0.0137 Hz/ppm a 40 % de humedad relativa. La precisión del sensor 7 dada por la desviación estándar varía según la concentración de acetona y la humedad relativa presente, la variación no es tan significativa pero debido a que la película usada en este estudio tiene características más parecidas al OG que al OGr según lo visto en su espectro UVvis, la película de OGt es hidrofílica igual que el OG, en otras palabras, la película de óxido de grafeno tratado tiene una alta sensibilidad a la humedad. Por lo tanto aún cuando la humedad relativa busca mantenerse constante, existen ligeras variaciones que pueden generar una respuesta en el sensor que altere el tamaño de la respuesta a la concentración de acetona u otros VOC's como ya lo hemos observado en los resultados de este trabajo. Sumado a que la desviación estándar más grande (15.81 Hz) equivale a aproximadamente al 10 % de la respuesta más grande medida (168 Hz) lo que lo hace un sensor muy impreciso para la medición de acetona en concentraciones bajas. La estimación del límite de detección del sensor 7 confirma esta limitación, indicando que no resulta confiable para la medición de concentraciones de acetona inferiores a 400 ppm y varía según la humedad; teniendo un LOD más bajo cuando la humedad relativa es más baja, esto desde luego no favorece el uso de este tipo de película en aplicaciones para la detección y medición de bajas concentraciones de acetona en ambientes de alto porcentaje de humedad relativa. Por último, su tiempo de respuesta es de 68.3 s, lo que lo hace rápido para este tipo de sensores, siendo esta la principal ventaja de este sensor con película de óxido de grafeno tratado.

Se optimizó el sistema dinámico de medición, particularmente en el sistema de control de flujo y válvulas. Se pasó de una resolución del 10 % a una de 0.2 %, lo que permitió una dosificación más precisa y estable de los gases, condición crítica para garantizar la reproducibilidad y confiabilidad de las mediciones. La implementación del control por ajuste fino (1 mL/min) fue fundamental para evaluar la respuesta del sensor en condiciones realistas y bien controladas, sobre todo en el rango bajo de operación de los controladores de flujo másico (MFC). Esta mejora redujo significativamente los errores sistemáticos en la dosificación de los compuestos, permitiendo observar con mayor claridad el efecto de pequeñas variaciones de concentración y humedad relativa sobre la respuesta del sensor. La estabilización del entorno experimental, gracias al rediseño del programa del control de válvulas y flujo, permitió además realizar una caracterización más precisa y reproducible del sensor, detectar tendencias más finas en la señal de frecuencia, y comprender con mayor detalle

las limitaciones del material sensible utilizado. Estas mejoras permitieron verificar que, aunque el sensor 7 mostró una mejor respuesta a compuestos como etil acetato, heptano y etanol, su sensibilidad a la acetona en ambientes de humedad variable es limitada, lo que restringe su aplicación directa para análisis como la detección de acetona en aliento humano. A pesar de ello, es posible aprovechar las características diferentes en la sensibilidad a los cuatro COV que se reportaron en este estudio, de modo que el sensor de tipo QCM con película de OGt puede ser implementado en una matriz de sensores para la discriminación de COV.

5.1. Trabajo a futuro

- Realizar más mediciones variando la humedad relativa para ver la influencia de esta en la respuesta de este tipo de sensores con respecto de la concentración de diferentes compuestos.
- Hacer un estudio sobre las propiedades químicas y físicas que podrían permitir a la película de óxido de grafeno reducido adsorber de forma más selectiva los compuestos que requerimos detectar, enfocándonos principalmente en sus interacciones con el carbono presente en las moléculas de los compuestos orgánicos, de esta forma haciendo la película más sensible a los compuestos que a la humedad.
- Optimizar el sistema dinámico en un sólo dispositivo de control por medio de una sola interfaz.
- Durante este estudio los compañeros del laboratorio de nanotecnología lograron reducir el OG de modo que su espectro UVvis indica que el pico de absorbancia está más cerca de los 300 nm, por lo que se podría hacer la caracterización de una película sensible de ese nuevo OGr.
- Hacer un estudio sobre la respuesta transitoria presente en las gráficas presentadas en este trabajo, partiendo del hecho de que la respuesta transitoria pasa de tener un comportamiento de primer orden sobreamoriguado a uno que parece ser subamortiguado y dado que según la literatura es posible emular el comportamiento de sensores basados en QCM a partir de un circuito del tipo RLC, es posible entonces determinar una ecuación que modele el comportamiento de la respuesta transitoria que podría ser de segundo orden, dando respuesta

al paso de un comportamiento sobreamortiguado a uno subamortiguado. Este estudio podría encontrar un mejor circuito para emular los sensores basados en QCM que nos ayude a entender mejor la implementación de más películas, además, de que este tipo de respuestas transitorias podrían estar asociadas a bajas concentraciones o incluso al tiempo de respuesta del mismo sensor (siendo este muy rápido), por lo que conocer la ecuación que modela su comportamiento nos ayudaría a predecir la respuesta en estado estable y conocer el tiempo en que se alcanza.

Referencias

- [1] J. W. Gardner and P. Bartlett, “Electronic noses, principles and applications,” *Oxford: Oxford Science Publication*, (1999).
- [2] K. C. Persaud, J. Bartlett, and P. Pelosi, “Design strategies for gas and odour sensors which mimic the olfactory system,” *Robots and Biological Systems (Ed. P. Dario and G. Sandini)*. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [3] J. W. Gardner, “Electrical conduction in solid-state gas sensors.,” *Sens. Actuators*, 18, 373-387., (1989).
- [4] C. M. A. Durán, *Tesis doctoral diseño y optimización de los subsistemas de un sistema de olfato electrónico para aplicaciones agroalimentarias e industriales*. PhD thesis, Universitat Rovira I Virgili. España., (2005).
- [5] S. Muñoz, T. Nakamoto, and T. Moriizumi, “Study of quartz crystal microbalance odor sensing system for apple and banana flavors,” *IEICE trans. Electron, Vol. E85C*, pp. 1291-1296., (2002).
- [6] S. Muñoz Aguirre, “Study of sensing films structure controlled by LB method for QCM odor/gas sensors.,” *Instituto Tecnológico de Tokyo.*, (1999).
- [7] S. Muñoz-Aguirre, J. Muñoz-Mata, J. Castillo-Mixcóatl, and G. Beltrán-Pérez, “Medidor de frecuencia de alto rendimiento,” 359609, (2018) <https://vidoc.impi.gob.mx/visor?d=MX/T/2018/84995>.
- [8] D. L. Osorio-Arrieta, “Estudio de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo. tesis de maestría posgrado de física aplicada,” *FCFM-BUAP*, (2013).
- [9] D. L. Osorio-Arrieta, S. Muñoz-Aguirre, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcoatl, and J. Rivera de la Rosa, “Automation of a dynamic system to measure response of quartz cristal microbalance gas sensors,” *Proc. of SPIE, Vol. 7499*, (2009) 749903 DOI:10.1117/12.851109.
- [10] D. Osorio-Arrieta, J. Munoz-Mata, G. Beltran-Perez, J. Castillo-Mixcoatl, C. Mendoza Barrera, V. Altuzar-Aguilar, and S. Muñoz-Aguirre, “Reduction of the measurement time by the

-
- prediction of the steady-state response for quartz crystal microbalance gas sensors.,” *Sensors*, (2018), 18(8), 2475; <https://doi.org/10.3390/s18082475>.
- [11] M. Gupta, N. Athirah, and H. F. Hawari, “Graphene derivative coated QCM-based gas sensor for volatile organic compound (VOC) detection at room temperature.,” *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, Vol. 18, Cap. 3, 1279–1286, (2020).
- [12] R. P. Areny, “Sensores y acondicionadores de señal,” *Marcombo*, (2005).
- [13] D. Padilla-Elizondo, K. Chaves-Morales, and R. Vargas-Fernández, “Manejo de la cetoacidosis diabética,” *Revista Médica Sinergia Vol. 7, Núm. 7, p 2-3*, (2022).
- [14] O. Sosa-Ramos, “Análisis de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonador de cuarzo en función de la humedad relativa,” *Tesis de maestría. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, (2020).
- [15] H. Nagle, R. Gutierrez-Osuna, and S. Schiffman, “The how and why of electronic noses.,” *Spectrum, IEEE. 35. 22-31. DOI: 10.1109/6.715180*, (1998).
- [16] R. López and M. Gómez, “Sensores de gases basados en semiconductores,” *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, 6(33), 2007-9753, (2018).
- [17] S. Mendoza, “Prototipo de sensor para gases con tecnología MEMS. tesis de doctorado,” *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional*, (2016).
- [18] I. D. Avramov, M. Rapp, A. Voigt, U. Stahl, and M. Dirschka, “Comparative studies on polymer coated saw and stw resonators for chemical gas sensor applications,” *IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No.00CH37052)*, Kansas City, MO, USA, 2000, pp. 58-65, (2000).
- [19] L. J. Hernández and O. V. Kharissova, “Desarrollo y evaluación teórico-experimental de sensores de CO_2 basados en nanotubos de carbono.,” *Tesis de Doctorado, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, (2019).
- [20] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H. Ning, “A survey on gas sensing technology,” *Cornell University*, (2013).

-
- [21] C. O'Sullivan, "Commercial quartz crystal microbalances, theory and applications," *Biosensors Bioelectronics*, Vol. 14, pp. 663-670, [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(99\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00040-8), (1999).
- [22] I. Chuey-Mendoza, "Estudio de la respuesta de una microbalanza de cristal de cuarzo usando nanopartículas de etil celulosa para la detección de compuestos orgánicos volátiles," *Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, (2022).
- [23] J. A. Morales-Rosales, J. G. Rocha Pérez, J. G. Ramos Castro, and J. G. Santiago Valentín, "Análisis para el diseño de circuitos osciladores de colpitts con microbalanza de cristal de cuarzo (qcm) para aplicaciones en narices electrónicas," *Pistas Educativas*, vol. 41, núm. 132, pp. 1-14, (2019).
- [24] W. Gao, M. P. McDonald, Y. Morozov, J. H. Jose H. Hodak, and M. Kuno, "Graphene oxide. reduction recipes, spectroscopy, and applications," *The Department of Textile Engineering Chemistry Science*, (2015).
- [25] Y. Zhou, Q. Bao, L. Tang, Y. Zhong, and K. Loh, "Thermal stability of graphene oxide: decomposition and reduction," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, No. 30, pp. 4885-4892, doi: 10.1039/B818082J, (2009).
- [26] V. Quang, V. Hung, L. Tuan, V. Phan, T. Huy, and N. Quy, "Graphene-coated quartz crystal microbalance for detection of volatile organic compounds at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 568, pp. 6-12, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.036>, (2014).
- [27] M. Pineda-Sarabia, "Diseño de experimentos basado en el pretratamiento alcalino para la extracción de lignina en cáscara de sábila," *Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, (2024).
- [28] L. Macclesh, "Óxido de grafeno dopado con óxidos metálicos síntesis y caracterización," *Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero*, (2016).
- [29] M. Eslamian and F. Zabihi, "Ultrasonic substrate vibration-assisted drop casting (svadc) for the fabrication of photovoltaic solar cell arrays and thin-film devices.," *Journal ListNanoscale Res Lettv.10*, (2015).

-
- [30] A. Rydosz, “Sensors for enhanced detection of acetone as a potential tool for noninvasive diabetes monitoring,” *Sensors*, vol. 18, no. 7, p. 2298, (2018).
- [31] R. Sukowati, Y. M. Rohman, B. H. Agung, D. A. Hapidin, H. Damayanti, and K. Khairurrijal, “An investigation of the influence of nanofibers morphology on the performance of qcm-based ethanol vapor sensor utilizing polyvinylpyrrolidone nanofibers active layer,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 386, pp. 0925/4005, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133708>, (2023).
- [32] J. Du, S. Liang, M. Wang, Y. Wang, T. Yi, Z. Zhang, F. Pan, and Z. Jiang, “Metal-covalent organic framework nanosheets engineered facilitated transport membranes for toluene/n-heptane separation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 683, pp. 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121840>, 2023.
- [33] “Acetato de etilo. documentación toxicológica para la actualización del límite de exposición profesional del acetato de etilo,” *Instituto nacional de seguridad y salud en el trabajo, Gobierno de España*, (2018).
- [34] “Un sensor de acetona podrá facilitar el monitoreo de la diabetes,” *Agência FAPESP*, (2017).
- [35] M. G. Lawrence, “The relationship between relative humidity and the dewpoint temperature in moist air a simple conversion and applications.,” *AMERICAN METEOROLOGICAL SOCIETY*, (2005).
- [36] G. Sauerbrey, “Verwendung von schwingquartzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung,” *Z. Phys.*, 155 206-222, (1959).
- [37] D. Osorio, “Desarrollo e implementación de un sistema dinámico de medicion de respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo,” *Tesis de licenciatura FCFM-BUAP*, (2011).
- [38] S. Muñoz, T. Nakamoto, and T. Moriizumi, “Study of transient response of QCM odor/gas sensor coated with calixarene LB films,” *Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Tokyo*, (1999).
- [39] T. Nakamoto, A. Iguchi, and T. Moriizumi, “Vapor supply method in odor sensing system and analysis of transient sensor responses.,” *Sensors and Actuators*, Vol. 71, pp. 155-160, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00186-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00186-0), (2000).

-
- [40] *Microchip Technology Inc.*
- [41] *Microchip PIC16F887 Datasheet.*
- [42] *DHT22 sensor datasheet.*
- [43] *flow mass controler GFC from AALBORG datasheet.*
- [44] S. Muñoz-Aquirre, A. López-Casique, S. Alcántara Iniesta, J. Castillo Mixcóatl, G. Beltrán Pérez, and N. Muñoz Aguirre, “High-resolution gas/odor sensors using high-frequency quartz crystal microbalance.,” *Sensors and Materials*, Vol. 26, No. 3, 131136., (2014).
- [45] *Entradas y Salidas Analógicas Arduino. PWM.* <https://aprendiendoarduino.wordpress.com/category/pwm/>.
- [46] *74LS04 datasheet.* Descarga del documento: <https://www.alldatasheet.es/datasheet-pdf/pdf/51022/FAIRCHILD/74LS04.html>.
- [47] *74HC04 datasheet.* Descarga del documento: <https://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/15523/PHILIPS/74HC04.html>.
- [48] F. J. Cartagena, “Tema iii - osciladores a cristal,” *Cartagena99*, (2013).
- [49] “Osciladores de cristal,” *Electricity Magnetism*, (2023).
- [50] O. Sosa-Ramos, J. Castillo-Mixcóatl, G. Beltrán-Pérez, V. Altuzar, C. O. Mendoza-Barrera, A. I. Bravo-Sánchez, M. Rodríguez-Torres, M. A. Moreno-Acosta, and S. Muñoz-Aguirre, “Study of the effect of relative humidity on the classification of volatile organic compounds for a quartz crystal microbalance sensors array,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol.287, pp. 116465, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.116465>, (2025).
- [51] M. Rodríguez-Torres, V. Altuzar, C. Mendoza-Barrera, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl, and S. Muñoz-Aguirre, “Acetone detection and classification as biomarker of diabetes mellitus using a quartz crystal microbalance gas sensor array,” *Sensors*, 23(24), 9823. <https://doi.org/10.3390/s23249823>, (2023).

Apéndices

Apéndices 5.57

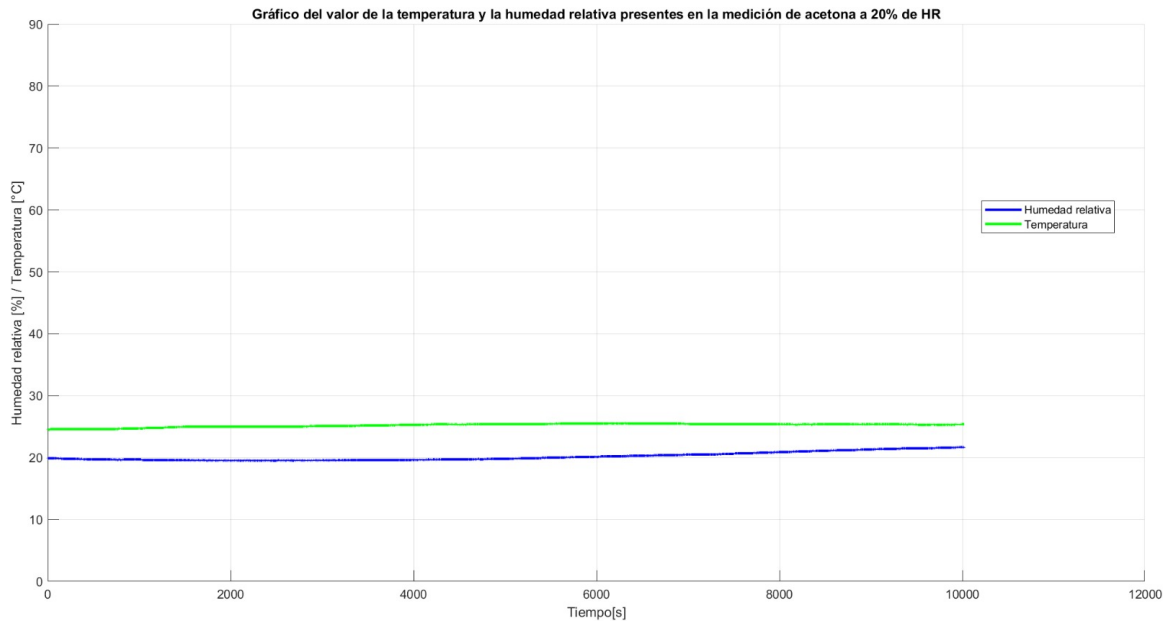


Figura 5.57: Gráfico de la humedad relativa y temperatura presentes durante la medición de acetona a 20 % de HR.

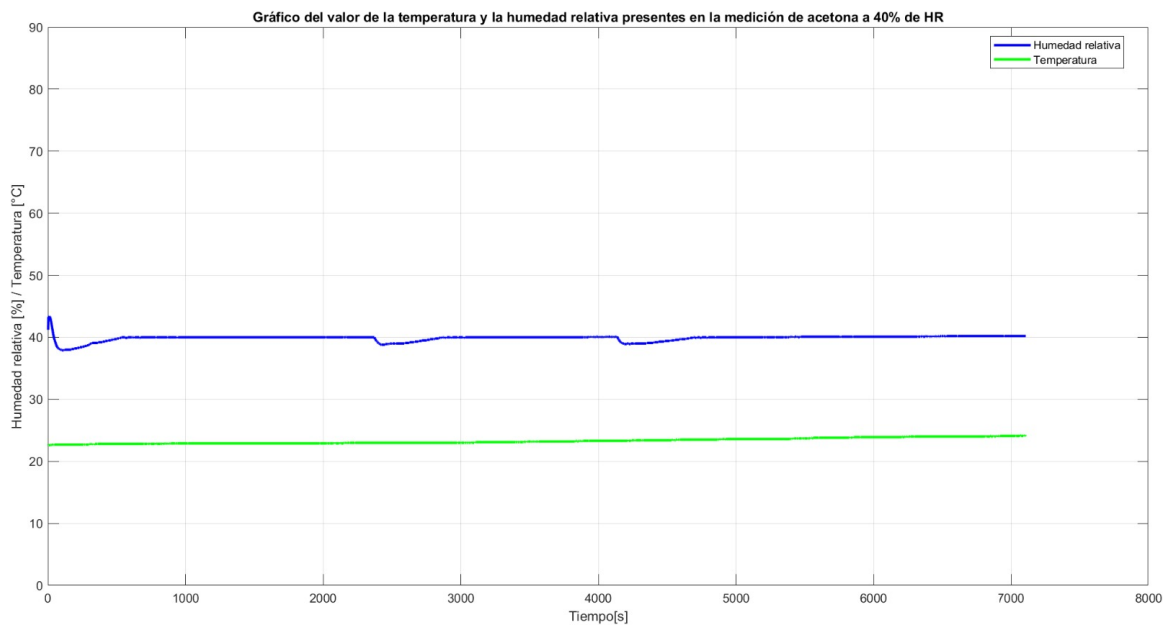


Figura 5.58: Gráfico de la humedad relativa y temperatura presentes durante la medición de acetona a 40 % de HR.

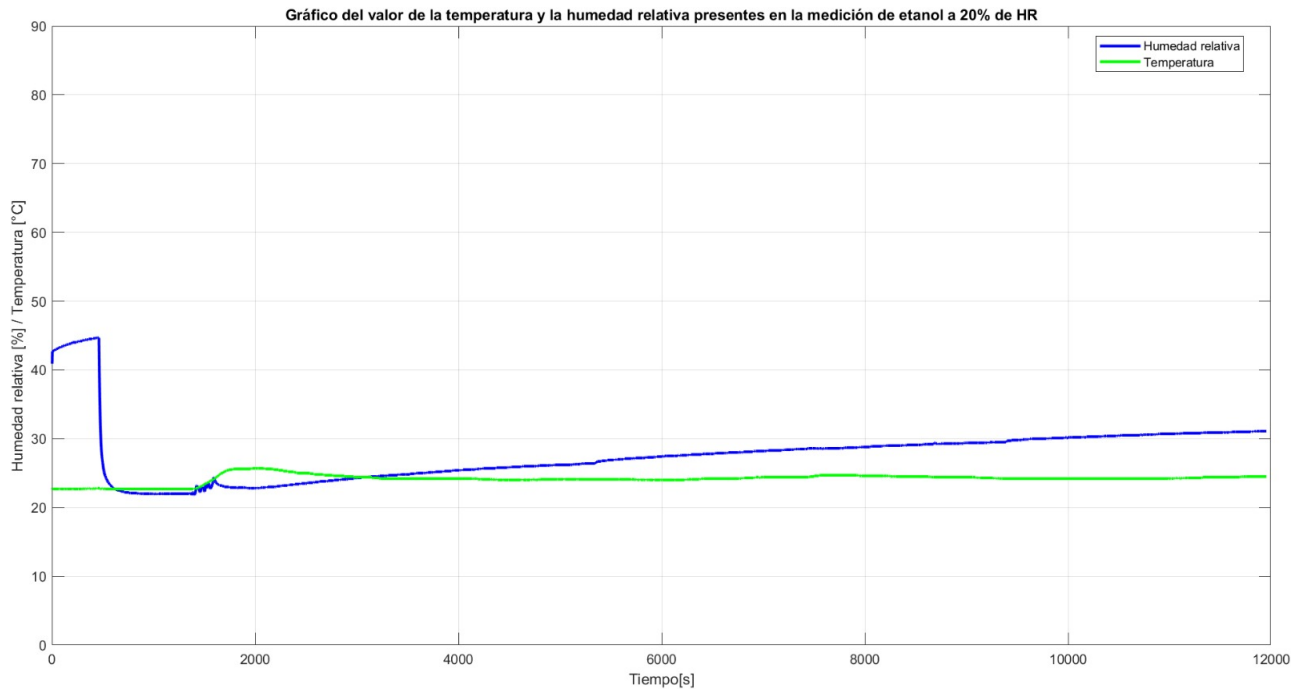


Figura 5.59: Gráfico de la humedad relativa y temperatura presentes durante la medición de etanol a 20 % de HR.

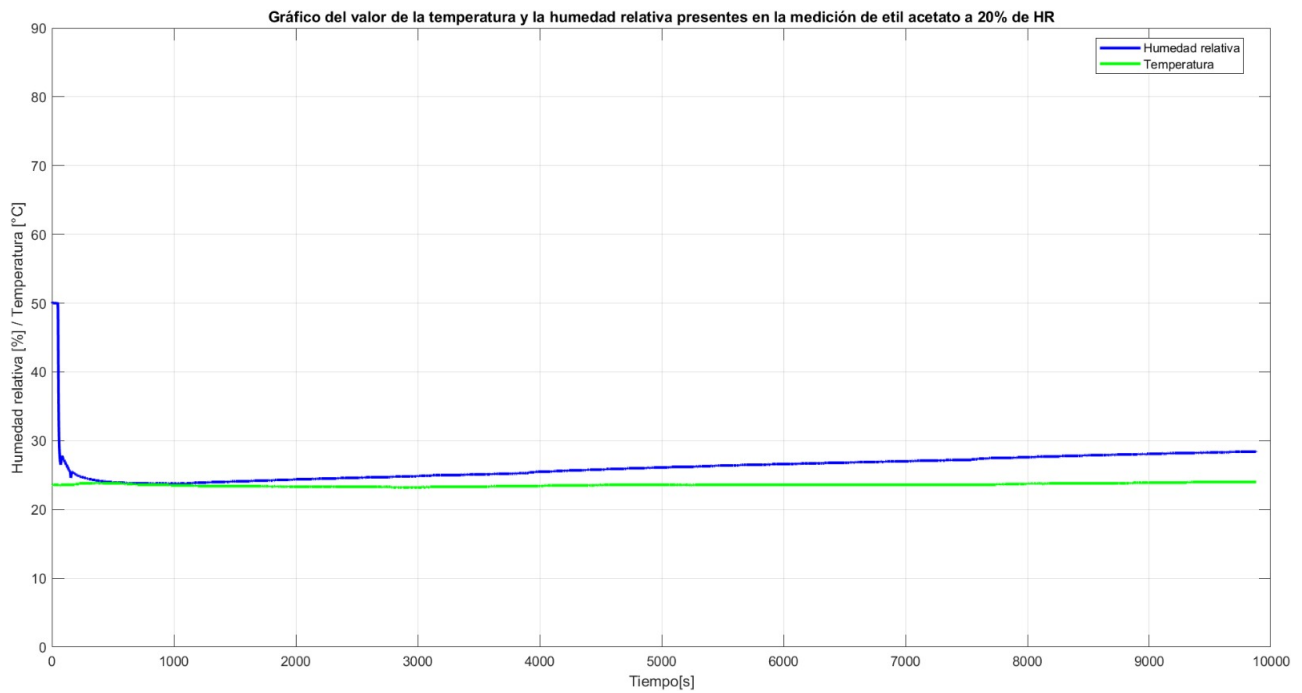


Figura 5.60: Gráfico de la humedad relativa y temperatura presentes durante la medición de etil acetato a 20 % de HR.

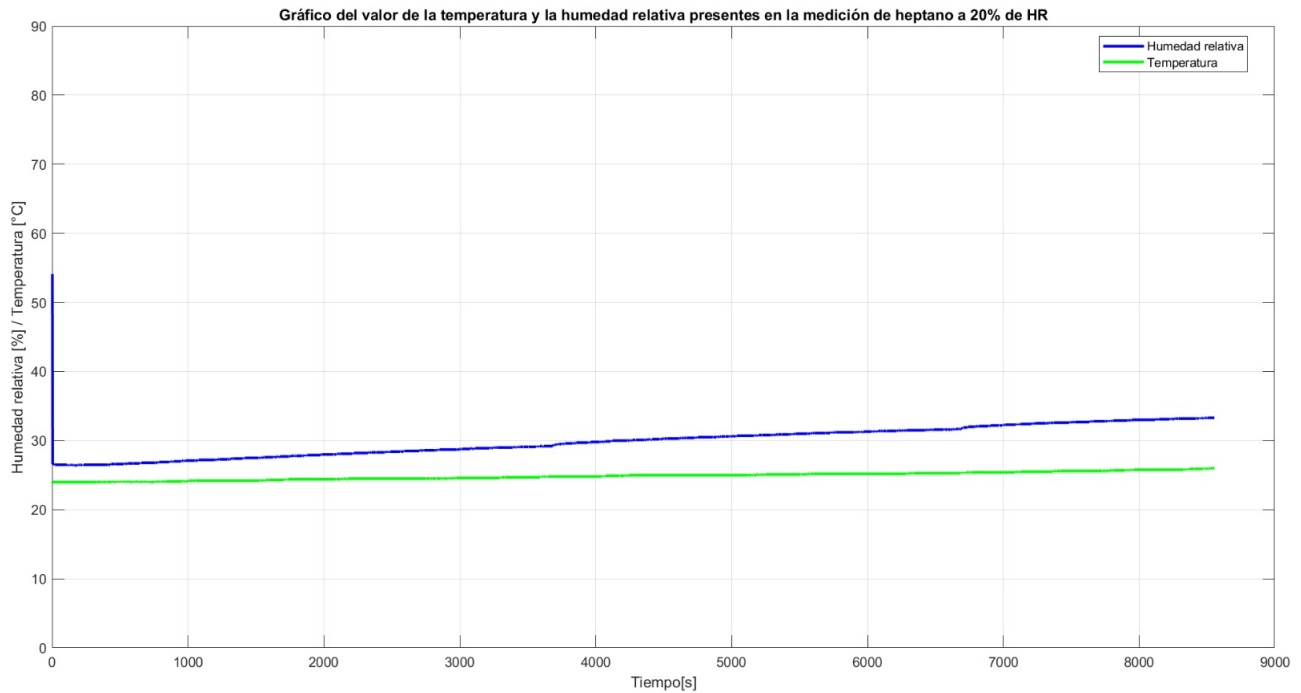


Figura 5.61: Gráfico de la humedad relativa y temperatura presentes durante la medición de heptano a 20% de HR.

Apéndice 5.56

```
unsigned short temp_res, current_duty1, current_duty2, h, Pw;
unsigned int Un, Dn, Cn, Sm;
unsigned short kp, kp1, kp2, kp3, va, cnt, oldstate = 0;
```

```
// Keypad module connections
char keypadPort at PORTD;
// End Keypad module connections
```

```
// LCD module connections
sbit LCD_RS at RB4_bit;
sbit LCD_EN at RB5_bit;
sbit LCD_D4 at RB0_bit;
sbit LCD_D5 at RB1_bit;
```

```

sbit LCD_D6 at RB2_bit;
sbit LCD_D7 at RB3_bit;

sbit LCD_RS_Direction at TRISB4_bit;
sbit LCD_EN_Direction at TRISB5_bit;
sbit LCD_D4_Direction at TRISB0_bit;
sbit LCD_D5_Direction at TRISB1_bit;
sbit LCD_D6_Direction at TRISB2_bit;
sbit LCD_D7_Direction at TRISB3_bit;
// End LCD module connections

void flujo(){
    do {
        kp1 = 0; // Reset key code variable

        // Wait for key to be pressed and released
        do
            // kp = Keypad_Key_Press(); // Store key code in kp variable
            kp1 = Keypad_Key_Click(); // Store key code in kp variable
        while (!kp1);
        // Prepare value for output, transform key to it's ASCII value
        switch (kp1) {
            ///////////////

            case 1: kp1 = 49;
            Cn=100; break; // 7 // Uncomment this block for keypad4x4
            case 2: kp1 = 50;
            Cn=200; break; // 8
            case 3: kp1 = 51;
            Cn=300; break; // 9

```

```

    case 5: kp1 = 52;
    Cn=400; break; // 4
    case 6: kp1 = 53;
    Cn=500; break; // 5
    case 7: break; // 6
    case 8: break;
    case 9: break; // 1
    case 10: break; // 2
    case 11: break; // 3
    case 13: break; // *
    case 14: kp1=48; Cn=0 ; break; // 0
    case 15: break; // #
    ///////////////
}
    Lcd_Chr(1, 8, kp1);

}while(0);

do {
kp2 = 0; // Reset key code variable

// Wait for key to be pressed and released
do
    // kp = Keypad_Key_Press(); // Store key code in kp variable
    kp2 = Keypad_Key_Click(); // Store key code in kp variable
while (!kp2);
// Prepare value for output, transform key to it's ASCII value

```

```
switch (kp2) {

    case 1: kp2 = 49;
    Dn=10; break; // 7          // Uncomment this block for keypad4x4
    case 2: kp2 = 50;
    Dn=20; break; // 8
    case 3: kp2 = 51;
    Dn=30; break; // 9
    //case 4: kp1 = 65; break; // A
    case 5: kp2 = 52;
    Dn=40; break; // 4
    case 6: kp2 = 53;
    Dn=50; break; // 5
    case 7: kp2 = 54;
    Dn=60; break; // 6
    //case 8: kp1 = 66; break; // B
    case 9: kp2 = 55;
    Dn=70; break; // 1
    case 10: kp2 = 56;
    Dn=80; break; // 2
    case 11: kp2 = 57;
    Dn=90; break; // 3
    //case 12: kp1 = 67; break; // C
    case 13: break; // *
    case 14: kp2 = 48;
    Dn=0; break; // 0
    case 15: break; // #
    //case 16: kp1 = 68; break; // D

}
```

```

    Lcd_Chr(1, 9, kp2);

}while (0);
//unidades
    do {
kp3 = 0;                                // Reset key code variable

// Wait for key to be pressed and released
do
    // kp = Keypad_Key_Press();          // Store key code in kp variable
    kp3 = Keypad_Key_Click();           // Store key code in kp variable
while (!kp3);
// Prepare value for output, transform key to it's ASCII value
switch (kp3) {

    case 1: kp3 = 49;
Un=1; break; // 7           // Uncomment this block for keypad4x4
    case 2: kp3 = 50;
Un=2; break; // 8
    case 3: kp3 = 51;
Un=3; break; // 9
//case 4: kp1 = 65; break; // A
    case 5: kp3 = 52;
Un=4; break; // 4
    case 6: kp3 = 53;
Un=5; break; // 5
    case 7: kp3 = 54;
Un=6; break; // 6
//case 8: kp1 = 66; break; // B
    case 9: kp3 = 55;

```

```

    Un=7; break; // 1
    case 10: kp3 = 56;
    Un=8; break; // 2
    case 11: kp3 = 57;
    Un=9; break; // 3
    //case 12: kp1 = 67; break; // C
    case 13: break; // *
    case 14: kp3 = 48;
    Un=0; break; // 0
    case 15: break; // #
    //case 16: kp1 = 68; break; // D

}
    Lcd_Chr(1, 10, kp3);
} while (0);
    Sm=(Un+Dn+Cn) ;
    // if (Sm>500){
    //Lcd_Cmd(_LCD_CLEAR);
    //Lcd_Out(1, 5, "ERROR");

    //}
    // else {
    Pw= Sm/1.96 ;
    //}
}

void pwmi(){
    PWM1_Set_Duty(Pw);          // Carga del DutyCycle:
    PWM2_Set_Duty(Pw);

}

```

```

void suma(){
    Pw=Pw++ ;
    if (Pw==0){
        Pw=0;
        kp3=48;
        kp2=48;
        kp1=48;
        Lcd_Chr (1 ,10 ,kp3);
        Lcd_Chr (1 ,9 ,kp2);
        Lcd_Chr (1 ,8 ,kp1 );
            }
    else {
        kp3=kp3++ ;
        if (kp3==58){
            kp3=48;
            Lcd_Chr (1 ,10 ,kp3);
            kp2=kp2++ ;
            if (kp2==58){
                kp2=48;
                Lcd_Chr (1 ,9 ,kp2);
                kp1=kp1++ ;
                Lcd_Chr (1 ,8 ,kp1);
                //else {
                //Lcd_Chr (2 ,6 ,kp1);
                // }
            }
        }
        else {
            Lcd_Chr (1 ,9 ,kp2);
        }
    }
}

```

```

        else {
                Lcd_Chr(1,10, kp3) ;
                }

        }

        }

void resta(){
    Pw=Pw— ;
    if (Pw==255){
        Pw=255;
        kp3=48;
        kp2=48;
        kp1=53;
        Lcd_Chr(1,10, kp3);
        Lcd_Chr(1,9, kp2);
        Lcd_Chr(1,8, kp1);
        }

    else {
        kp3=kp3— ;
        if (kp3==47){
            kp3=57;
            Lcd_Chr(1,10, kp3);
            kp2=kp2— ;
            if (kp2==47){
                kp2=57;
                Lcd_Chr(1,9, kp2);
                kp1=kp1— ;
                Lcd_Chr(1,8, kp1);
                // else {
                //Lcd_Chr(2,6, kp1);

```

```

    Lcd_Cmd(_LCD_CURSOR_OFF);           // Cursor off
    Lcd_Out(1, 1, "Flujo:    mL/min");
    Lcd_Out(2,1,"Valvula:");
    h=0;

    // TODO EL PROGRAMA XD

    flujo();
    pwmi();

    // CASOS EXTRA DE LAS DEM S TECLAS

                                do {{
kp = 0;                               // Reset key code variable

// Wait for key to be pressed and released
do
    // kp = Keypad_Key_Press();           // Store key code in kp variable
    kp = Keypad_Key_Click();           // Store key code in kp variable
while (!kp);
// Prepare value for output, transform key to it's ASCII value
switch (kp) {

    case 1: resta() ; pwmi() ; break; // 1           // Uncomment this
    block for keypad4x4
    case 2: break; // 2
    case 3: break; // 3
    case 4: break; // A
    case 5: break; // 4

```

```

case 6: break; // 5
case 7: break; // 6
case 8: Lcd_Chr(1,8,32); Lcd_Chr(1,9,32); Lcd_Chr(1,10,32);
flujo(); pwmi(); break;
case 9: break; // 7
case 10: break; // 8
case 11: break; // 9
case 12: break; // C
case 13: va = 42;
if (h!=0){PORTB.RD7=0;
    PORTB.RB6=1;
    PORTC.RC7=1;
    PORTC.RC6=0;
    Lcd_Chr(2,14,32);
    Lcd_Out(2,10,"*Gas");
    h=0;}
else { PORTB.RD7=1 ;
    PORTB.RB6=0 ;
    PORTC.RC7=0;
    PORTC.RC6=1;
    Lcd_Out(2,10,"*Aire");
    h=1 ;} break; // *
case 14: Lcd_Chr(1,8,32); Lcd_Chr(1,9,32); Lcd_Chr(1,10,32);
flujo(); pwmi(); break; // 0
case 15: suma() ; pwmi();
    break; // #
case 16: break; // D
}

```

```
}while(0);
```

```
// RESET, VALOR DE LA VALVUA(FLUJO), 256++,  
Borrar al iniciar nuevo valor,
```

```
}while(1);
```

```
}
```