

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



ESTUDIO DEL EFECTO DE LA HUMEDAD RELATIVA
EN LA CLASIFICACIÓN DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS VOLÁTILES PARA UN ARREGLO DE
SENSORES A BASE DE MICROBALANZA DE CRISTAL
DE CUARZO

TESIS PRESENTADA POR OMAR SOSA RAMOS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICA APLICADA

Asesores: Dr. Severino Muñoz Aguirre, Dr. Juan Castillo Mixcóatl

Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica

Julio 2025

Índice general

Dedicatoria	6
Agradecimientos	7
Resumen	8
1. Introducción	10
1.1. Objetivo general	12
1.2. Objetivo específicos	12
2. Marco Teórico	13
2.1. Nariz electrónica	13
2.2. Sensores	14
2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo	15
2.4. Ecuación de Sauerbrey	17
2.5. Película sensibles	18
2.5.1. Etil Celulosa	19
2.5.2. Apiezon L	20
2.5.3. Apiezon T	21
2.5.4. Polimetilmetacrilato (PMMA)	21
2.6. Depósito para películas sensibles	23
2.6.1. Método de Casting:	23
2.7. Compuesto Orgánico Volátil (COV)	24
2.7.1. Etanol	25
2.7.2. Heptano	26

2.7.3. Etil Acetato	27
2.8. Ecuación de concentración	28
2.9. Humedad	30
2.10. Sistemas de medición de la respuesta en sensores de gas	32
2.10.1. Sistemas estáticos	32
2.10.2. Sistemas dinámicos	33
2.11. Sistema de orden cero	34
2.12. Sistema de primer orden	35
2.13. Sistemas de Control	37
2.13.1. Control On/Off	39
2.14. Control PID de Humedad Relativa	39
2.14.1. Método Ziegler-Nichols	41
2.14.2. Modulación por Ancho de Pulso (PWM)	42
2.15. Regresión Multivariable	42
2.15.1. Tipos de regresión multivariable	43
2.15.2. Evaluación de la calidad del modelo	43
2.16. Análisis componentes principales PCA	45
2.16.1. Preparación de los datos	45
2.16.2. Cálculo de los componentes principales	45
2.16.3. Proyección de los datos y representación en 2D	46
2.16.4. Resultados e interpretación	46
2.17. Distancia de Mahalanobis aplicada a los componentes principales	46
2.18. Análisis Discriminante Lineal y Cuadrático	48
2.18.1. Análisis Discriminante Lineal (LDA)	48
2.18.2. Análisis Discriminante Cuadrático (QDA)	49
2.18.3. Resumen comparativo entre LDA y QDA	49
2.18.4. Visualización de la frontera de decisión	50
2.19. Coeficiente de partición K y su relevancia en la clasificación de VOCs	51
2.20. Regresión por Componentes Principales (PCR)	52
2.20.1. Validación cruzada en PCR y selección del número óptimo de componentes	53

3. Desarrollo experimental	56
3.1. Elaboración de sensores QCM	56
3.2. Sistema de control de humedad relativa	57
3.2.1. Sensor DHT22	58
3.2.2. Humidificador ultrasónico comercial	60
3.2.3. Filtros de humedad relativa	61
3.2.4. Sintonización de parámetros de control	63
3.2.5. Diagrama de flujo control de HR	66
3.3. Sistema dinámico	68
3.3.1. Controladores de flujo	69
3.3.2. Cámara generadora COVs	70
3.3.3. Control de válvulas	71
3.3.4. Circuito oscilador	72
3.3.5. Frecuencímetro	72
3.4. Proceso de detección de COVs en el sistema dinámico	74
4. Resultados	75
4.1. Sensores elaborados	75
4.2. Control de humedad relativa	75
4.3. Respuestas del arreglo de sensores a Etanol, Heptano y Etil-Acetato	77
4.3.1. Sensibilidad de los sensores	85
4.4. Análisis de Componentes Principales (PCA) para Clasificación	86
4.5. Análisis PCA con el logaritmo natural del coeficiente de partición $\ln K$	89
4.6. Clasificación usando análisis canónico de discriminantes	91
4.7. Límite de detección (LOD) mediante regresión de componentes principales con validación cruzada	93
4.8. Predicción de las concentraciones usando PCR	96
5. Conclusiones	98
Bibliografía	100

JURADO

Dra. Georgina Beltrán Pérez
Presidente

Dr. Víctor Manuel Altúzar Aguilar
Secretario

Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas
Vocal

Dr. Salvador Alcantara Iniesta
Vocal

Dra. Alba Arenas Hernández
Vocal

Dr. Marcos Rodríguez Torres
Suplente

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Asesor

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Asesor

Dedicatoria

A mi madre Odilia y mi padre Alejandro a quienes amo infinitamente y a quienes les estaré agradecido eternamente ya que con su ejemplo siempre me han motivado a seguir adelante.

A mi esposa Diana y a su familia, a quien amo, admiro, respeto profundamente y con quien deseo ser feliz el resto de mi vida.

A toda mi familia, a quienes siempre me demuestran su cariño y preocupación en diferentes aspectos de toda mi vida.

Y a mis amigos quienes siempre se encuentran cerca, escuchan, apoyan y manifiestan su cercanía de múltiples formas

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Severino Muñoz Aguirre y el Dr. Juan Castillo Mixcóatl, a quienes siempre les tendré un infinito agradecimiento ya que siempre me han apoyado multidisciplinariamente y contribuyen a forjarme en este mundo de ciencia.

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio, quienes siempre me mostraron su apoyo en cada uno de los días que compartimos espacio de trabajo.

Resumen

Los sensores de gases desempeñan un papel fundamental en los sistemas conocidos como narices electrónicas, los cuales están diseñados para detectar y clasificar diferentes compuestos presentes en el ambiente. Entre los diversos tipos de sensores utilizados, aquellos basados en microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés) destacan por su alta sensibilidad y capacidad de detección en tiempo real. No obstante, un factor que influye significativamente en el comportamiento y precisión de estos sensores es la humedad relativa (HR), la cual puede alterar de forma considerable las señales generadas por los sensores y, por ende, afectar la correcta identificación de los compuestos.

Ante esta problemática, en el presente trabajo se llevó a cabo un estudio detallado sobre la influencia de la humedad relativa en la clasificación de distintos compuestos orgánicos volátiles (COVs), específicamente etanol (EtOH), heptano (hp) y acetato de etilo (EtOAc). Para ello, se construyó un arreglo de sensores QCM con películas sensibles construidas a partir de etil-celulosa, polimetilmetacrilato, Apiezon T y Apiezon L, depositadas mediante el método de deposición por goteo (drop-casting). Además, se diseñó y construyó un sistema de control de humedad relativa en flujo continuo, el cual permitió ajustar de forma precisa y reproducible los niveles de HR durante las mediciones, facilitando así una caracterización exhaustiva del comportamiento de los sensores bajo condiciones controladas.

Las respuestas de los sensores fueron obtenidas utilizando un sistema dinámico de medición, lo que permitió evaluar su comportamiento frente a diferentes niveles de humedad y concentraciones de los compuestos seleccionados. Posteriormente, se aplicaron diversas técnicas estadísticas y de aprendizaje de máquina (Machine learning) para la clasificación de los tres compuestos. Entre ellas se incluyen el análisis de componentes principales (PCA), la distancia de Mahalanobis y el análisis discriminante cuadrático canónico (QDA), logrando una precisión del 100% en la clasificación, incluso en condiciones variables de humedad. Además, se llevó a cabo un estudio de regresión

en componentes principales (PCR), complementado con validación cruzada, con el fin de predecir las concentraciones de los compuestos y determinar los límites de detección alcanzables por el sistema. Los resultados obtenidos revelaron una notable sensibilidad, con límites de detección tan bajos como 33.33 ppm para etanol, 12.5 ppm para heptano y 25.0 ppm para acetato de etilo, lo cual destaca el potencial de esta tecnología para aplicaciones de monitoreo ambiental y control de calidad en tiempo real.

Palabras clave: humedad relativa, sensor de gas, QCM, COVs.

Capítulo 1

Introducción

A lo largo de la historia, el desarrollo tecnológico ha tenido como objetivo principal facilitar las actividades humanas, desde la invención de herramientas rudimentarias hasta los actuales dispositivos electrónicos. En las últimas décadas, este desarrollo ha permitido el diseño de equipos que mejoran o incluso suplen funciones de distintos órganos del cuerpo humano, como el corazón, pulmones, articulaciones, oídos e incluso extremidades biónicas[1]. Sin embargo, el estudio y la mejora de los sentidos del gusto y del olfato han recibido comparativamente menos atención, a pesar de su relevancia en la vida cotidiana y en aplicaciones industriales y clínicas [2–4]. El sentido del olfato humano tiene la capacidad de detectar una amplia variedad de olores, aunque presenta ciertas limitaciones, como la incapacidad de distinguir compuestos específicos en presencia de mezclas complejas, además de no poder cuantificar con certeza la cantidad de estos compuestos. Ante estas limitaciones fisiológicas, ha surgido la necesidad de desarrollar sistemas artificiales que permitan identificar, cuantificar y clasificar olores de manera más precisa y confiable [5]. Estos sistemas, actualmente son conocidos como narices electrónicas, y se componen por arreglos de sensores químicos, los cuales de manera general ocupan las respuestas de los sensores para generar un patrón eléctrico característico o lo que se conoce como huella digital olfativa para cada sustancia detectada [6, 7].

Uno de los sensores más utilizados en estas aplicaciones es el sensor de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés), el cual es altamente sensible a pequeños cambios de masa en el orden de nanogramos, detectados mediante variaciones en la frecuencia de resonancia del cristal. Sin embargo, la respuesta de estos sensores puede ser afectada por condiciones ambientales como la temperatura y, especialmente, la humedad relativa, la cual altera la adsorción de compuestos

sobre las películas sensibles, provocando cambios en su respuesta [8–10].

Diversos estudios han demostrado que la humedad relativa influye de forma significativa en la respuesta de los sensores QCM, por lo que se vuelve esencial caracterizar su comportamiento bajo diferentes condiciones ambientales [11, 12]. En este trabajo se implementa un sistema dinámico con control de humedad relativa en flujo continuo, basado en un lazo PID, que permite estudiar de manera precisa la influencia de la humedad en la detección de compuestos volátiles orgánicos [13]. Además, se propone optimizar dicho sistema de control para mejorar la calidad de las mediciones obtenidas [14].

La caracterización de sensores en este contexto requiere no solo de la medición en estado estacionario, sino también del análisis de su comportamiento transitorio, ya que este último permite predecir el tiempo de respuesta y la estabilidad del sistema. Sin embargo en este trabajo solo se estudió la respuesta en estado estable.

Como parte del presente estudio, se fabricó un arreglo de cuatro sensores QCM recubiertos con distintas películas sensibles: etil-celulosa, polimetilmetacrilato (PMMA), Apiezon L y Apiezon T, mediante el método de deposición por goteo (drop-casting). Las mediciones se realizaron en un sistema dinámico, permitiendo la exposición simultánea de todos los sensores a las mismas condiciones experimentales. Para la clasificación y discriminación de los compuestos analizados etanol, heptano y etil acetato se aplicaron técnicas de análisis estadístico multivariado como el análisis de componentes principales (PCA) junto con un concepto conocido como distancia de mahalanobis la cual considera como criterio de pertenencia distancias menores a 2 desviaciones estándar (2σ), lo cual garantiza al menos un 95 % de certeza en la pertenencia a ciertos conjuntos lo que genera una clasificación. Así también se implementó un análisis discriminantes lineales y cuadrático (LDA, QDA), que son técnicas más robustas que funcionan de manera analoga generando fronteras de decisión para separar clases y así conseguir una clasificación de los compuestos.

Entre los objetivos de este trabajo se encuentra la demostración de la eficacia del sistema de control de humedad relativa como herramienta funcional en estudios de caracterización de sensores, con miras a su aplicación en diversos entornos donde se requiera un control preciso de las condiciones de humedad durante la detección de gases [15–17]. Dicho sistema se encuentra en proceso de acreditación para la patente en el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI). Además, se contempla la difusión de los resultados mediante la publicación de al menos un artículo en una revista indexada, consolidando la relevancia del sistema desarrollado y sus

aplicaciones potenciales.

Para asegurar su funcionamiento óptimo, es necesario comprender cómo variables ambientales como la humedad relativa afectan la respuesta de los sensores. En este trabajo se plantea la caracterización de sensores de gas tipo QCM (Quartz Crystal Microbalance) bajo condiciones controladas de humedad, con el fin de estudiar su respuesta transitoria y predecir con mayor rapidez y precisión el comportamiento en estado estable. Esta caracterización es clave para mejorar la confiabilidad del sistema y reducir el tiempo requerido para el análisis en aplicaciones reales.

1.1. Objetivo general

Estudio y caracterización de la respuesta de sensores de gas a base de resonador de cuarzo a diferentes compuestos volátiles orgánicos en función de la humedad relativa y desarrollar una ecuación que nos permita compensar el efecto de la humedad en las mediciones de concentración de etanol, etil acetato y heptano.

1.2. Objetivo específicos

- Optimizar el control de humedad relativa para que permita realizar mediciones desde un 0% hasta el 90% de humedad relativa.
- Caracterizar los sensores de gas a diferentes humedades relativas.
- Estudiar la respuesta en estado estable de cada uno de los sensores.
- Encontrar la ecuación que compense el aporte de la humedad en las respuestas de los sensores.
- Realizar el análisis estadístico (PCA, DA) para poder clasificar y discriminar los compuestos ocupados.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Nariz electrónica

La nariz electrónica es un dispositivo compuesto por un arreglo (o matriz) de sensores electroquímicos con especificidad parcial, acompañado de un sistema de reconocimiento de patrones adecuado. Esta combinación permite la detección, cuantificación y diferenciación de olores, tanto simples como complejos [7].

De manera esquemática, los componentes funcionales de una nariz electrónica pueden representarse mediante una serie de bloques bien definidos, como se muestra en la Figura 2.1.

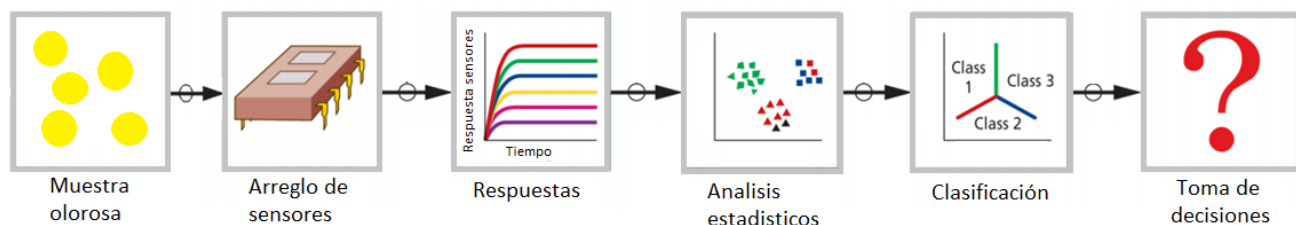


Figura 2.1: Esquema general de una nariz electrónica.

- El primer bloque corresponde a la muestra olorosa, es decir, el compuesto que se desea identificar o analizar mediante el sistema. Esta muestra puede estar compuesta por uno o varios compuestos químicos presentes en fase gaseosa.
- El segundo bloque involucra el elemento de transducción, compuesto por un arreglo de sensores que interactúan físicamente o químicamente con las moléculas del gas. Como resultado

de esta interacción, los sensores generan una señal medible que varía dependiendo del tipo y concentración de las moléculas presentes.

- El tercer bloque se encarga de la adquisición de las señales provenientes de los sensores y su conversión a un formato digital. Esta etapa incluye la circuitería electrónica necesaria (hardware) para capturar, acondicionar y digitalizar las respuestas generadas por los sensores.
- El cuarto bloque corresponde al procesamiento de datos, realizado mediante software. En esta etapa, los datos digitales obtenidos son comparados, normalizados y analizados mediante técnicas estadísticas multivariadas, como el análisis de componentes principales (PCA), entre otras.
- El quinto bloque está destinado a la clasificación de los compuestos detectados. Para ello, se aplican algoritmos de análisis multivariable capaces de identificar patrones en las señales y asignarlas a categorías previamente definidas o entrenadas.
- Finalmente, el sexto bloque corresponde a la toma de decisiones, también implementada en software. En su forma más sencilla puede consistir en una pantalla LCD o una interfaz gráfica que muestre los resultados al usuario. En versiones más avanzadas, este bloque puede incluir sistemas automatizados que realicen acciones específicas en función de la identificación realizada, como activar alarmas, controlar dispositivos o registrar eventos.

2.2. Sensores

Una de las partes fundamentales de una nariz electrónica es el arreglo de sensores de gas, ya que constituye la entrada principal de información al sistema. Podemos definir lo que es un sensor como aquel dispositivo diseñado para detectar estímulos o señales del entorno y transformarlos en una magnitud, generalmente eléctrica, que pueda ser medida y cuantificada (Figura 2.2) [18]. Los sensores se pueden clasificar según diversos criterios, como su principio de funcionamiento, el tipo de señal de salida o la variable física que miden. Existen distintos tipos de sensores, entre los que se encuentran: mecánicos, magnéticos, electrónicos, térmicos, acústicos, ultrasónicos, químicos, ópticos, entre otros. Cada uno de estos tipos se basa en principios físicos específicos que determinan su funcionamiento. Por ejemplo, los QCM detectan variaciones de masa sobre la superficie de un cristal piezoeléctrico mediante cambios en su frecuencia de resonancia. Los sensores térmicos, como

los calorímetros o termopares, miden cambios de temperatura producidos por reacciones físicas o químicas. Los sensores ópticos, como los basados en resonancia de plasmones superficiales (SPR), detectan cambios en el índice de refracción cerca de una superficie metálica al incidir luz polarizada, lo cual permite monitorear procesos de adsorción molecular. En el caso de los sensores químicos, se emplean películas sensibles que reaccionan selectivamente con analitos específicos, generando una señal medible (eléctrica, óptica, térmica o acústica), como ocurre en sensores amperométricos o de impedancia. Así, la diversidad de principios físicos permite el desarrollo de dispositivos altamente específicos y adaptables a distintos contextos de detección [19–29]. Por sus ventajas y características en este trabajo nos enfocaremos solo en el sensor a base de resonador de cuarzo QCM, el cual será descrito en la siguiente sección.



Figura 2.2: Flujo de adquisición de datos: el sensor envía la señal al dispositivo DAQ, que la convierte y transmite a la PC para su procesamiento.

2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo

Los dispositivos conocidos como microbalanzas de cristal de cuarzo, o QCM por sus siglas en inglés (Quartz Crystal Microbalance), consisten en un disco delgado de cuarzo con dos electrodos adheridos a su superficie. Estos sensores destacan por su alta sensibilidad a cambios de masa, los cuales se manifiestan como variaciones en la frecuencia de resonancia del cristal. Este fenómeno se debe al efecto piezoeléctrico, el cual permite que el cuarzo genere una señal eléctrica en respuesta a una deformación mecánica y viceversa [30].

La precisión de estos sensores depende directamente de su frecuencia de oscilación; por ejemplo, a 30 MHz, pueden alcanzar resoluciones tan finas como 0.05 ng/cm^2 . Cabe señalar que la respuesta en frecuencia está influenciada tanto por las propiedades físicas del sistema como por las condiciones del entorno[31].

Gracias a su sensibilidad, estabilidad y versatilidad, las microbalanzas QCM se encuentran entre

las herramientas más útiles en el desarrollo de sensores químicos y biológicos. Entre sus múltiples aplicaciones se incluyen la detección de gases, la medición de humedad y el uso como biosensores [32]. En la Figura 2.3 (a) se observa un QCM cubierto con su carcasa protectora, mientras que en la Figura 2.3 (b) se muestra el dispositivo sin cubierta, revelando su estructura interna [33].

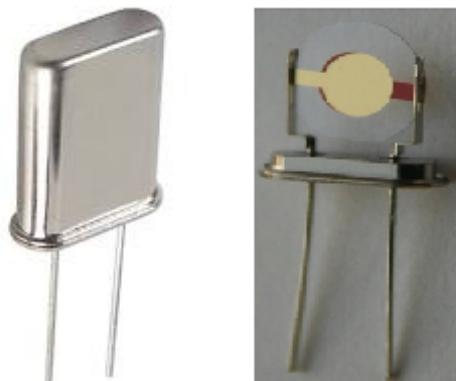


Figura 2.3: (a) QCM comercial (b) QCM sin cubierta metálica.

Cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos de una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), se genera una fuerza mecánica oscilatoria. Cada QCM posee una frecuencia natural de oscilación, la cual típicamente se encuentra en el rango de 1 MHz a 50 MHz. Esta frecuencia está determinada por diversos factores, como el grosor del disco de cuarzo, su densidad, el tipo de corte del cristal, así como por condiciones ambientales como la temperatura, la presión y la humedad. Sin embargo, uno de los factores más determinantes es la masa adsorbida sobre los electrodos.

Para convertir un QCM en un sensor selectivo hacia un compuesto en particular, es necesario funcionalizar los electrodos recubriéndolos con una película polimérica sensible, capaz de interactuar químicamente con el analito de interés [9].

Cuando el QCM entra en contacto con un gas objetivo, las moléculas de dicho gas pueden adsorberse en la superficie o absorberse en el volumen de la película sensible [34]. Esta interacción genera un cambio de masa (Δm), lo cual provoca una disminución en la frecuencia de oscilación del cristal (Δf). Este fenómeno constituye el principio físico de funcionamiento de los sensores QCM, ilustrado en la Figura 2.4.

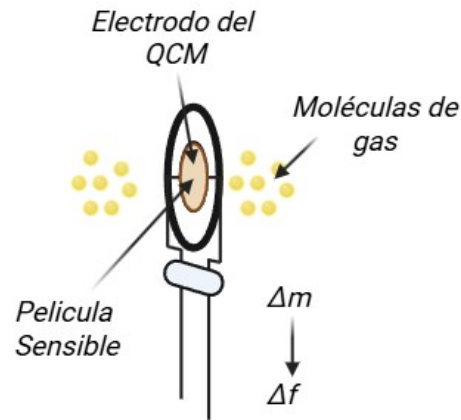


Figura 2.4: Principio físico de como funciona el sensor a base de QCM.

2.4. Ecuación de Sauerbrey

La ecuación de Sauerbrey (Ecuación 2.1), desarrollada por Günter Sauerbrey en 1959, representa un hito fundamental en la historia del desarrollo de sensores basados en cristales piezoeléctricos. Su publicación original, titulada "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung" (Uso de cristales vibratorios para la pesada de capas delgadas y para la microgravimetría), sentó las bases teóricas para el uso de los cristales de cuarzo como microbalanzas altamente sensibles.

Esta ecuación fue formulada para describir el cambio en la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo cuando se produce una acumulación de masa sobre sus superficies conductoras, que generalmente están recubiertas por electrodos metálicos. El principio detrás de esta formulación es que un cristal de cuarzo, al ser excitado eléctricamente, oscila mecánicamente a una frecuencia precisa, determinada por su geometría y propiedades elásticas. Cuando una pequeña cantidad de masa se deposita de forma uniforme sobre la superficie activa del cristal, esta frecuencia de oscilación disminuye [35].

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 A}{\sqrt{P_q \mu_q}} \Delta m \quad (2.1)$$

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 : Densidad del cuarzo ($2.648 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)
- μ : Módulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ($2.947 \times 10^{11} \frac{\text{g}}{\text{cm} \times \text{s}^2}$)

La ecuación de Sauerbrey asume que la masa añadida forma una capa delgada, rígida, uniforme y firmemente adherida a la superficie del cristal. Bajo estas condiciones, el sistema puede modelarse como un oscilador armónico con carga adicional, y se puede establecer una relación lineal directa entre la masa depositada y el cambio de frecuencia.

Gracias a esta formulación, se evidenció por primera vez el potencial del cuarzo piezoeléctrico no solo como componente electrónico, sino como sensor gravimétrico de altísima precisión, con sensibilidades que alcanzan los nanogramos o incluso picogramos. Esta característica convirtió a la QCM en una herramienta esencial en diversos campos como:

- Caracterización de películas delgadas.
- Estudios de adsorción y desorción de gases o vapores.
- Monitoreo de procesos de deposición física o química.
- Biosensado, al detectar interacciones específicas entre moléculas biológicas.

2.5. Película sensibles

En el contexto de los sensores basados en (QCM), una película sensible es una capa delgada de material depositada sobre la superficie activa del sensor, cuya función principal es interactuar selectivamente con los compuestos presentes en el entorno. Estas películas actúan como receptores físico-químicos que interactúan con ciertos compuestos específicos, provocando así un cambio de masa sobre la superficie del cristal. Este cambio es detectado por el QCM como una variación en su frecuencia de resonancia, permitiendo la cuantificación indirecta del compuesto. La elección del material de la película sensible es crucial, ya que determina la selectividad, sensibilidad y estabilidad del sensor frente a diferentes compuestos. En este trabajo se emplearon como películas sensibles los materiales etil celulosa, PMMA (polimetilmetacrilato), Apiezon T y Apiezon L, los cuales se describen a continuación.

2.5.1. Etil Celulosa

La etil celulosa (EC) (ver Figura 2.5) es un derivado etéreo de la celulosa natural, en el cual algunos de los grupos hidroxilo (-OH) de la cadena celulósica han sido reemplazados por grupos etilo. Este polímero es termoplástico, neutro, insoluble en agua, pero soluble en una amplia variedad de disolventes orgánicos, como alcoholes, cetonas y ésteres. Esta característica lo convierte en un excelente candidato para su procesamiento como película delgada mediante técnicas como el spin coating, drop-casting o atomización ultrasónica.

Una de las propiedades más destacadas de la etil celulosa es su afinidad química con compuestos polares, como los alcoholes de bajo peso molecular (etanol, metanol, etc.), gracias a su estructura semipolar y la presencia de enlaces residuales que permiten cierto grado de interacción intermolecular. Aunque no es altamente polar, la EC mantiene una cierta capacidad para formar enlaces de hidrógeno débiles o interacciones dipolares con compuestos como el etanol, lo que promueve su absorción superficial o difusión parcial dentro de la matriz polimérica [36].

Además, la etil celulosa es químicamente estable, no tóxica y forma películas uniformes y adherentes, lo cual la hace ideal para aplicaciones repetitivas en sensores, sin degradación significativa del material. Otra ventaja es su compatibilidad con una amplia gama de solventes y su bajo costo, lo que facilita su integración en dispositivos portátiles o de bajo consumo [37].

Debido a estas características la etil celulosa se utilizó como película sensible en uno de nuestros sensores, la cual fue depositada sobre los electrodos de los sensores QCM mediante la técnica de drop-Casting que se explicara con mas detalle mas adelante. El material fue adquirido a través del proveedor Sigma-Aldrich, con número de registro CAS 9004-57-3.

Tabla 2.1 : Propiedades físicas y químicas del polímero etil celulosa.

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_{20}H_{38}O_{11}$
Peso molecular	454.513 <i>g/mol</i>
Densidad	1.14 <i>g/mL</i> ³

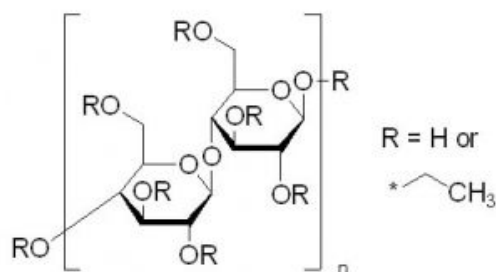


Figura 2.5: Molécula de etil-celulosa

2.5.2. Apiezon L

Apiezon L es un material formulado originalmente para aplicaciones en condiciones de vacío, aunque también se ha extendido su uso en ambientes no evacuados dentro de diversos contextos industriales y científicos, como en cromatografía de gases. Este compuesto destaca por poseer una de las presiones de vapor más bajas entre los hidrocarburos disponibles comercialmente, lo que lo hace especialmente adecuado para aplicaciones de ultra alto vacío.

Apiezon pertenece a una familia de grasas a base de hidrocarburos, cuyas principales variantes son L, M y N. Estas presentan una alta resistencia al fenómeno de arrastre (creep resistance), el cual es común en productos formulados con silicona. A diferencia de estos últimos, los compuestos Apiezon no tienden a migrar fuera del área de aplicación, lo que minimiza el riesgo de contaminación de superficies cercanas. Debido a estas características, la grasa Apiezon L se utilizó como película sensible en uno de nuestros sensores, la cual fue depositada sobre los electrodos de los sensores QCM. El material fue adquirido a través del proveedor Sigma-Aldrich, con número de registro CAS 1267-02-3. Ya que aun es una marca registrada existe poca información respecto a su estructura pero a manera de ilustrar como se adquiere se muestra la figura 2.6 [38]



Figura 2.6: Apiezon L imagen ilustrativa

2.5.3. Apiezon T

Apiezon T es una grasa especialmente formulada para aplicaciones en condiciones de vacío bajo a medio, aunque también puede emplearse en ambientes de alto vacío, siempre que se mantengan temperaturas moderadas. Esta grasa se utiliza tanto para sellado como para lubricación, especialmente en contextos donde hay variaciones térmicas.

Una de sus principales ventajas es su alta resistencia cohesiva, lo que garantiza que, una vez acopladas las juntas, permanezcan firmemente unidas, formando un sello hermético altamente eficiente frente a gases. Además, Apiezon T actúa como un amortiguador entre superficies de contacto, siendo particularmente útil para proteger uniones frágiles, como las de vidrio con vidrio, al reducir el riesgo de daño mecánico. Debido a estas características, la grasa Apiezon T se utilizó como película sensible en uno de nuestros sensores, la cual fue depositada sobre los electrodos de los sensores QCM mediante la técnica de drop-casting. El material fue adquirido a través del proveedor Sigma-Aldrich, con número de registro CAS 9064-45-3. Ya que también es una marca registrada existe poca información respecto a su estructura pero a manera de ilustrar como se adquiere se muestra la figura 2.7 [39]



Figura 2.7: Apiezon T imagen ilustrativa

2.5.4. Polimetilmetacrilato (PMMA)

El polimetacrilato de metilo (PMMA) es un polímero termoplástico ampliamente utilizado en aplicaciones científicas e industriales debido a sus excelentes propiedades físicas, ópticas y mecánicas. Se trata de un material sólido, transparente y resistente, conocido comercialmente bajo nombres como acrílico, plexiglás o Lucite. Una de sus características más destacadas es su alta transmitancia de luz visible, lo que lo convierte en un excelente sustituto del vidrio en múltiples aplicaciones ópticas, gracias también a su elevado índice de refracción.

Además de su claridad, el PMMA posee una buena resistencia al envejecimiento y a la exposición prolongada a la intemperie, manteniendo su transparencia y propiedades estructurales incluso tras largos periodos bajo radiación solar o condiciones ambientales agresivas. Esto lo hace ideal

para aplicaciones en exteriores y en entornos donde otros materiales podrían deteriorarse más rápidamente.

En términos físicos, es un material liviano, con una densidad de aproximadamente 1.19 kg/m^3 , lo que facilita su manipulación y permite su uso en dispositivos portátiles o miniaturizados. También ofrece una notable resistencia mecánica, junto con una buena estabilidad dimensional, es decir, su forma y volumen se conservan adecuadamente bajo condiciones normales de operación.

El PMMA también es compatible con diversas técnicas de procesamiento y recubrimiento, y puede ser disuelto en solventes orgánicos específicos, lo cual permite su uso como película sensible en sensores, como en aplicaciones QCM, donde su estructura molecular (Figura 2.8) puede interactuar con ciertos vapores orgánicos, modificando la respuesta del sensor a través de mecanismos de adsorción selectiva.

En conjunto, su transparencia, estabilidad, resistencia y facilidad de procesamiento lo convierten en un material versátil y eficaz para su integración en tecnologías de detección y dispositivos optoelectrónicos [40]. Debido a estas características, el (PMMA) se utilizó como película sensible en uno de nuestros sensores, la cual fue depositada sobre los electrodos de los sensores QCM mediante la técnica de drop-casting. El material fue adquirido a través del proveedor Sigma-Aldrich, con número de registro CAS 9011-14-7.

Tabla 2.2 : Propiedades físicas y químicas del polímero PMMA

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_5O_2H_8$
Peso molecular	100.12 g/mol
Densidad	1.18 g/cm^3

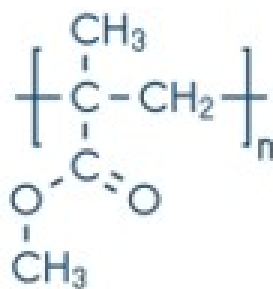


Figura 2.8: Estructura PMMA.

2.6. Depósito para películas sensibles

Existen diversos métodos para el depósito de las películas sensibles en los diferentes sensores, las mas comunes se presentan a continuación: inmersión, evaporación, spray, casting, atomización ultrasónica, cada una de estas técnicas tienen diferentes ventajas y algunas desventajas, el método que se utilizó en éste trabajo fue el de casting por su facilidad y practicidad cuando se depositaron las películas [41].

2.6.1. Método de Casting:

Este último método es uno de los más simples, y se basa en el uso de una micropipeta para tomar una cantidad precisa de solución, medida en microlitros. Luego, esta solución se deposita directamente sobre los electrodos de cuarzo del sensor QCM.

Una de sus ventajas es que permite obtener películas sensibles con mayor espesor. Sin embargo, esto viene acompañado del inconveniente de una menor uniformidad en el recubrimiento. La figura 2.9 muestra un esquema general del funcionamiento de este método.

La principal desventaja del depósito por casting es su baja reproducibilidad, ya que las películas pueden variar de un sensor a otro. No obstante, debido a su simplicidad y practicidad, este método fue elegido para depositar las películas sensibles sobre los sensores QCM utilizados en este trabajo [42].

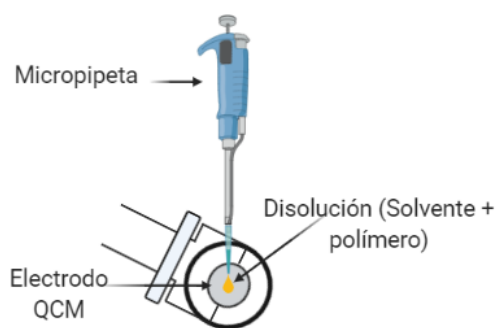


Figura 2.9: Método Casting.

2.7. Compuesto Orgánico Volátil (COV)

Se define como Compuesto Orgánico Volátil (COV) a toda sustancia orgánica que, a una temperatura de 20°C, presente una presión de vapor igual o superior a 0.01 kPa. La detección de estos compuestos representa un área de gran interés, tanto en la industria como en el ámbito doméstico, debido a sus efectos potencialmente nocivos para la salud humana [43].

La mejora en los procesos de fabricación de sensores de gas, especialmente aquellos que permiten controlar con precisión el espesor de las películas sensibles, representa un avance significativo. Al dominar esta variable, es posible diseñar y construir arreglos de sensores más eficientes y específicos, ya sea utilizando una sola película o combinando varias con diferentes propiedades de sensibilidad.

En entornos como fábricas o incluso dentro de hogares, la presencia de COVs en concentraciones superiores a 400 partes por millón (ppm) puede causar efectos negativos importantes en la salud, tales como irritación, problemas respiratorios e incluso daños neurológicos si la exposición es prolongada. Por esta razón, el desarrollo de dispositivos como la nariz electrónica, capaz de detectar estos compuestos de forma continua y sin sufrir fatiga a diferencia de los receptores olfativos humanos, puede jugar un papel crucial en la prevención de accidentes y la mejora de la seguridad ambiental [44].

Los (COVs) seleccionados para caracterizar en este trabajo fueron el etanol, el heptano y el etil acetato como antes ya fue mencionado ya que estos cubren diferentes tipos de compuestos como alcoholes, alcanos y esterés, además de que interactúan de manera diferente con las películas de etil celulosa, PMMA, Apiezon L y Apiezon T. Estas interacciones se basan principalmente en fenómenos de absorción física, dependiendo de la polaridad, la solubilidad y la compatibilidad química entre el analito y la película polimérica. El etanol, al ser una molécula polar con capacidad para formar enlaces de hidrógeno, presenta mayor afinidad por materiales también polares como la etil celulosa y el PMMA. En contraste, el heptano, un compuesto no polar, tiende a interactuar más con recubrimientos apolares como Apiezon L y Apiezon T, compuestos derivados de hidrocarburos con baja polaridad. El acetato de etilo, con polaridad intermedia, puede mostrar afinidad tanto por matrices polares como por materiales parcialmente apolares, generando respuestas sensoras diferenciadas en función del tipo de recubrimiento. Estas interacciones específicas permiten que cada película actúe como un elemento selectivo que contribuye al reconocimiento diferencial de los COVs en arreglos de sensores [45]. A continuación se presentan las principales características físico-químicas de estos compuestos:

2.7.1. Etanol

Se eligió al etanol, también conocido como alcohol etílico, como el Compuesto Orgánico Volátil (COV) a detectar en este trabajo, debido a varias de sus características clave que lo hacen especialmente relevante para estudios de sensores de gas.

Entre sus propiedades más importantes se encuentra su alta volatilidad, lo que significa que puede pasar al estado gaseoso fácilmente a temperatura ambiente, facilitando su detección en forma de vapor. Además, el etanol es un compuesto ampliamente utilizado en contextos industriales, farmacéuticos y domésticos, lo que incrementa la probabilidad de exposición humana y, por lo tanto, la necesidad de monitoreo.

Otra razón para su elección es que el etanol es relativamente seguro para trabajar en condiciones controladas de laboratorio, a diferencia de otros COVs más tóxicos o peligrosos. Esta combinación de facilidad de evaporación, amplio uso y seguridad lo convierte en un excelente candidato para probar y calibrar sensores diseñados para detectar compuestos volátiles.

Su detección también es importante desde el punto de vista de la salud y la seguridad, ya que en altas concentraciones puede generar efectos adversos como mareos, náuseas o alteraciones en el sistema nervioso central. Por ello, contar con sensores capaces de detectar de forma precisa y rápida la presencia de etanol en el ambiente resulta de gran utilidad [46].

- Se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente
- Es incoloro
- Posee olor específico
- Es volátil
- Es inofensivo a bajas concentraciones

La fórmula química del etanol es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, y se caracteriza por tener un comportamiento químico bastante estable. Esto se debe, en parte, a su punto de ebullición de 78.3°C y su punto de fusión de -130°C , lo que le permite mantenerse en estado líquido en un amplio rango de temperaturas. Su peso molecular es de 46.07 g/mol , su estructura molecular se ilustra en la figura 2.10.

El etanol está presente de forma común en una gran variedad de bebidas alcohólicas, pero también tiene múltiples aplicaciones industriales. Por ejemplo, se utiliza como componente en mezclas anticongelantes, como disolvente en productos farmacéuticos y cosméticos, y como aditivo o sustituto parcial en combustibles.

En cuanto a su toxicidad, el etanol puede ser perjudicial para la salud cuando se encuentra en

concentraciones superiores a 5500 ppm. En esos niveles, puede provocar una serie de efectos adversos como irritación ocular, náuseas, vómito, dolores de cabeza, así como síntomas de excitación o depresión del sistema nervioso central, e incluso adormecimiento. Por estas razones, es importante contar con sensores capaces de detectar concentraciones elevadas de este compuesto en ambientes laborales o domésticos.

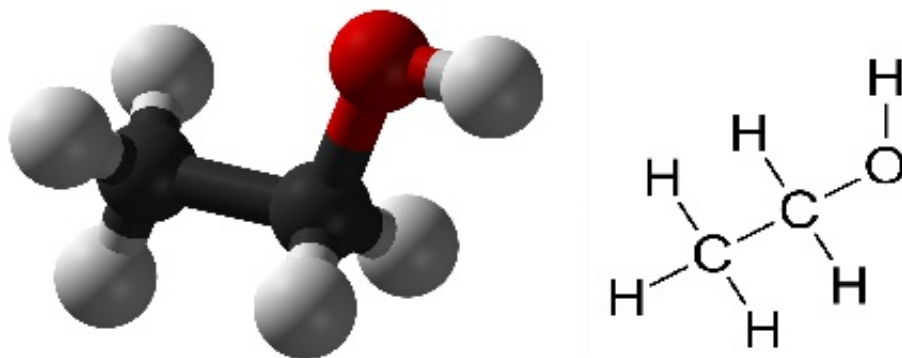


Figura 2.10: Molécula de Etanol.

2.7.2. Heptano

Se trata de un hidrocarburo derivado del petróleo que pertenece a la familia de los alcanos, también conocidos como parafinas. Destaca por su alta volatilidad, lo que facilita su evaporación a temperatura ambiente. Aunque esto representa una ventaja para ciertas aplicaciones, también implica un riesgo si no se manipula adecuadamente. Su uso es relativamente seguro siempre que se eviten fuentes de calor o ignición cerca de sus vapores y se trabaje en condiciones controladas, como en un laboratorio con sistemas de ventilación o extracción adecuados. De lo contrario, puede reaccionar violentamente en presencia de fuego o chispas, provocando una combustión intensa.

Este compuesto se presenta como un líquido incoloro con un olor característico, similar al de la gasolina. Su fórmula química es C_7H_{16} (Figura 2.11) Una de sus propiedades destacadas es que es hidrofóbico, es decir, prácticamente insoluble en agua. Al mezclarse con esta, forma dos capas bien definidas debido a la diferencia en polaridad. Sin embargo, es miscible con una variedad de disolventes orgánicos como etanol, acetona, cloroformo, éter de petróleo y tetracloruro de carbono.

Además, el heptano es lo suficientemente inerte como para ser útil como medio de reacción o disolvente en síntesis orgánicas, ya que no suele interferir con otros reactivos durante los procesos químicos [47].

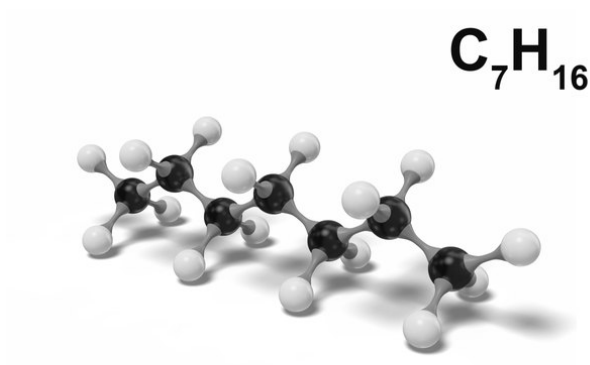


Figura 2.11: Molécula de Heptano.

2.7.3. Etil Acetato

El acetato de etilo, también llamado etanoato de etilo, es un líquido incoloro que destaca por su aroma dulce y afrutado, muy similar al de ciertas frutas maduras. Este compuesto es inflamable y químicamente estable a temperatura ambiente. Aunque su solubilidad en agua es limitada, se mezcla con facilidad con muchas otras sustancias orgánicas como cetonas, alcoholes, éteres e incluso hidrocarburos, lo que lo convierte en un solvente bastante versátil.

Una de las formas más comunes de obtener acetato de etilo es mediante una reacción conocida como esterificación, que ocurre entre el ácido acético y el etanol. Curiosamente, este proceso también puede suceder de manera natural durante la fermentación del vino, por lo que el acetato de etilo es un componente habitual en bebidas alcohólicas fermentadas, especialmente cuando se almacenan o envejecen [48].

Gracias a sus propiedades físico-químicas como su volatilidad, su capacidad para disolver una amplia gama de compuestos y su relativo bajo costo el acetato de etilo se ha convertido en un solvente ampliamente utilizado en diferentes industrias. Algunos de sus usos más comunes incluyen:

- En la industria de pinturas y recubrimientos, como disolvente para lacas, barnices y tintas.
- En la fabricación de adhesivos y pegamentos, donde facilita la mezcla y aplicación de resinas.
- En la industria farmacéutica, como medio de extracción o para la formulación de ciertos medicamentos.

- En la producción de fragancias y sabores, debido a su aroma agradable y su presencia natural en frutas.
- En laboratorios de investigación y análisis, como parte de mezclas solventes o en procedimientos de purificación.

Su combinación de eficacia como disolvente, aroma característico y comportamiento químico controlado lo hacen indispensable en muchos procesos industriales y comerciales. Su estructura molecular se ilustra en la fig 2.11.

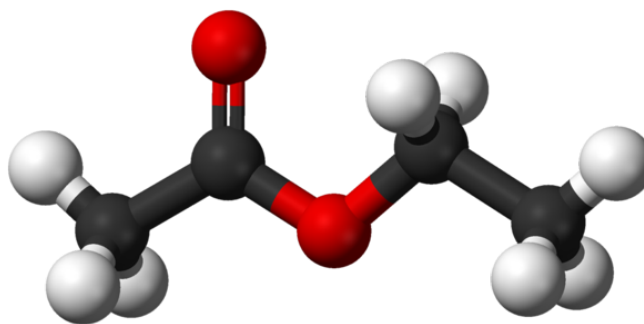


Figura 2.12: Molécula de Etil Acetato.

2.8. Ecuación de concentración

La concentración se refiere a la proporción en la que una sustancia específica se encuentra dentro de una mezcla de otras sustancias. En este trabajo, por ejemplo, se analiza la cantidad de moléculas de etanol, heptano y acetato de etilo presentes en el aire. Esta relación suele expresarse en "partes por millón" (ppm), lo que implica una diferencia de magnitud de 10^6 entre las cantidades comparadas, ya sea en masa o volumen [49].

La concentración puede verse influenciada por la velocidad de evaporación del compuesto, ya que la masa total de la sustancia que pasa al aire disminuye conforme se evapora [50].

Para calcular esta velocidad de evaporación, representada como Dr (Ecuación 2.2), se utilizó la técnica de peso perdido. Este método experimental consiste en colocar la sustancia en una balanza analítica, dejarla evaporar durante un tiempo determinado t , y medir la diferencia de peso causada por la evaporación. Este procedimiento se repite varias veces para obtener un valor promedio.

$$Dr = \frac{m \times 10^6}{t} \quad (2.2)$$

Donde m es la masa evaporada en μg y t es el tiempo de evaporación en minutos. Una vez determinada la velocidad de evaporación se procede a calcular la concentración mediante la ecuación 2.3.

$$C = \frac{kDr \times 10^3}{F} \quad (2.3)$$

donde C es la concentración del compuesto en ppm, Dr la velocidad de evaporación en $[\frac{\mu\text{g}}{\text{min}}]$, F el flujo de transporte en $[\frac{\text{ml}}{\text{min}}]$ y k es un factor de conversión dado por la ecuación 2.4.

$$k = \left(\frac{22.4}{\mu}\right)\left(\frac{273 + T}{273}\right)\left(\frac{P}{760}\right) \quad (2.4)$$

donde:

- μ : Peso molecular de la muestra $[46.06 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}]$
- T : Temperatura $[^{\circ}\text{K}]$
- P : Presión atmosférica $[mmHg]$

Usando la ecuación 2.3 se calculó el valor de la concentración de etanol a varios flujos de aire, así como a diferentes temperaturas dentro de la cámara de evaporación, éstos cálculos se presentan en la tabla 2.1 [51].

Tabla 2.1 : Concentración de Etanol [ppm] a diferentes flujos y temperaturas

Flujo de aire \ Temperatura $[^{\circ}\text{C}]$	20 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$
100 [ml/min]	1914.44 [ppm]	3475.09 [ppm]	6653.38 [ppm]	10671.63[ppm]
200 [ml/min]	957.22 [ppm]	1737.54 [ppm]	3326.29 [ppm]	5335.81 [ppm]
300 [ml/min]	638.15 [ppm]	1158.36 [ppm]	2217.79 [ppm]	3557.21 [ppm]
400 [ml/min]	478.61 [ppm]	868.77 [ppm]	1663.35 [ppm]	2667.91 [ppm]
500 [ml/min]	382.89 [ppm]	695.02 [ppm]	1330.68 [ppm]	2134.33 [ppm]

Así mismo, se calcularon las concentraciones para los compuestos de heptano y etil acetato, los cuales se presentan en las tablas 2.2 y 2.3.

Tabla 2.2 : Concentración de Heptano [ppm] a diferentes flujos y temperaturas

Flujo de aire \ Temperatura[°C]	25°C	30°C	40°C
200 [ml/min]	989 [ppm]	2255 [ppm]	4790 [ppm]
300 [ml/min]	617 [ppm]	1503 [ppm]	4212 [ppm]
400 [ml/min]	558 [ppm]	1127 [ppm]	3159 [ppm]

Tabla 2.3 : Concentración de Etil ACetato [ppm] a diferentes flujos y temperaturas

Flujo de aire \ Temperatura[°C]	25°C	30°C	40°C
200 [ml/min]	1308.8 [ppm]	2974 [ppm]	6318 [ppm]
300 [ml/min]	877 [ppm]	1983 [ppm]	4212 [ppm]
400 [ml/min]	651.5 [ppm]	1487 [ppm]	3159 [ppm]

2.9. Humedad

La humedad presente en el entorno donde opera un sensor de gases tiene un impacto directo y significativo en su desempeño, así como en la calidad de las señales que es capaz de registrar. Este parámetro puede influir de manera considerable en la línea base del sensor, modificar su respuesta transitoria e incluso alterar su comportamiento en estado estacionario. Debido a estas implicaciones, resulta fundamental definir con precisión la humedad ambiental y comprender los métodos empleados para su medición, tanto en espacios abiertos como en ambientes confinados [52, 53].

La humedad puede clasificarse en dos tipos principales, los cuales se describen a continuación:

- Humedad absoluta** Se refiere a la cantidad total de vapor de agua contenida en un volumen específico de aire. Esta magnitud se expresa en unidades de masa por volumen, generalmente en gramos por metro cúbico g/m^3 . Su definición formal se presenta como:

$$\text{Humedad absoluta} = \frac{\text{masa de vapor de agua}}{\text{volumen de aire}}$$

Esta medida proporciona una cuantificación directa del contenido de vapor de agua, independientemente de la temperatura o presión del sistema.

■ Humedad relativa

Es una medida adimensional, expresada como porcentaje, que indica el grado de cercanía del aire con respecto a su punto de saturación a una temperatura dada. A diferencia de la humedad absoluta, la humedad relativa depende tanto de la temperatura como de la presión del sistema, y puede expresarse en función de presiones parciales como:

$$RH = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T)} \times 100 \% \quad (2.5)$$

Donde:

- RH = Humedad relativa.
- P_{H_2O} = Presión parcial del vapor de agua presente en el aire.
- $P_{sat}(T)$ = Presión de saturación del vapor de agua a la temperatura T , es decir, la máxima presión de vapor que puede contener el aire sin condensarse.

El valor de la humedad relativa al igual que el de la humedad absoluta— depende de diversos factores ambientales, siendo la **temperatura** y la **presión atmosférica** los más influyentes. A medida que la temperatura del aire aumenta, su capacidad para retener vapor de agua también se incrementa. Esto implica que, aunque la cantidad de vapor presente en el aire se mantenga constante, la humedad relativa disminuirá si la temperatura sube, debido a que el aire aún no ha alcanzado su punto de saturación.

Este comportamiento puede visualizarse en la Figura 2.13, donde se representan tres volúmenes de aire (V_1 , V_2 y V_3) de igual tamaño pero sometidos a diferentes temperaturas. Se observa que el volumen V_3 , con una temperatura de 30°C , presenta una humedad relativa de tan solo el 28%. Esto refleja una elevada capacidad del aire a esa temperatura para contener vapor de agua sin saturarse.

En contraste, el volumen V_1 se encuentra completamente saturado, es decir, con un 100% de humedad relativa. Esto indica que, a su menor temperatura, el aire ha alcanzado su límite de capacidad para almacenar vapor de agua; cualquier incremento adicional en la cantidad de vapor provocaría condensación. Este ejemplo ilustra de manera clara cómo la temperatura influye directamente en el comportamiento higrométrico del aire, aspecto crítico a considerar en el diseño y operación de sensores expuestos a variaciones ambientales.

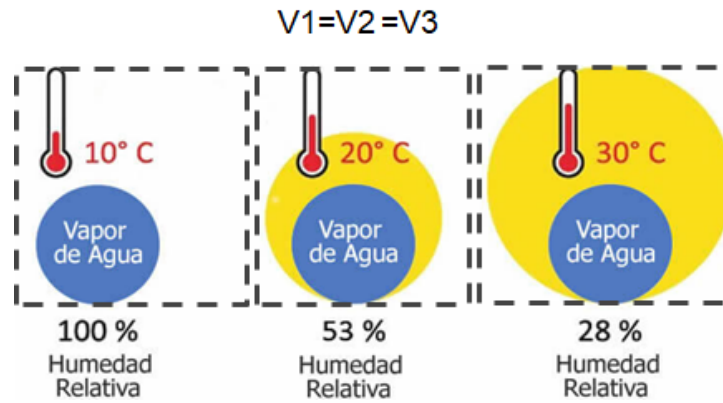


Figura 2.13: Representación esquemática de la humedad relativa en función de la temperatura.

2.10. Sistemas de medición de la respuesta en sensores de gas

Cada sistema de medición de respuestas se ve directamente influenciado por las características del sensor que se utiliza. Por ello, resulta esencial llevar a cabo un análisis detallado de las propiedades particulares de cada sensor involucrado en el proceso. En muchos casos, las variables que se desean medir cambian lentamente con el tiempo, lo que permite describir el comportamiento del sistema únicamente con base en las características **estáticas** del sensor. Sin embargo, existen situaciones en las que dichas características afectan también la respuesta **transitoria o dinámica** del sistema. En estos casos, es fundamental distinguir entre los aspectos estáticos y dinámicos del sensor, ya que ambos influyen de manera diferente en el desempeño del sistema y deben ser estudiados por separado.

2.10.1. Sistemas estáticos

Se consideran *sistemas estáticos* aquellos cuya estructura interna y relaciones entre variables permanecen constantes a lo largo del tiempo. En otras palabras, si la señal de entrada no varía, la salida del sistema también se mantiene invariable. Esto implica que la salida depende únicamente del valor actual de la entrada, sin considerar su evolución temporal [54].

2.10.2. Sistemas dinámicos

Por el contrario, los *sistemas dinámicos* se caracterizan por poseer variables que cambian en función del tiempo. En este tipo de sistemas, la salida no sólo depende del valor presente de la entrada, sino también de su comportamiento pasado. El análisis de su respuesta temporal resulta esencial para comprender su funcionamiento completo [55].

La respuesta total de un sistema dinámico ante una perturbación se compone de dos partes fundamentales: una **respuesta transitoria** y una **respuesta en estado estable**, tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$y(t) = y_t(t) + y_{out}(t) \quad (2.6)$$

Donde:

- $y_t(t)$ representa la respuesta transitoria, que describe el comportamiento inicial del sistema tras la aplicación de un estímulo.
- $y_{out}(t)$ corresponde a la respuesta en estado estable, la cual se alcanza cuando el sistema ha terminado de ajustarse a dicha perturbación.

La parte transitoria de la respuesta refleja la evolución del sistema desde el momento en que se aplica el estímulo hasta que se alcanza una condición estable. Debido a su naturaleza variable con el tiempo, esta componente es de carácter dinámico. En cambio, cuando el tiempo tiende a infinito ($t \rightarrow \infty$), el sistema alcanza un estado en el que sus variables dejan de cambiar significativamente, y su comportamiento se puede considerar estacionario.

Para caracterizar adecuadamente el comportamiento de un sistema ante diferentes tipos de excitaciones, es común analizar su respuesta frente a entradas estándar como el **escalón**, la **rampa** y la **parábola**, mostradas en la Figura 2.14 (a), (b) y (c), respectivamente. Estas señales permiten estudiar la capacidad del sistema para responder a cambios bruscos, constantes o acelerados en la entrada.

La forma en la que se estimula un sistema influye directamente en la manera en que responde. Existen tres tipos de señales de entrada comúnmente empleadas en el análisis de sistemas dinámicos:

- **Escalón:** Corresponde a una señal cuya magnitud se aplica de manera repentina y permanece

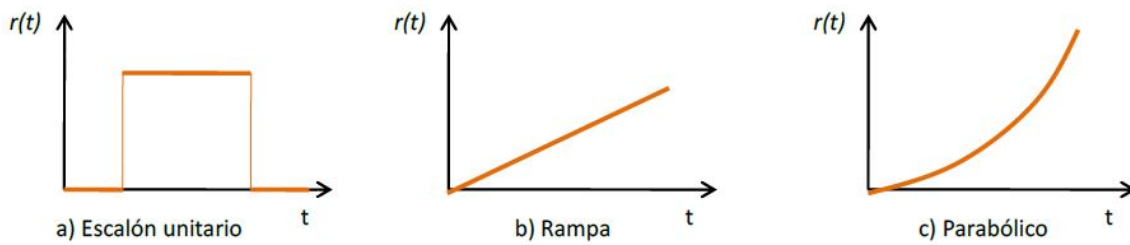


Figura 2.14: Perturbaciones de entradas transitorias típicas.

constante a lo largo del tiempo. Esta entrada se utiliza cuando se desea analizar la respuesta del sistema ante perturbaciones súbitas o cambios abruptos.

- **Rampa:** Se trata de una señal cuya amplitud crece de manera lineal con el tiempo. Este tipo de entrada es útil cuando se desea simular condiciones en las que la variable de entrada cambia de forma continua y gradual, como suele ocurrir en muchos sistemas de control.
- **Parábola:** En este caso, la amplitud de la señal de entrada varía de forma cuadrática con el tiempo. Su aplicación permite analizar el comportamiento del sistema bajo estímulos con aceleración creciente.

2.11. Sistema de orden cero

Un sistema denominado de *orden cero* es aquel en el que la salida está directamente relacionada con la entrada, sin retardos ni efectos de almacenamiento. Su comportamiento puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$y(t) = k x(t) \quad (2.7)$$

Donde k representa la **sensibilidad estática** del sistema. Este parámetro permanece constante sin importar la frecuencia de la señal de entrada. Al no contener elementos que acumulen energía, estos sistemas responden instantáneamente a cualquier cambio en la entrada, sin generar ninguna dinámica transitoria.

2.12. Sistema de primer orden

En contraste, un *sistema de primer orden* presenta una dinámica más compleja, ya que incluye al menos un componente capaz de almacenar energía (como una capacidad o una inductancia) y otro que la disipa (como una resistencia). La relación entre entrada $x(t)$ y salida $y(t)$ se modela mediante una ecuación diferencial de primer orden:

$$a_1 \frac{dy(t)}{dt} + a_0 y(t) = x(t) \quad (2.8)$$

Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación anterior y considerando condiciones iniciales nulas, se obtiene la función de transferencia en el dominio de Laplace:

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1}{a_1 s + a_0} \quad (2.9)$$

Si se definen la **sensibilidad estática** como $k = \frac{1}{a_0}$ y la **constante de tiempo** como $\tau = \frac{a_1}{a_0}$, la expresión puede reescribirse como:

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{k}{\tau s + 1} \quad (2.10)$$

Este tipo de sistema se caracteriza por los dos parámetros mencionados: k , que determina el valor final en estado estable, y τ , que describe la rapidez con la que el sistema responde a cambios en la entrada.

Si se somete a un sistema de primer orden a una entrada escalón unitario, es decir, $x(t) = u(t)$ con transformada $X(s) = \frac{1}{s}$, la salida en Laplace se expresa como:

$$Y(s) = \frac{k}{s} - \frac{k}{s + \frac{1}{\tau}} \quad (2.11)$$

Aplicando la transformada inversa de Laplace, se obtiene la respuesta temporal del sistema:

$$y(t) = k(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.12)$$

En la Figura 2.15 se muestra un estímulo de tipo escalón aplicado como entrada al sensor, simulando un cambio abrupto en la concentración del analito. La respuesta generada, $y(t)$, se representa en la Figura 2.16 y puede dividirse en cuatro regiones:

- **Región I:** Corresponde a la primera parte de la respuesta transitoria, caracterizada por el **tiempo de subida** τ_r .
- **Región II:** Segunda fase transitoria, donde la señal continúa su aproximación al estado estable.
- **Región III:** Representa el estado estable alcanzado por el sistema, con un valor de respuesta definido como $\Delta y = y_s - y_0$.
- **Región IV:** Fase de recuperación hacia la línea base, identificada por el **tiempo de bajada** τ_d .

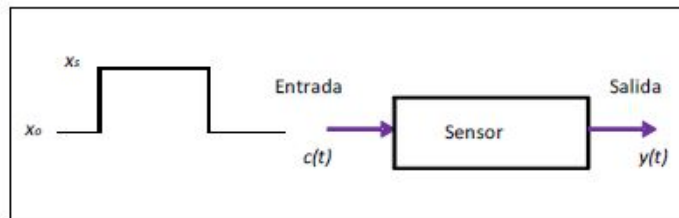


Figura 2.15: Estímulo de entrada tipo escalón aplicado al sensor.

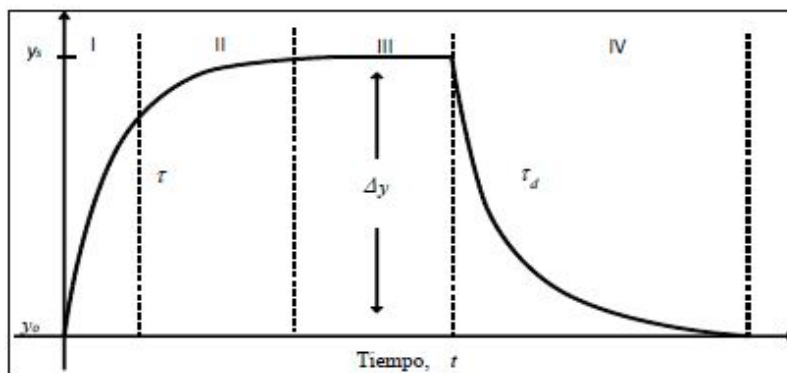


Figura 2.16: Representación esquemática de la respuesta transitoria y el estado estable.

En la práctica, el análisis del comportamiento del sensor suele enfocarse en la **región III**, ya que el estado estable permite eliminar el efecto de fluctuaciones del flujo o perturbaciones externas. Sin embargo, en ciertas situaciones es ventajoso aprovechar la información contenida en la región transitoria. Por ejemplo, si el sensor presenta un tiempo de respuesta prolongado (del orden de minutos), es posible estimar rápidamente el valor final a partir de la pendiente inicial de la curva en la región I. Esta aproximación es válida siempre que el sensor sea lo suficientemente estable.

En el caso de sensores tipo QCM, la respuesta temporal no sigue con precisión una función exponencial simple. Por esta razón, se propone un modelo bi-exponencial, descrito por la siguiente expresión:

$$y(t) = C - K (e^{-t/\tau_1} + B e^{-t/\tau_2}) \quad (2.13)$$

Donde:

- C es el valor en estado estable,
- K y B son coeficientes asociados a cada componente exponencial,
- τ_1 y τ_2 representan constantes de tiempo distintas asociadas a procesos dinámicos superpuestos.

Derivando la ecuación anterior y evaluándola en $t = 0$, se obtiene la pendiente inicial:

$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{K}{\tau_1} + \frac{KB}{\tau_2} \quad (2.14)$$

Una de las limitaciones de este método radica en que requiere el conocimiento previo de las constantes de tiempo. Si estos parámetros pueden estimarse mediante calibraciones u otras técnicas, el modelo bi-exponencial resulta útil para reducir significativamente los tiempos de análisis, proporcionando predicciones tempranas del valor final de la respuesta.

2.13. Sistemas de Control

Un sistema de control puede definirse como un conjunto integrado de dispositivos, instrumentos o mecanismos que tienen la capacidad de supervisar, dirigir y regular el comportamiento dinámico de otro sistema físico o proceso. Su objetivo fundamental es garantizar que el sistema controlado funcione conforme a los parámetros deseados, minimizando así la probabilidad de fallos o desviaciones que puedan afectar la calidad del desempeño o la seguridad operativa [56].

Dentro de la vasta clasificación de sistemas de control, se distinguen principalmente dos tipos: los sistemas de lazo abierto y los sistemas de lazo cerrado. En los sistemas de lazo abierto, la salida del sistema no influye ni modifica la acción del controlador, es decir, la regulación se realiza sin considerar el efecto final o la respuesta real del sistema. En contraste, los sistemas de lazo

cerrado, también conocidos como sistemas de control retroalimentado, requieren de una medición continua o periódica de la señal de salida para ajustar la acción del controlador y corregir cualquier desviación respecto al valor deseado. Esta retroalimentación es esencial para mantener el sistema dentro de condiciones óptimas, especialmente en entornos con perturbaciones o incertidumbres.

Estos sistemas de control encuentran aplicaciones extensas y vitales en diversos sectores industriales, como en la automatización de procesos de producción, en el control de maquinaria y equipos especializados, e incluso en entornos científicos y de laboratorio donde es imprescindible mantener variables controladas con alta precisión.

Un requisito indispensable para cualquier sistema de control es la estabilidad, entendida como la capacidad del sistema para alcanzar y mantener un comportamiento predecible y no divergente a lo largo del tiempo. Más allá de la estabilidad absoluta, es importante que el sistema posea una estabilidad relativa, lo cual implica que la respuesta ante perturbaciones esté adecuadamente amortiguada, evitando oscilaciones excesivas o tiempos prolongados de establecimiento. La rapidez con la que un sistema responde a cambios o perturbaciones es otro parámetro crucial; un sistema con alta velocidad de respuesta puede corregir fallas o desviaciones en menor tiempo, incrementando la eficiencia y seguridad del proceso controlado. Finalmente, la precisión es vital, de modo que el sistema debe ser capaz de reducir el error entre la señal deseada y la respuesta efectiva a un nivel muy bajo, típicamente alrededor de $\pm 1\%$ o menos.

En la Figura 2.17 se presenta un esquema típico de un sistema de control industrial en lazo cerrado. Este diagrama a bloques ilustra las principales componentes: un controlador automático que procesa las señales de entrada y error, un actuador que ejecuta las acciones físicas necesarias, la planta o proceso que se desea controlar, y un sensor o elemento de medición que proporciona la retroalimentación del estado actual del sistema. La interacción coordinada de estas partes permite implementar un mecanismo de control eficaz y adaptativo.

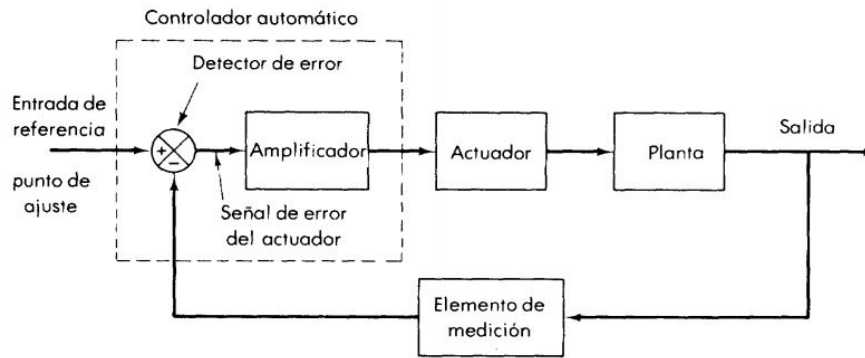


Figura 2.17: Diagrama a bloques de un sistema de control en lazo cerrado aplicado a procesos industriales.

2.13.1. Control On/Off

Uno de los métodos más sencillos y ampliamente utilizados en sistemas de control es el control de tipo “prendido o apagado” (On/Off). En este esquema, el actuador solo puede encontrarse en dos estados discretos: activado (On) o desactivado (Off). Esta simplicidad lo hace muy atractivo por su bajo costo, facilidad de implementación y robustez frente a fallos, lo que explica su amplia adopción en aplicaciones industriales y domésticas, como el control de temperatura en sistemas de calefacción o refrigeración básicos.

Desde un punto de vista matemático, el control On/Off se describe en la ecuación, donde la salida del sistema, representada por $Q(t)$, depende únicamente del signo del error $e(t)$, definido como la diferencia entre la señal deseada y la real:

$$Q(t) = \begin{cases} Q_1 & \text{si } e(t) > 0 \\ Q_2 & \text{si } e(t) < 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

De esta forma, cuando el error es positivo, el actuador se activa (Q_1), y cuando es negativo, se desactiva (Q_2), generando una acción simple pero efectiva.

2.14. Control PID de Humedad Relativa

El control PID (Proporcional-Integral-Derivativo) es uno de los algoritmos de control más robustos y universales, empleado en la regulación de variables continuas como la humedad relativa,

temperatura, presión, entre otras. Su funcionamiento se basa en la corrección del error $e(t)$, que es la diferencia entre el valor medido y el valor deseado de la variable a controlar [14, 57–59].

Este algoritmo combina tres componentes fundamentales:

- El término proporcional (K_p), que responde directamente al error actual,
- El término integral (K_i), que considera la acumulación histórica de errores para eliminar desviaciones persistentes,
- El término derivativo (K_d), que anticipa futuras tendencias del error basándose en su tasa de cambio.

La expresión matemática que describe la señal de control $u(t)$ es la siguiente:

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int_0^t e(\tau) d\tau + K_d \frac{de(t)}{dt} \quad (2.16)$$

En esta ecuación, $u(t)$ representa la señal que será enviada al actuador para corregir el proceso. Sin embargo, dado que los sistemas físicos experimentales generalmente operan con señales discretas debido a limitaciones en la adquisición de datos, es necesario discretizar esta expresión para su implementación práctica.

El error discreto en el instante q se define como:

$$e^q = X_d - X^q \quad (2.17)$$

donde X_d es el valor deseado y X^q el valor medido en el paso temporal q .

La integral del error se aproxima mediante la suma acumulativa:

$$\int_0^q e(t) dt \approx \sum_{i=0}^q e^i \Delta t \quad (2.18)$$

y la derivada del error se calcula como la diferencia entre valores consecutivos dividida entre el incremento de tiempo Δt :

$$\left. \frac{de(t)}{dt} \right|_{t=q} \approx \frac{e^q - e^{q-1}}{\Delta t} \quad (2.19)$$

Reuniendo estas aproximaciones, la ecuación discreta de control PID queda expresada como:

$$u^q = K_p e^q + K_i \sum_{i=0}^q e^i + K_d \frac{e^q - e^{q-1}}{\Delta t} \quad (2.20)$$

Para el caso específico de implementación en microcontroladores, como el PIC 18F4550, la señal de control u^q debe ser normalizada a un rango compatible con la modulación de ancho de pulso (PWM), usualmente entre 0 y 255, para controlar la potencia suministrada al actuador, en este caso en un principio se utilizó modulando la carga humidificador comercial, sin embargo basándonos en diferentes modelos propuestos encontrados en la literatura, se procedió a cambiar a modular flujos de aire seco y saturado en humedad con fin de alcanzar el valor deseado de HR con unos dispositivos de control de flujo de masa conocidos como MFC (Mass flow Controllers).

El diagrama en la Figura 2.18 muestra cómo este algoritmo se integra en un sistema real: el error calculado es procesado por el controlador PID, que ajusta la señal PWM para modular el actuador, mientras que un sensor DHT22 proporciona retroalimentación continua de la humedad relativa, permitiendo un control preciso y adaptativo [60].

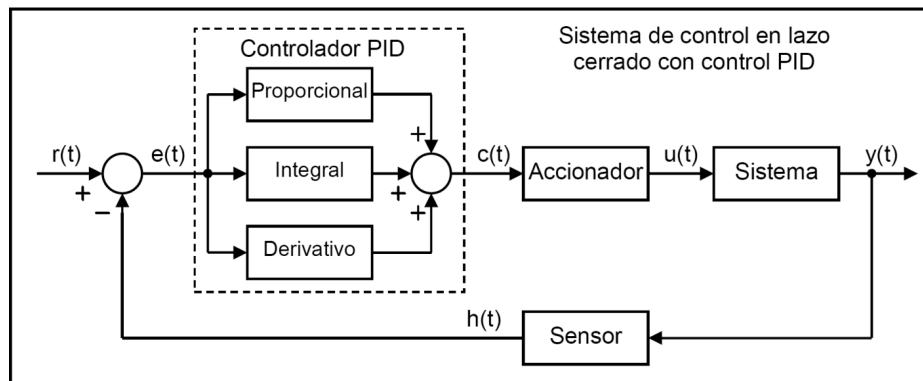


Figura 2.18: Diagrama a bloques del sistema de control PID aplicado a la regulación de humedad relativa.

2.14.1. Método Ziegler-Nichols

El método de sintonización de Ziegler-Nichols es una técnica empírica ampliamente utilizada para determinar las ganancias óptimas K_p , K_i y K_d en un controlador PID. Este método se basa en la observación de la respuesta dinámica del sistema, ya sea en lazo abierto o cerrado, y ajusta las ganancias para lograr un compromiso entre rapidez y estabilidad [61]. Desde su introducción en 1942, ha sido una herramienta fundamental en la práctica de control automático.

2.14.2. Modulación por Ancho de Pulso (PWM)

La modulación por ancho de pulso, conocida por sus siglas en inglés PWM (Pulse Width Modulation), es una técnica mediante la cual se controla la cantidad de energía entregada a un dispositivo mediante la variación del ciclo de trabajo de una señal digital. El ciclo de trabajo se define como el porcentaje del tiempo en que la señal permanece en estado alto durante un período completo [62].

Por ejemplo, una señal con un ciclo de trabajo del 50 % está activa la mitad del tiempo y desactivada la otra mitad, produciendo una forma de onda cuadrada ideal. Esta técnica es fundamental en el control de dispositivos electrónicos, permitiendo un manejo eficiente y preciso de actuadores como motores, calentadores o humidificadores.

2.15. Regresión Multivariable

La regresión multivariable es una técnica estadística ampliamente utilizada para modelar la relación entre una variable dependiente continua y múltiples variables independientes (también llamadas regresores o predictores). Esta herramienta permite no solo predecir el comportamiento de una variable de interés a partir de otras variables explicativas, sino también cuantificar la influencia de cada predictor en la variable de respuesta.

Matemáticamente, el modelo de regresión lineal múltiple se expresa como:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_p X_p \quad (2.21)$$

donde:

- Y es la variable dependiente (respuesta).
- X_1, X_2, \dots, X_p son las variables independientes.
- β_0 es el intercepto del modelo.
- β_1, \dots, β_p son los coeficientes de regresión asociados a cada variable.

2.15.1. Tipos de regresión multivariable

Existen diferentes variantes del modelo de regresión multivariable, cada una adaptada a distintos contextos o características de los datos. A continuación se describen las más comunes:

Regresión lineal múltiple

Es la forma básica de la regresión multivariable. Asume que la relación entre la variable dependiente y cada predictor es lineal, y que los residuos son independientes, homocedásticos (con varianza constante) y normalmente distribuidos. Este modelo es útil cuando los efectos combinados de las variables independientes sobre la variable dependiente pueden modelarse como una suma ponderada lineal.

Regresión polinomial

Extiende la regresión lineal múltiple al incluir potencias de las variables independientes como predictores adicionales, permitiendo capturar relaciones no lineales. Por ejemplo, un modelo cuadrático incluye términos como X_i^2 .

Regresión con interacción

Incorpora términos de interacción entre variables independientes, es decir, productos cruzados del tipo $X_i \cdot X_j$, para modelar situaciones en las que el efecto de una variable depende del valor de otra.

2.15.2. Evaluación de la calidad del modelo

Una vez estimado el modelo, es fundamental evaluar qué tan bien representa la relación entre las variables. Para ello, se utilizan diferentes métricas de ajuste y pruebas estadísticas. A continuación se describen las principales utilizadas en este trabajo.

Coefficiente de determinación R^2

El coeficiente de determinación R^2 mide la proporción de la variabilidad total de la variable dependiente que es explicada por el modelo. Su valor varía entre 0 y 1, donde valores cercanos a 1 indican un mejor ajuste. Se define como:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.22)$$

donde y_i son los valores observados, \hat{y}_i son los valores predichos por el modelo, y \bar{y} es la media de los valores observados.

Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE)

La raíz del error cuadrático medio (Root Mean Square Error) es una medida de la magnitud promedio del error de predicción del modelo. Se calcula como:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (2.23)$$

A diferencia de R^2 , el RMSE está en las mismas unidades que la variable dependiente. Valores más pequeños indican un mejor ajuste.

Pruebas de significancia: valores p

Para cada coeficiente estimado $\hat{\beta}_j$, se realiza una prueba de hipótesis para evaluar si la variable independiente correspondiente tiene un efecto significativo sobre la variable dependiente. La hipótesis nula es:

$$H_0 : \beta_j = 0$$

El valor p asociado a esta prueba indica la probabilidad de observar un efecto tan extremo como el estimado si la variable realmente no tuviera ningún efecto. Valores de p menores a un umbral (por ejemplo, 0.05) sugieren que la variable es estadísticamente significativa y debe incluirse en el modelo.

Además, se puede realizar una prueba global de significancia del modelo (por ejemplo, mediante un test F) para verificar si, en conjunto, las variables independientes explican una fracción significativa de la variabilidad de la variable dependiente.

2.16. Análisis componentes principales PCA

El análisis de componentes principales (*Principal Component Analysis*, PCA) es una técnica estadística que permite reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos mientras se conserva la mayor cantidad de información posible en términos de varianza. En este trabajo, se utilizó PCA para extraer características relevantes de las respuestas de un arreglo de sensores con películas sensibles de EC, PMMA, ApT y ApL, expuestos a diferentes compuestos químicos (EtOH, heptano, EtOAc y a HR). El objetivo principal es representar las características de cada compuesto en un espacio bidimensional, facilitando su diferenciación y análisis [63–65].

2.16.1. Preparación de los datos

Los sensores generan una matriz de datos, donde las filas corresponden a las mediciones realizadas para cada compuesto y las columnas representan las respuestas obtenidas por los sensores con las distintas películas sensibles. Esta matriz de datos se denota como:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1q} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nq} \end{bmatrix},$$

donde n es el número de muestras y q el número de sensores y/o características.

Antes de aplicar el PCA, los datos fueron **centrados** restando la media de cada columna para asegurar que las respuestas de los sensores tengan una media cero. Adicionalmente, se evaluó la necesidad de **normalizar y/o estandarizar** los datos dividiendo cada columna por su desviación estándar, en caso de que las respuestas de los sensores tuvieran escalas diferentes.

2.16.2. Cálculo de los componentes principales

El PCA se basa en la descomposición de la matriz de covarianza Σ , calculada como:

$$\Sigma = \frac{1}{n-1} \mathbf{X}^T \mathbf{X}.$$

Posteriormente, se obtienen los *autovalores* (λ) y *autovectores* (\mathbf{v}) de $\mathbf{\Sigma}$. Los autovalores indican la cantidad de varianza explicada por cada componente principal, mientras que los autovectores representan las direcciones en las cuales varían más los datos.

2.16.3. Proyección de los datos y representación en 2D

Para reducir la dimensionalidad, se seleccionaron los dos componentes principales con mayor varianza explicada (PC1 y PC2). Los datos originales fueron proyectados sobre estas dos direcciones principales mediante la transformación:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{X}\mathbf{V}_{[:,1:2]},$$

donde \mathbf{Z} representa la matriz de datos proyectada en el espacio bidimensional y $\mathbf{V}_{[:,1:2]}$ son los dos autovectores asociados a los mayores autovalores.

2.16.4. Resultados e interpretación

Las características de cada compuesto queda representado en el plano definido por PC1 y PC2. Cada punto corresponde a una muestra, y los compuestos (EtOH, hp y EtOAc) se representan con diferentes colores. Se observa que las muestras forman agrupaciones que reflejan diferencias en las respuestas de los sensores, indicando que las características extraídas son útiles para distinguir entre los compuestos.

2.17. Distancia de Mahalanobis aplicada a los componentes principales

La distancia de Mahalanobis es una métrica utilizada para medir la similitud de un punto con una distribución multivariada, teniendo en cuenta las correlaciones entre las variables. En este trabajo, se utiliza la distancia de Mahalanobis para clasificar los compuestos químicos (EtOH, heptano y EtOAc) proyectados en el espacio definido por los dos primeros componentes principales obtenidos mediante PCA [66].

Dado un punto $\mathbf{z}_i = [z_{i1}, z_{i2}]^T$ en el espacio bidimensional de los componentes principales y un grupo específico de datos caracterizado por una media $\boldsymbol{\mu} = [\mu_1, \mu_2]^T$ y una matriz de covarianza

Σ , la distancia de Mahalanobis se calcula como:

$$d_M(\mathbf{z}_i, \boldsymbol{\mu}) = \sqrt{(\mathbf{z}_i - \boldsymbol{\mu})^\top \Sigma^{-1} (\mathbf{z}_i - \boldsymbol{\mu})}.$$

En este contexto, para cada compuesto se calcula:

- $\boldsymbol{\mu}$, que representa el centroide del conjunto de puntos proyectados en PC1 y PC2.
- Σ , la matriz de covarianza de los puntos proyectados, que describe la dispersión y las correlaciones entre PC1 y PC2.

El criterio de clasificación se establece en función de una región elíptica definida por un umbral basado en el nivel de confianza 2σ . En términos de distancia de Mahalanobis, este criterio equivale a seleccionar puntos cuya distancia cumple:

$$d_M(\mathbf{z}_i, \boldsymbol{\mu}) \leq 2.$$

Esta región puede visualizarse como una elipse centrada en $\boldsymbol{\mu}$, cuya forma y orientación están determinadas por Σ .

Para clasificar una muestra, se calcula su distancia de Mahalanobis con respecto a cada grupo (EtOH, heptano y EtOAc). El compuesto asignado es aquel cuyo centroide se encuentra más cercano según esta distancia, siempre que la muestra cumpla el criterio $d_M \leq 2$. En caso de que un punto se encuentre dentro de múltiples regiones de confianza, se considera que pertenece a la intersección de las distribuciones.

La Figura ilustra las elipses definidas por la distancia de Mahalanobis a 2σ para los compuestos analizados, superpuestas sobre el espacio bidimensional de los componentes principales.

El uso de la distancia de Mahalanobis permite tener en cuenta tanto la dispersión como la correlación de las características proyectadas en PC1 y PC2, ofreciendo un enfoque robusto para la clasificación de compuestos incluso cuando las regiones correspondientes presentan solapamientos parciales.

2.18. Análisis Discriminante Lineal y Cuadrático

El análisis discriminante es una técnica estadística de clasificación supervisada que busca encontrar una combinación óptima de variables que permita separar dos o más clases de manera eficiente. Esta técnica se basa en modelar la distribución de las clases mediante funciones de densidad multivariadas y aplicar la regla de Bayes para asignar nuevas observaciones a una clase particular. En esta sección se presentan dos enfoques fundamentales: el Análisis Discriminante Lineal (LDA) y el Análisis Discriminante Cuadrático (QDA) [67][68].

2.18.1. Análisis Discriminante Lineal (LDA)

El Análisis Discriminante Lineal asume que los datos de cada clase se distribuyen de manera normal multivariada y que todas las clases comparten la misma matriz de covarianza. Bajo estos supuestos, se puede derivar una función llamada **función discriminante lineal**, denotada como $\delta_k(x)$, que representa una puntuación asociada a la probabilidad de que la observación x pertenezca a la clase k . Esta función toma la forma:

$$\delta_k(x) = x^T \Sigma^{-1} \mu_k - \frac{1}{2} \mu_k^T \Sigma^{-1} \mu_k + \log \pi_k \quad (2.24)$$

donde:

- $x \in R^p$ es el vector de características de una nueva observación que se desea clasificar.
- μ_k es el vector de medias correspondiente a la clase k .
- Σ es la matriz de covarianza común a todas las clases.
- π_k es la probabilidad a priori de que una observación pertenezca a la clase k .

El proceso de clasificación en LDA consiste en calcular la función discriminante $\delta_k(x)$ para cada una de las clases posibles k , utilizando los parámetros previamente estimados del modelo. La idea central es que esta función otorga una puntuación a la observación x , indicando qué tan probable es que pertenezca a la clase k .

Una vez obtenidas todas las puntuaciones $\delta_k(x)$, se compara entre ellas y se asigna la observación x a la clase que tenga el valor más alto de $\delta_k(x)$. En otras palabras, se elige la clase cuya función discriminante es la mayor. Esto se expresa matemáticamente como:

Clase asignada a $x = \arg \max_k \delta_k(x)$

Lo anterior significa que se selecciona el índice k (es decir, la clase) para el cual la función $\delta_k(x)$ alcanza su valor máximo. Esta regla de decisión es una aplicación directa del criterio de máxima verosimilitud bajo las distribuciones normales multivariadas asumidas en el modelo.

Este método es eficiente computacionalmente y ofrece buenos resultados cuando las clases tienen formas elipsoidales similares y están bien separadas.

2.18.2. Análisis Discriminante Cuadrático (QDA)

El Análisis Discriminante Cuadrático extiende el LDA al relajar el supuesto de igualdad de covarianzas. En QDA se permite que cada clase tenga su propia matriz de covarianza Σ_k , lo cual otorga mayor flexibilidad al modelo, especialmente cuando las clases presentan estructuras de dispersión diferentes.

La función discriminante en este caso es:

$$\delta_k(x) = -\frac{1}{2} \log |\Sigma_k| - \frac{1}{2} (x - \mu_k)^T \Sigma_k^{-1} (x - \mu_k) + \log \pi_k \quad (2.25)$$

donde los términos representan:

- El primer término penaliza clases con mayor dispersión.
- El segundo término calcula la distancia cuadrática de x respecto al centro de la clase k , ponderada por la forma y orientación de su dispersión.
- El tercer término considera el conocimiento a priori sobre la probabilidad de pertenencia a la clase k .

A diferencia del LDA, las fronteras de decisión generadas por el QDA no son rectas, sino curvas, ya que las funciones discriminantes son cuadráticas. Esto permite una mejor separación en problemas donde la estructura de los datos no es linealmente separable.

2.18.3. Resumen comparativo entre LDA y QDA

- **LDA:** Asume que todas las clases tienen la misma matriz de covarianza. Esto conduce a fronteras de decisión lineales. Es más robusto cuando se dispone de pocos datos, ya que

requiere estimar menos parámetros.

- **QDA:** Permite que cada clase tenga su propia matriz de covarianza. Esto genera fronteras de decisión cuadráticas, lo que mejora la capacidad de modelado para distribuciones más complejas, aunque requiere más datos para estimar correctamente las matrices de covarianza individuales.

Tanto LDA como QDA se basan en funciones discriminantes $\delta_k(x)$, que representan una medida de verosimilitud o puntuación para cada clase k . Estas funciones son fundamentales para decidir a qué clase asignar una nueva observación.

2.18.4. Visualización de la frontera de decisión

En la Figura 2.19, se muestra una representación esquemática de las fronteras generadas por LDA y QDA.

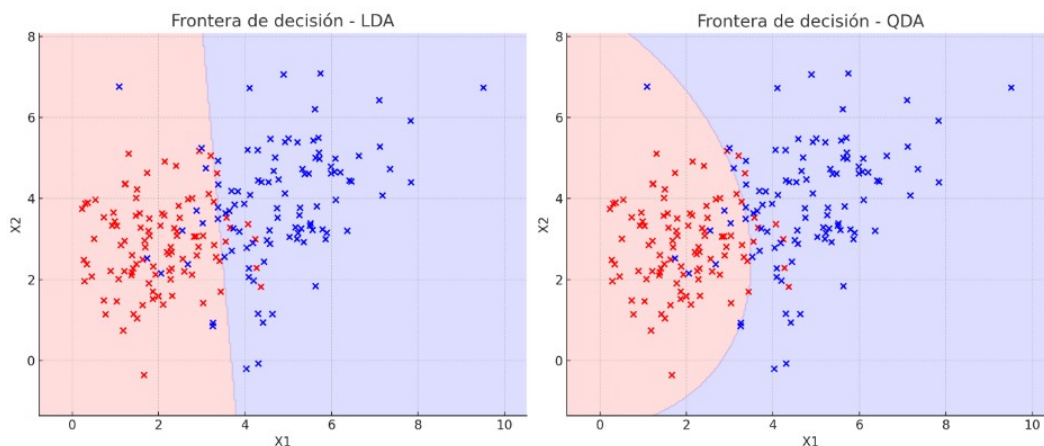


Figura 2.19: Fronteras de decisión para LDA (lineal) y QDA (curva).

Ambos métodos son ampliamente usados en clasificación supervisada, y la elección entre LDA y QDA depende de los supuestos que mejor se ajusten a los datos. Para datos con clases bien separadas y distribuciones normales con distinta dispersión, QDA puede ofrecer mejores resultados. En contraste, si los datos son escasos o los supuestos de homocedasticidad son razonables, LDA es preferido por su simplicidad y robustez. Cabe señalar que ambos métodos fueron implementados para la clasificación de los compuestos en el software de Matlab, sin embargo el QDA mostro mejores resultados en la clasificación por lo que en la sección de resultados solo se mostraran éstos.

2.19. Coeficiente de partición K y su relevancia en la clasificación de VOCs

En el análisis y clasificación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) mediante sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), la señal de respuesta (Δf) depende de diversos factores experimentales, como la concentración del analito en la fase gaseosa, el grosor de la película sensible y la frecuencia de resonancia del sensor. Esta dependencia puede introducir una variabilidad significativa que dificulta la identificación precisa de los compuestos.

Para mitigar estos efectos y mejorar la comparabilidad entre sensores y compuestos, se emplea el **coeficiente de partición** K , que representa la relación en equilibrio entre la concentración del analito absorbido en la fase sólida del recubrimiento polimérico (C_f) y su concentración en la fase gaseosa (C_g) [69][11]:

$$K = \frac{C_f}{C_g} \quad (2.26)$$

Este coeficiente refleja la afinidad termodinámica entre el polímero y el compuesto, y está directamente relacionado con la cantidad de masa absorbida por el recubrimiento, que a su vez afecta la frecuencia del sensor. Para cuantificar C_f , se emplea la siguiente expresión, basada en el cambio de frecuencia provocado por la absorción del COV (Δf_g), la frecuencia perdida al depositar la película sensible (Δf_f) y la densidad del polímero (ρ_f):

$$C_f = \frac{\Delta f_g \rho_f}{\Delta f_f} \quad (2.27)$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación (2.26), se obtiene una expresión experimental del coeficiente de partición:

$$K = \frac{\Delta f_g \rho_f}{\Delta f_f C_g} \quad (2.28)$$

La concentración en fase gaseosa C_g se determina a partir del modelo dinámico de concentración correspondiente a la exposición controlada del COV, mientras que los desplazamientos de frecuencia se obtienen directamente a partir de las mediciones del sensor QCM.

Uso del logaritmo natural del coeficiente de partición $\ln K$.

Para un análisis más robusto, se emplea el logaritmo natural del coeficiente de partición, $\ln K$, por

varias razones fundamentales:

1. **Justificación termodinámica:** El coeficiente K está relacionado con la energía libre de Gibbs de absorción del compuesto en el polímero mediante la expresión:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

donde R es la constante universal de los gases y T la temperatura. Por tanto, $\ln K$ permite interpretar los resultados en términos de interacción molecular y afinidad química [11].

2. **Ventajas estadísticas:** El uso de $\ln K$ reduce la asimetría en la distribución de los datos, estabiliza la varianza y facilita su normalización, condiciones deseables para aplicar técnicas de análisis multivariado como *PCA*, análisis discriminante lineal (LDA) y distancia de Mahalanobis.
3. **Mejora de la clasificación:** Transformar los datos de respuesta de los sensores en una matriz de $\ln K$ mejora la capacidad de discriminación entre compuestos, al eliminar variaciones asociadas a factores experimentales como diferencias de espesor, concentración o condiciones de operación.

En este trabajo, el uso de $\ln K$ permitió mejorar significativamente la clasificación de COVs como etanol, heptano y acetato de etilo, al proyectar las respuestas sensoras sobre espacios canónicos derivados de modelos estadísticos. Esta transformación permitió reducir la influencia de la variabilidad experimental y resaltar las diferencias moleculares relevantes para la detección.

2.20. Regresión por Componentes Principales (PCR)

La regresión por componentes principales (*Principal Component Regression*, PCR) es una técnica que combina el análisis de componentes principales (PCA) con la regresión lineal para modelar relaciones entre variables predictoras y una variable de respuesta [70]. En este caso, se aplica PCR para predecir las concentraciones de los compuestos químicos (EtOH, hp y EtOAc) a partir de las respuestas de un conjunto de sensores con películas sensibles (EC, PMMA, ApT y ApL) en conjunto con los valores de HR.

El procedimiento de PCR consta de dos etapas principales: la reducción de dimensionalidad mediante PCA y la construcción del modelo de regresión lineal utilizando los componentes principales.

Primero, se aplica PCA a la matriz de datos predictivos $\mathbf{X} \in R^{n \times p}$, donde n es el número de muestras y p es el número de sensores y/o características. Esto genera una nueva matriz de componentes principales $\mathbf{T} \in R^{n \times k}$, donde k es el número de componentes seleccionados para capturar la mayor parte de la varianza en los datos.

La transformación se realiza como:

$$\mathbf{T} = \mathbf{XP},$$

donde $\mathbf{P} \in R^{p \times k}$ es la matriz de carga de los componentes principales seleccionados.

Con la matriz de componentes principales \mathbf{T} , se construye un modelo de regresión lineal para predecir las concentraciones $\mathbf{y} \in R^n$:

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\epsilon},$$

donde $\boldsymbol{\beta} \in R^k$ es el vector de coeficientes de regresión y $\boldsymbol{\epsilon}$ es el vector de errores residuales.

El vector de coeficientes $\boldsymbol{\beta}$ se calcula minimizando la suma de los cuadrados de los errores, como en una regresión lineal ordinaria.

Este enfoque permite mitigar problemas de multicolinealidad en las variables predictoras \mathbf{X} , ya que la regresión se realiza sobre los componentes principales, que son ortogonales entre sí. Además, al seleccionar un número reducido de componentes $k \ll p$, se mejora la capacidad de generalización del modelo, evitando el sobreajuste.

El método fue validado utilizando un conjunto independiente de datos de prueba, calculando métricas como la raíz del error cuadrático medio (RMSE) y el coeficiente de correlación (R^2) para evaluar el desempeño del modelo en la predicción de concentraciones. La selección del número de componentes principales k se realizó mediante validación cruzada, asegurando un equilibrio entre la capacidad predictiva y la simplicidad del modelo.

2.20.1. Validación cruzada en PCR y selección del número óptimo de componentes

En la regresión por componentes principales (PCR), la selección adecuada del número de componentes principales k es un paso crítico para asegurar un buen desempeño predictivo del modelo.

Si bien utilizar más componentes puede parecer ventajoso al capturar mayor proporción de la varianza de los datos originales, esto no garantiza necesariamente una mejor capacidad de generalización. Por lo que, seleccionar demasiados componentes puede llevar al modelo a ajustar el ruido presente en los datos de entrenamiento, fenómeno conocido como sobreajuste [71].

Para evitar esto, se emplea la validación cruzada como estrategia de selección de k . En este estudio, se utilizó validación cruzada de tipo *leave-one-out* (LOOCV) para evaluar el error cuadrático medio de predicción (CV-RMSE) asociado a distintos valores de k . Esta metodología consiste en entrenar el modelo PCR dejando fuera una muestra en cada iteración y evaluando el error de predicción en dicha muestra. El CV-RMSE resultante se calcula como el promedio de los errores en todas las iteraciones.

La Figura 2.20 muestra un ejemplo ficticio para ilustrar como sería la evolución del CV-RMSE en función del número de componentes principales. Como se observa, el error disminuye inicialmente al incorporar los primeros componentes, lo cual es esperado ya que estos concentran la mayor parte de la información útil. Sin embargo, a partir de cierto punto, el error comienza a aumentar ligeramente, lo que indica que el modelo empieza a sobreajustar el conjunto de entrenamiento, perdiendo capacidad de generalización.

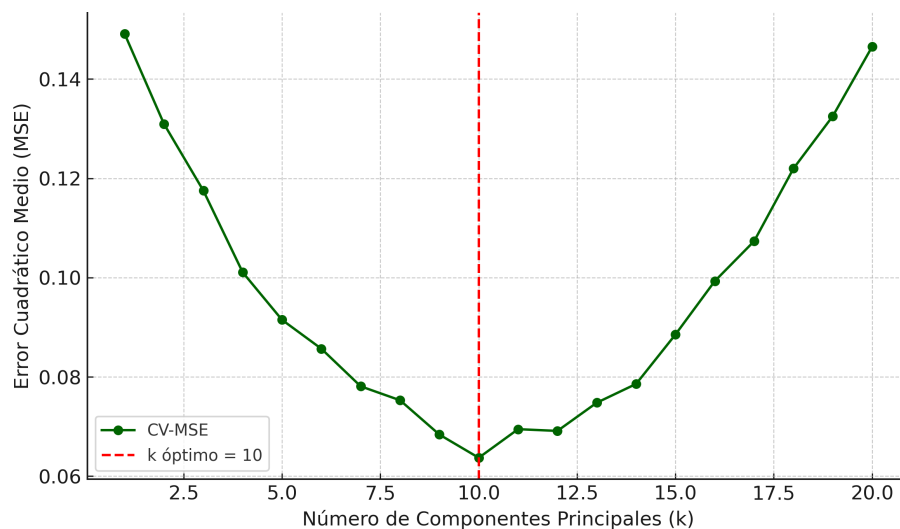


Figura 2.20: Curva de validación cruzada que muestra el error cuadrático medio (CV-RMSE) en función del número de componentes principales. El mínimo del CV-RMSE indica el valor óptimo de k , mientras que el aumento posterior refleja sobreajuste.

Por tanto, el número óptimo de componentes principales se seleccionó como aquel que minimiza

el CV-RMSE, evitando tanto la subestimación (modelo demasiado simple) como el sobreajuste (modelo innecesariamente complejo). Este equilibrio entre sesgo y varianza garantiza un modelo robusto, con buena capacidad de generalización hacia nuevos datos no vistos.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Elaboración de sensores QCM

La microbalanza de cristal de cuarzo, es un componente electrónico comúnmente utilizado en circuitos de oscilación por su alta precisión en la frecuencia. Para convertirlo en un sensor de gases, es necesario modificarlo físicamente, ya que viene encapsulado en una cubierta metálica que protege el cristal en su interior. Este encapsulado debe ser removido cuidadosamente para permitir el acceso a las superficies activas del cristal. El procedimiento se realiza utilizando una base que sostenga firmemente el componente, y con ayuda de una herramienta tipo Dremel se retira el contorno metálico con extrema precaución, procurando no dañar ni doblar las terminales que permiten su conexión.

Una vez expuesto el cristal, se prepara la disolución con la que se formará la película sensible. Para ello, se mezclan 5 miligramos de etil-celulosa o cualquier otro polímero a depositar con 5 mililitros de cloroformo, obteniendo así una solución con una concentración de 1 *mg/ml*, la cual resulta adecuada para el método de deposición por “casting”.

El proceso de recubrimiento del cristal consta de varios pasos. En primer lugar, se registra la frecuencia natural de oscilación del resonador sin recubrimiento, conocida como f_0 . Luego, las superficies de los electrodos del QCM se someten a un tratamiento de limpieza por exposición a radiación UV-ozono, con el fin de eliminar cualquier traza de impurezas orgánicas que puedan interferir en la adhesión uniforme de la película. A continuación, se aplica la disolución polimérica sobre ambas caras del cristal mediante el método de “casting”. Se deja que el cloroformo se evapore de manera natural, lo cual toma aproximadamente cinco minutos. Al finalizar este proceso, una

delgada película queda firmemente adherida a ambas caras del resonador.

Finalmente, se vuelve a registrar la nueva frecuencia de oscilación del cristal, f_f , ahora recubierto con la película sensible. La diferencia entre las frecuencias f_o y f_f permitirá posteriormente realizar cálculos relacionados con la masa y el espesor del recubrimiento.

Para estimar el espesor de las películas depositadas, se utiliza la ecuación de Sauerbrey (Ec. 3.1), la cual relaciona el cambio de frecuencia con la masa depositada sobre el cristal, asumiendo un comportamiento elástico y una adherencia rígida. Además, se considera el volumen del recubrimiento como si fuera un cilindro (Ec. 3.2), lo que permite obtener una expresión final (Ec. 3.3) que nos da una estimación del espesor promedio de las películas en función de la densidad del material (etil-celulosa) y el área cubierta.

$$\rho_{EC} = \frac{\Delta M}{V} \quad (3.1)$$

$$V = AX \quad (3.2)$$

Donde:

- ρ_{EC} : Densidad volumétrica de la Etil Celulosa ($1.5 \frac{g}{ml}$)
- ΔM : Cambio de masa [g]
- A: Área de los electrodos
- X: Espesor o grosor de la película de Etil celulosa
- K_q : está asociada a las propiedades del cuarzo ($-2.264 \times 10^{-6} \frac{cm^2s}{gr}$)

$$X = \frac{\Delta f}{K_q f_o^2 \rho_{EC}} \quad (3.3)$$

3.2. Sistema de control de humedad relativa

El sistema de control de humedad relativa fue diseñado utilizando la técnica de control PID, cuyo fundamento teórico fue descrito en el capítulo anterior. Este enfoque permite regular de manera precisa y automática los niveles de humedad, adaptándose dinámicamente a las condiciones del entorno [72, 73].

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama físico del sistema, donde se identifican todos los componentes que conforman el mecanismo de control. El corazón del sistema es una cámara generadora de vapor de agua, cuya estructura se detalla en la Figura 3.2. Esta cámara fue construida a partir de un frasco hermético con un volumen aproximado de 4 litros. En su interior se encuentra el

actuador principal del sistema: un dispositivo encargado de generar el vapor de agua necesario para incrementar la humedad relativa del aire [74].

El aire humidificado es extraído cuidadosamente desde el interior del frasco utilizando un conjunto de bombas. Este aire con humedad controlada es conducido a través de tuberías hacia el módulo donde se ubican los sensores, permitiendo exponerlos a una atmósfera de humedad bien regulada. Todo el sistema está diseñado para mantener una respuesta rápida y estable frente a las variaciones, asegurando condiciones homogéneas durante los experimentos de medición y caracterización.



Figura 3.1: Sistema conjunto de control de humedad

3.2.1. Sensor DHT22

El sensor DHT22, también conocido como AM2302, es un dispositivo electrónico de bajo costo diseñado para medir temperatura y humedad relativa en entornos ambientales diversos. Este sensor digital es ampliamente utilizado en aplicaciones de monitoreo ambiental, domótica, estaciones meteorológicas caseras, agricultura de precisión, y proyectos de instrumentación científica debido a su buena precisión, fiabilidad y facilidad de uso.

Una de sus principales características es que entrega datos mediante una señal digital ya procesada internamente, eliminando la necesidad de convertir señales analógicas. El protocolo de comunicación se basa en la transmisión de una secuencia de 40 bits (5 bytes), donde se codifi-

can los valores de humedad, temperatura y un byte de verificación (checksum) para garantizar la integridad de los datos transmitidos.

El sensor tiene un tamaño compacto de aproximadamente 2 cm^3 , lo que permite integrarlo fácilmente en sistemas embebidos o espacios reducidos. Puede operar con un voltaje de alimentación de 3.3 V o 5 V, y tiene un bajo consumo energético en reposo, siendo ideal para sistemas autónomos o portátiles. Su velocidad recomendada de muestreo es de una lectura cada 2 segundos, ya que internamente requiere un tiempo de estabilización entre mediciones.

En cuanto a su desempeño, el DHT22 tiene un rango de medición de temperatura que va desde $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $80 \text{ }^\circ\text{C}$, con una precisión de $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la humedad relativa, cubre un rango completo del 0 % al 100 %, con una precisión de $\pm 2 \%$ en condiciones óptimas (entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 60 % de HR). Además, cuenta con una buena estabilidad a largo plazo y una deriva mínima en ambientes controlados[75].

El sensor presenta una distancia máxima de transmisión de señal de aproximadamente 20 metros, siempre que se utilice una resistencia de pull-up adecuada ($4.7 \text{ k}\Omega$ recomendada) en la línea de datos. Esta característica lo hace apto tanto para instalaciones cercanas como distribuidas en espacios más amplios.

En la Figura 3.2 se muestra una imagen representativa del sensor DHT22, el cual puede incorporarse fácilmente a diferentes microcontroladores PIC, así también a microcontroladores más comerciales como Arduino, ESP32 o Raspberry Pi mediante una sola línea de datos, lo que simplifica enormemente su integración en sistemas de adquisición de datos para este trabajo se implemento en un microcontrolador 18f4550 de Microchip.



Figura 3.2: Sensor Digital Humedad Relativa y Temperatura DHT22 [36].

3.2.2. Humidificador ultrasónico comercial

Los humidificadores ultrasónicos son dispositivos ampliamente utilizados en ambientes domésticos e industriales para incrementar la humedad relativa del aire de forma eficiente y silenciosa. Su principio de funcionamiento se basa en la tecnología piezoeléctrica, la cual permite generar una fina neblina de agua fría sin necesidad de calentamiento, lo que los hace seguros, energéticamente eficientes y adecuados para espacios donde se requiere mantener condiciones específicas de humedad.

El mecanismo interno de estos equipos incorpora un transductor piezoeléctrico, el cual convierte señales eléctricas en vibraciones mecánicas de alta frecuencia (usualmente en el rango de los megahercios). Estas vibraciones se transmiten a la superficie del agua contenida en un pequeño depósito interno. Como resultado, se forman ondas ultrasónicas que rompen la tensión superficial del agua, generando microgotas que son liberadas al aire en forma de una niebla fina, prácticamente invisible [76].

Una de las ventajas de este tipo de humidificadores es su bajo consumo energético, ya que no requieren calentar el agua. Además, operan con un nivel de ruido muy bajo, lo que permite su uso en laboratorios, oficinas, habitaciones o entornos donde se realizan mediciones sensibles, como en el caso de sistemas de sensores para detección de gases.

En este proyecto se utilizó un modelo comercial compacto, tipo “Miniso” (Figura 3.3), con un diseño sencillo y fácil de integrar al sistema de control. Este dispositivo cuenta con un depósito de agua de aproximadamente 200 a 300 mL, es alimentado mediante un puerto USB de 5 V, y posee un sistema de apagado automático cuando el nivel de agua desciende por debajo del mínimo requerido, lo que evita el sobrecalentamiento del componente piezoeléctrico.

Gracias a su tamaño reducido, bajo costo y facilidad de operación, este tipo de humidificadores resulta ideal para proyectos experimentales en los que se desea regular la humedad relativa de forma controlada. En este caso, el humidificador fue conectado al sistema de control basado en lógica PID, permitiendo ajustar la humedad relativa del entorno mediante la modulación del tiempo de encendido y apagado del dispositivo según los valores deseados.

En resumen, el humidificador ultrasónico no sólo proporcionó una solución práctica para generar vapor de agua dentro de la cámara de experimentación, sino que también ofreció la confiabilidad y estabilidad necesarias para mantener un ambiente controlado durante los ensayos con sensores QCM.



Figura 3.3: a) Humidificador comercial Miniso, b) Transductor piezoeléctrico

Este dispositivo fue utilizado en este proyecto para el control de la humedad relativa.

3.2.3. Filtros de humedad relativa

Cuando la humedad relativa del ambiente alcanza niveles elevados (aproximadamente 50 % HR o más), puede representar una limitante en experimentos o aplicaciones que requieren condiciones controladas de baja humedad. En respuesta a esta necesidad, se desarrolló un sistema auxiliar conocido como filtros de humedad, el cual permite reducir eficientemente la cantidad de vapor de agua presente en el aire antes de introducirlo en cámaras de medición o sistemas experimentales.

Estos filtros emplean como medio absorbente sílica gel, un material granular compuesto de dióxido de silicio (SiO_2), que se presenta generalmente como esferas o cristales translúcidos. Su principal función es actuar como un agente desecante mediante un proceso físico de adsorción, capturando las moléculas de agua presentes en el flujo de aire. En muchos casos, la sílica gel viene tratada con indicadores de saturación que cambian de color conforme el material se va hidratando, facilitando así su monitoreo visual (Figura 3.4) [77].

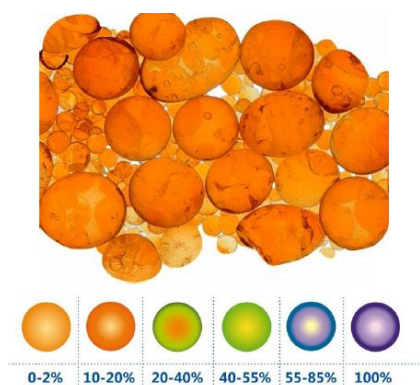


Figura 3.4: Sílica gel con indicador de saturación.

Entre las propiedades destacadas de la sílica gel se encuentran su no toxicidad, baja reactividad, capacidad de regeneración térmica y resistencia al fuego, ya que no es inflamable. Una ventaja importante es que, tras su saturación, puede ser reutilizada simplemente calentándola a temperaturas moderadas (alrededor de 100 C) mediante hornos o dispositivos de control térmico, permitiendo así la desorción del agua acumulada y restaurando su capacidad de absorción.

Desde el punto de vista práctico, la sílica gel también presenta beneficios económicos y logísticos: es liviana, accesible comercialmente con un costo aproximado de 1000 MXN por kilogramo, y puede ser utilizada múltiples veces, lo cual reduce considerablemente los gastos operativos en proyectos de mediana o larga duración.

Para este trabajo, los filtros se diseñaron utilizando tubos de acrílico con un diámetro interno de 5cm y una longitud de 30cm, generando un volumen útil de aproximadamente 588cm^3 . En ambos extremos se colocaron tapones de hule, similares a los que se usan para matraces de laboratorio, con el objetivo de asegurar un sellado hermético y evitar pérdidas de aire o humedad. La Figura 3.5 muestra uno de los filtros construidos, donde es posible apreciar el cambio de color en la sílica gel, indicando que ha comenzado el proceso de saturación por absorción de humedad.



Figura 3.5: Filtro de humedad a base de sílica gel.

En resumen, el uso de estos filtros de humedad proporciona una solución eficaz, económica y

sostenible para el acondicionamiento del aire en ambientes de alta humedad relativa, permitiendo establecer condiciones más secas según las necesidades del experimento o del sistema de sensores a utilizar.

3.2.4. Sintonización de parámetros de control

Para lograr un control preciso de la humedad relativa dentro del sistema, fue necesario ajustar adecuadamente los parámetros del controlador. Para ello, se utilizó el método de Ziegler-Nichols, el cual permite estimar de manera aproximada los valores de los parámetros K_p (ganancia proporcional), K_i (ganancia integral) y K_d (ganancia derivativa), a partir de la respuesta del sistema en lazo abierto.

Con el fin de facilitar este proceso, se empleó una herramienta computacional que, al ingresar los datos de la respuesta del sistema ante un estímulo del 25%, automáticamente genera una estimación de los parámetros del controlador (ver Figura 3.6) [61].

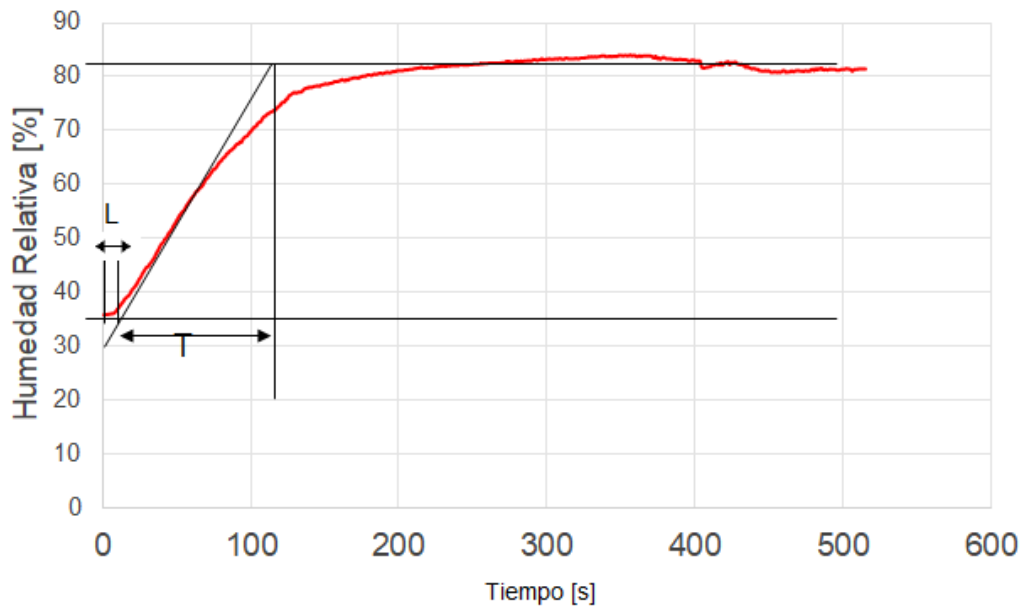


Figura 3.6: Ejemplo de respuesta del sistema de control de humedad en lazo abierto.

Una vez cargados los datos, el software calcula automáticamente la función de transferencia del sistema, que describe su comportamiento dinámico. En este caso, la función obtenida fue:

$$G(s) = \frac{1.281}{62.81s + 1} e^{8.93s} \quad (3.4)$$

Esta función sirve como base para simular y ajustar el comportamiento del controlador. El software también permite afinar la forma de la curva de respuesta: el usuario puede elegir una respuesta más rápida y agresiva (lo que podría provocar oscilaciones antes de estabilizarse) o una respuesta más lenta pero más estable, sin oscilaciones. Esta flexibilidad permite encontrar un equilibrio entre velocidad de respuesta y estabilidad, según las necesidades del sistema.

Tras realizar los ajustes, se obtuvieron los valores finales de los parámetros de control, los cuales se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Parámetros de control planta de humedad relativa.

K_p	1.9025
K_i	0.03254
K_d	0
Tiempo de subida	27.4 s
Tiempo de estabilización	50.5 s

Es importante destacar que el valor de K_d resultó ser cero, lo que indica que el sistema no requiere un término derivativo y, por tanto, se comporta como un controlador PI (proporcional-integral). Según los valores estimados, el sistema alcanza la humedad relativa deseada en aproximadamente 27.4 segundos y logra estabilizarse por completo en 50.5 segundos, lo cual es adecuado para el propósito de control.

Todo el sistema se supervisa y opera a través de una interfaz gráfica desarrollada en LabView (Figura 3.7). Esta interfaz permite al usuario monitorear en tiempo real los valores de humedad, ajustar parámetros clave como la humedad deseada, elegir el puerto de comunicación (COM), y visualizar los datos de forma intuitiva para un análisis posterior.

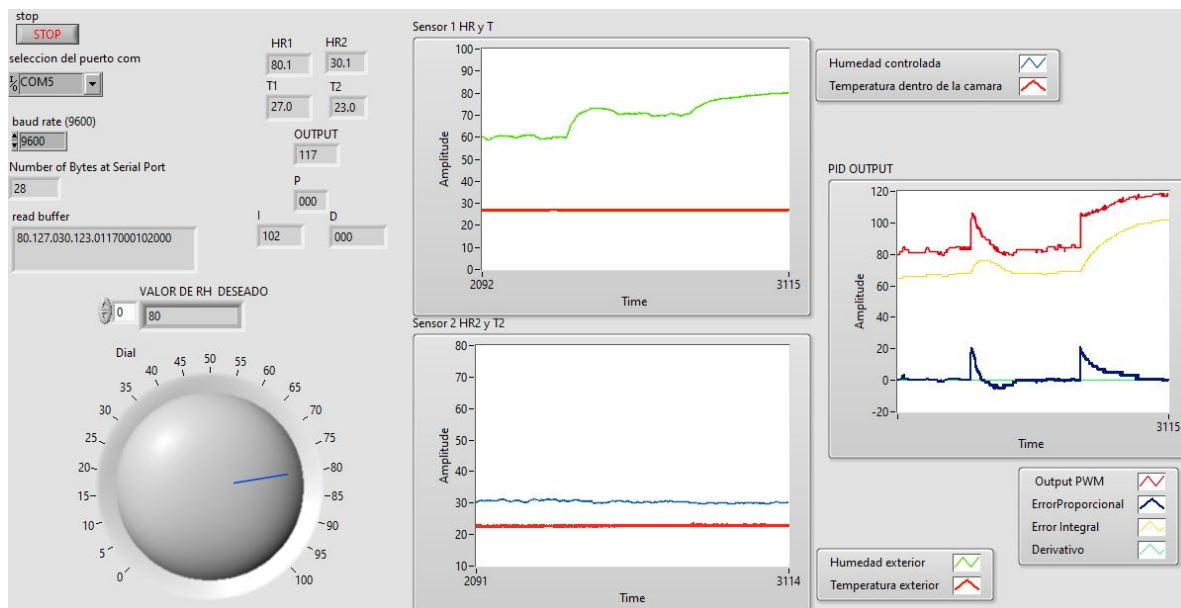


Figura 3.7: Interfaz gráfica en LabView para el control de humedad relativa.

En cuanto a la programación interna de esta interfaz, se utilizó el esquema de programación por bloques característico de LabView, el cual se muestra en la Figura 3.8. En este diagrama puede observarse cómo se configuran la comunicación UART, la lectura del sensor, la escritura del valor deseado, la separación de datos bit a bit, la representación gráfica de la información y finalmente el almacenamiento de los datos para su análisis posterior.

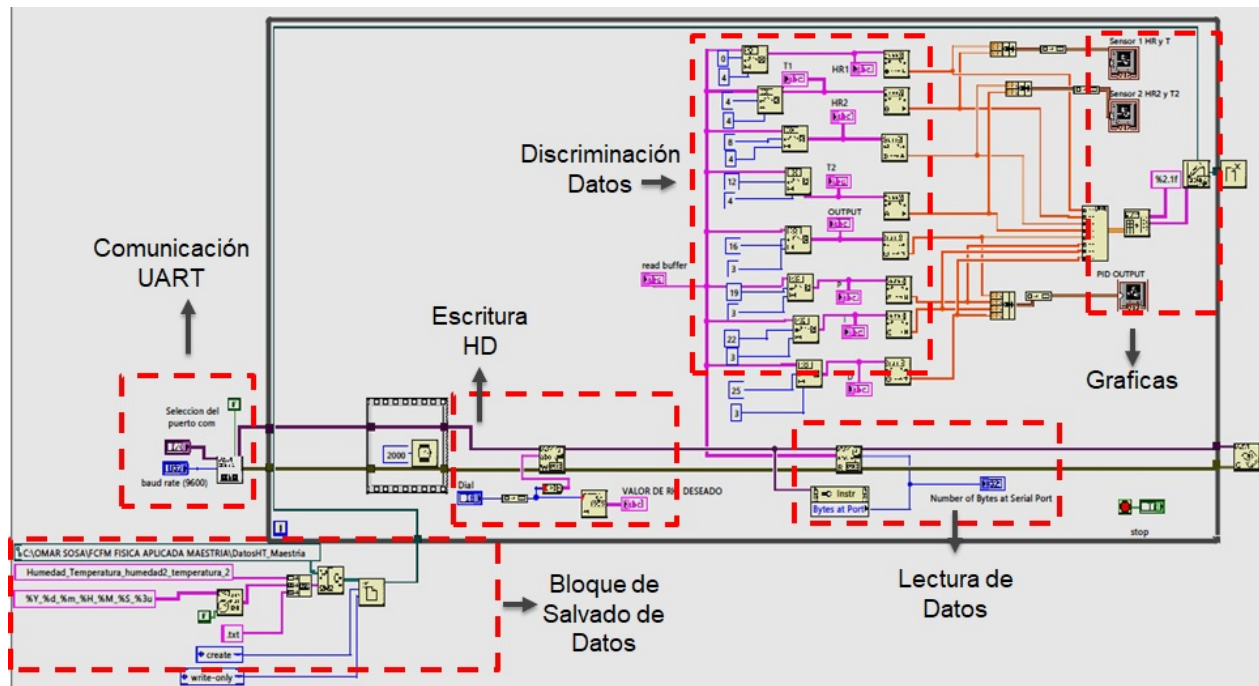


Figura 3.8: Esquema de programación por bloques en LabView para el sistema de control de humedad.

Este enfoque permitió no solo automatizar el proceso de sintonización del controlador, sino también implementar un entorno amigable para el usuario que facilita la interacción y el monitoreo continuo del sistema, mejorando su eficiencia y confiabilidad.

3.2.5. Diagrama de flujo control de HR

El sistema de control ilustrado en el diagrama de flujo (Figura 3.9) implementa un controlador PID (Proporcional-Integral-Derivativo) en un entorno embebido, permitiendo al usuario elegir entre dos modos de operación: **local** o **remoto**, según la disponibilidad de interfaz de usuario o comunicación con una computadora. El proceso inicia con la configuración de parámetros, variables internas y la definición de puertos de entrada/salida del microcontrolador. Posteriormente, se inicializan los periféricos como la pantalla LCD y el teclado matricial, que permiten la interacción con el usuario. El sistema pregunta al usuario si el control será operado localmente o a través de una conexión remota.

En el **modo local**, el usuario ingresa el valor deseado de la variable controlada (denominada HR, que podría representar por ejemplo una frecuencia, velocidad o temperatura). El sistema realiza la *lectura de HR* mediante sensores conectados y calcula el *error* como la diferencia entre

el valor deseado (HD) y el valor medido (HR):

A partir de este error, se calcula la salida del controlador utilizando la ecuación PID.

Esta salida se usa para generar una señal PWM (modulación por ancho de pulso), la cual regula el actuador o sistema bajo control. La retroalimentación es continua, y los valores de HR y la señal de control se visualizan en el LCD.

En el **modo remoto**, el sistema espera la conexión con una computadora mediante comunicación Bluetooth. Una vez establecida, se transmite la información relevante y se permite la introducción del valor deseado desde la PC. El proceso de control es el mismo: se realiza la lectura de HR , se calcula el error y se aplica la ley PID para ajustar la señal PWM. Además, los datos como HR , temperatura y parámetros PID se grafican en tiempo real usando la interfaz gráfica de **LabVIEW**, ofreciendo una visualización completa del comportamiento del sistema. Al finalizar la operación remota, la interfaz se apaga y los datos obtenidos se almacenan en un archivo de texto (`.txt`) para su análisis posterior.

Este sistema está diseñado para operar de forma robusta y flexible, respondiendo dinámicamente a cambios en la señal deseada o en la retroalimentación, y permite al usuario interactuar con el control tanto de manera manual como automatizada desde una computadora.

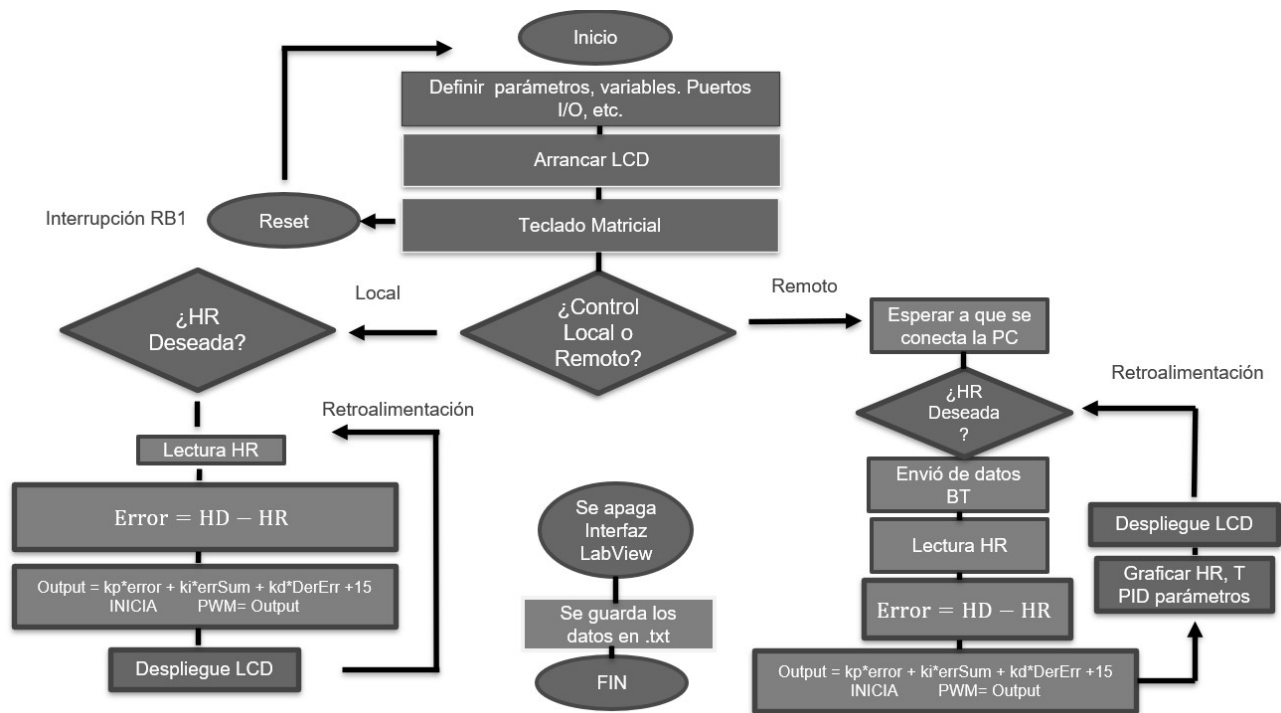


Figura 3.9: Diagrama general de flujo del sistema de control de HR.

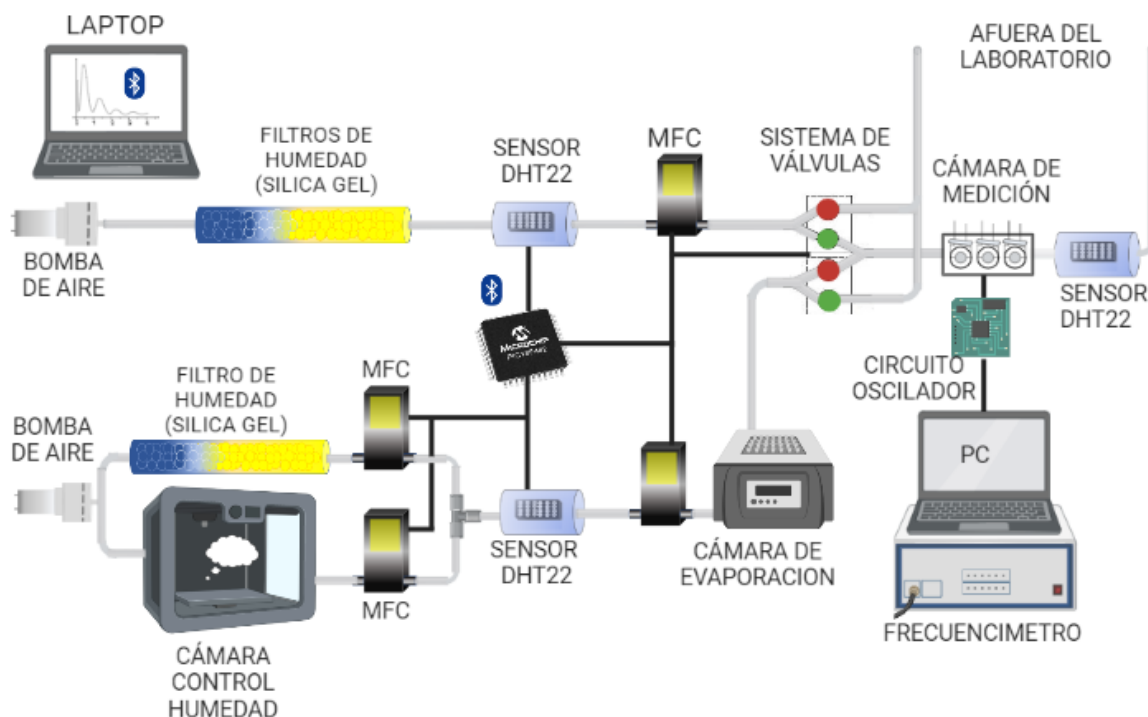
3.3. Sistema dinámico

El sistema dinámico utilizado para realizar las mediciones (ilustrado en la Figura 3.10) está diseñado para controlar con precisión las condiciones experimentales. Este sistema cuenta con un controlador de humedad que opera mediante flujo continuo, empleando un lazo de control PID, lo que permite mantener una humedad relativa estable durante toda la prueba [78].

La generación de vapores de compuestos orgánicos volátiles se lleva a cabo en una cámara cuya temperatura se mantiene constante gracias a un sistema de control térmico tipo encendido/apagado (On/Off), basado en un baño de agua a temperatura regulada. Este método garantiza que los vapores se generen de forma reproducible y bajo condiciones térmicas controladas.

Para asegurar un flujo constante a lo largo de todo el sistema, se integran dos controladores de flujo másico (MFC), los cuales permiten regular de manera precisa la cantidad de gas que circula por el circuito. Adicionalmente, el sistema incorpora un par de válvulas que permiten generar un cambio abrupto (estímulo tipo escalón) en la exposición del sensor, lo cual es esencial para caracterizar su respuesta dinámica, sin comprometer la estabilidad del flujo general.

El gas finalmente llega a la cámara de sensado, donde se encuentra alojado el sensor QCM. Este sensor funciona gracias a un circuito oscilador que convierte los cambios de masa sobre su superficie en variaciones de frecuencia. Estas frecuencias son registradas por un frecuencímetro que adquiere cinco datos por segundo y los almacena para su posterior análisis en una computadora.



Created in BioRender.com bio

Figura 3.10: Sistema Dinámico [79].

3.3.1. Controladores de flujo

En el sistema dinámico es fundamental mantener un control preciso del flujo de aire que atraviesa la cámara generadora de compuestos orgánicos volátiles (COV), como se muestra en la Figura 3.12. Para lograrlo, se utilizan flujómetros comerciales de la marca Aalborg (modelo GFC, Mass Flow Controller), los cuales permiten regular con exactitud la cantidad de gas que circula en el sistema. Esto es especialmente importante porque, como se describe en la ecuación 2.2, la concentración del compuesto está inversamente relacionada con el flujo: a mayor flujo, menor concentración, y viceversa.

El control de estos flujómetros se realiza mediante un microcontrolador PIC 16F877A, que emplea una técnica conocida como modulación por ancho de pulso (PWM, por sus siglas en inglés), la cual ya se explicó anteriormente. Esta técnica permite ajustar de manera continua el valor del flujo dentro del rango de operación del equipo, que va de 0 a 500 mililitros por minuto [80][81].



Figura 3.11: Flujómetros GFC Mass Flow Controllers.

3.3.2. Cámara generadora COVs

La cámara sellada utilizada en el sistema experimental opera como un reservorio diseñado para la generación controlada de vapores de compuestos orgánicos volátiles (COV), en función del analito de interés. Esta unidad está construida en metal y se encuentra sumergida en un baño térmico de agua a temperatura regulada, lo cual permite mantener condiciones térmicas constantes durante el proceso de evaporación, favoreciendo la estabilidad del sistema.

En el interior de la cámara se introduce una cantidad previamente determinada del compuesto (por ejemplo, etanol), el cual se evapora al ser sometido a un flujo de aire con caudal y temperatura estrictamente controlados. Este diseño permite una producción continua, estable y reproducible de vapores, condición indispensable para garantizar la fiabilidad y repetibilidad de las mediciones realizadas por el sistema sensor.

En la Figura 3.13 se muestra una imagen real de esta cámara en funcionamiento [51].

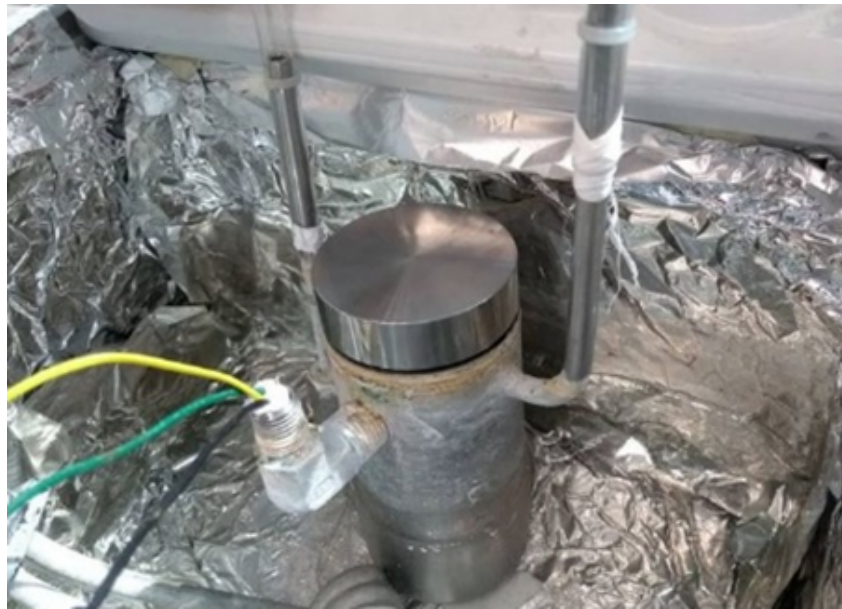


Figura 3.12: Cámara generadora VOCs.

3.3.3. Control de válvulas

Como se menciona en la descripción de la respuesta de un sistema dinámico para estudiar la respuesta dinámica o transitoria fue necesario generar un impulso cuadrado, éste se logra con un sistema doble de válvulas de pellizco, así se controla el flujo de aire al sensor. Este control de válvulas fue implementado en el laboratorio y se controla mediante un microcontrolador PIC 16F877A. Debido a que consumen una corriente mayor a la soportada por los pines del microcontrolador fue necesario colocar un arreglo de transistores para el control óptimo de las válvulas. La Figura 3.14 muestra una imagen real de como lucen las válvulas [82].

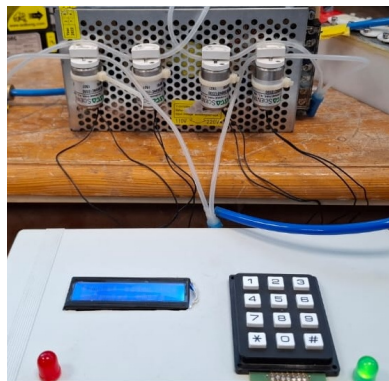


Figura 3.13: Sistema de Válvulas para generar la respuesta del sistema.

3.3.4. Circuito oscilador

El circuito oscilador tiene la función de excitar eléctricamente el dispositivo sensor de gas empleado en el sistema, el cual se basa en una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Como se ha explicado previamente, los sensores QCM operan mediante el efecto piezoeléctrico, el cual permite que el cristal vibre a una frecuencia específica cuando es sometido a una señal eléctrica alterna. Es precisamente este circuito oscilador el que induce dichas vibraciones en el cristal, permitiendo así su funcionamiento adecuado (Figura 3.15).

El diseño del circuito se llevó a cabo utilizando un inversor lógico integrado modelo 74HC04, complementado con dos capacitores de 100 pF y dos resistencias de 1 M Ω , siguiendo configuraciones estándar para la implementación de osciladores basados en cristales piezoeléctricos [83, 84].

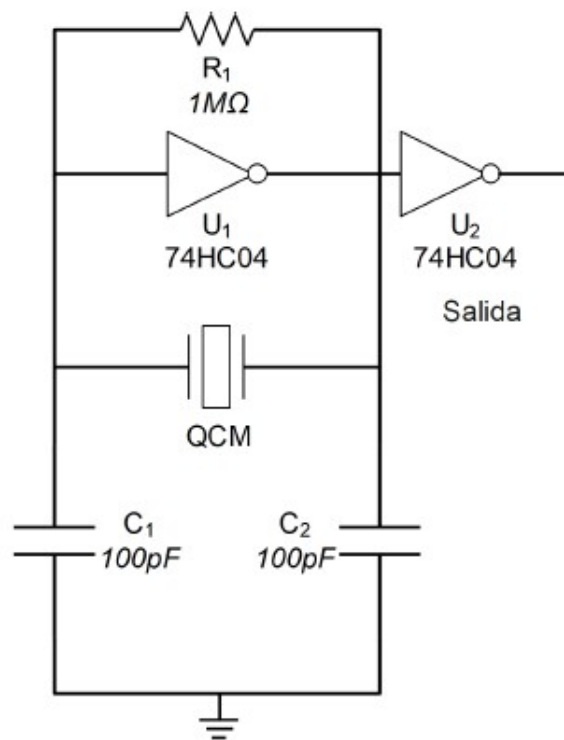


Figura 3.14: Circuito Oscilador Esquema electrónico.

3.3.5. Frecuencímetro

El frecuencímetro empleado en el sistema fue diseñado y construido utilizando una FPGA (Field Programmable Gate Array), una herramienta de desarrollo digital que, en términos generales, consiste en un circuito integrado programable capaz de ejecutar funciones lógicas complejas, similares

a las de un microprocesador, y operar a frecuencias relativamente altas [?]. Su principal función dentro del sistema es la medición precisa de la frecuencia de oscilación generada por los sensores QCM (Quartz Crystal Microbalance), cuyo principio de funcionamiento se basa en la detección de variaciones mínimas de masa a través de cambios en dicha frecuencia.

Es importante destacar que este frecuencímetro fue completamente desarrollado en el laboratorio y se cuenta con la patente registrada en el IMPI [85].

El dispositivo realiza una lectura de la frecuencia una vez por segundo, y los datos obtenidos son registrados y graficados en tiempo real mediante una interfaz desarrollada en LabVIEW, lo que facilita su visualización y posterior análisis (Figura 3.16).

Contar con un frecuencímetro funcional y de alta precisión resulta fundamental en este tipo de aplicaciones, ya que la sensibilidad de los sensores QCM depende directamente de su capacidad para detectar cambios muy pequeños en la frecuencia de oscilación. Un error o inestabilidad en la medición podría traducirse en interpretaciones incorrectas sobre la masa adsorbida en la superficie del sensor, comprometiendo así la exactitud de todo el sistema de detección. Por ello, la precisión en la adquisición de datos de frecuencia es crucial para garantizar resultados confiables, repetibles y científicamente válidos[86].

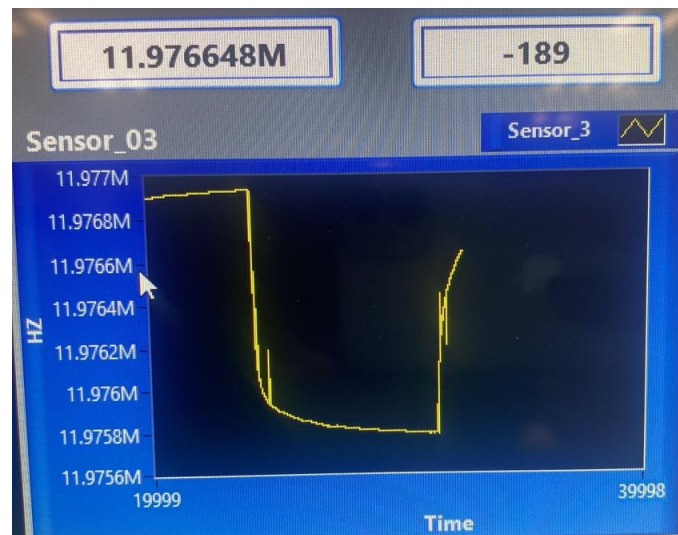


Figura 3.15: Interfaz Labview del frecuencímetro de 1 punto por segundo

labelfig:ejemplo

3.4. Proceso de detección de COVs en el sistema dinámico

Para llevar a cabo las mediciones con el sensor de gas basado en un resonador de cuarzo (QCM) dentro del sistema dinámico (Figura 3.13), se implementó una metodología específica que permite obtener las gráficas correspondientes a la respuesta del sensor, reflejada en variaciones de su frecuencia de oscilación. El procedimiento seguido es el siguiente:

- Se selecciona el valor deseado de humedad relativa (HR) desde la interfaz gráfica desarrollada en LabVIEW.
- El sensor QCM se coloca dentro de la cámara de sensado, conectando sus electrodos al circuito oscilador. Este circuito genera la señal que excita el cristal piezoeléctrico, cuya frecuencia de oscilación es registrada por el frecuencímetro. Los datos son enviados en tiempo real a una computadora para su visualización y almacenamiento mediante la interfaz gráfica.
- Se establece la concentración del compuesto orgánico volátil (COV) a estudiar. Esta concentración depende de parámetros previamente fijados, como la temperatura del baño térmico (30 °C en todos los casos) y el flujo de aire, el cual se ajusta utilizando un teclado matricial.
- Inicialmente, mediante el control de válvulas, el sensor es expuesto a un flujo de aire limpio con una baja humedad relativa ($\approx 10\%$ HR). En esta etapa se observa el comportamiento de la línea base del sensor, que debe mantenerse estable a una frecuencia constante.
- Posteriormente, se realiza el primer cambio en la posición de los pistones de las válvulas, permitiendo el paso del flujo de aire que contiene la mezcla del COV con la humedad relativa previamente seleccionada. Esto provoca una amortiguación en la frecuencia de oscilación del sensor.
- Una vez obtenida la respuesta, se invierte nuevamente la posición de los pistones para restablecer el flujo de aire limpio con baja HR, y se espera hasta que el sistema retorne a su línea base y se estabilice.
- Este procedimiento se repite de forma sistemática para cubrir todo el rango de humedades relativas de interés.
- Finalmente, los datos adquiridos son analizados y graficados utilizando software especializado para su posterior interpretación.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Sensores elaborados

Se construyeron sensores a base de resonado de cuarzo (QCM) de frecuencias natural de oscilación de 12 MHz, el protocolo de fabricación de sensores consiste en retirar la cubierta metálica, posteriormente se limpia la superficie de cada uno de los sensores con un baño UV-Ozono, en el cual se limpian las impurezas superficiales de las obleas de cuarzo, se procede a depositar una gota de disolución mediante el método de casting. Se hicieron depositos a diferentes sensores con películas de etil-celulosa, PMMA, Apiezon L y Apiezon T las espesores estimados de cada uno de los sensores se estiman mediante la ecuación de Sauerbray.

Sensor	1	2	6	7
Película	EC	Apiezon T	PMMA	Apiezon L
Fo-Abierto [Hz]	11999921	11993586	11994825	11990466
Fo-Película [Hz]	11990192	119867223	11975422	11990466
Δf [Hz]	-9730	-6864	-19402	-5145
Espesor (μm)	0.26226	0.23112	0.47638	0.17625

Cuadro 4.1: Tabla de sensores elaborados 12 MHz

4.2. Control de humedad relativa

Los cambios realizados a nuestra planta de control fueron con el motivo de alcanzar una mayor estabilidad en el valor de humedad relativa deseada, es decir con la configuración anterior ya

se había alcanzado un error absoluto menor a 1%, sin embargo, las fluctuaciones en el valor deseado eran considerables, es por ello que mediante la nueva configuración se esperaba que ese inconveniente se viera mejorado. Los resultados finales de la nueva etapa de control se presentan en la figura 4.1 y se observa que los escalones de valores deseados se marcan firmes y estables. El tiempo de respuesta también se mejoro a tiempos menores a 5 min, Se logro el objetivo planteado con esta optimización y se espera que las mediciones con los sensores QCM para los compuestos a caracterizar sean mucho más estables. (Fig. 4.1).

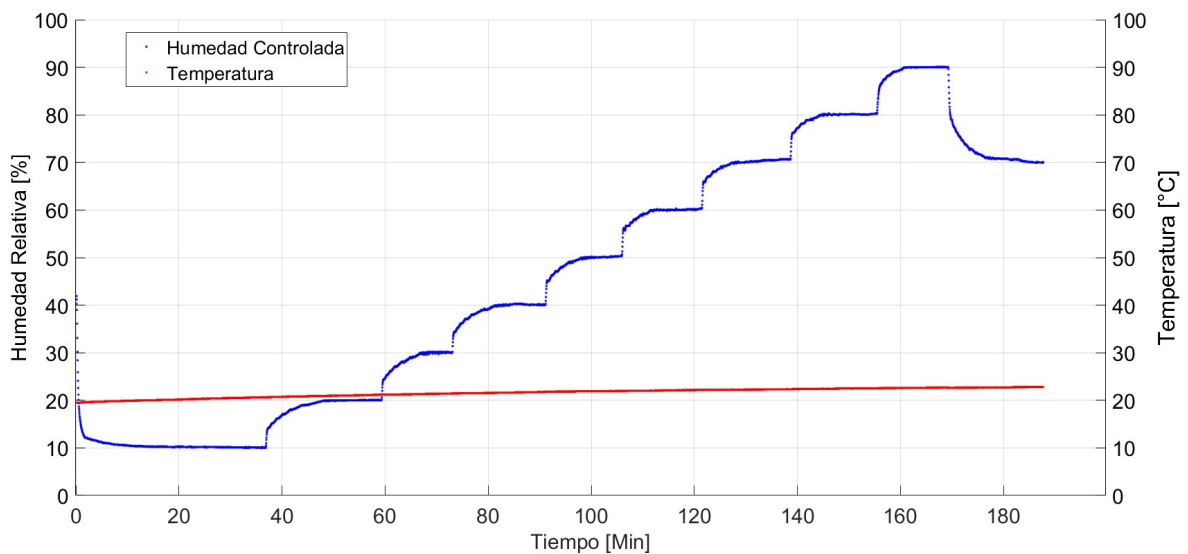


Figura 4.1: Humedad relativa controlada.

En la Fig. 4.2 podemos observar el comportamiento de los parámetros de control durante el rango completo de humedades relativas que se controlan, se puede analizar que el parámetro proporcional crece inmediatamente conforme se selecciona una humedad relativa deseada y conforme va aumentando el tiempo este parámetro proporcional empieza a disminuir, mientras que el parámetro integral empieza muy pequeño y va aumentando conforme pasa el tiempo, de esta manera se concluye que la parte proporcional aporta de primera instancia el cambio de humedades, mientras que el parámetro integral es aquel que conlleva toda la parte de control en los escalones deseados. Así mismo la salida del ciclo del trabajo es la suma de estos dos parámetros conforme se explico en la ecuación del algoritmo de control implementada en este trabajo.

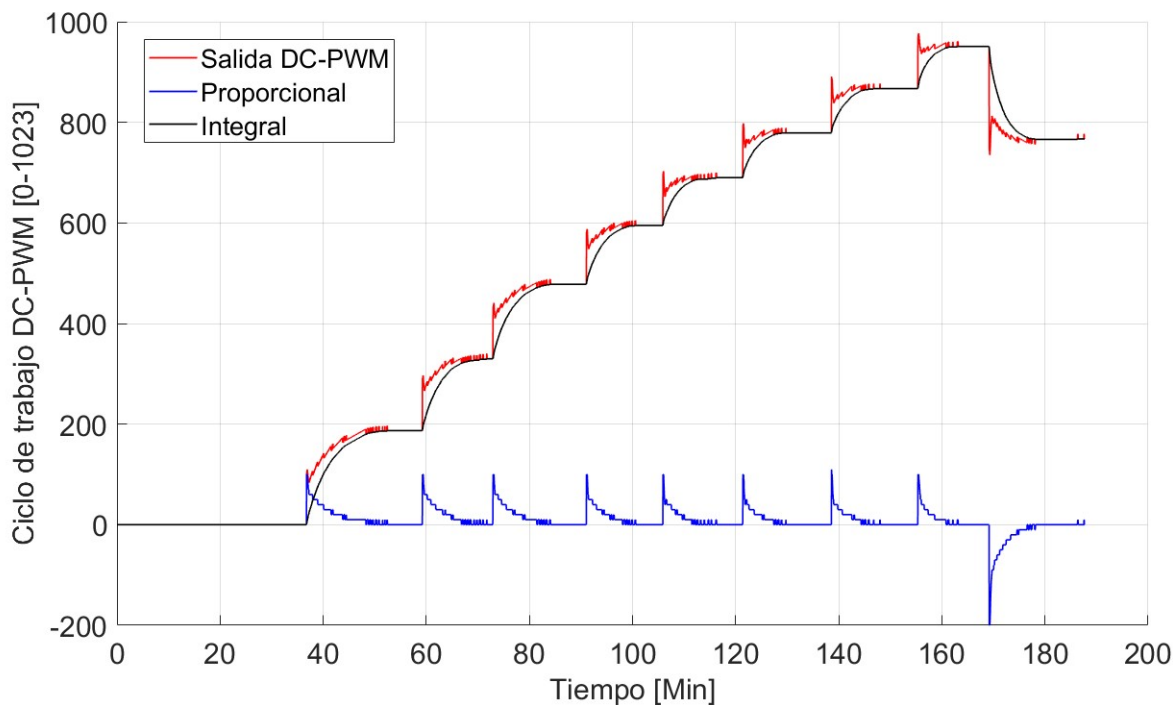


Figura 4.2: Parámetros proporcionales, integrales y salida Ciclo de trabajo PWM

4.3. Respuestas del arreglo de sensores a Etanol, Heptano y Etil-Acetato

Se realizaron las mediciones para la caracterización del arreglo de sensores QCM de 12 MHz con películas sensibles de Etil-Celulosa, PMMA, Apiezon T y Apiezon L a los compuestos etanol, etil-acetato y heptano. Las mediciones se realizaron en incrementos de humedad relativa partiendo de una humedad del $\approx 10\%$ a la cual asociamos al valor de la frecuencia de cada uno de los sensores conocido como respuesta en estado de línea base, para que posteriormente se realizaran las diferentes mediciones en incrementos a 30 %, 45 % 60 % y 75 % de HR.

La figura 4.3 muestra el comportamiento de la respuesta de los 4 sensores a variaciones de humedad con una concentración fija de 869 ppm de Etanol, se observa que los sensores de Apiezon L y Apiezon T responden muy poco a este compuesto así como a incrementos en la HR debido a sus propiedades hidrofóbicas como ya se había mencionado anteriormente. De esta manera se procedió a realizar las mediciones correspondientes a concentraciones de 1534, 1158 y 869 ppm de Etanol en función de valores de HR del 30 % 45 % 60 % 75 % HR. Posteriormente se realizó el

estudio y ajuste de las respuestas experimentales como se puede visualizar en la figura 4.4 en la que se observa que cada sensor tiene su región independiente de respuesta, solo los sensores de las grasas Apiezon T y Apiezon L a humedades y concentraciones bajas se intersecan los planos de ajuste, esto debido a que sus valores son muy pequeños y similares entre sí. También la tabla 4.2 muestra las ecuaciones de ajuste del modelo experimental donde se realiza un simple despeje de la variable C relacionada con la concentración del compuesto de tal manera que cuando se requiera conocer el valor de concentración desconocido pueda estimarse en función del valor de la respuesta en [Hz] y el valor de la humedad relativa [%]. En la tabla 4.3 podemos observar los estudios de significancia P-value que nos permiten determinar si el modelo propuesto es adecuado para nuestros experimentales, así como la significancia de los coeficientes asociados a las variables las variables humedad relativa y concentración para poder evaluar la significación de cada uno de ellos [87].

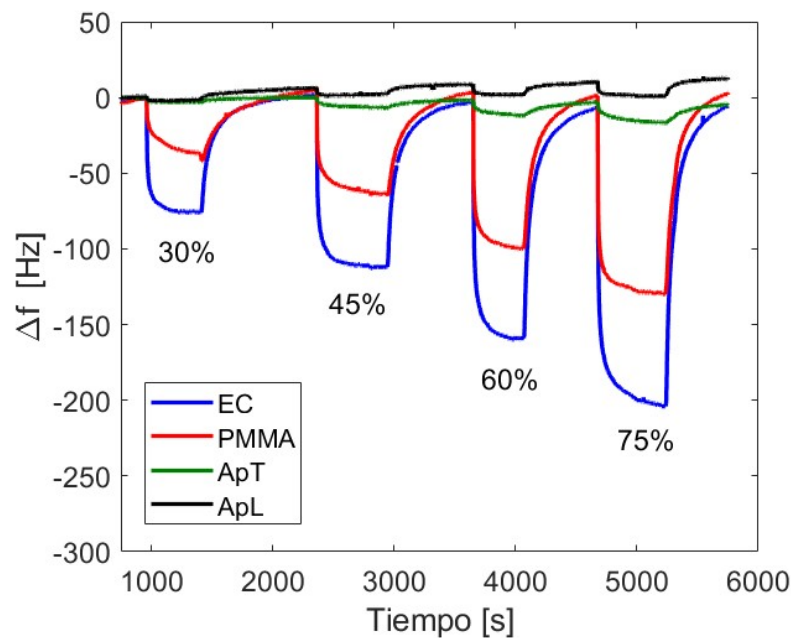


Figura 4.3: Respuestas de los 4 sensores a etanol a variaciones de HR con una concentración fija de 869 ppm.

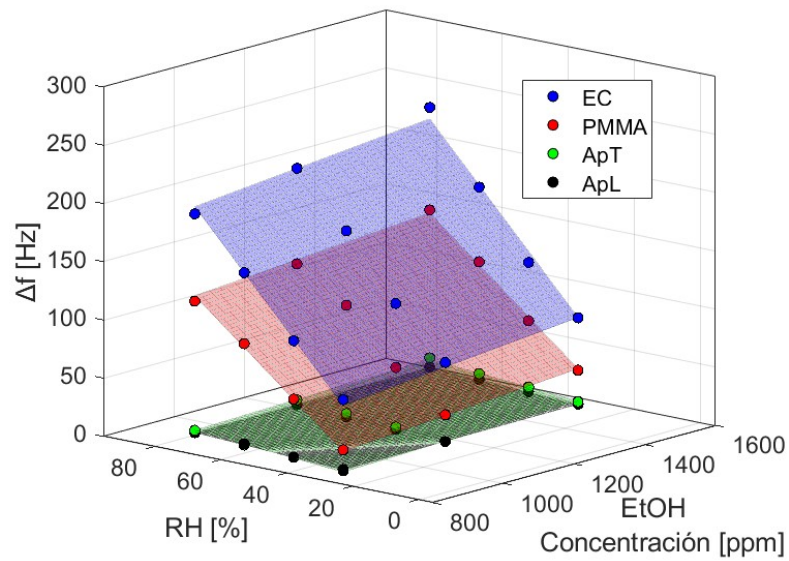


Figura 4.4: Ajuste al plano de las mediciones de los 4 sensores a etanol en función de HR y concentraciones de etanol.

Sensor	Ecuación de ajuste	R^2	RMSE [Hz]	% Respecto a la máxima respuesta
Etil Celulosa	$\Delta F = 0.1784C + 2.496HR - 98.1$ $C = 5.605\Delta F - 13.99HR + 549.88$	0.9774	9.5908	3.4 %
PMMA	$\Delta F = 0.0276C + 1.833HR + 4.18$ $C = 36.23\Delta F - 66.41HR - 151.41$	0.9792	5.2509	2.8 %
Apiezon T	$\Delta F = 0.0061C + 0.153HR - 4.029$ $C = 163.9\Delta F - 25.08HR + 660.4$	0.9808	0.4582	3.2 %
Apiezon L	$\Delta F = 0.0035C + 0.061HR - 2.152$ $C = 285.7\Delta F - 17.42HR + 614.85$	0.9579	0.2971	4.9 %

Cuadro 4.2: Ecuaciones de ajuste con las nuevas mediciones de los 4 sensores a etanol

SENSOR	Modelo p-Value	C p-value	HR p-value	Termino Independiente
EC	3.59E-10	0.0007	1.03E-10	4.78E-05
PMMA	8.78E-11	0.00015	2.55E-11	3.80E-07
Apiezon L	2.08E-08	1.69E-06	2.11E-08	1.18E-06
Apiezon T	6.01E-08	0.0252	1.71E-08	0.011019

Cuadro 4.3: Valores P para la significancia del modelo

La figura 5 muestra el comportamiento de la respuesta de los 4 sensores a variaciones de humedad con una concentración fija de 1503 ppm de heptano. De esta manera se procedió a realizar las mediciones correspondientes a concentraciones de 1835, 1503 y 1208 ppm de heptano en función de valores de HR del 30 % 45 % 60 % 75 % HR. Posteriormente se realizó el estudio y ajuste de las respuestas experimentales como se puede visualizar en la figura 4.5 en la que se observa que los sensores con películas de PMMA, Apiezon T y Apiezon L a concentraciones altas y humedades bajas tienen valores muy similares, lo que provoca que los planos de ajuste se observen intersecados, lo cual podría tener problemas a futuro para discriminar y clasificar los COV's debido a las respuestas similares entre estos sensores. También en la tabla 4.4 se puede observar las ecuaciones de ajuste del modelo experimental donde se realiza un simple despeje de la variable C relacionada con la concentración del compuesto de tal manera que cuando se requiera conocer el valor de concentración desconocido pueda estimarse en función del valor de la respuesta en [Hz] y el valor de la humedad relativa [%]. Así como parámetros para evaluar el modelo como el R^2 , el $RMSE$. Y para evaluar la significancia de las variables se hizo el mismo estudio P-value mostrado en la tabla 4.4 en el cual se muestra los valores P para el modelo general y para cada termino.

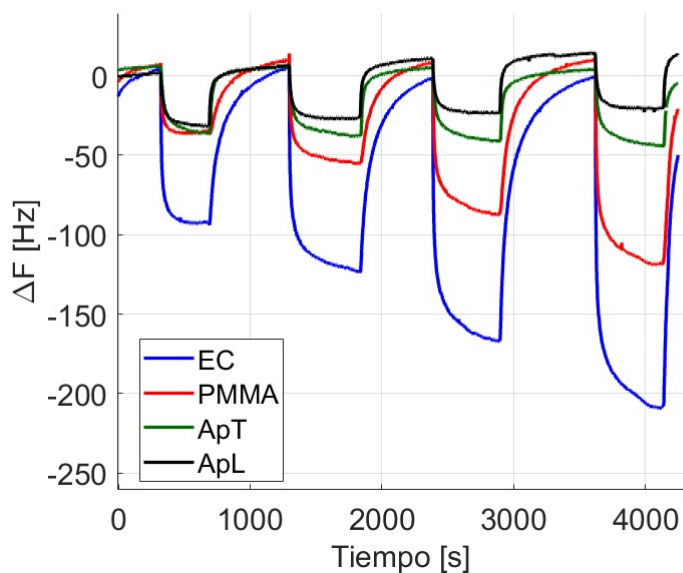


Figura 4.5: Respuestas de los 4 sensores a Heptano a variaciones de HR con una concentración fija de 1503 ppm.

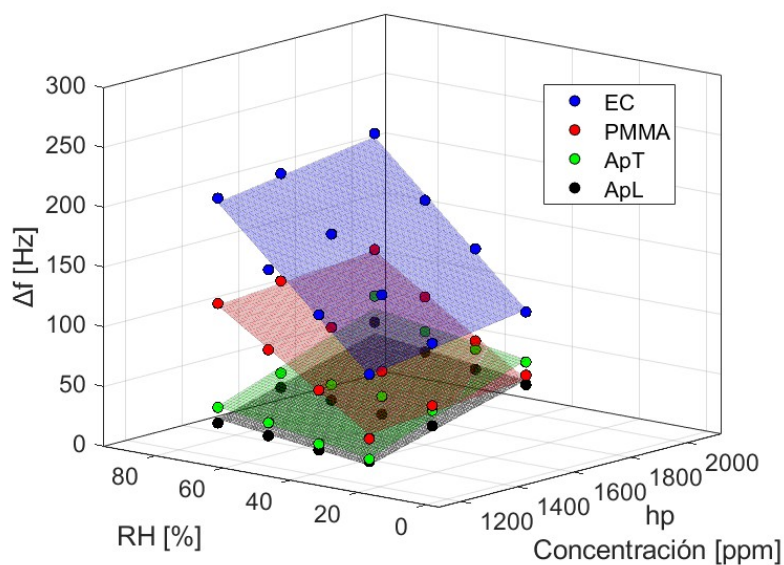


Figura 4.6: Ajuste al plano de las mediciones de los 4 sensores en función de HR a diferentes concentraciones de heptano.

Sensor	Ecuación de ajuste	R^2	RMSE [Hz]	% Respecto a la máxima respuesta
Etil Celulosa	$\Delta F = 0.03712C + 2.096HR - 45.07$ $C = 26.93\Delta F - 56.46HR + 1214.17$	0.9938	4.19	2 %
PMMA	$\Delta F = 0.012786C + 2.24HR - 9.255$ $C = 78.24\Delta F - 175.27HR - 724.17$	0.9128	13.45	8 %
Apiezon T	$\Delta F = 0.0804C + 0.4422HR - 110$ $C = 12.43\Delta F - 5.5HR + 1368$	0.9528	5.41	5 %
Apiezon L	$\Delta F = 0.0668C + 0.3467HR - 88.15$ $C = 14.95\Delta F - 5.18HR + 1318.03$	0.9479	4.41	6 %

Cuadro 4.4: Ecuaciones de ajuste con las nuevas mediciones de los 4 sensores a heptano.

SENSOR	Modelo p-Value	C p-value	HR p-value	Termino Independiente
EC	1.16e-10	6.41e-05	3.54e-11	0.00078
PMMA	1.71e-05	0.4719	4.70e-06	0.7581
Apiezon L	1.07e-06	5.0e-07	0.00104	6.065e-06
Apiezon T	1.68e-06	7.9e-07	0.00137	7.103e-06

Cuadro 4.5: Valores P para la significancia del modelo.

La figura 4.7 muestra el comportamiento de la respuesta de los 4 sensores a variaciones de humedad con una concentración fija de 1798 ppm de etil-acetato. De esta manera se procedió a realizar las mediciones correspondientes a concentraciones de 2054, 1798 y 1590 ppm de etil-acetato en función de valores de HR del 30 % 45 % 60 % 75 % HR. Posteriormente se realizó el estudio y ajuste de las respuestas experimentales como se puede visualizar en la figura 4.8 en la que se observa que cada sensor tiene su región independiente de respuesta, solo los sensores de las grasas Apiezon T y Apiezon L a humedades y concentraciones bajas se intersecan los planos de ajuste, esto debido a que sus valores son muy pequeños y similares entre sí. También en la tabla 4.6 se puede observar las ecuaciones de ajuste del modelo experimental donde se realiza un simple despeje de la variable C relacionada con la concentración del compuesto de tal manera que cuando se requiera conocer el valor de concentración desconocido pueda estimarse en función del valor de la respuesta en [Hz] y el valor de la humedad relativa [%].

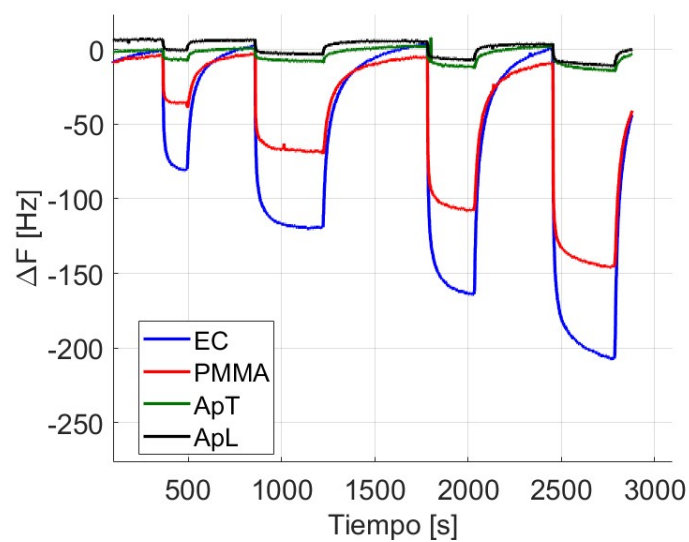


Figura 4.7: Respuestas de los 4 sensores a Etil-acetato a variaciones de HR con una concentración fija de 1798 ppm.

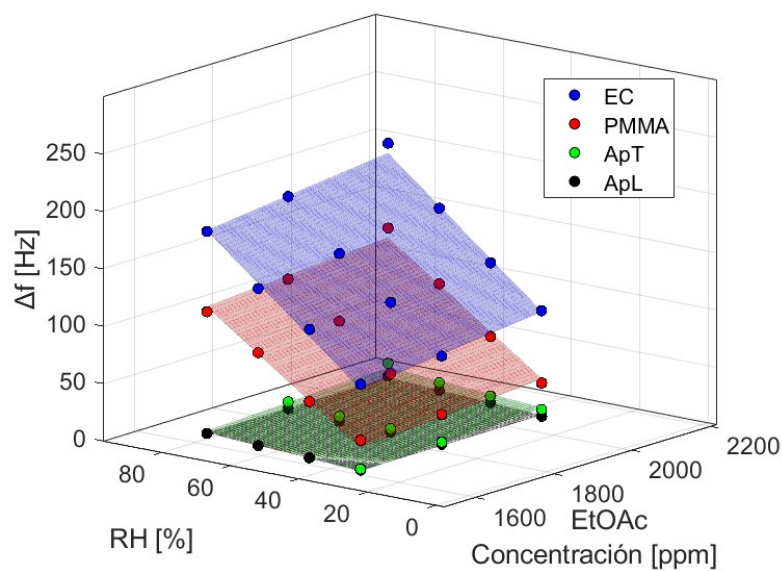


Figura 4.8: Ajuste al plano de las mediciones de los 4 sensores en función de HR a diferentes concentraciones de etil-acetato.

Sensor	Ecuación de ajuste	R^2	RMSE [Hz]	% Respecto a la máxima respuesta
Etil Celulosa	$\Delta F = 0.0419C + 2.489HR - 64.36$ $C = 20.32\Delta F - 50.59HR + 1308.39$	0.9914	4.55	2%
PMMA	$\Delta F = 0.02603C + 2.153HR - 80.35$ $C = 38.41\Delta F - 82.71HR - 3086.82$	0.9838	4.58	3%
Apiezon T	$\Delta F = 0.0160C + 0.2022HR - 26.68$ $C = 62.22\Delta F - 12.58HR + 1660.24$	0.89	1.8	7%
Apiezon L	$\Delta F = 0.00048C + 0.144HR + 0.793$ $C = 2077.7\Delta F - 299.1HR + 1648.6$	0.9248	0.79	5%

Cuadro 4.6: Ecuaciones de ajuste con las nuevas mediciones de los 4 sensores a etil-acetato.

Esta caracterización permite utilizar los cambios en frecuencia y humedad relativa para estimar con precisión la concentración de dicho compuesto, lo que podría tener importantes aplicaciones en diversos campos como la monitorización medioambiental y la detección de diferentes compuestos químicos. En la tabla 4.5 se puede observar los estudios de significancia P-value que nos permiten determinar si el modelo propuesto es adecuado para nuestros experimentales, así como la significación de los coeficientes asociados a las variables las variables humedad relativa y concentración para poder evaluar la significación de cada uno de ellos. En la Figura 4.9 podemos ver la gráfica que muestra las sensibilidades de los sensores, se entiende que a partir de las ecuaciones de ajuste se entiende que a partir de las ecuaciones de ajuste los coeficientes de estas variables independientes representan la sensibilidad de cada uno de los sensores a los compuestos y a la humedad relativa.

SENSOR	Modelo p-Value	C p-value	HR p-value	Termino Independiente
EC	4.99e-10	0.00019	1.505e-10	0.00092
PMMA	2.02e-09	0.00465	5.729e-10	0.00019
Apiezon L	3.95e-05	0.00024	0.000110	0.00067
Apiezon T	8.76e-06	0.7010	2.354e-06	0.7411

Cuadro 4.7: Valores P para la significancia del modelo.

4.3.1. Sensibilidad de los sensores

La sensibilidad del sensor se define como la tasa de cambio en la respuesta del sensor con respecto a una variable de interés; en otras palabras, es la derivada parcial de la respuesta con respecto a dicha variable. En nuestro caso, tenemos dos variables independientes: la concentración y la humedad relativa (C y RH). Para simplificar, se consideraron como dos sensibilidades separadas, una para la concentración y otra para la humedad relativa, tal como se describe en la Ecuación 4.1:

$$S_c = \frac{\partial \Delta f}{\partial C}, \quad S_{RH} = \frac{\partial \Delta f}{\partial RH} \quad (4.1)$$

donde S_c y S_{RH} representan la sensibilidad del sensor con respecto a la concentración y a la humedad relativa, respectivamente.

Dado que la pendiente asociada a la concentración tiene unidades de Hz/ppm [88] y la pendiente asociada a la humedad relativa tiene unidades de Hz/%RH, cada sensor con un recubrimiento diferente tendrá distintos valores de sensibilidad debido a sus propiedades fisicoquímicas frente a los compuestos EtOH, Hp y EtOAc, así como frente al valor de humedad relativa al cual fueron expuestos [89].

En el caso de la humedad relativa, el sensor comercial (DHT22) proporcionó información en unidades de %RH, por lo que fue necesario realizar una conversión de %RH a ppm utilizando información sobre la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura de medición (25°C). Usando la ley de Dalton, se pudo estimar la concentración en ppm de vapor de agua para las condiciones experimentales de 30 %, 45 %, 60 % y 75 % RH, que corresponden a 12176 ppm, 18263 ppm, 24352 ppm y 30440 ppm, respectivamente.

La Figura 4.9 muestra la comparación de la sensibilidad de cada sensor frente a los tres VOCs y frente a la humedad relativa. Se observa que la sensibilidad a la humedad relativa parece ser menor, lo cual puede explicarse ya que la concentración de humedad relativa en ppm es al menos 10 veces mayor que la de todos los VOCs; por tanto, su contribución a la respuesta del sensor será más significativa que la de los VOCs.

El sensor con mayor sensibilidad a EtOH y EtOAc fue aquel con recubrimiento de EC, con un S_c de 0.03 Hz/ppm y 0.041 Hz/ppm, respectivamente. El segundo sensor con mayor afinidad a EtOH y EtOAc fue el recubierto con PMMA, con un S_c de 0.023 Hz/ppm y 0.026 Hz/ppm, respectivamente. Es notable que los sensores con recubrimientos de ApT y ApL muestran muy

baja afinidad por estos compuestos, con sensibilidades S_c de 0.0080 Hz/ppm y 0.0012 Hz/ppm para EtOH, y 0.016 Hz/ppm y 0.00048 Hz/ppm para EtOAc.

En contraste, para el caso del Hp, los sensores con mayor afinidad fueron los de ApT y ApL, con valores de sensibilidad S_c de 0.08 Hz/ppm y 0.06 Hz/ppm, respectivamente. Los valores de sensibilidad a la humedad relativa fueron muy similares en los sensores con EC y PMMA, con un S_{RH} promedio de 0.006 Hz/ppm para EC y 0.005 Hz/ppm para PMMA. En contraste, los sensores con ApT y ApL presentaron valores promedio de S_{RH} de 0.0006 Hz/ppm, debido a las propiedades hidrofóbicas de estos recubrimientos, como se mencionó anteriormente.

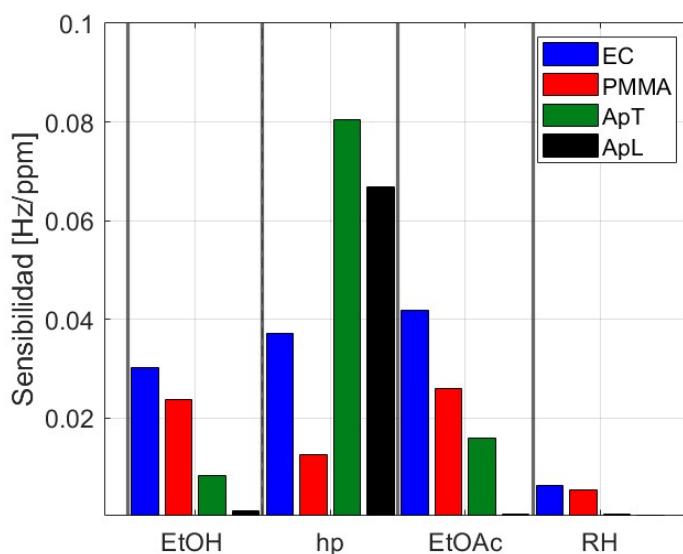


Figura 4.9: Sensibilidades del conjunto de sensores para los 3 compuestos diferentes etanol, heptano y acetato de etilo, así como para la humedad relativa.

4.4. Análisis de Componentes Principales (PCA) para Clasificación

El análisis de componentes principales se utilizó como técnica de extracción de características para clasificar las respuestas del arreglo de 4 sensores que detectan la presencia de tres compuestos químicos diferentes: EtOH, Hp y EtOAc, en diferentes valores de humedad relativa (30 %, 45 %, 60 % y 75 %).

Al aplicar PCA, el objetivo es reducir la dimensionalidad de los datos, identificando las direc-

ciones de máxima varianza para representar la información en un espacio de menor dimensión [63]. Cabe destacar que se utilizaron las respuestas del arreglo de 4 sensores, añadiendo el valor de humedad relativa como una quinta característica. Esta técnica facilita la visualización y el análisis de los datos, especialmente al trabajar con múltiples variables.

Por otro lado, se calcularon las distancias de Mahalanobis (MD) desde los centros de los conjuntos de datos hasta todos los puntos. Estas distancias proporcionan una medida de proximidad entre los conjuntos, permitiendo una primera aproximación a la clasificación. Se utilizó un criterio de 2σ , lo que significa que un punto de medición pertenece a un conjunto de datos si su MD es menor a 2σ , asegurando una probabilidad de pertenencia del 95 %.

En la Figura 4.10, se muestran los grupos asociados con los compuestos utilizando los dos primeros componentes principales (PC1 y PC2) para los cuatro valores de humedad relativa: 5a) 30 %, 5b) 45 %, 5c) 60 % y 5d) 75 %, respectivamente. Se dibujaron elipses con radios de 2σ alrededor de los conjuntos de puntos para visualizar los tres diferentes compuestos químicos, basados en las características extraídas del arreglo de sensores.

En los datos asociados con la humedad relativa del 30 % (Figura 4.10 a), se puede destacar que las bajas concentraciones de heptano se superponen con las elipses de pertenencia de altas concentraciones de EtOH y con las bajas concentraciones de EtOAc. Por lo tanto, se puede decir que un análisis visual mediante PCA en dos dimensiones no sería completamente útil para la clasificación, ya que se observan solapamientos en niveles más altos de humedad relativa (Figuras 4.10a–d).

En el recuadro de las Figura 4.10 a–d se muestran los diagramas de caja (boxplots) correspondientes a las distancias MD desde los grupos de compuestos hacia un compuesto específico, para todos los valores de humedad relativa. Se observa que, en general, la MD de cada compuesto respecto a sí mismo es menor que 2σ , mientras que la distancia hacia otros compuestos es mucho mayor que 2σ , lo que indica que es posible clasificar todos los compuestos sin ambigüedad, con al menos un 95 % de confianza.

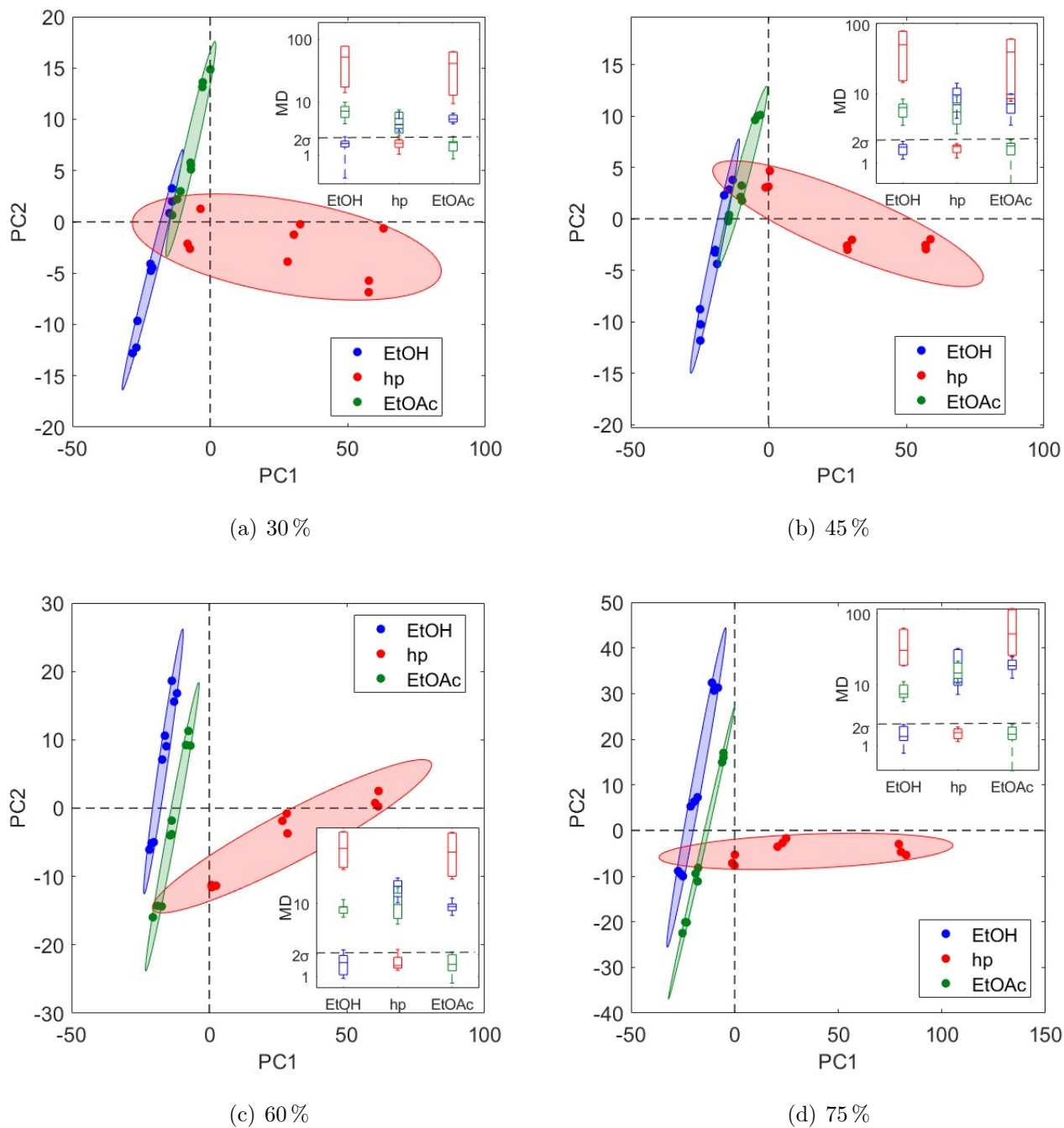


Figura 4.10: PC1 vs PC2 a 30, 45, 60, 75 % de humedades relativas.

4.5. Análisis PCA con el logaritmo natural del coeficiente de partición $\ln K$

Las Figuras 4.11a–d presentan los resultados del análisis de componentes principales (PCA) aplicando los valores del logaritmo natural del coeficiente de partición, $\ln(K)$, para cada uno de los niveles de humedad relativa evaluados (30 %, 45 %, 60 % y 75 %). Esta transformación logarítmica tiene como propósito normalizar la distribución de los datos y resaltar las diferencias entre las respuestas de los sensores frente a los distintos compuestos químicos. Como puede observarse, la distribución de los puntos correspondientes a cada compuesto (EtOH, hp y EtOAc) muestra una mayor separación en el espacio de las componentes principales en comparación con los resultados del PCA sin transformar, presentados en la sección anterior. Esta mayor separación sugiere que el uso de $\ln(K)$ como variable de entrada mejora sustancialmente la discriminación entre los grupos, facilitando así su clasificación.

Se observa únicamente un leve traslape entre las respuestas de EtOH y EtOAc a una humedad relativa del 45 %, lo cual indica que, aunque los datos están mejor agrupados, aún existen ciertas similitudes en las respuestas de los sensores ante estos dos compuestos bajo condiciones específicas. Esta cercanía puede atribuirse a la similitud en la polaridad y propiedades fisicoquímicas de EtOH y EtOAc, que podrían provocar interacciones similares con ciertos recubrimientos sensores.

Adicionalmente, en los recuadros de cada figura se incluyen diagramas de caja (boxplots) que representan las distancias de Mahalanobis (MD) desde cada conjunto de datos hacia los centroides de los distintos grupos de compuestos. Estas distancias ofrecen una medida cuantitativa de la separación entre los grupos en el espacio de las componentes principales. En general, se observa que las MD de cada compuesto respecto a su propio grupo son consistentemente menores que 2σ , mientras que las distancias hacia otros grupos superan ampliamente este umbral. Esto confirma que, estadísticamente, es posible clasificar las muestras con un nivel de confianza superior al 95 %, lo que valida la efectividad del enfoque basado en PCA con $\ln(K)$ como variable discriminante.

No obstante, aunque los resultados sugieren una clasificación robusta, persiste una proximidad significativa entre los puntos asociados con EtOH y EtOAc, lo que podría comprometer la precisión del modelo ante ciertas condiciones experimentales o valores límite. Para mejorar aún más la separación entre estos compuestos y lograr una clasificación más precisa, se procedió a implementar un segundo método de clasificación utilizando un modelo de análisis discriminante cuadrático

canónico (QDA, por sus siglas en inglés), el cual es capaz de considerar las diferencias en la forma y orientación de las distribuciones de cada clase en el espacio multivariado.

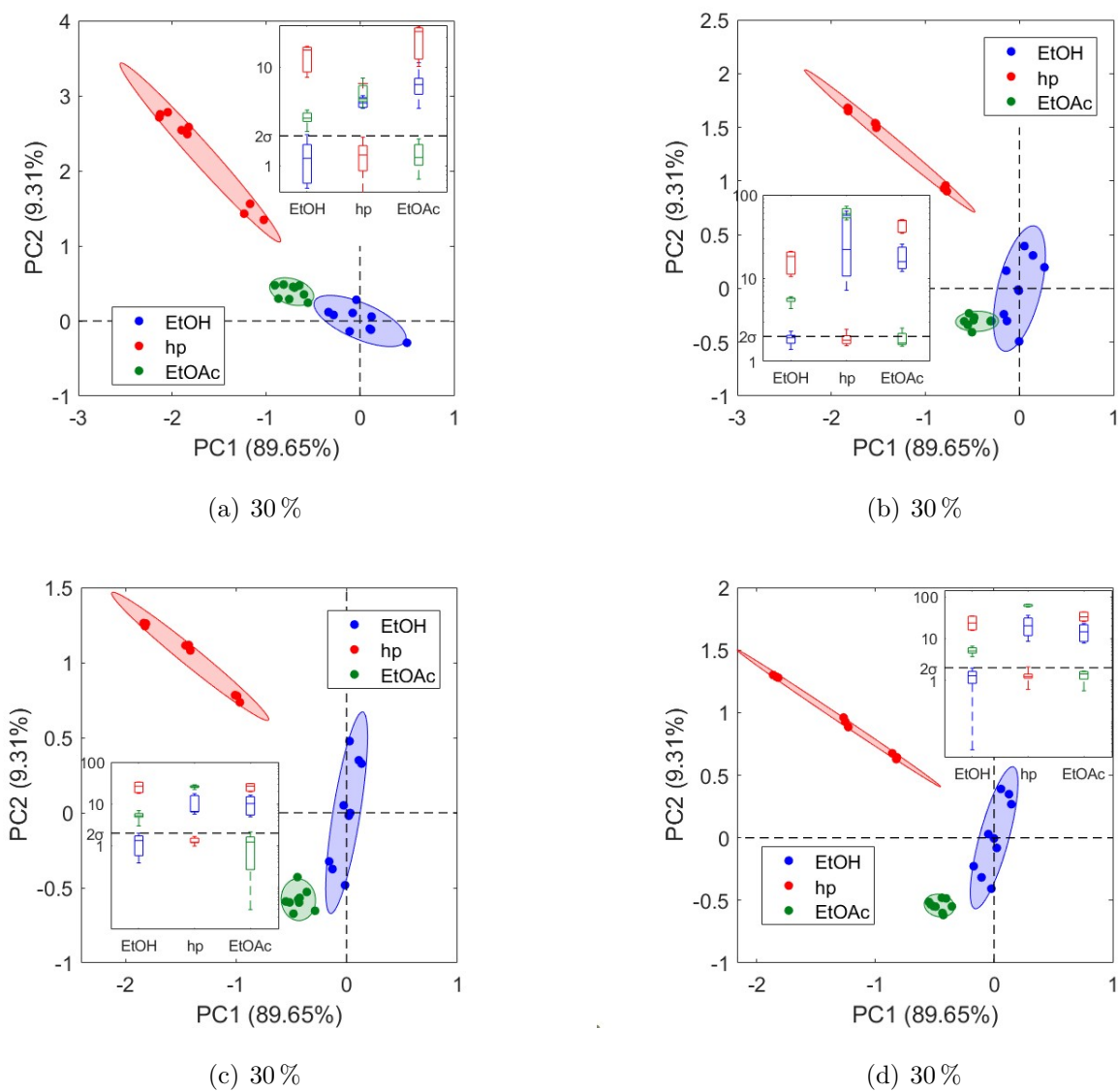


Figura 4.11: PC1 vs PC2 con $\ln(K)$ a 30, 45, 60, 75% de humedades relativas

4.6. Clasificación usando análisis canónico de discriminantes

Con el objetivo de lograr una clasificación más robusta y eficiente de los compuestos químicos evaluados (EtOH, Hp y EtOAc), se implementó un análisis discriminante cuadrático (QDA, por sus siglas en inglés) para cada uno de los niveles de humedad relativa considerados (30 %, 45 %, 60 % y 75 %). Esta técnica de clasificación supervisada toma en cuenta no solo la media y la covarianza de cada grupo, sino también la posible diferencia en la forma y orientación de las distribuciones de las clases, lo cual proporciona límites de decisión más flexibles y precisos que los obtenidos mediante un análisis discriminante lineal (LDA).

Las Figuras 4.12a–d muestran los resultados obtenidos con el modelo QDA, en los cuales se observa que los datos experimentales correspondientes a los tres compuestos son clasificados correctamente con una precisión del 100 % para cada nivel de humedad. Este resultado indica que el modelo es capaz de distinguir adecuadamente las respuestas del arreglo de sensores para cada compuesto bajo las diferentes condiciones de humedad, confirmando su alta capacidad de discriminación.

El modelo QDA calcula las probabilidades de pertenencia de cada punto a una clase determinada basándose en su distancia cuadrática respecto a los límites de decisión definidos por el modelo. Cabe destacar que estas probabilidades no necesariamente asignan un 100 % de pertenencia a la clase «correcta» aun cuando el punto se encuentra dentro del límite de decisión correspondiente. Esto se debe a que los límites generados por el modelo no son lineales, sino superficies cuadráticas que dividen el espacio en función de la varianza y covarianza de cada grupo. Cuando las distribuciones de dos clases se superponen parcialmente, o cuando un punto se encuentra cercano al límite entre dos regiones, el modelo puede asignar una probabilidad distinta de cero a más de una clase.

Estas probabilidades de pertenencia representan la confianza estadística que el modelo tiene en que un punto dado pertenece a una clase específica. Dicha confianza depende no solo de la ubicación del punto con respecto a los límites de decisión, sino también de la forma en que los datos están distribuidos en el espacio multivariado. Por tanto, aunque un punto esté correctamente clasificado dentro de su clase, si se encuentra en una región cercana a otra clase, la probabilidad de pertenencia puede estar compartida entre ambas.

A pesar de estas posibles incertidumbres estadísticas, los resultados obtenidos muestran que

los porcentajes de pertenencia para las clasificaciones correctas se encuentran en un rango elevado, entre el 95.7% y el 100%, lo que indica una alta fiabilidad del modelo. Esto demuestra que el análisis discriminante cuadrático no solo mejora la separación visual entre los grupos en comparación con el PCA, sino que también proporciona una herramienta cuantitativa y estadísticamente sólida para la clasificación de compuestos químicos a partir de las respuestas del arreglo de sensores bajo distintas condiciones ambientales.

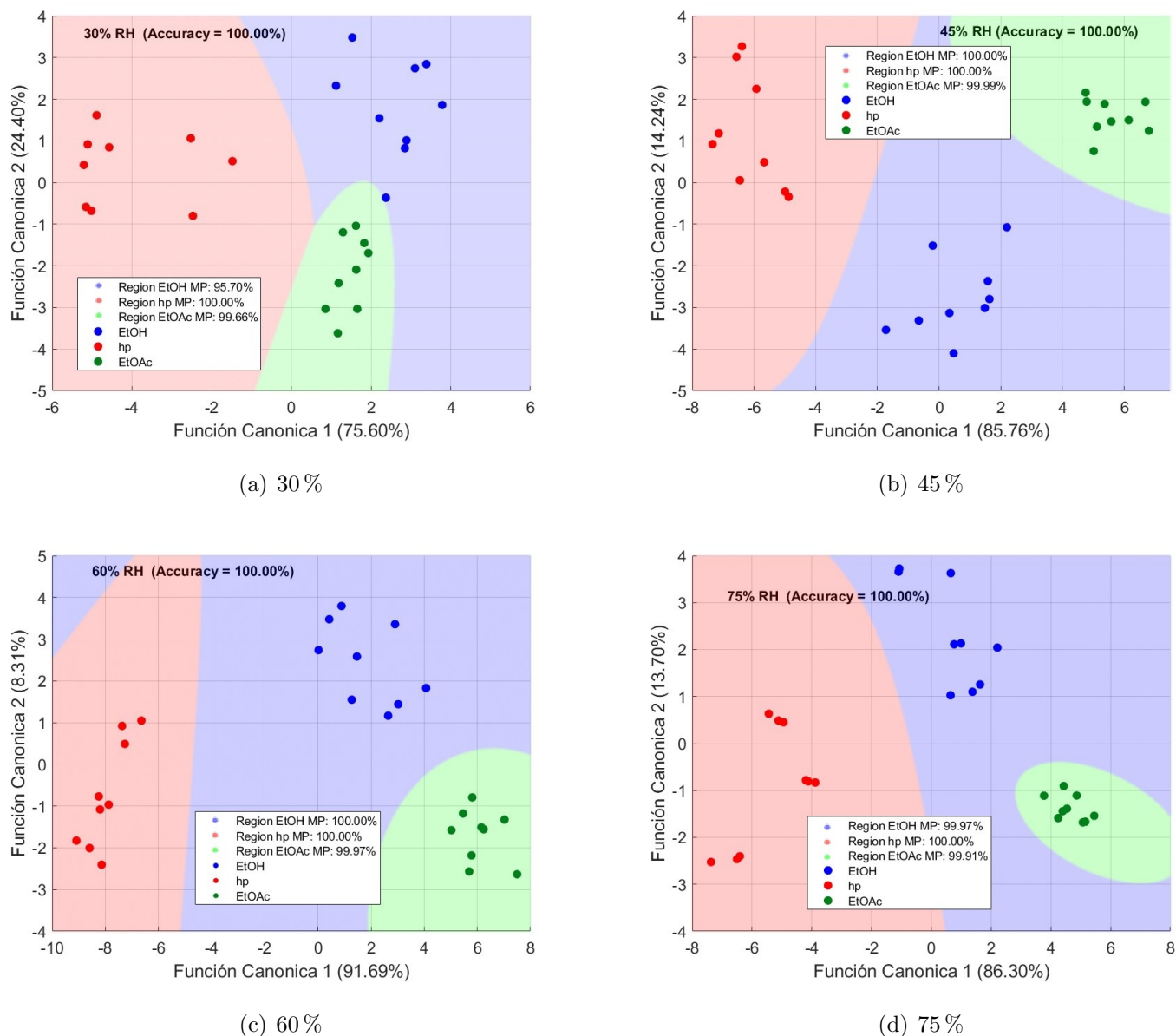


Figura 4.12: Clasificación de análisis canónico de discriminantes a los 4 diferentes valores de humedades relativas

4.7. Límite de detección (LOD) mediante regresión de componentes principales con validación cruzada

La regresión por componentes principales (PCR) es una herramienta poderosa para predecir las concentraciones de los compuestos analizados, utilizando las respuestas del arreglo de los cuatro sensores junto con la humedad relativa (RH) como una quinta característica adicional. Este enfoque permite reducir la dimensionalidad de los datos al identificar combinaciones lineales de los componentes principales que retienen la mayor variabilidad explicativa. La aplicación de PCR minimiza los efectos de multicolinealidad entre las variables originales y mejora la robustez del modelo predictivo.

Por otro lado, el límite de detección (LOD) para las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (EtOH, Hp y EtOAc) se define como la concentración más baja detectable con confianza estadística, normalmente relacionada con el nivel de ruido en los datos. En nuestro caso, tras aplicar PCR, se utilizó el error cuadrático medio (RMSE) de la regresión como una medida del LOD, ya que este parámetro cuantifica la variabilidad residual entre las concentraciones medidas y las predichas por el modelo PCR.

En este análisis, las estimaciones del LOD se obtuvieron mediante validación cruzada para garantizar la robustez y confiabilidad del modelo de regresión. La validación cruzada divide los datos en subconjuntos de entrenamiento y prueba para evaluar el desempeño del modelo PCR, reduciendo así el riesgo de sobreajuste. En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos a partir de la validación cruzada para el cálculo del LOD en función del número de componentes principales (PC) utilizados en las regresiones.

La Figura 4.13a muestra el LOD calculado para cada compuesto incluyendo todos los datos asociados a las mediciones realizadas bajo los cuatro valores de humedad relativa. Para los tres compuestos puede observarse que el LOD disminuye significativamente al utilizar dos componentes principales y permanece relativamente estable al incrementar el número de componentes, con una ligera alza para el caso del EtOH cuando se emplean cinco componentes. A partir de esta figura no fue posible determinar con claridad cuál era el número más adecuado de componentes a emplear en el modelo final.

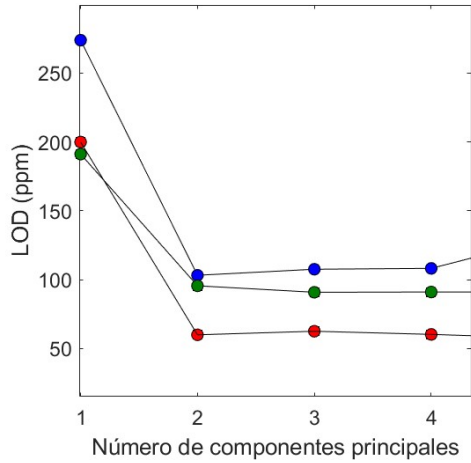
Por lo tanto, se realizó un análisis para cada compuesto subdividido por los diferentes niveles de humedad relativa utilizados en las mediciones de respuesta de los sensores, cuyos resultados

se muestran en las Figuras 4.13 b-d. En general, se observa que el LOD comienza en un valor bajo y, en algunos casos, disminuye a un mínimo antes de aumentar considerablemente, mientras que en otros casos el LOD se incrementa desde el primer componente. Además, en varios casos el LOD se mantiene estable o el valor más bajo se alcanza al utilizar tres componentes, después de lo cual se produce un incremento considerable, lo que podría indicar sobreajuste en esos casos. Por lo tanto, se puede considerar que tres componentes principales representan el valor más adecuado para definir nuestro modelo de predicción de concentraciones.

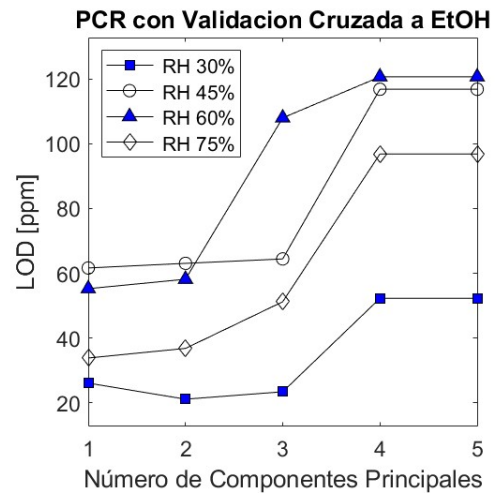
Un resumen de los valores de LOD obtenidos utilizando tres componentes principales para los diferentes casos mostrados en la Figura 8 se presenta en la Tabla 5. Puede observarse que el LOD para los compuestos, incluyendo todos los datos asociados a las cuatro mediciones de humedad relativa (LOD All-RH), alcanza valores entre 62.50 ppm y 107.54 ppm, los cuales son mucho menores que las concentraciones utilizadas para realizar las mediciones de respuesta.

Sin embargo, los LOD calculados para los datos separados por niveles de humedad para cada compuesto resultaron aún más bajos: 21.17 ppm al 30 % RH para EtOH, 8.48 ppm al 60 % RH para Hp y 19.01 ppm al 45 % RH para EtOAc, a los cuales se les denominó LOD mínimo, como se muestra en la Tabla 4.8. Es importante destacar que estos valores de LOD fueron cálculos teóricos obtenidos a partir de los modelos PCR.

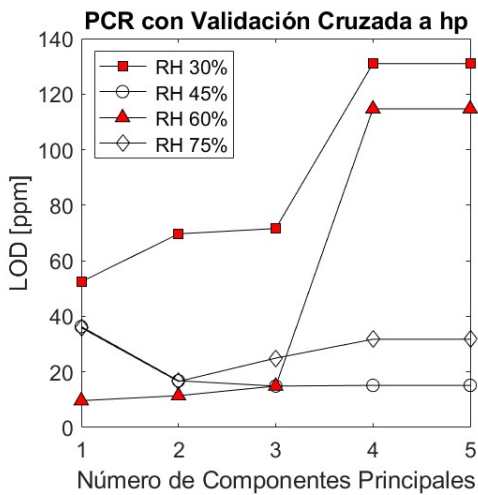
Además, de acuerdo con las ecuaciones de ajuste mostradas en las Tablas 2 a 4, el cambio de frecuencia Δf asociado a la concentración correspondiente a estos LOD se estimó directamente como el producto entre la sensibilidad del compuesto y su concentración mínima (Minimum LOD). Cabe mencionar que estos cálculos se realizaron utilizando el primer término de la ecuación de ajuste del sensor con mayor sensibilidad para cada compuesto. Los resultados mostraron que los valores obtenidos de Δf fueron menores a 1 Hz. Sin embargo, el frecuencímetro actualmente disponible tiene una resolución de 1 Hz, lo que implica que, considerando esta resolución, el LOD real que se puede medir para cada compuesto (denominado LOD instrumental) sería de 33.33 ppm para EtOH, 12.5 ppm para Hp y 25.0 ppm para EtOAc.



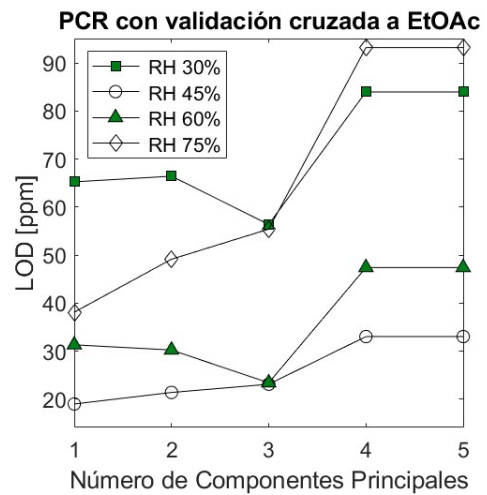
(a) LOD para EtOH vs numero de PCs



(b) LOD para hp vs numero de PCs



(c) LOD para EtOAc vs numero de PCs



(d) Mejores valores de LOD para los 3 COVs

Figura 4.13: LOD para cada compuesto a) EtOH b) hp c) EtoAc d) los valores mas pequeños de LOD para cada compuesto

Cuadro 4.8: LOD de los 3 compuestos utilizando PCR.

COV	All-RH LOD [ppm]	LOD minimo [ppm]	Δf [Hz]	LOD instrumental [ppm]
EtOH	107.54	21.17 (RH = 30 %)	0.6351	33.33
Hp	62.50	8.48 (RH = 60 %)	0.6784	12.5
EtOAc	90.81	19.01 (RH = 45 %)	0.7604	25.0

4.8. Predicción de las concentraciones usando PCR

De acuerdo con los resultados de los cálculos del LOD con validación cruzada presentados en la sección anterior, se calcularon los modelos de regresión utilizando 3 componentes principales (PCs), que fue el número óptimo para evitar el sobreajuste en los tres compuestos, empleando tanto todos los datos de humedad relativa (All-RH) como separando los valores de RH, respectivamente. Los resultados se muestran en la Figura 4.14 y 4.15, donde se comparan las concentraciones medidas con las concentraciones predichas.

Los resultados mostraron dispersiones que concuerdan con los valores de LOD estimados en la sección anterior, y coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0.9 en casi todos los casos, lo cual indica un buen ajuste entre las concentraciones medidas y las predichas.

Finalmente, podemos mencionar que, mediante el uso de PCR, es posible predecir los valores de concentración de cada compuesto y obtener valores de LOD bastante bajos, aprovechando el comportamiento de las respuestas del sensor en función de la humedad relativa.

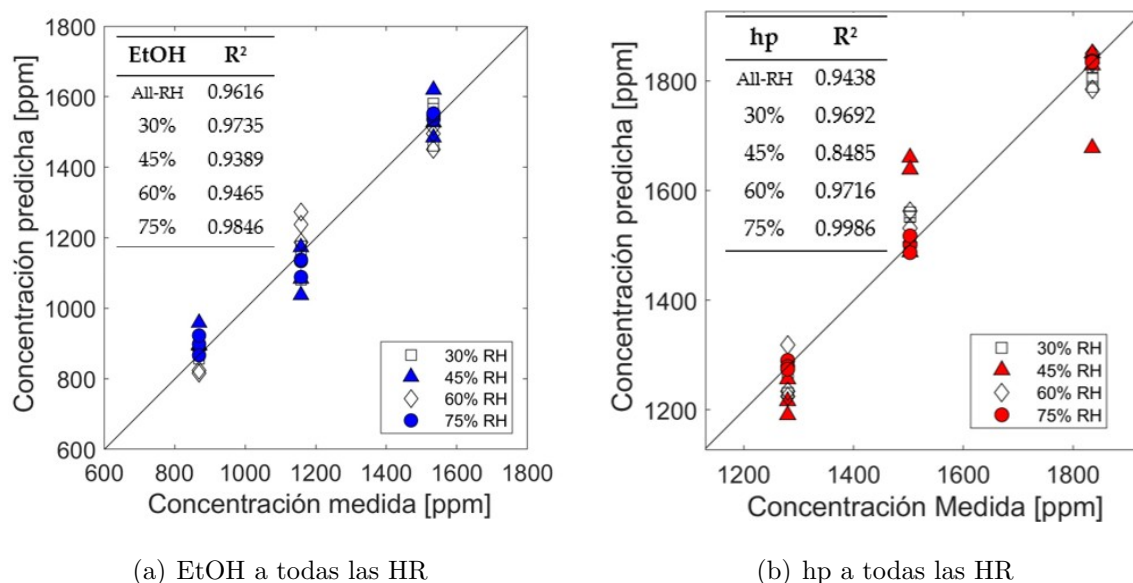
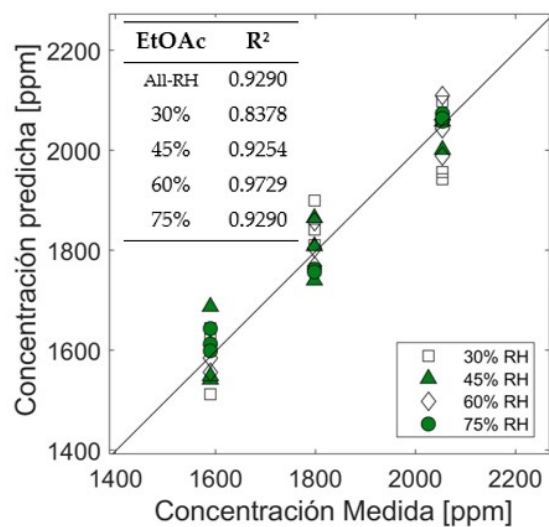


Figura 4.14: LOD para a) EtOH y b) hp considerando todas las condiciones de humedad relativa.



(a) EtOAc a todas las HR

Figura 4.15: LOD para c) EtOAc considerando todas las condiciones de humedad relativa.

Capítulo 5

Conclusiones

Se optimizó toda la planta de control de humedad relativa utilizando un método de control PI, así mismo se cambió la forma de control pasando de controlar el humidificador ultrasonico a controlar 2 controladores de flujo de masa y así controlar la mezcla de aire para lograr el valor deseado de humedad relativa, esta nueva planta funciona apropiadamente para nuestro propósito de trabajo alcanzando un error absoluto $< 1\%$.

Se crearon nuevos sensores (12 MHz) con una película sensible de Etil-Celulosa, Apiezon L, PMMA y Apiezon T.

Se llevó a cabo un estudio sobre la mejora en la discriminación de una matriz de sensores de gases de alta frecuencia basada en QCM de 12 MHz, utilizando recubrimientos de EC, PMMA, ApL y ApT depositados sobre los electrodos mediante el método de drop-casting. Las respuestas de los sensores se midieron a diferentes valores de humedad relativa (RH) y a distintas concentraciones de EtOH, Hp y EtOAc, mostrando diferentes sensibilidades.

Los primeros modelos de ajuste propuestos permitieron obtener ecuaciones para describir la respuesta en términos de desplazamientos de frecuencia en función de la humedad relativa y la concentración correspondiente del VOC, definidos como planos en un espacio tridimensional. Además, se realizó una primera aproximación a la clasificación de los compuestos utilizando PCA, la distancia de Mahalanobis (MD) con un criterio de 2σ y considerando la RH como una quinta característica. Los resultados mostraron una probabilidad de pertenencia del 95% en la discriminación de los compuestos.

Asimismo, el uso del logaritmo natural del coeficiente de partición $\ln(K)$ mejoró la pertenencia en la clasificación, y se aplicó un segundo método de clasificación mediante análisis discriminante

cuadrático canónico. El modelo mostró un desempeño excelente, alcanzando valores de precisión del 100% en la clasificación de los compuestos.

Finalmente, mediante regresión en componentes principales (PCR) con validación cruzada, se estimaron los valores de LOD para los tres compuestos, concluyendo que el uso de 3 componentes principales fue la mejor opción para evitar el sobreajuste, alcanzando límites tan bajos como 33.33 ppm para EtOH, 12.5 ppm para Hp y 25.0 ppm para EtOAc, considerando la limitación de resolución de nuestro medidor de frecuencia (1 Hz). Además, los modelos de regresión con 3 componentes permitirían predecir cualquier valor de concentración en el rango medido, independientemente de la humedad relativa.

Nuestra investigación se dirige hacia el desarrollo de sensores capaces de detectar concentraciones aún más bajas de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), con un fuerte enfoque en aplicaciones médicas. El estudio del efecto de la humedad en las respuestas del sensor es útil porque actualmente estamos trabajando en el análisis de aliento, donde la humedad relativa es un interferente muy significativo. El análisis de aliento es una alternativa no invasiva para diagnosticar enfermedades como la diabetes, que representa un problema de salud creciente a nivel mundial.

Bibliografía

- [1] K. C. Persaud, J. Bartlett, and P. Pelosi. Design strategies for gas and odour sensors which mimic the olfactory system. 1990.
- [2] Peder Wolkoff. Indoor air humidity, air quality, and health – an overview. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 221:376–390, 4 2018.
- [3] Lav R. Khot, Suranjan Panigrahi, and Dongqing Lin. Development and evaluation of piezoelectric-polymer thin film sensors for low concentration detection of volatile organic compounds related to food safety applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 153:1–10, 3 2011.
- [4] Kaiqiao Wang, Jinzhe Nie, Honghao Huang, and Fuqun He. Literature review on the indoor air vocs purification performance of metal–organic frameworks. *Sustainability*, 15, 2023.
- [5] Huiling Tai, Si Wang, Zaihua Duan, and Yadong Jiang. Evolution of breath analysis based on humidity and gas sensors: Potential and challenges, 9 2020.
- [6] Hubert Nagle Jr., Ricardo Gutiérrez-Osuna, and Susan Schiffman. The how and why of electronic noses. *Spectrum, IEEE*, 35:22–31, 1998.
- [7] Julian W Gardner and Philip N Bartlett. A brief history of electronic noses*. Technical report, 1994.
- [8] Li-Qiang Chu, Hai-Quan Mao, and Wolfgang Knoll. In situ characterization of moisture sorption/desorption in thin polymer films using optical waveguide spectroscopy. *Polymer*, 47:7406–7413, 10 2006.
- [9] F Pascal-Delannoy, B Sorli, and A Boyer. Quartz crystal microbalance (qcm) used as humidity sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 84:285–291, 9 2000.

- [10] Shouwen Yu, Xiaohua Jia, Junxuan Zhang, Wochul Yang, and Haojie Song. Recent advances in different materials for moisture resistance of metal oxide-based gas sensors: A review, 2 2025.
- [11] Marcos Rodríguez-Torres, Víctor Altuzar, Claudia Mendoza-Barrera, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcóatl, and Severino Muñoz-Aguirre. Discrimination improvement of a gas sensors' array using high-frequency quartz crystal microbalance coated with polymeric films. *Sensors*, 20:6972, 12 2020.
- [12] Yanjie Wang and Yong Zhou. Recent progress on anti-humidity strategies of chemiresistive gas sensors, 12 2022.
- [13] N. Nimsuk and T. Nakamoto. Study on the odor classification in dynamical concentration robust against humidity and temperature changes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 134:252–257, 8 2008.
- [14] Mirosław Kondratiuk, Leszek Ambroziak, Ewa Pawluszewicz, and Justyna Janczak. Discrete pid algorithm with non-uniform sampling – practical implementation in control system. page 020029, 2018.
- [15] Bryan D. Vogt, Christopher L. Soles, Hae-Jeong Lee, Eric K. Lin, and Wen li Wu. Moisture absorption and absorption kinetics in polyelectrolyte films: Influence of film thickness. *Langmuir*, 20:1453–1458, 2 2004.
- [16] Bryan D. Vogt, Christopher L. Soles, Ronald L. Jones, Chia-Ying Wang, Eric K. Lin, Wen li Wu, Sushil K. Satija, Dario L. Goldfarb, and Marie Angelopoulos. Interfacial effects on moisture absorption in thin polymer films. *Langmuir*, 20:5285–5290, 6 2004.
- [17] Kyriaki Manoli, Dimitris Goustouridis, Stavros Chatzandroulis, Ioannis Raptis, Evangelos S. Valamontes, and Merope Sanopoulou. Vapor sorption in thin supported polymer films studied by white light interferometry. *Polymer*, 47:6117–6122, 8 2006.
- [18] Malepe Lesego, Derek T. Ndinteh, Patrick Ndungu, and Messai A. Mamo. Zeolitic imidazolate framework as humidity-resistant solid state-chemiresistive gas sensors: A review, 11 2023.
- [19] R. Pallás Areny. *Sensores y Acondicionadores de señal*. Marcombo, 2005.

- [20] Tai Ikumi, Ignasi Cairó, Jan Groeneveld, Antonio Aguado, and Albert de la Fuente. Embedded wireless sensor for in situ concrete internal relative humidity monitoring. *Sensors*, 24, 3 2024.
- [21] N Bârsan and U Weimar. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of co sensing with SnO_2 sensors in the presence of humidity. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:R813–R839, 5 2003.
- [22] D. Fichou and G. Horowitz. *Molecular and Polymer Semiconductors, Conductors, and Superconductors: Overview*, pages 5748–5757. Elsevier, 2001.
- [23] Debdyuti Mandal and Sourav Banerjee. Surface acoustic wave (saw) sensors: Physics, materials, and applications. *Sensors*, 22:820, 1 2022.
- [24] Victor Altuzar, José Ortiz-Martínez, Severino Muñoz-Aguirre, Martha A Palomino-Ovando, and C Mendoza-Barrera. 2-d fdtd modeling of the extraordinary optical transmission phenomenon through gold film containing a subwavelength single slit. In *2019 16th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*, pages 1–5, 2019.
- [25] Li Yang, Rongwei Zhang, Daniela Staiculescu, C. P. Wong, and Manos M. Tentzeris. A novel conformal rfid-enabled module utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas-detection applications. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 8:653–656, 2009.
- [26] —. Pellistors employ catalytic combustion to measure combustible gases or vapours in air up to the lower explosive limit (lel). <https://www.citytech.com/technology/pellistors.asp>.
- [27] Naseer Sabri, S. A. Aljunid, M. S. Salim, R. B. Ahmad, and R. Kamaruddin. Toward optical sensors: Review and applications. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 423, page 012064, 2013.
- [28] Boris G. Gorshkov, Kivilcim Yüksel, Andrei A. Fotiadi, Marc Wuilpart, Dmitry A. Korobko, Andrey A. Zhirnov, Konstantin V. Stepanov, Artem T. Turov, Yuri A. Konstantinov, and Ivan A. Lobach. Scientific applications of distributed acoustic sensing: State-of-the-art review and perspective. *Sensors*, 22(3):1033, 2022.

- [29] Junqi Wang, Nicolas Nuóvero, Changhua Zhan, Robert Nidetz, William H. Steinecker, Seth J. Peterson, Bryan M. Brookover, and Edward T. Zellers. Microscale gas chromatography with microsensor array detection: Challenges and prospects. In *Proceedings*, volume 1, page 633, 2017.
- [30] Fabio Terzi, Laura Pigani, and Chiara Zanardi. Unusual metals as electrode materials for electrochemical sensors. *Current Opinion in Electrochemistry*, 16:157–163, 8 2019. Electrochemical Materials and Engineering • Sensors and Biosensors.
- [31] Rocío L. Pérez, Caitlan E. Ayala, Jong-Yoon Park, Jin-Woo Choi, and Isiah M. Warner. Coating-based quartz crystal microbalance detection methods of environmentally relevant volatile organic compounds. *Chemosensors*, 9:153, 6 2021.
- [32] Qiao Chen, Yao Yao, Jin Ao, Xingling Yu, Decheng Wu, Mengjie Shou, Rui Li, and Pingan Yang. Advances in quartz crystal microbalance relative humidity sensors: A review. *Measurement*, 243, 2 2025.
- [33] Nadyah Alanazi, Maram Almutairi, and Abdullah N. Alodhayb. A review of quartz crystal microbalance for chemical and biological sensing applications. *Sensing and Imaging*, 24:10, 3 2023.
- [34] Sandeep Kumar Vashist and Priya Vashist. Recent advances in quartz crystal microbalance-based sensors, 2011.
- [35] G. Sauerbrey. Verwendung von schwingquartzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, 155:206–222, 1959.
- [36] Parisa Ahmadi, Ali Jahanban-Esfahlan, Azam Ahmadi, Mahnaz Tabibiazar, and Mohammadamin Mohammadifar. Development of ethyl cellulose-based formulations: A perspective on the novel technical methods, 2022.
- [37] Geon Ju Choi, Sang Hyun Sohn, Se Jin Kim, and Il Kyu Park. Humidity-resistive triboelectric nanogenerators based on cellulose acetate nanofibers via incorporation of self-delaminated coal-layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 504, 1 2025.
- [38] Apiezon grease l. ChemicalBook database, -. CAS 12678-02-3; melting point 47C :contentReference[oaicite:1]index=1.

- [39] Apiezon[®] greaset. Sigma-Aldrich product sheet, -. Silicone-free, vapor pressure 5×10mmHg @20 C; recommended for low vapor-pressure vacuum sealing :contentReference[oaicite:2]index=2.
- [40] I Yu Evchuk, R I Musii, R G Makitra, and R E Pristanskii. Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78:1605–1609, 2005.
- [41] Severino Muñoz Aguirre, Takamichi Nakamoto, and Toyosaka Moriizumi. Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer. *Sensors and Actuators, B*, 105:144–149, 2004.
- [42] Morteza Eslamiancorresponding and Fatemeh Zabihi. Ultrasonic substrate vibration-assisted drop casting (svadc) for the fabrication of photovoltaic solar cell arrays and thin-film devices. *Nanoscale Research Letters*, 10, 2015.
- [43] Ronil J. Rath, Syamak Farajikhah, Farshad Oveissi, Fariba Dehghani, and Sina Naficy. Chemiresistive sensor arrays for gas/volatile organic compounds monitoring: A review. *Advanced Engineering Materials*, 25, 2 2023.
- [44] Marcos Rodríguez-Torres, Víctor Altuzar, Claudia Mendoza-Barrera, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcóatl, and Severino Muñoz-Aguirre. Acetone detection and classification as biomarker of diabetes mellitus using a quartz crystal microbalance gas sensor array. *Sensors*, 23, 12 2023.
- [45] Antonio Lozano, Jesús A. López, Raúl Muñoz, Sandra García-Rodríguez, and Francisco J. Arregui. Optimization of multi-channel quartz crystal microbalance for gas sensing application. *Sensors*, 21(9):3215, 2021.
- [46] —. Etanol datasheet.
- [47] n-heptane (cas142-82-5). ChemicalBook database, -.
- [48] Ethyl acetate (cas 141-78-6). LSU Macrochemistry solvent guide, -.
- [49] M. Shan, X. Li, C. Zhu, and J. Zhang. Gas concentration detection using ultrasonic sensor networks. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Information Science and Engineering (ICISE)*, pages 2101–2106, Hangzhou, China, December 2010.

- [50] L. E. Robles Román. Implementación de un sistema generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos concentración controlada. Tesis licenciatura, FCFM-BUAP, 2008.
- [51] Diana L. Osorio-Arrieta, José L. Muñoz-Mata, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcóatl, Claudia O. Mendoza-Barrera, Víctor Altuzar-Aguilar, and Severino Muñoz-Aguirre. Reduction of the measurement time by the prediction of the steady-state response for quartz crystal microbalance gas sensors. *Sensors (Switzerland)*, 18, 8 2018.
- [52] David Erhardt and Marion Mecklenburg. Relative humidity re-examined. *Studies in Conservation*, 39:32–38, 1 1994.
- [53] Mark G. Lawrence. The relationship between relative humidity and the dewpoint temperature in moist air: A simple conversion and applications. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2005.
- [54] Zoran Pandilov and Vladimir Dukovski. Static and dynamic stiffness of the mechatronic position servo systems. *Applied Mechanics and Materials*, 332:186–193, 2013. Analiza experimentalmente rigideces estática vs dinámica en sistemas mecatrónicos :contentReference[oaicite:3]index=3.
- [55] Robert E. Skelton. *Dynamic Systems Control: Linear Systems Analysis and Synthesis*. Wiley, New York, 1988. Cobertura de conceptos fundamentales en sistemas dinámicos lineales: estabilidad, observabilidad, controlabilidad y reducción de modelo :contentReference[oaicite:1]index=1.
- [56] Dávila P Jesús and Juárez C Nadia. Diseño y construcción de un sistema de generación de humedad por flujo dividido. Technical report.
- [57] Katsuhiko Ogata. Modern control engineering.
- [58] Lars B Veldscholte and Sissi De Beer. Openhumidistat: Humidity-controlled experiments for everyone.
- [59] Manuel Matamoros, J. Carlos Gómez-Blanco, Álvaro J. Sánchez, Enrique Mancha, Alfonso C. Marcos, J. Pablo Carrasco-Amador, and J. Blas Pagador. Temperature and humidity pid controller for a bioprinter atmospheric enclosure system. *Micromachines*, 11, 11 2020.

- [60] Gene F. Franklin, J. David Powell, and Michael L. Workman. *Digital Control of Dynamic Systems*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 2nd edition, 1990. Texto clásico sobre control digital en sistemas dinámicos :contentReference[oaicite:2]index=2.
- [61] Ikpe Aniekan, Owunna Ikechukwu, and Satope Paul. Comparative analysis of a pid controller using ziegler-nichols and auto turning method. *International Academic Journal of Science and Engineering*, 3:1–16, 2016.
- [62] —. Entradas y salidas analógicas arduino. pwm. <https://aprendiendoarduino.wordpress.com/category/pwm/>.
- [63] Severino Muñoz-Aguirre, Akihito Yoshino, Takamichi Nakamoto, and Toyosaka Moriizumi. Odor approximation of fruit flavors using a qcm odor sensing system. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 123:1101–1106, 5 2007.
- [64] Abdolreza Mirmohseni and Kobra Rostamizadeh. Quartz crystal nanobalance in conjunction with principal component analysis for identification of volatile organic compounds. *Sensors*, 6:324–334, 4 2006.
- [65] Bekir Mumyalmaz, Ahmet Özmen, Mehmet A. Ebeoğlu, Cihat Taşaltın, and Ilke Gürol. A study on the development of a compensation method for humidity effect in qcm sensor responses. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 147:277–282, 5 2010.
- [66] Prasanta Chandra Mahalanobis. On the generalized distance in statistics. *Proceedings of the National Institute of Sciences (Calcutta)*, 2:49–55, 1936.
- [67] Benyamin Ghogh and Mark Crowley. Linear and quadratic discriminant analysis: Tutorial. *arXiv*, 2019. Explica LDA y QDA desde el punto de vista de aprendizaje estadístico, derivaciones, ejemplos y aplicaciones :contentReference[oaicite:1]index=1.
- [68] Yingli Qin. A review of quadratic discriminant analysis for high-dimensional data. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 10(4):e1434, 2018. Revisión moderna sobre QDA en datos de alta dimensión :contentReference[oaicite:2]index=2.
- [69] Jay W Grate, Arthur Snow, David S Ballantine, Hank Wohltjen, Michael H Abraham, R Andrew McGill, and Pnina Sasson. Determination of partition coefficients from surface acoustic

wave vapor sensor responses and correlation with gas-liquid chromatographic partition coefficients. Technical report, 1988.

- [70] E. Ramírez-Sánchez, S. Muñoz-Aguirre, J. Castillo-Mixcóatl, K. González-León, M. Rodríguez-Torres, L.D. Hernández-Guerrero, and G. Beltrán-Pérez. A comparative study between pcr and plsr in a tapered optical fiber sensor for acetone detection. *Optics Laser Technology*, 181:111838, 2 2025.
- [71] Omar Sosa-Ramos, Juan Castillo-Mixcóatl, Georgina Beltrán-Pérez, Víctor Altuzar, Claudia O. Mendoza-Barrera, Alexis I. Bravo-Sánchez, Marcos Rodríguez-Torres, Miguel A. Moreno-Acosta, and Severino 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*, 387:116465, 2025.
- [72] Hiroshi Arima-Osonoi, Noboru Miyata, Tessei Yoshida, Satoshi Kasai, Keiichi Ohuchi, Shuo-yuan Zhang, Tsukasa Miyazaki, and Hiroyuki Aoki. Gas-flow humidity control system for neutron reflectivity measurements. *Review of Scientific Instruments*, 91, 10 2020.
- [73] A. Miskowiec, M. C. Kirkegaard, K. W. Herwig, L. Trowbridge, E. Mamontov, and B. Anderson. Quasielastic neutron scattering with in situ humidity control: Water dynamics in uranyl fluoride. *Journal of Applied Physics*, 119, 3 2016.
- [74] Martines-López Enrique, Dávila-Pacheco Jesús A, and Lira-Cortés Leonel. Humidity generation model by the mixture of air flows.
- [75] —. Dht22 sensor datasheet.
- [76] E. Y. Kang, Y. H. Lee, and M. J. Kim. Design and performance evaluation of an ultrasonic atomizer for home humidifiers. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 24(11):2271–2276, 2010.
- [77] —. Silica gel naranja a granel datos generales. <https://camen-q.com/empaquetado/silica-gel-naranja-a-granel-desecamen.html>.
- [78] Severino Muñoz Aguirre; Diana Lizeth Osorio Arrieta; Juan Castillo Mixcóatl; Georgina Beltrán Pérez. Sistema dinámico para la caracterización de sensores de gas, 2 2023.

- [79] BioRender. <https://biorender.com>, 2024.
- [80] Provided By ALLDATASHEETCOM. Pic16f87xa data sheet 28/40/44-pin enhanced flash microcontrollers. Technical report, 2003.
- [81] —. Gfc mass flow controller datasheet.
- [82] —. Datasheet válvulas asco 2 vías.
- [83] Juan Jesús Jiménez-Arellano, José Lorenzo Muñoz-Mata, Severino Muñoz-Aguirre, and Sergio Orres-Méndez. Estudio del comportamiento de sensores de gas basados en resonadores de cristal de cuarzo para altas frecuencias. *Revista de Innovación Sistemática*, pages 29–37, 6 2019.
- [84] Juan Jesús Jiménez Arellano, Severino Muñoz Aguirre, Georgina Beltrán Pérez, Juan Castillo Mixcoatl, and José Lorenzo Muñoz Mata. Análisis para el diseño de circuitos osciladores de colpitts con sensores de gas qcm. *SENIE*, 36(112), 2015.
- [85] S. Muñoz-Aguirre, J.L. Muñoz-Mata, J. Castillo-Mixcóatl, and G. Beltrán-Pérez. Medidor de frecuencia de alto rendimiento , 8 2018.
- [86] J. L. Muñoz-Mata, S. Muñoz-Aguirre, H. González-Santos, G. Beltrán-Pérez, and J. Castillo-Mixcóatl. Development and implementation of a system to measure the response of quartz crystal resonator based gas sensors using a field-programmable gate array. *Measurement Science and Technology*, 23, 2012.
- [87] Humberto Gutiérrez Pulido and Román de la Vara Salazar. *Análisis y diseño de experimentos / Humberto Gutiérrez Pulido, Román de la Vara Salazar*. McGraw-Hill/Interamericana, 3a ed edition, 2012.
- [88] Hani Hussien and Mohammed Hadi Shinen. Study the sensitivity of quartz crystal microbalance (qcm) sensor coated with different thickness of polyaniline for determination vapours of ethanol, propanol, hexane and benzene. *Chemistry and Materials Research*, 3:61–66, 5 2013.
- [89] Yi Fu and Harry O. Finklea. Quartz crystal microbalance sensor for organic vapor detection based on molecularly imprinted polymers. *Analytical Chemistry*, 75:5387–5393, 10 2003.