



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Caracterización de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo con respecto al espesor de una película sensible de etil celulosa.

Tesis Presentada como requisito para la obtención del grado de:

Licenciado en Física Aplicada

Presenta:

Miguel Angel Moreno Acosta

Asesorado por:

Dr. Severino Muñoz Aguirre

M.C. David Silva Apango

Puebla, Pue.

24 de Enero del 2020



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Caracterización de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo con respecto al espesor de una película sensible de etil celulosa.

Tesis Presentada como requisito para la obtención del grado de:

Licenciado en Física Aplicada

Presenta:

Miguel Angel Moreno Acosta

Asesorado por:

Dr. Severino Muñoz Aguirre

M.C. David Silva Apango

Puebla, Pue.

24 de Enero del 2020

Título: Caracterización de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo con respecto al espesor de una película sensible de etil celulosa.

Estudiante: Miguel Angel Moreno Acosta

COMITÉ

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Presidente

Dra. Georgina Beltrán Pérez
Secretario

Dr. José Lorenzo Muñoz Mata
Vocal

Dr. Victor Manuel Altuzar Aguilar
Suplente

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Asesor

M.C. David Silva Apango
Coasesor

Agradecimientos.

A mi asesor el Dr. Severino Muñoz Aguirre por su dedicación, paciencia y apoyo en la realización de esta tesis.

A mi familia por encima de todo y con todo mi cariño, gracias por su apoyo incondicional durante estos años. Gracias a mis padres por siempre confiar y creer en mi, a mi madre María del Carmen por siempre estar dispuesta a ayudarme y por brindarme su compañía, a mi padre Pedro por siempre anhelar lo mejor para mi vida, a mi hermano Pedro Armando por estar siempre a mi lado y apoyarme en cada momento.

A todos mis amigos que han formado parte de mi vida Alexis, Roke, Héctor, Rafael, Omar, David, Viridiana, Betzabeth, Levy, Fanny. Gracias amigos por estar siempre ahí conmigo.

Índice General

Agradecimientos.....	7
Resumen.....	11
Objetivos	12
Objetivo General.....	12
Objetivos Particulares.....	12
Capítulo 1	14
1. Introducción	14
1.1. Antecedentes	14
1.2. Justificación	15
1.3. Marco Teórico.....	16
1.3.1. Nariz Electrónica.....	16
1.3.2. Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM).....	17
1.3.3. Sensores de Gas	18
1.3.4. Ecuación de Sauerbrey	18
1.3.5. Ecuación de Concentración de Gas en el Sistema Dinámico	19
1.3.6. Etil Celulosa.....	20
1.3.7. Etanol.....	21
1.3.8. Técnicas de Depósito para Películas Sensibles.....	22
1.3.9. Método de Drop Casting.....	22
1.3.10. Cálculo del espesor	23
Capítulo 2.....	26
2. Desarrollo Experimental	26
2.1. Sensores de gas con base en QCM.....	26
2.2. Medición en el sistema dinámico	27
2.3. Ensamble del sistema dinámico	29
2.4. Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico	29
2.5. Descripción de materiales.....	30
2.5.1. Sensor analógico de humedad HIH-4030.....	30
2.5.2. Sensor analógico de temperatura LM35.....	32
2.5.3. Tarjeta de desarrollo PIC_40P	33
2.5.4. Puente controlador USB a serial PL-2303.....	34
2.5.5. Módulo de comunicación Bluetooth-Serial	34
2.5.6. Flujómetros Digitales	35
2.5.7. Baño Térmico	36
3. Análisis de los resultados	38
3.1. Caracterización de sensores QCM de 12 MHz.....	38

3.2. Análisis del Comportamiento de la concentración y la respuesta del sensor	45
Capítulo 4	52
4. Conclusiones	52
4.1. Trabajo a Futuro	53
Bibliografía	55

Resumen.

Se realiza el estudio de la respuesta de los sensores de gas con diferentes espesores de película sensible en un sistema dinámico, el cual se ocupa para caracterizar la respuesta de nuestros sensores con diferentes valores de concentración de gas en un flujo de aire. Por trabajos anteriores sabemos que la humedad relativa es un parámetro importante que considerar debido que esta afecta la respuesta de nuestros sensores de forma considerable. Para este trabajo se fabricaron 4 sensores de gas de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) para realizar mediciones, cada uno tiene un valor diferente de espesor de película sensible a base de etil celulosa los cuales son expuestos a etanol bajo condiciones de temperatura y humedad relativas controladas en valores inferiores a 25 °C y 20% RH, respectivamente. Se muestran los resultados que se obtuvieron de la respuesta de nuestros sensores bajo diferentes concentraciones de etanol. Finalmente, se muestra el análisis realizado para cada sensor encontrando un comportamiento característico entre el espesor de la película sensible y la respuesta de los sensores, se obtuvo que este comportamiento es lineal.

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

Objetivos

Objetivo General

La caracterización de la respuesta de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) medidos en un sistema dinámico en función del espesor de la película sensible.

Objetivos Particulares

1. Construcción de sensores con base en QCMs de 12 MHz con diferentes espesores de película sensible de etil celulosa.
2. Revisión y adecuación de los componentes del sistema dinámico para mejorar su funcionamiento.
3. Obtención de datos de la respuesta de los sensores expuestos a etanol.
4. Realización de mediciones en el sistema dinámico a temperatura controlada de 25 °C y con humedad relativa menor al 20%.

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Antecedentes

Los humanos perciben el mundo por medio de los sentidos como la vista y el oído. Aunque el olfato forma parte fundamental de la capacidad de percepción a este sentido se le pone poca atención, ya que rara vez se hace conciencia de cuánto se utiliza realmente. [1]

El sentido del olfato está compuesto por la nariz y el cerebro. En el proceso del olfato se ven implicadas las fosas nasales, las neuronas receptoras del olfato, el bulbo olfativo y el cerebro, estas partes se utilizan para la identificación de un aroma por parte del ser humano. Sin embargo, con la finalidad de ayudar al hombre en tareas específicas que podrían poner en riesgo su vida y tener condiciones para una vida segura, surge la necesidad de crear dispositivos electrónicos que emulen sentidos humanos como serían el olfato, la visión, la audición y el tacto.

Particularmente la nariz electrónica es un dispositivo que consiste en un conjunto de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un sistema de reconocimiento de patrones, capaces de reconocer olores simples y complejos [2, 3]. La mayoría de las narices electrónicas actualmente se ocupan en la clasificación de aromas y detección de olores. De ahí que se aplique su funcionamiento en diferentes ámbitos como en el cuidado del medio ambiente, la seguridad y la medicina [4, 5].

Una de las partes cruciales en una nariz electrónica es el arreglo de los sensores de gas, en general los sensores de gas que se han desarrollado tienen como aplicación principal la detección de fugas de gas, por lo que su desarrollo ha llamado la atención en diversos sectores industriales, así como también para la investigación [6].

Existen diferentes tipos de sensores de gas los cuales son utilizados para elaborar narices electrónicas tales como: los que están basados en óxido metálico, los ópticos, los de fotoionización, los basados en resistencia, los de ondas acústicas de superficie y los de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).

El uso y aplicación de dispositivos QCM como sensores de diversos tipos como pueden ser sensores de gas, biosensores, sensores de humedad han ido en incremento, esto se ve reflejado en el empleo y aplicaciones de estos dispositivos [4, 7].

1.2. Justificación

A lo largo de la historia cuando se deseaba evaluar la calidad de algún producto determinado era común contratar gente para que con sus sentidos los cuales son la vista, el olfato, el gusto, el oído y el tacto pudieran determinar la calidad de un producto [5].

Todos estos sentidos han sido investigados y llevados a la industria para mejorar la calidad de vida del ser humano, sin embargo, la investigación en cuanto al olfato y el gusto se encuentra retrasada, en comparación a los otros sentidos.

El olfato humano tiene la capacidad de detectar una inmensa variedad de olores, por lo que actualmente este sentido se emplea en la industria como una herramienta para distinguir diversos olores, que se encuentran en por ejemplo alimentos, combustibles, cosméticos y también en productos químicos peligrosos, haciendo que este proceso de identificación llegue a ser costoso, poco exacto y poco practico. Para realizar este proceso se requieren tiempos de exposición breves, esto para el caso de gases peligrosos debido a que las exposiciones prolongadas llegan a provocar problemas de salud si no se cuenta con el equipo apropiado de trabajo, lo que ocasiona que se tengan ciertas limitaciones en el momento de llevar este sentido a la industria [8].

En este trabajo se desarrollarán sensores empleando QCMs con diferentes espesores de película sensible de etil celulosa depositadas por el método de drop casting. Se realiza el análisis del espesor de las películas depositadas ya que como sabemos, el método de drop casting es uno de los métodos mas sencillo, para realizar el depósito de las películas sensibles, pero tiene un bajo porcentaje de reproducibilidad.

Posteriormente se analizarán las respuestas a diferentes concentraciones de etanol en un sistema dinámico cuyas condiciones de temperatura y humedad relativas serán controladas en valores inferiores a 25 °C y 20% RH, respectivamente [9, 10], ya que en investigaciones previas se notó que estos factores modifican la respuesta de nuestro sensor [11, 12]. Estos factores son monitoreados en todo momento por un microcontrolador PIC midiendo con los sensores de temperatura LM35 y el de humedad HIH-4030 que se encuentran dentro de la celda de medición [1, 4, 5]. Por último, se caracterizarán los sensores para poder encontrar un comportamiento característico entre el espesor de la película sensible y la respuesta de los sensores, basado en resultados de trabajos anteriores se espera un comportamiento lineal [10, 11].

1.3. Marco Teórico

1.3.1. Nariz Electrónica

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

En 1990 Gardner y Bartlett definieron una nariz electrónica como: "un instrumento compuesto por un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos" [13]. Esto depende de las características químicas del gas, para que los sensores sean afines a dicho gas. El arreglo de la nariz electrónica transforma una entrada química en una señal eléctrica lo que produce para cada aroma un único patrón de respuesta (Fig. 1).

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

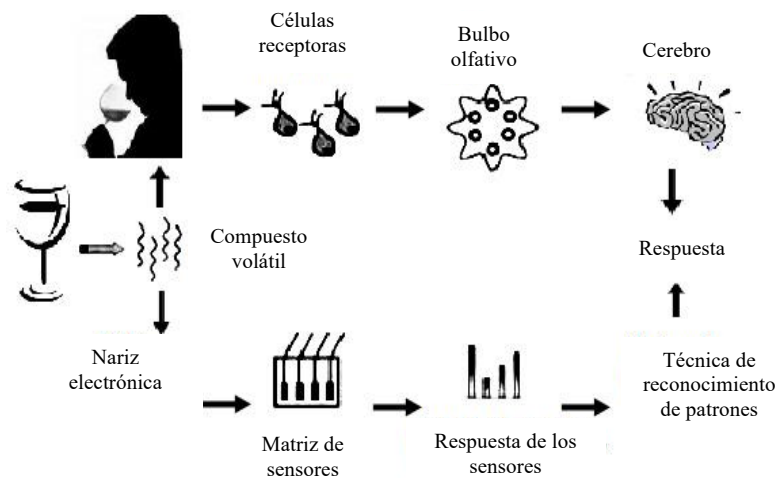


Fig. 1: Comparación entre nariz electrónica y humana [5].

1.3.2. Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)

Los QCM (Fig. 2), son dispositivos que funcionan bajo el efecto piezoeléctrico que al ser sometidos a una diferencia de potencial oscilan a diferentes frecuencias, pueden detectar pequeñas variaciones de masa, del orden de 1 microgramo y esto genera una señal de salida en forma de un cambio de frecuencia.

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

Para poder convertir los QCM en sensores de gas lo que hacemos es elaborar una solución de polímero sensible, esta se deposita sobre el electrodo por el método de drop casting y al secarse produce una película sensible que interacciona con el gas que queremos detectar [14]. Esta película sensible lleva a cabo dos procesos: el de adsorción donde las moléculas de gases son retenidas en una superficie y la absorción que es el proceso mediante el cual una sustancia retiene en el volumen moléculas de otra que se encuentra en estado líquido o gaseoso.

La respuesta de los sensores se presenta como un cambio de frecuencia producida por los cambios de masa adsorbida a la película sensible. La respuesta de estos sensores se relaciona con el espesor y el tipo de película ocupada, otros parámetros que necesitamos controlar son la humedad y la temperatura ya que necesitamos tener reproducibilidad en la fabricación de los sensores [15, 11, 16].

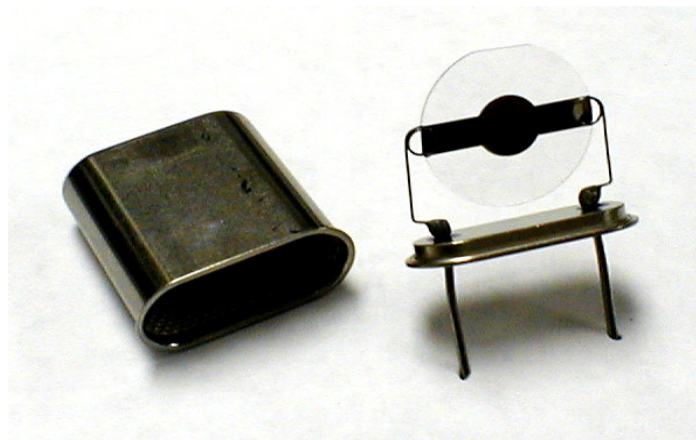


Fig. 2: QCM con cubierta metálica removida.

1.3.3. Sensores de Gas

Existen diferentes tipos de sensores de gas los cuales son utilizados para elaborar narices electrónicas tales como: los basados en semiconductor de óxido metálico (Metal-Oxide Semiconductor), los de ondas acústicas de superficie (Surface Acoustic Wave, SAW), los ópticos, los de fotoionización, los basados en resistencia y los de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) [16, 9, 17].

Se seleccionan los QCMs para realizar nuestros sensores de gas, decimos que para pasar de dispositivo a sensor de gas se tiene que depositar una película sensible sobre ambos electrodos (Fig. 3), una de las ventajas de trabajar con este tipo de sensores, es la facilidad de fabricación, así como su bajo costo de producción. Para este trabajo en específico se utilizó una película de etil celulosa y es expuesto a vapores de etanol.

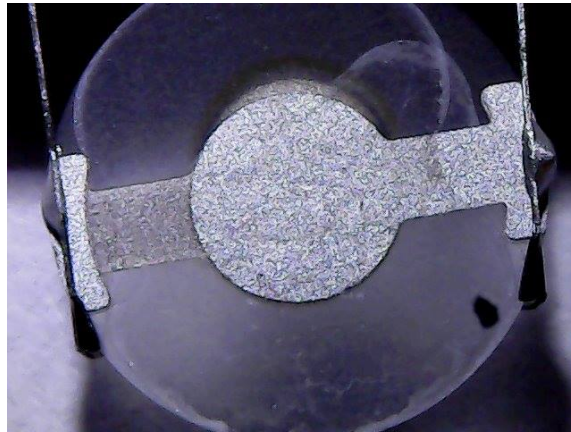


Fig. 3: QCM con película depositada [14].

1.3.4. Ecuación de Sauerbrey

Esta ecuación demuestra la naturaleza extremadamente sensible de estos piezoeléctricos a través de los cambios de masa en la superficie de sus electrodos. En la Ec. 1, nos describe una relación lineal entre el cambio de masa con el cambio de frecuencia, también es usada para obtener la relación del cambio de frecuencia con el espesor de la película depositada.

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2 A}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m \quad (1)$$

donde:

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

1.3.5. Ecuación de Concentración de Gas en el Sistema Dinámico

En el presente trabajo fue necesario conocer el valor de la concentración del compuesto orgánico volátil que pasa por el sistema dinámico para eso se utilizó la siguiente Ec. 2:

$$C = \frac{kD_r \times 10^3}{F} \quad (2)$$

Siendo D_r la velocidad de evaporación Ec. 3, k un factor de corrección para factores ambientales Ec. 4:

$$D_r = \frac{m \times 10^6}{t} \quad (3)$$

$$k = \left(\frac{22.4}{\mu}\right) \left(\frac{273 + T}{273}\right) \left(\frac{P}{760}\right) \quad (4)$$

- C es la concentración en *ppm*
- D_r es la velocidad de evaporación en *gr/min*.
- k es un factor de corrección de factores ambientales.
- F es el flujo en *ml/min*.
- m es la masa de la muestra en *kg*.
- t es el tiempo en *min*.
- μ , es el peso molecular de etanol en *kg/mol*.

- T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$
- P es la presión atmosférica en mmHg .

En este trabajo se utilizó la ecuación de concentración para hallar los valores de concentración del etanol para cada flujo y para diferentes temperaturas, la cual se presenta en la Tabla. 1.

Tabla. 1: Concentración de etanol en ppm a diferentes flujos y temperaturas [9].

Flujo (ml/min) / Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$
100	1914 ppm	3475 ppm	6653 ppm	10672 ppm
200	957 ppm	1738 ppm	3326 ppm	5336 ppm
300	638 ppm	1158 ppm	2218 ppm	3557 ppm
400	479 ppm	869 ppm	1663 ppm	2668 ppm
500	383 ppm	695 ppm	1331 ppm	2134 ppm

1.3.6. Etil Celulosa

Es un compuesto que resulta de la unión de dos radicales alquílicos a través de un puente de oxígeno, lo que tenemos es un éter de celulosa formado por reacción del cloruro de etilo con celulosa alcalina (Fig. 5) su grupo funcional del tipo R-O-R [18]. Algunas de sus propiedades son:

- Es insoluble en agua.
- Es soluble en la mayoría de los solventes tales como acetato de etilo y ácido clorhídrico, entre otros.
- Ocurre su degradación oxidativa fácilmente si está bajo la luz solar o la luz ultravioleta.
- Se puede utilizar en un amplio intervalo de temperaturas.
- Propiedades eléctricas.

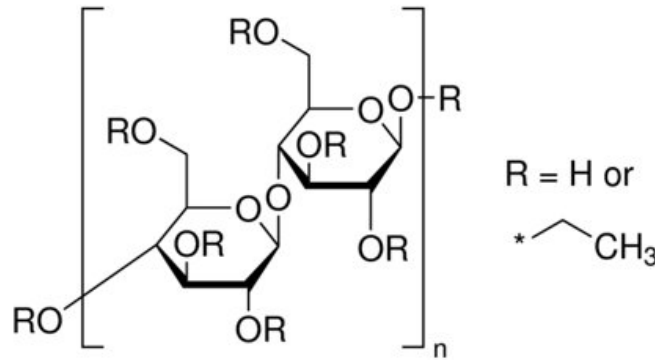


Fig. 5: Molécula de Etil Celulosa [19].

La etil celulosa es utilizada en el presente trabajo para depositar la película sensible bajo una proporción de 1:1 de etil celulosa diluida en cloroformo, posteriormente depositada en cada uno de los sensores realizados.

1.3.7. Etanol

Es un compuesto químico también conocido como alcohol etílico, es un alcohol que se presenta en condiciones normales de presión y temperatura como un líquido incoloro e inflamable, el cual posee un olor característico. Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ y se encuentra en varias bebidas alcohólicas, también industrialmente se usa como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, cosméticos, etc. Es importante tomar en consideración su toxicidad ya que en cantidades por arriba de los 5500 ppm produce irritación de ojos, náuseas, vómito, dolor de cabeza, excitación o depresión, adormecimiento y otros efectos narcóticos [18]. Algunas de sus propiedades son:

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

La Fig. 6 muestra como esta compuesta la molécula de este gas

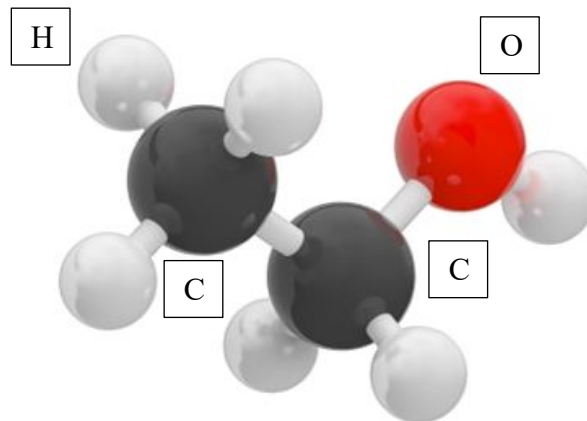


Fig. 6: Molécula Etanol [20].

1.3.8. Técnicas de Depósito para Películas Sensibles

Dentro del desarrollo de sensores de gas, el depósito de películas delgadas sensibles es una de las partes fundamentales, ya que de está depende el rango de respuesta del sensor. Es por lo que la técnica de depósito empleada debe ser la adecuada para desarrollar cualquier dispositivo. En el caso de los sensores de gas existe una amplia variedad de métodos de depósito como serian: inmersión, evaporación, espray, drop casting y atomización ultrasónica. Cada una de estas técnicas poseen diferentes ventajas y desventajas. Para este trabajo se depositan las películas por el método de drop casting, utilizamos etil celulosa que es disuelta en cloroformo preparando una solución de 1 *mg* de etil celulosa disuelto en 1 *ml* de cloroformo y se depositaron 5 μ l a cada sensor por método de drop casting [19].

1.3.9. Método de Drop Casting

El método de depósito de drop casting (Fig. 7) es el método de depósito de películas más sencillo que existe. El proceso consiste en graduar una micropipeta y colocarle una punta la cual se llena con la solución para posteriormente aplicarla sobre el electrodo del QCM. La desventaja más grande que se tiene al hacer este tipo de depósito es la poca reproducibilidad de sensores, ya que no se puede asegurar tener una película uniforme y que siempre la solución se mantenga únicamente sobre el electrodo.

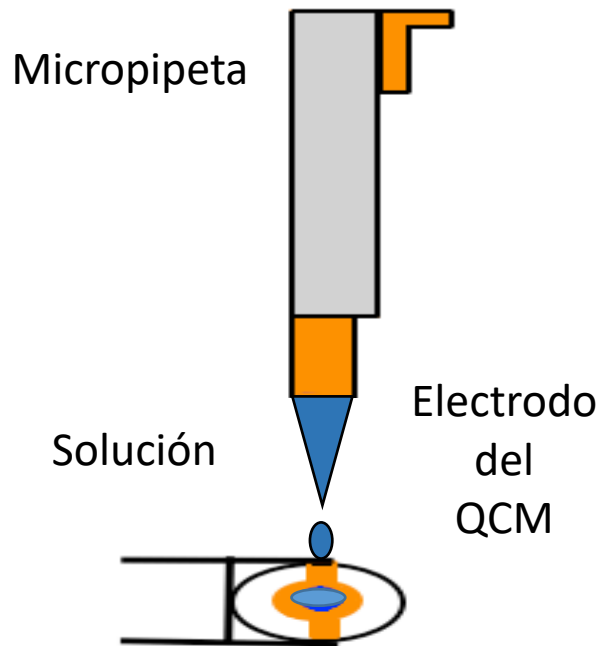


Fig. 7: Método de Drop Casting [11].

1.3.10. Cálculo del espesor

Una vez realizados los barridos de frecuencia se puede comparar un sensor sin película y un sensor con película sensible, y todo esto queda en términos de la frecuencia del QCM.

Lo primero que hacemos es calcular el factor Q o factor de calidad con la finalidad de observar la estabilidad del sensor y que está dado en la Ec. 5, donde f_0 es la frecuencia de resonancia de nuestro QCM y $f_{0+1/2} - f_{0-1/2}$ son las frecuencias de corte superior e inferior del ancho de banda.

$$Q = \frac{f_0}{f_{0+1/2} - f_{0-1/2}} \quad (5)$$

Una vez obtenido el cambio de frecuencia se calcula el espesor de las películas para los sensores, para esto usamos la ecuación de Sauerbrey que es la Ec. 1, y considerando la densidad del material depositado en la Ec. 6.

$$\rho_{EC} = \frac{\Delta m}{V} \quad (6)$$

Por lo tanto, se obtiene una expresión con la cual se puede estimar el espesor medio de las películas en la Ec. (7).

$$V = A E \quad (7)$$

Donde

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

Ahora como buscamos el espesor despejamos l en la Ec. 7 y 6, sustituimos en la ecuación de sauerbrey Ec.1, con esto se logra obtener el espesor en términos del cambio de frecuencia.

$$E = \frac{\Delta f}{k_q f_0^2 \rho_{EC}} \quad (8)$$

Donde

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

Capítulo 2

2. Desarrollo Experimental

2.1. Sensores de gas con base en QCM

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

El proceso se enlista a continuación:

1.- Se realizan barridos de frecuencia, con el fin de analizar si nuestro dispositivo funciona de una manera óptima, para esto se requiere un generador de funciones, un osciloscopio los cuales se conectan a un divisor de voltaje, conformado por una resistencia de $1\text{ k}\Omega$ y un QCM (Fig. 8) mediante un programa en la computadora se realiza una interfaz para adquirir los datos de voltaje y frecuencia del QCM.

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

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

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

4.- Al realizar los depósitos de la película sensible se depositaron $5\text{ }\mu\text{l}$ de solución en cada uno de los QCMs, las mediciones se realizaron bajo diferentes concentraciones con valores 721 ppm , 869 ppm , 1158 ppm , 1737 ppm , 3475 ppm .

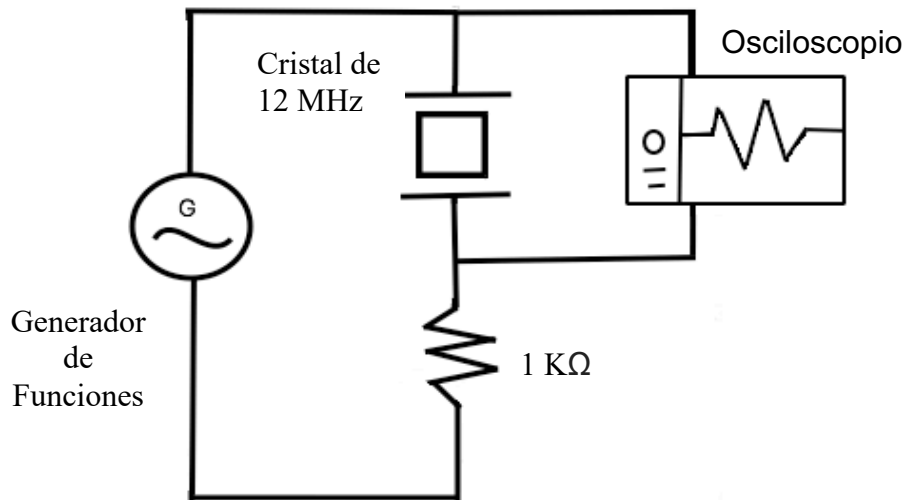


Fig. 8: Circuito para realizar los barridos de frecuencia de los QCM.

2.2. Medición en el sistema dinámico

Las respuestas en el sistema dinámico (Fig. 9) están compuestas por dos partes importantes: la respuesta transitoria y respuesta en el estado estable. La respuesta transitoria es la forma en la que responde un sistema al pasar de un estado inicial a uno final esto se observa en la región I y II, por otro lado la respuesta en estado estable aparece cuando la salida de datos es constante, en este caso es cuando el tiempo tiende a infinito como se observa en la región numero III [9], esto se logra gracias al sistema de válvulas ya que se da un estímulo de tipo escalón. Aunque existen otros tipos de estímulos como pueden ser; rampa y parabólica, la ventaja de ocupar la forma en escalón es que trabajar con ella es muy sencillo.

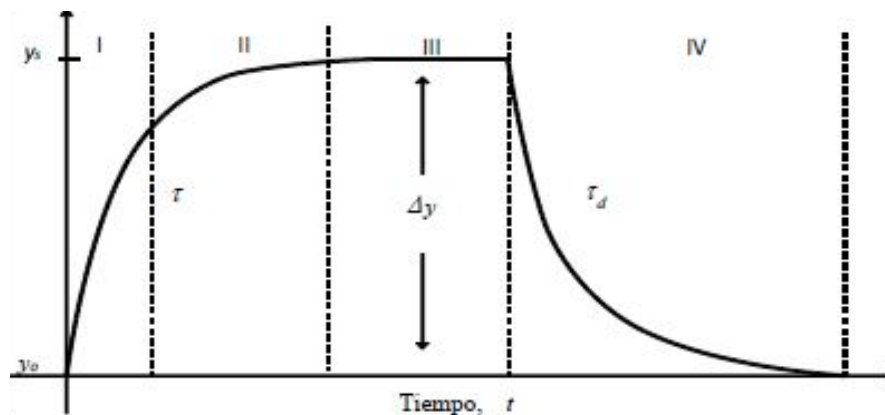


Fig. 9: Gráfico de la respuesta transitoria (I y II) y el estado estable (III) [10].

En la Fig. 10 se muestran las respuestas que se obtiene del sensor en el sistema dinámico sin ningún tratamiento y de la manera en la que se presenta en el sistema de adquisición de datos, en la Fig.11 lo que hacemos es un análisis para girar la respuesta y darle sentido a la medición, esto es multiplicar por un menos uno para darle sentido a la gráfica ya que no existen frecuencias negativas.

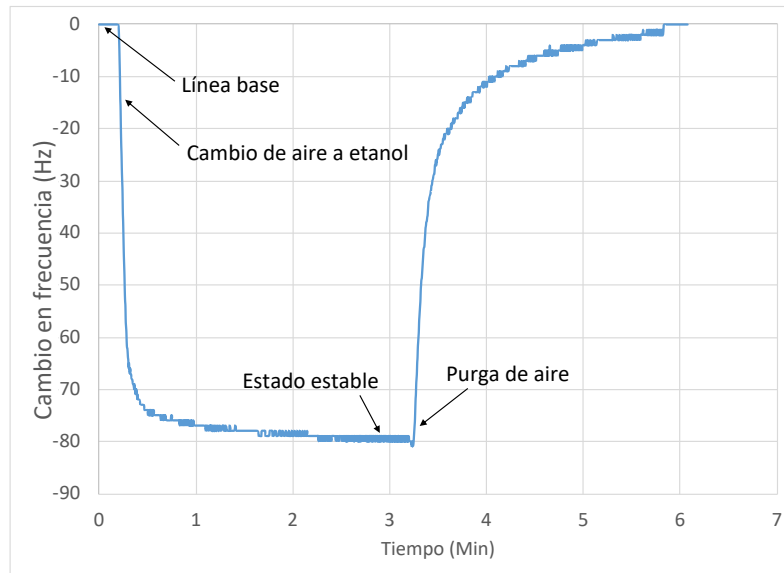


Fig. 10: Gráfica de la respuesta de los sensores en crudo.

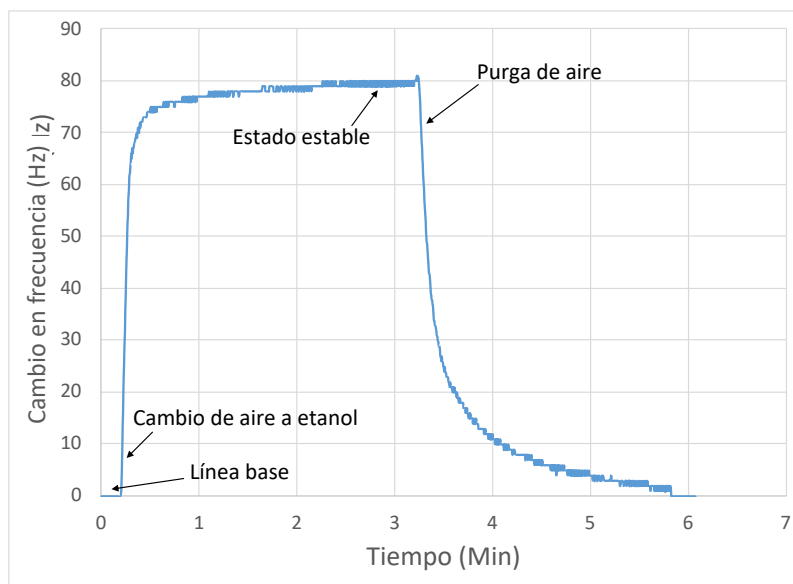


Fig. 11: Gráfica de la respuesta de los sensores con análisis.

2.3. Ensamble del sistema dinámico

Este sistema se emplea para realizar la caracterización de los sensores desarrollados. Los componentes del sistema dinámico se observan en la Fig. 19. El sistema dinámico está formado por una bomba de aire que está unida a un filtro de humedad, el flujo se divide y pasa por dos mangueras que están conectadas a dos flujómetros digitales: el primero lleva aire, el segundo pasa por la cámara de evaporación que lleva el compuesto a medir. Estos a su vez están conectados a un sistema de válvulas que van hacia la celda de medición que es donde está el sensor. Los flujómetros y el sistema de válvulas son controladas por un microcontrolador, este tiene un teclado de forma que se puede cambiar la cantidad de flujo y las condiciones de las válvulas, ahí se decide si deja pasar aire o gas por el sensor.

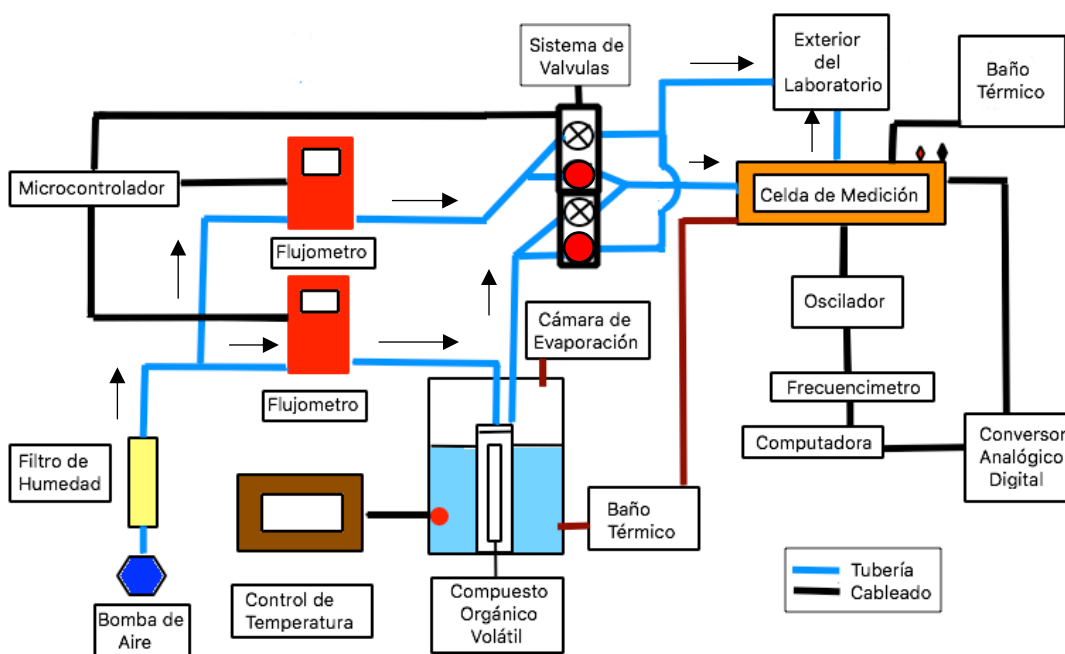


Fig. 19: Diagrama del Sistema Dinámico.

2.4. Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico

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

- 1.- Se enciende el baño térmico, el control de temperatura y la bomba de agua para que el sistema se encuentre en las condiciones de temperatura, 25 °C en la celda de medición y 30 °C en la cámara de evaporación de la muestra. Posterior a eso se activa el sistema de válvulas y se hace pasar aire a la celda de medición para que

esté a la humedad relativa deseada, por debajo del 20%. Se deja todo esto por 40 minutos para que se alcancen condiciones estables.

2.- Se monitorea la temperatura y humedad de la celda de medición para constatar que nuestro sistema tenga las condiciones estables requeridas.

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

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

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

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

7.-Este proceso se repite para diferentes flujos de aire: 100, 200, 300, 400 y 500 ml/min, para ir cambiando la concentración de etanol, todas las mediciones realizadas son bajo la misma temperatura de 25 °C y humedad relativa menores a 20% dentro de la celda de medición y 30 °C en la cámara de evaporación.

8.- Se analizan los estímulos de tipo escalón, para obtener sus respectivos valores y se grafican.

2.5. Descripción de materiales

2.5.1. Sensor analógico de humedad HIH-4030

Este sensor de humedad Fig. 12, proporciona una respuesta de humedad relativa con una buena calidad. La construcción multicapa del elemento sensitivo provee

una excelente resistencia a la mayoría de los problemas tales como la condensación, polvo, la suciedad y los químicos ambientales comunes.

Algunas de sus características son:

- Diseño de baja potencia.
- Tiempo de respuesta rápido.
- Estable.
- Baja deriva.
- La salida de voltaje con respecto a la humedad relativa es aproximada a un comportamiento lineal.

La relación que obtenemos de la humedad relativa del sensor está dada por la ecuación. 9:

$$Sensor\ RH = \frac{V_{out} - zero_offset}{pendiente} \quad (9)$$

Donde:

- $zero_offset = 0.958\ V$.
- $pendiente = 30.680\ mV/\% RH$.

Con este resultado, realizamos una compensación de temperatura como se muestra en ecuación. 10:

$$True\ RH = \frac{(Sensor\ RH)}{1.0546 - 0.00216 * T} \quad (10)$$

Donde T es la temperatura en °C.



Fig. 12: Sensor analógico de humedad HIH-4030 [21].

2.5.2. Sensor analógico de temperatura LM35

El sensor de temperatura LM-35 que se muestra en la Fig.13 tiene una salida de voltaje linealmente proporcional a la escala de temperatura centígrada.

Algunas de sus características son:

- Un factor de escala lineal de $+10\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$.
- Precisión asegurada de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Se operar en el rango de -55 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Voltaje de alimentación de 4 V a 30 V .
- Bajo auto calentamiento, $0.08\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire tranquilo.

En la ecuación. 12 se muestra la expresión para obtener la temperatura a partir del voltaje de salida:

$$T = V_{OUT}/(10\text{mV} \times ^{\circ}\text{C}) \quad (12)$$

Donde

- V_{OUT} es el voltaje de salida del sensor en mV .
- T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

2.5.4. Puente controlador USB a serial PL-2303

Para la comunicación serial entre la tarjeta PIC_40P y la computadora se usó una tarjeta que contiene el dispositivo adaptador de comunicación USB-serial que contiene una interfaz de transferencia de datos asíncrona, con una velocidad compatible a las especificaciones USB2.0 y un regulador de 3.3 a 5.0 V (Fig. 15) [24].



Fig. 15: Módulo de comunicación USB a serial PL-2303.

2.5.5. Módulo de comunicación Bluetooth-Serial

El módulo de comunicación HC-05 (Fig. 16) contiene un protocolo Bluetooth SPP (Serial Port Protocol) sencillo de usar diseñado para una configuración de conexión serial inalámbrica.

Algunas de sus características son:

- Transmisión de potencia hasta $+4dBm$ RF.
- Operación de baja potencia, 1.8 a 3.6 V.
- Interfaz USART con velocidad de baudios programable.
- Antena integrada.
- Conector de borde.
- Habilitación como Maestro o esclavo.

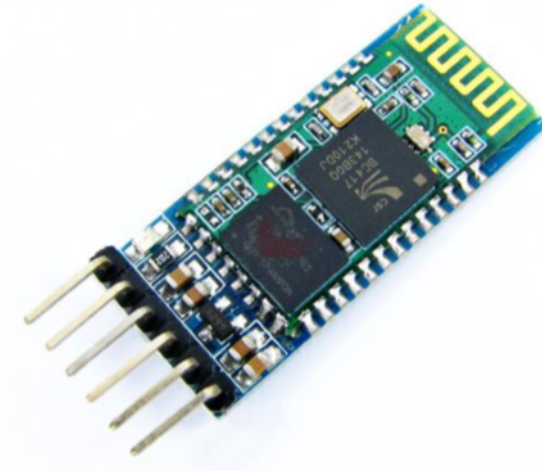


Fig. 16: Módulo de comunicación Bluetooth-Serial [25].

2.5.6. Fluómetros Digitales

Los flujómetros, GFC Mass Flow Controller (Fig. 17), nos sirven para controlar la cantidad de flujo de aire que pasa en la celda de medición en el sistema dinámico y como se vio en la ecuación de concentración del gas, el valor de flujo afecta directamente al valor de la concentración [26]. Los flujómetros son controlados por un microcontrolador, esto nos permite cambiar el flujo de aire que pasa por la celda de medición.

Algunas de sus características son:

- Capacidad para regular velocidades de 0 a 500 ml/min.
- Precisión de $\pm 1.0\%$ a escala completa.



Fig. 17: Fluómetro GFC Mass Flow Controllers [27].

2.5.7. Baño Térmico

Para mantener la temperatura constante en la celda de medición utilizamos un baño térmico NeslabRTE10 (Fig. 18) sus mayores ventajas son, fácil de manejar, su precisión que lo hacen muy adecuado para mantener la temperatura en el valor requerido.

Algunas de sus características son:

- Mantener una temperatura que se encuentre en el rango de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Estabilidad de temperatura de $\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Capacidad de 7 litros.



Fig. 18: Baño térmico NeslabRTE10 [28]

Capítulo 3

3. Análisis de los resultados

3.1. Caracterización de sensores QCM de 12 MHz

En esta etapa se contó con un lote de 15 QCMs con valor de frecuencia de 12 MHz en modo fundamental. A todos los cristales se les realizó sus respectivos barridos de frecuencia en los diferentes procesos de elaboración explicados en el apartado 2.1, para asegurar que eran adecuados en la realización de mediciones. Una vez hecho esto se pasó a la parte del depósito de la película sensible, para este trabajo las películas fueron fabricadas con etil celulosa.

En total se lograron fabricar 4 sensores, los cuales pasaron las pruebas de calidad para pasar a la fase de mediciones de respuesta a etanol. Se realiza su correspondiente análisis para conocer los valores importantes tales como la frecuencia de resonancia del sensor y factor Q también conocido como el factor de calidad. Esto con la finalidad de observar la estabilidad y el espesor de la película sensible.

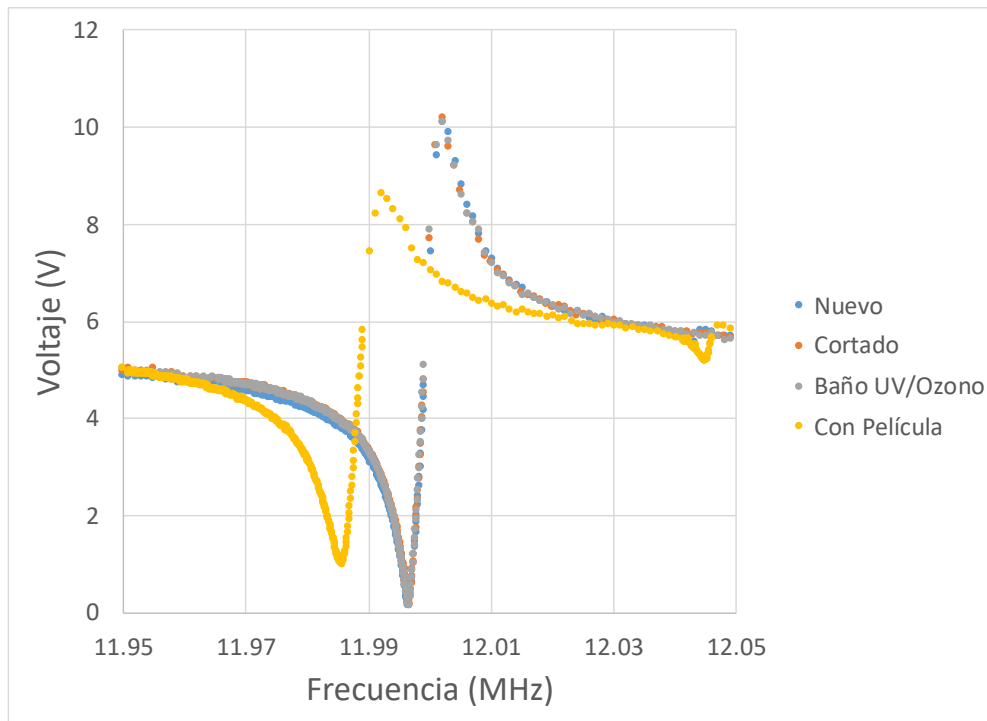


Fig. 20: Barridos de frecuencia del sensor 1 en los diferentes procesos de elaboración.

Podemos observar en esta gráfica los diferentes barridos de frecuencia en los diferentes procesos de elaboración del sensor, cuando tenemos el QCM completamente nuevo, cuando se retira la cubierta metálica y cuando se aplica el baño UV/Ozono por 30 segundos de cada lado del electrodo, se observa que nuestro pico de resonancia no cambia, una vez realizado el depósito de la película sensible nuestra frecuencia cambia y se atenúa, esto sucede ya que existe una masa sobre el lo que provoca que se amortigüe la señal. En la Fig. 20 se muestra un ejemplo de este proceso. Se observa que en los procesos de limpieza no hay muchos cambios de frecuencia, pero con el depósito de la película sensible se da una atenuación en la agudeza del pico de resonancia, como un cambio en la frecuencia de resonancia.

En la Fig. 21 se muestran los barridos de frecuencia de los 4 sensores con película depositada.

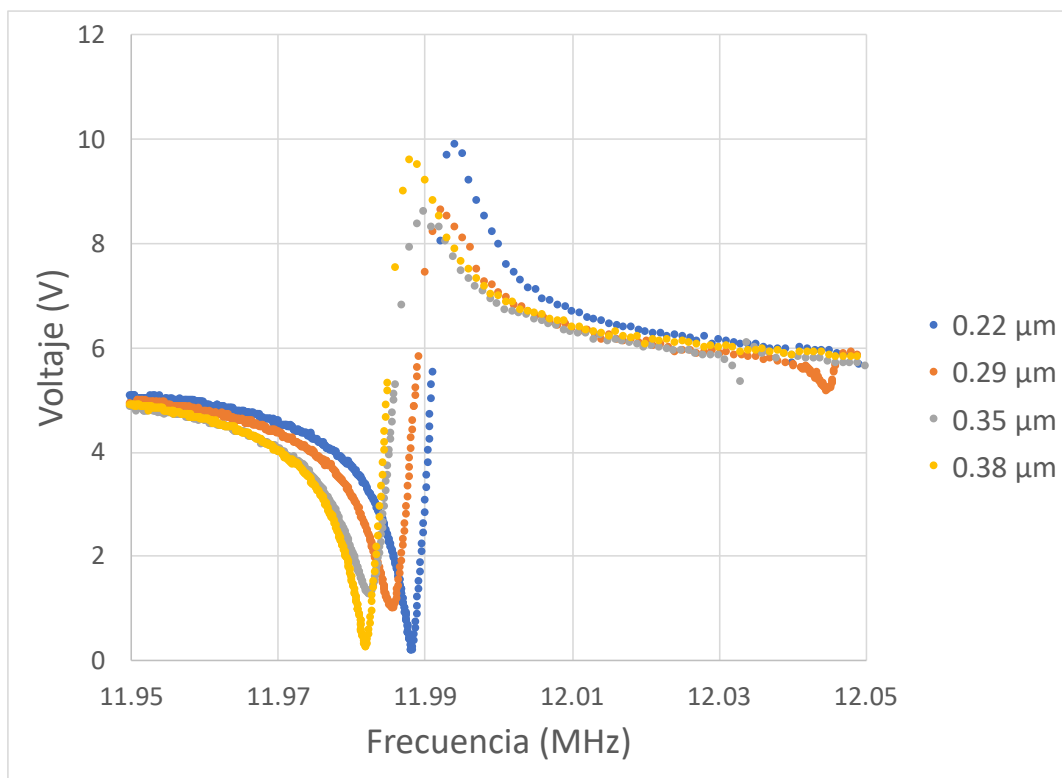


Fig. 21: Barrido de frecuencias de los 4 sensores con película depositada.

El análisis de las características de cada sensor se muestra en la Tabla. 2, en el momento cuando se realiza el baño UV/Ozono aún no se cuenta con una película sensible, es por eso que no se escribieron los datos en el cambio de frecuencia y de espesor:

Tabla. 2: Valores de los 4 sensores realizados

Sensor 1		
	Baño UV/Ozono	Película Depositada
fo (MHz)	11.997	11.988
Q	2.63E+03	2.24E+03
Δf (Hz)	-	8210
Espesor (μm)	-	0.22
Sensor 2		
	Baño UV/Ozono	Película Depositada
fo (MHz)	11.997	11.986
Q	2.38E+03	1.79E+03
Δf (Hz)	-	10840
Espesor (μm)	-	0.29
Sensor 3		
	Baño UV/Ozono	Película Depositada
fo (MHz)	11.997	11.996
Q	2.21E+03	1.62E+03
Δf (Hz)	-	13160
Espesor (μm)	-	0.35
Sensor 4		
	Baño UV/Ozono	Película Depositada
fo (MHz)	11.996	11.982
Q	2.03E+03	2.07E+03
Δf (Hz)	-	14010
Espesor (μm)	-	0.38

En la fotografía de la Fig. 22 se muestran los sensores fabricados.

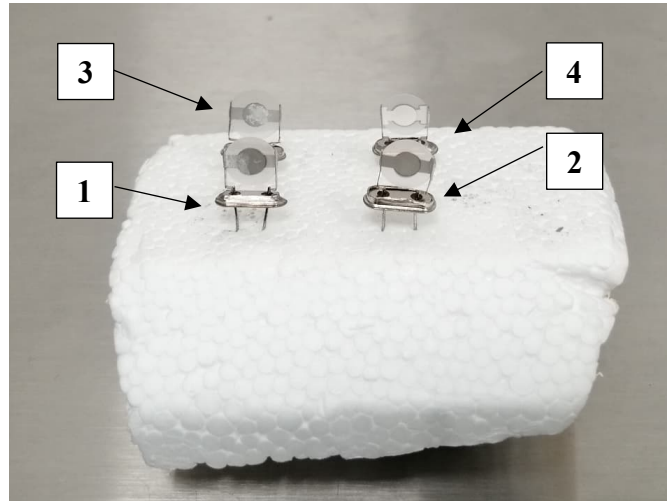


Fig. 22: QCMs utilizados en este trabajo.

Por trabajos anteriores [9, 11] sabemos que la humedad relativa afecta la respuesta de los sensores por lo que es un parámetro importante que considerar al realizar mediciones correctas. Por esta razón se realizan las siguientes gráficas para cuantificar cual es el valor que aporta la humedad.

Se realizaron mediciones para cada uno de los sensores fabricados para observar el aporte de la humedad en nuestro sistema de mediciones, pero sin poner el etanol a evaporar y sin detener la medición entre flujos, intercambiando los dos caminos que recorre el aire, esto con la finalidad de observar si cambia nuestra línea base, este cambio no se identifica fácilmente al usar el etanol.

Se observa en la Fig. 23 la variación de la humedad relativa con respecto al tiempo dentro de nuestra celda de medición y en la Fig. 24 se observa el aporte de la humedad relativa en el cambio de frecuencia de nuestro sensor, con esto sabemos que nuestros sensores también detectan el vapor de agua. Se puede observar que existe un cambio al realizar la conmutación de válvulas.

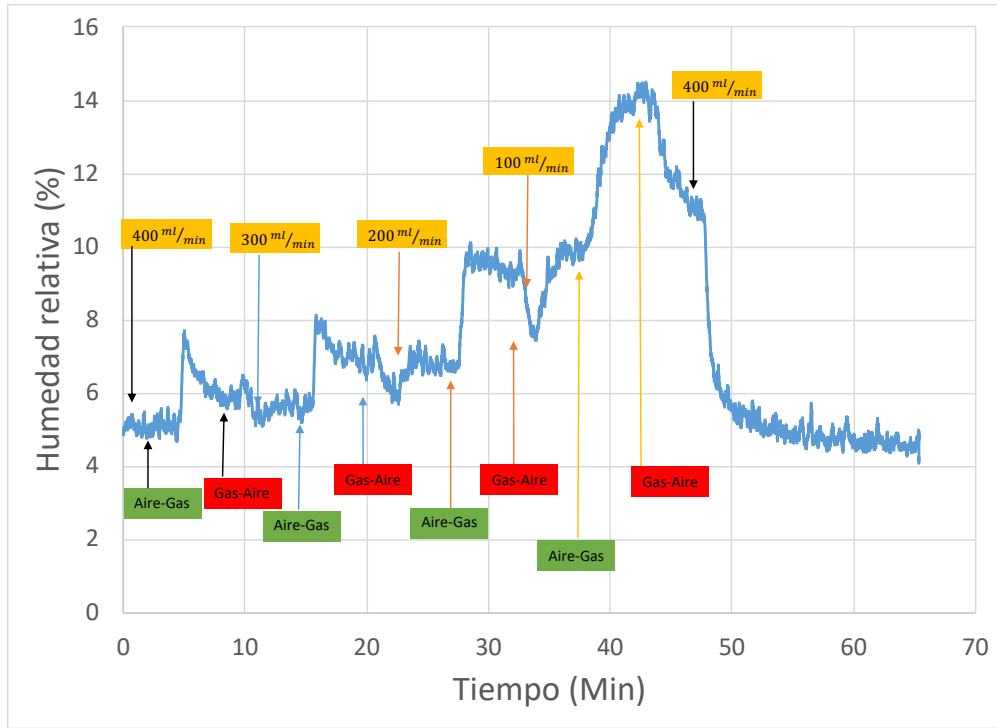


Fig. 23: Gráfica de humedad sensor 4.

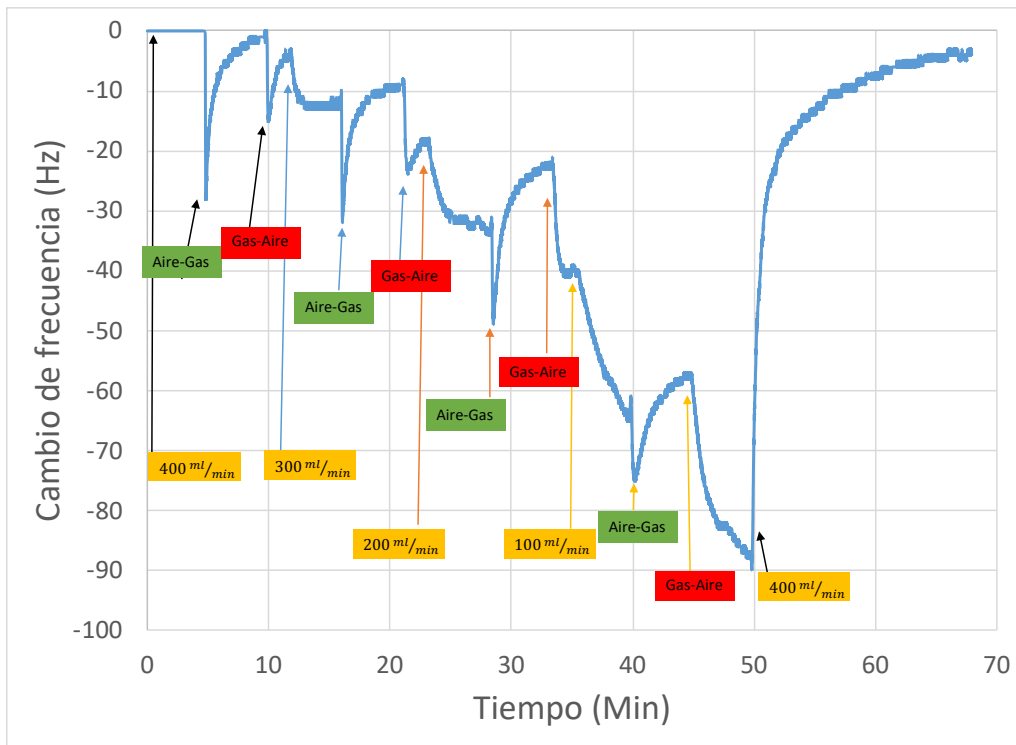


Fig. 24: Gráfica de frecuencia sensor 4 con el aporte de la humedad relativa.

En la Fig. 24 se observa la evolución de la línea base al realizar la conmutación de válvulas. El cambio de la línea base se debe a la humedad relativa que existe dentro de la celda de medición, observamos que en los flujos con mayor concentración existe un cambio en la línea base mas grande.

Una vez conocido el aporte de la humedad relativa, se realizan las mediciones como se explicó en el apartado 2.4. En las gráficas de las Fig. 25-28 se muestran las respuestas de cada sensor bajo diferentes concentraciones de etanol con valores de 721 ppm, 869 ppm, 1158 ppm, 1737 ppm y 3475 ppm. Todas las mediciones fueron realizadas bajo condiciones controladas de temperatura y humedad relativa, con valores de 25 °C y 20% RH, respectivamente.

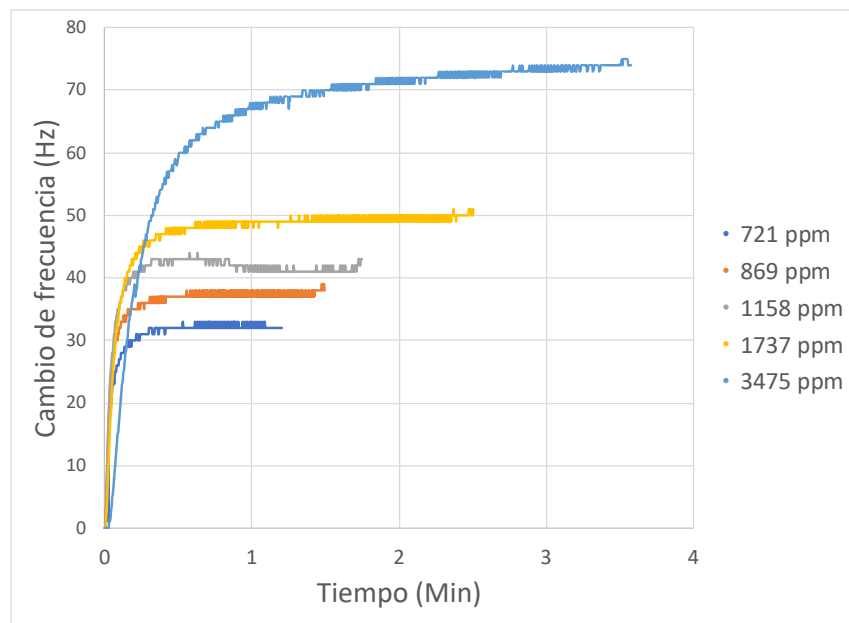


Fig. 25: Respuesta del sensor 1 con espesor de 0.22 μm bajo condiciones de 25 °C y 7% RH.

En la Fig. 25, se puede observar la curva característica del sensor 1. Se observa que las respuestas son rápidas, del orden de 2 minutos. También se puede ver que la magnitud de la respuesta aumenta conforme a la concentración. Este resultado esta en concordancia con resultados típicos de este tipo de sensores.

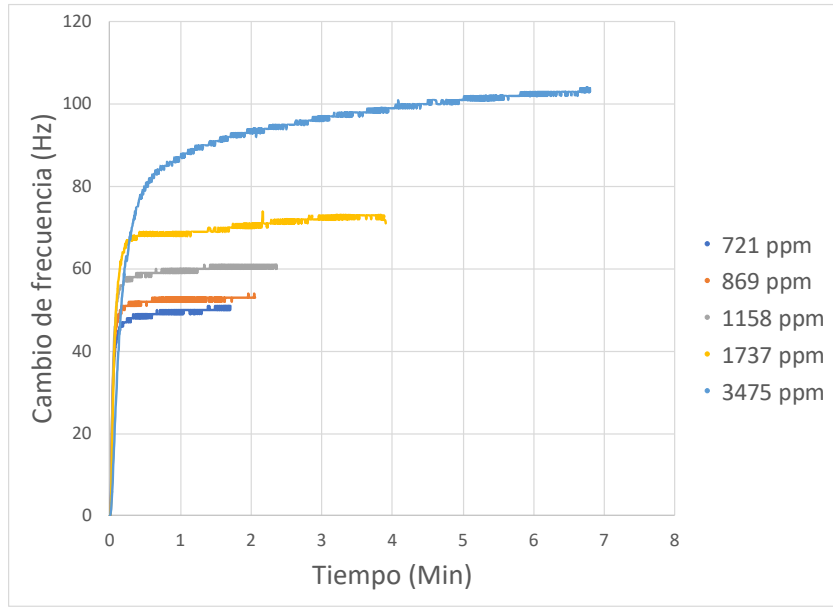


Fig. 26: Respuesta del sensor 2 con espesor de $0.29 \mu m$ bajo condiciones de $25 \text{ }^\circ C$ y $7\% RH$.

En la Fig. 26, observamos la curva característica del sensor 2. Se observa que las respuestas en este caso son del orden de 3 minutos, pero siguen siendo rápidas. Se puede volver a observar que la magnitud de la respuesta va aumentando conforme cambia la concentración.

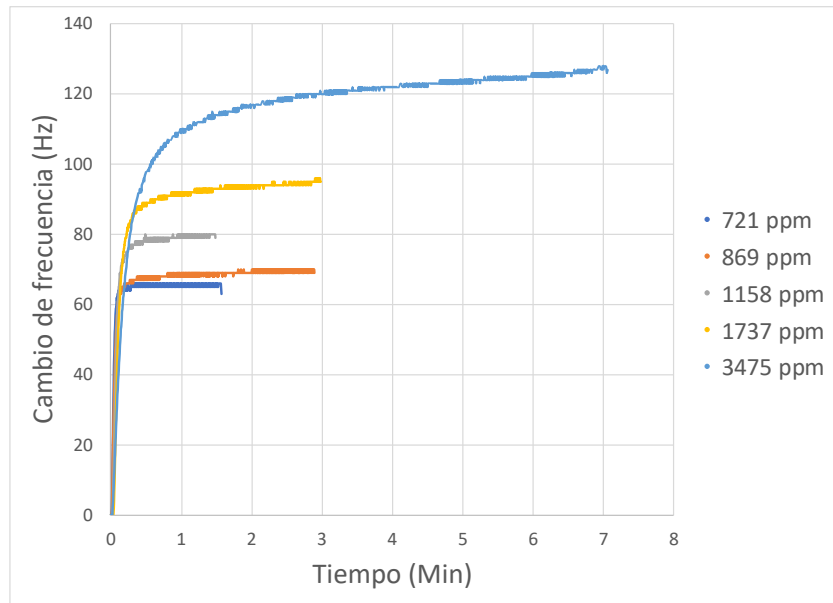


Fig. 27: Respuesta del sensor 3 con espesor de $0.35 \mu m$ bajo condiciones de $25 \text{ }^\circ C$ y $7\% RH$.

En la Fig. 27, observamos la curva característica del sensor 3, en este caso se observa que las respuestas son del orden de 3 minutos. Se puede volver a observar que la magnitud de la respuesta va aumentando conforme cambia la concentración, notamos que tenemos un valor de respuesta mas grande en comparación al sensor 1 y 2.

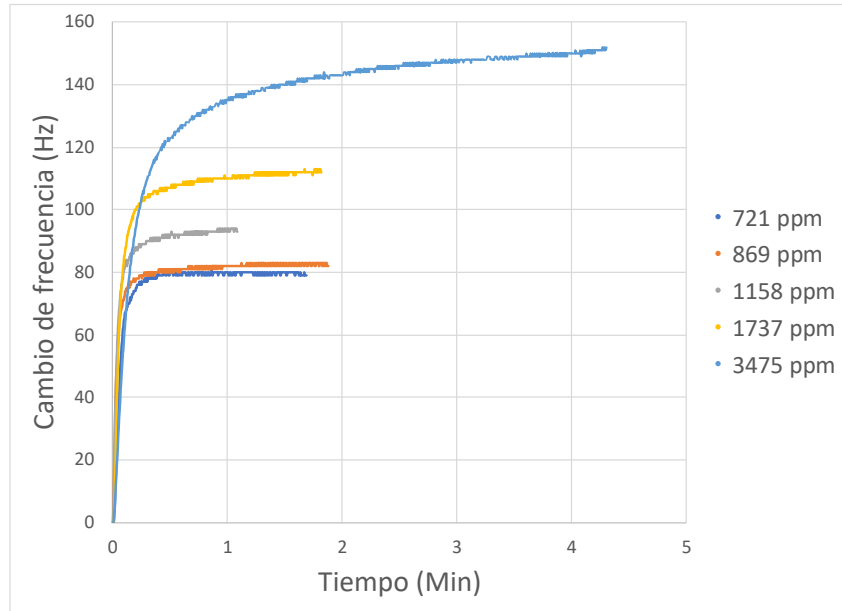


Fig. 28: Respuesta del sensor 4 con espesor de $0.38 \mu m$ bajo condiciones de $25 \text{ }^\circ C$ y $7\% RH$.

Por último, en la Fig. 28 se observa la curva característica del sensor 3, en este caso se observa que las respuestas son del orden de 2 minutos, como pasó con el sensor 3 notamos que este sensor tiene un valor de respuesta mas grande que el de los sensores, también tenemos que la magnitud de la respuesta va aumentando conforme cambia la concentración.

3.2. Análisis del Comportamiento de la concentración y la respuesta del sensor

Una vez hechas las mediciones de los escalones de los 4 sensores, se realiza el análisis de las respuestas para poder observar la relación que tiene el espesor con el cambio de frecuencia mediante una regresión lineal (Fig. 29) así podemos conocer el comportamiento de la respuesta.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos de las respuestas de tipo escalón de cada sensor (Tabla. 3).

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

Concentración	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4
721 ppm	32 Hz	50 Hz	66 Hz	80 Hz
869 ppm	37 Hz	53 Hz	70 Hz	83 Hz
1158 ppm	42 Hz	60 Hz	80 Hz	94 Hz
1737 ppm	49 Hz	73 Hz	95 Hz	112 Hz
3475 ppm	74 Hz	103 Hz	127 Hz	151 Hz

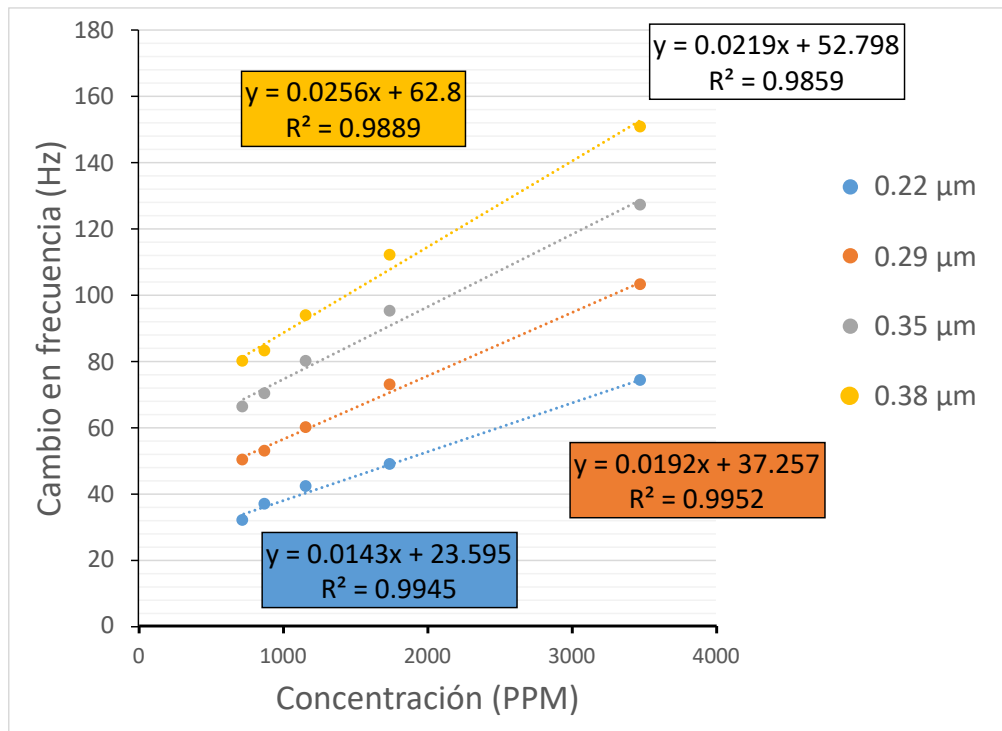


Fig. 29: Respuesta de nuestros sensores con condiciones de 25 °C y 7% RH.

En la Fig. 29, notamos que nuestras respuestas no van a hacia el origen, esto es atribuido a la humedad relativa que se tiene dentro de la celda de medición que con anterioridad se ha medido, lo que debemos realizar es restar ese aporte en estos valores para conocer el valor de la respuesta completa.

Por tanto, se realiza el análisis de los escalones, pero con el aporte de la humedad relativa en los 4 sensores (Fig. 30) y los valores obtenidos del análisis se muestran en la Tabla. 4.

Tabla. 4: Valores de respuesta, con su respectivo valor de concentración, con el aporte de la humedad relativa.

Concentración	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4
869 ppm	27 Hz	50 Hz	61 Hz	75 Hz
1158 ppm	35 Hz	57 Hz	72 Hz	89 Hz
1737 ppm	39 Hz	72 Hz	88 Hz	111 Hz
3475 ppm	64 Hz	101 Hz	126 Hz	156 Hz

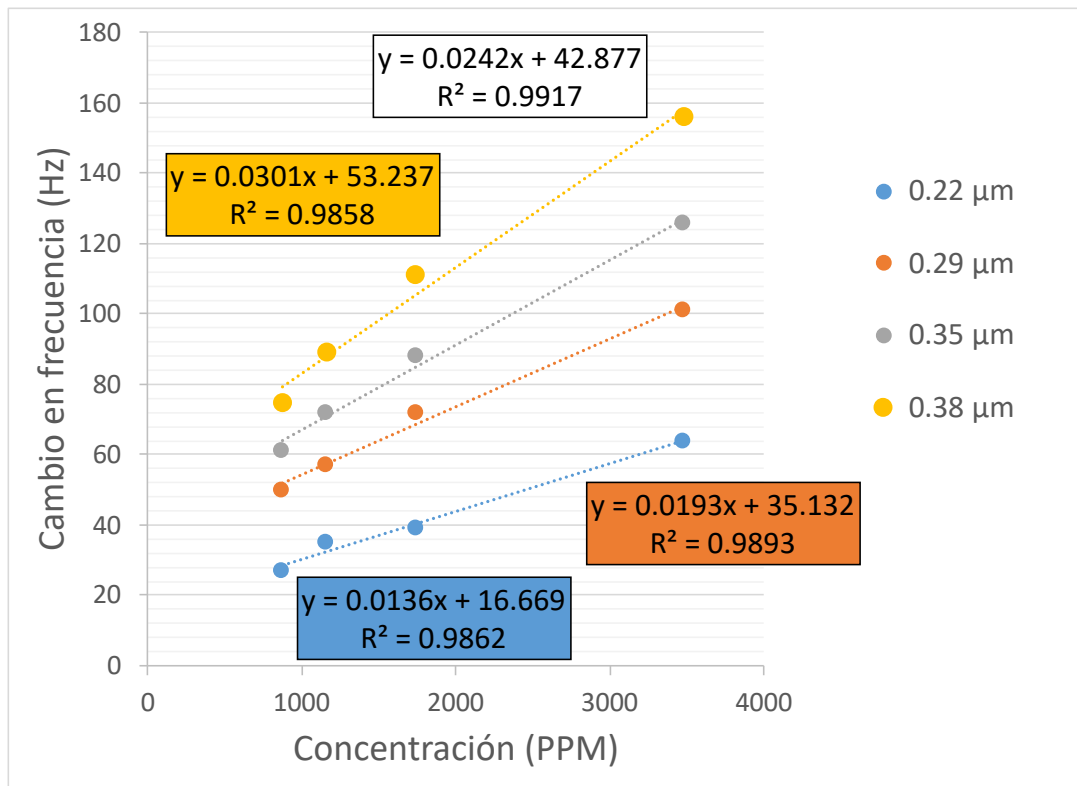


Fig. 30: Respuesta de nuestros sensores quitando el aporte de la humedad.

Esta gráfica nos muestra el aporte de la humedad en nuestras respuestas lo que provoca que las respuestas no tengan su valor completo, si no que nosotros tenemos que restar o sumar ese aporte esto hace que las respuestas de los sensores lleguen a ser mas pequeñas o grandes dependiendo del aporte de la humedad para cada flujo.

También se realizó el análisis de como es la respuesta de nuestros sensores (Hz/ppm) en función del espesor de la película. En la Tabla. 5 se muestran los valores de las respuestas de nuestros sensores en función del espesor de la película sensible Fig. 31.

Tabla. 5: Valores de respuesta en función del espesor de la película sensible de cada sensor.

Espesor	869 ppm	1158 ppm	1737 ppm	3475 ppm
0.22 μm	27 Hz	35 Hz	39 Hz	64 Hz
0.29 μm	50 Hz	57 Hz	72 Hz	101 Hz
0.35 μm	61 Hz	72 Hz	88 Hz	126 Hz
0.38 μm	75 Hz	89 Hz	111 Hz	156 Hz

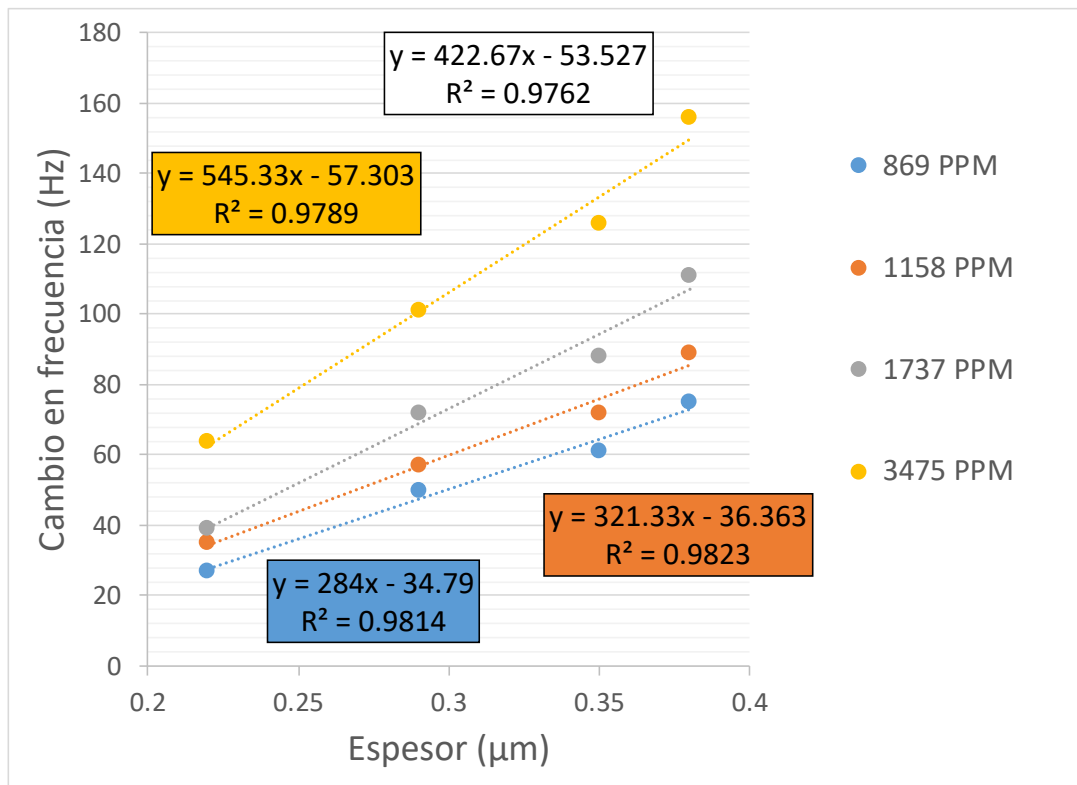


Fig. 31: Respuesta de nuestros sensores con aporte de humedad.

La gráfica nos muestra el comportamiento de la respuesta con el espesor de las películas sensibles. Notamos que se obtiene un comportamiento lineal entre el espesor de la película sensible y la respuesta de nuestros sensores. Por último, se realiza una gráfica de superficie (Fig. 32) para poder comprobar como es el comportamiento de nuestros sensores y si se tiene un comportamiento lineal. La siguiente grafica se tomo en cuenta el cambio de frecuencia de nuestros sensores, el espesor de la película sensible de cada sensor y la concentración de etanol de cada flujo, lo que se obtiene es un plano obteniendo la ecuación que describe su comportamiento.

$$\Delta f = -82.2 + 0.0196 C + 393 E \quad (13)$$

Donde Δf es el cambio de frecuencia, C es la concentración y E es el espesor de la película sensible. Haciendo esto se obtiene un coeficiente de $R^2 = 96.36$ lo que es un valor aceptable para las mediciones realizadas.

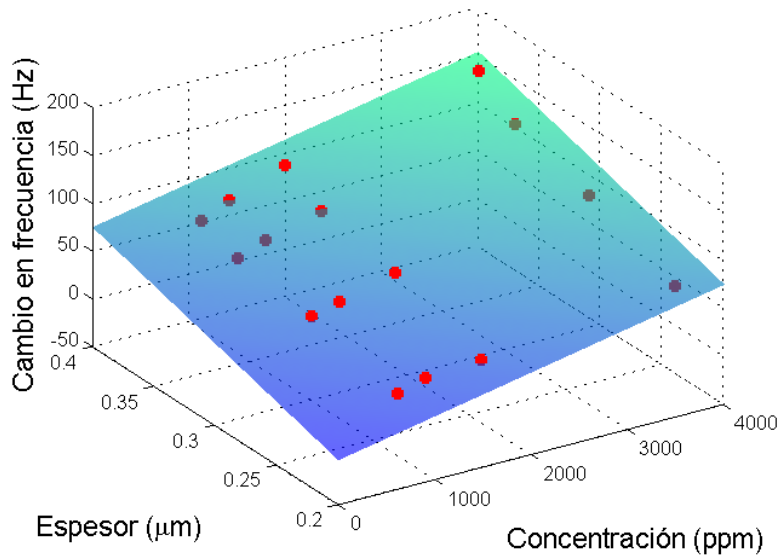


Fig. 27: Gráfica de superficie del comportamiento de la respuesta en función del espesor y la concentración.

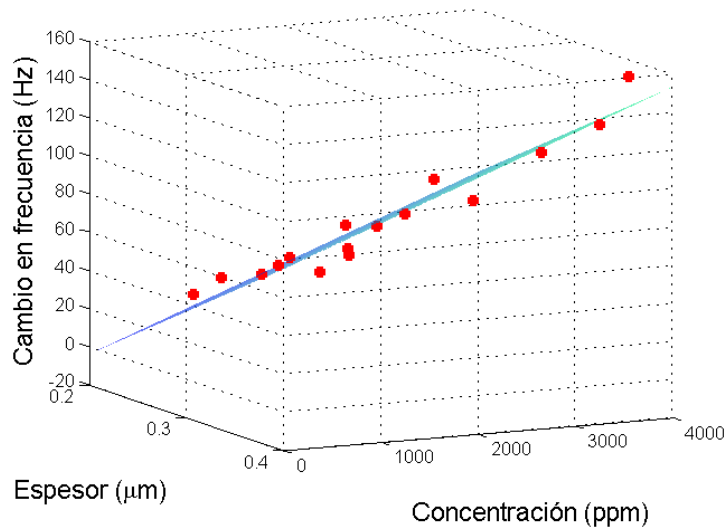


Fig. 28: Gráfica de superficie del comportamiento de la respuesta en función del espesor y la concentración vista desde otro ángulo.

Con esto esta gráfica se puede decir que la respuesta de los sensores elaborados tiene un comportamiento lineal, entre el espesor de la película sensible y el cambio de frecuencia, notamos que a mayor espesor de película mayor será nuestra respuesta bajo las mismas condiciones.

Capítulo 4

4. Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio de la respuesta de los sensores a base de resonadores de cuarzo QCM, haciendo un análisis de su respuesta y los posibles efectos de la humedad y su dependencia con el espesor de la película en su cambio de frecuencia.

En este trabajo se realizan los depósitos de las películas sensibles por el método de Drop Casting la cual es una forma muy sencilla y rápida de hacer depósitos. Sin embargo, la desventaja mas grande de realizar los depósitos con este método es la baja reproducibilidad de los espesores.

Nos dimos cuenta de que las condiciones ambientales de temperatura y humedad dentro del laboratorio, logran afectar el rendimiento del sistema dinámico.

En la respuesta de los sensores elaborados se encontró un comportamiento lineal del espesor de la película sensible de etil celulosa, notamos que a mayor espesor de película sensible mayor será nuestra respuesta bajo las mismas condiciones ya que obtenemos un valor de frecuencia de 64 Hz para el sensor con película sensible mas pequeña de $0.22 \mu m$ y un valor de 156 Hz para el sensor con película sensible mas grande de $0.38 \mu m$, todo esto bajo la misma concentración de 3475 ppm.

Se realizaron pruebas para encontrar el aporte de la humedad, dicho aporte cambia para cada valor de concentración, se realizo una tabla donde se muestra el cambio que se obtiene restando el aporte, debemos tener en cuenta que los sensores de gas dependen de los parámetros de a la humedad relativa y la temperatura, estos son parámetros importantes que considerar para realizar mediciones correctas de concentración.

Se determinó una ecuación que describe el comportamiento de la respuesta en función de concentración y espesor.

4.1. Trabajo a Futuro

- Implementación un control de humedad para el sistema dinámico, para poder controlar la humedad que deseamos dentro de la celda de medición.
- Realizar un nuevo diseño para la celda de medición ya que la celda que se tiene presenta algunas fallas estructurales, lo que se busca también es mejorar las mediciones de los sensores.
- Mejorar el diseño del sistema dinámico ya que el ambiente dentro del laboratorio afecta al desempeño del sistema, por tanto, se volverá a checar el funcionamiento del sistema y se buscará mejorar su funcionalidad.
- Realizar nuevos sensores ocupando QCMs con valor de frecuencia de 30 MHz, para conocer su comportamiento.
- Medir con diferentes compuestos orgánicos volátiles en el sistema dinámico y encontrar su comportamiento.
- Crear una base de datos que permita al sistema el reconocimiento de patrones.
- Obtener nuevos datos de cada gas en los sensores fabricados para la comprobación de nuestro modelo.
- Buscar un método que permita uniformidad en la película.

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

- **“Caracterización de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo con respecto al espesor y estructura de la película sensible”**, M. A Moreno Acosta; David Silva Apango; Juan Castillo Mixcoatl; Georgina Beltrán Pérez; Víctor Manuel Altuzar Aguilar; Severino Muñoz Aguirre, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas; Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; LXI Congreso Nacional de Física 2018 en la ciudad de Puebla, Puebla.
- **“Análisis del espesor de una película sensible usando resonadores de cuarzo bajo condiciones contraladas de temperatura y humedad”**, M. A Moreno Acosta; David Silva Apango; Juan Castillo Mixcoatl; Georgina Beltrán Pérez; Víctor Manuel Altuzar Aguilar; Severino Muñoz Aguirre, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas; Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; LXII Congreso Nacional de Física 2019 en la ciudad de Villahermosa, Tabasco.

Bibliografía

- [1] J. M. Angulo Usategui , Microcontroladores Plc Diseño practico de aplicaciones segunda parte, Mcgraw-hill.
- [2] . J. W. Gardner y P. Bartlett, Electronic Noses: Principles and Applications, Oxford USA: Oxford University Press, 1999.
- [3] A. Arnau, Pizelectric Transducers and Applications, Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- [4] Muñoz Aguirre S., T. Nakamoto y T. Moriizumi, «Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer,» 2005, pp. 144-149.
- [5] I. Moreno, La nariz electronica: Estado del arte, 2018, pp. 76-91.
- [6] C. O'Sullivan y G. Guilbault, «Biosensors and Bioelectronics,» de *Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications*, National University of Ireland Cork, Cork, Ireland, ElServier, 1999, pp. 663-670.
- [7] K. V. Sandeep y P. Vashit , Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance, Hindawi Publishing Corporation,, 2011.
- [8] Y. Uludag y I. E. Tothill, «Cancer Biomarker Detection in Serum Samples Using Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance Sensors with Nanoparticle Signal Amplification,» *Analytical chemistry*, vol. 84, nº 14, pp. 5898-5904, 2012.
- [9] Osorio Arrieta D.L., Estudio de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo, Puebla: Tesis de Maestria FCFM-BUAP, 2015.
- [10] Silva Apango D., Análisis de la dependencia de la respuesta transitoria del sensor de estado sólido TGS-2620 con la temperatura y la humedad, Puebla: Tesis de Maestria FCFM-BUAP, 2017.
- [11] Sosa Ramos O., «Estudio de los efectos de humedad en la respuesta de los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo,» Tesis de Licenciatura FCFM-BUAP, Puebla, 2018.
- [12] C. Delpha, M. Siadat y M. Lumbreras, «Sensors and Actuators B: Chemical,» de *An electronic nose for the discrimination of forane 134a and carbon dioxide in a humidity controlled atmosphere*, Copenhagen, Denmark, Sciencedirect, 2001, pp. 1-352.
- [13] J. W. Gardner, A brief history of electronic noses, Sensors and Actuators, 1994.
- [14] A. Sánchez Bravo, Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en función de espesor y concentración, Puebla: Tesis de Licenciatura FCFM-BUAP., 2018.
- [15] Rodriguez Torres M., Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en temperatura, Puebla: Tesis de Licenciatura FCFM-BUAP, 2015.

- [16] Rodríguez Torres M., «Análisis de los efectos de la temperatura y humedad en sensores de gas a base de resonadores de cuarzo,» Tesis de Maestría FCFM-BUAP, Puebla, 2017.
- [17] S. Roy Morrison, «Selectivity in semiconductor gas sensors,» *Sensors and Actuators*, vol. 12, nº 4, pp. 425-440, 1987.
- [18] . A. López Casique, Desarrollo de Sensores de Gas a Base de Resonadores de Cuarzo con Películas Poliméricas Depositadas por Atomización Ultrasónica, Tesis de licenciatura FCE-BUAP, 2010.
- [19] C. ether, «celluloseether,» 2019. [En línea]. Available: <https://celluloseether.com/what-is-cellulose-ether/>. [Último acceso: 29 Octubre 2019].
- [20] E. d. sheet, «holmberg,» 26 Noviembre 2013. [En línea]. Available: <http://www.holmberg.se/upload/product/files/sds-ethanol-998-eng-2013-11-26---450.pdf>. [Último acceso: 29 Octubre 2019].
- [21] Honeywell, «HIH-4030/31 series humidity sensors,» Marzo 2018. [En línea]. Available: <https://www.sparkfun.com/datasheets/Sensors/Weather/SEN-09569-HIH-4030-datasheet.pdf>. [Último acceso: 29 Octubre 2019].
- [22] T. Instruments, «ti,» Diciembre 2017. [En línea]. Available: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm35.pdf>. [Último acceso: 29 Octubre 2019].
- [23] A. Ata, «Descripción de la tarjeta pic40. Accessed: 2017-05-22.,» [En línea]. Available: <http://goo.gl/3N7ngR>. [Último acceso: 14 Diciembre 2018].
- [24] PL-2303HX, «prolific,» 13 Marzo 2013. [En línea]. Available: http://www.prolific.com.tw/UserFiles/files/ds_pl2303HXD_v1_4_4.pdf. [Último acceso: 4 Noviembre 2019].
- [25] B. T. S. P. M. HC05, «electronica60norte,» [En línea]. Available: <http://www.electronica60norte.com/mwfls/pdf/newBluetooth.pdf>. [Último acceso: 4 Noviembre 2019].
- [26] G. M. F. CONTROLLER, «aalborg,» Marzo 2018. [En línea]. Available: http://www.aalborg.com/images/file_to_download/A_GFC%20Manual%20TD9709M%20Rev%20R.pdf. [Último acceso: 19 Noviembre 2019].
- [27] G. M. F. CONTROLLER, «aalborg,» 19 Octubre 2019. [En línea]. Available: https://www.aalborg.com/index.php/main_page/product_overview/id_product_overview/21. [Último acceso: 4 Noviembre 2019].
- [28] B. t. NeslabRTE10, «nist,» 3 Junio 2007. [En línea]. Available: https://www.nist.gov/system/files/documents/ncnr/Circulating-Bath_Thermo-Scientific_NESLAB-RTE-7.pdf. [Último acceso: 4 Noviembre 2019].
- [29] X. Liu , S. Cheng , H. Liu , S. Hu y D. Zhang , «A Survey on Gas Sensing Technology,» *Sensors*, 2012, pp. 9635-9665.
- [30] M. E. Raffino, «concepto.de,» 23 Julio 2019. [En línea]. Available: <https://concepto.de/alcoholes/>. [Último acceso: 30 Octubre 2019].
- [31] L. E. R. Román. y L. E. Robles Román., Implementación de un sistema generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos concentración controlada, Puebla: Tesis de Licenciatura FCFM-BUAP.

- [32] J. Diethelm, *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter. Research: Fundamentals and Modeling.*, U.K.: SPRINGER.
- [33] J. W. Gardner , *Electrical conduction in solid-state gas sensors*, Sens. Actuators, 1989.
- [34] M. N. Rocklein y S. M. George, *Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition.* , Anal. Chem, 2003.
- [35] M. C. Dixon, «Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring: Enabling Real-Time Characterization of Biological Materials and Their Interactions,» *Journal of biomolecular techniques*, vol. 19, nº 3, p. 151–158, 2008.
- [36] K. A. Marx, «Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution–Surface Interface,» *American Chemical Society*, vol. 4, nº 5, 2003.
- [37] S. Krause y A. Sabot, «Simultaneous Quartz Crystal Microbalance Impedance and Electrochemical Impedance Measurements. Investigation into the Degradation of Thin Polymer Films,» *American Chemical Society*, vol. 74, nº 14, pp. 3304-3311, 2002.
- [38] M. R. Deakin y D. A. Buttry, «Electrochemical applications of the quartz crystal microbalance,» *Analytical Chemistry*, vol. 61, nº 20, pp. 1147A-1154A, 1989.
- [39] M. Rodahl, «Quartz crystal microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments,» *Review of scientific Instruments*, nº 66, p. 3924, 1995.