



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA DE
SENSORES DE GAS A BASE DE MICROBALANZA DE
CRISTAL DE CUARZO CON PELÍCULA DE ÓXIDO DE
GRAFENO EN FUNCIÓN DE LA HUMEDAD RELATIVA

Tesis presentada como requisito para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Jair Joel Palacios Ortiz

Asesorado por

Dr. Severino Muñoz Aguirre

M.C. Omar Sosa Ramos

Puebla, Pue

26 de junio del 2025

Título: Análisis y caracterización de la respuesta de sensores de gas a base de microbalanza de cristal de cuarzo con película de óxido de grafeno en función de la humedad relativa

Estudiante: Jair Joel Palacios Ortiz

COMITÉ

Dra. Georgina Beltrán Pérez
Presidente

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Secretario

Dra. Alba Arenas Hernández
Vocal

Dr. Marcos Rodríguez Torres
Vocal (Suplente)

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Asesor

Dedicatoria y Agradecimientos

A Dios y la vida por permitirme cumplir mis sueños en diferentes ámbitos, por darme la fuerza y sabiduría que siempre pido, una para poder levantarme y otra para saber como hacerlo.

A mis padres y hermanos que son los pilares de mi vida, que sin ellos y cada uno de sus pequeños y grandes esfuerzos nada de esto sería posible. A mi familia que me cuida, protege y guía desde el cielo, que aunque no están físicamente sus enseñanzas siempre las llevaré conmigo.

A todos mis amigos y amigas que hice durante la carrera que siempre me apoyaron, arroparon e hicieron que pasará increíbles momentos que nunca olvidaré.

A la familia que escogí, mis mejores amigos, sobran las palabras para describir y agradecer todo el apoyo que ellos me han brindado desde el primer día que los conozco, lo único que puedo decir es, ya sé quienes son las personas con las que quiero estar el resto de mi vida.

A mis asesores, Dr. Severino y M.C. Omar, por sus clases, sus enseñanzas, su paciencia y sobretodo la oportunidad de trabajar con ellos así como todas las aportaciones que me han hecho crecer en esta área de conocimiento.

Agradezco eternamente a todas las personas que me han ayudado y se han cruzado en mi camino, para sembrar una pequeña semilla de aprendizaje, y que han depositado su confianza en mí, dándome una oportunidad de seguir creciendo y más importante, que no deje de creer en mi

Gracias a todos, para ustedes es dedicado este trabajo, horas de estudio, esfuerzo. Y recuerden siempre con corazón y coraje hasta el final, partido a partido.

Índice general

Dedicatoria y Agradecimientos	2
Resumen	5
1. Introducción	7
1.1. Antecedentes	7
1.1.1. Objetivo general	13
1.1.2. Objetivos específicos	13
2. Marco teórico	14
2.1. Nariz electrónica	14
2.2. Sensores de gas	15
2.2.1. Métodos basados en propiedades eléctricas	16
2.2.2. Métodos basados en variaciones de otras propiedades	21
2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	26
2.4. Técnica de depósito para películas sensibles	28
2.5. Película sensible óxido de grafeno reducido	30
2.6. Humedad	35
2.7. Sistemas de medición	36
2.8. Sistemas de control	40
2.8.1. Control On/Off	41
2.8.2. Control PID	42
2.8.3. Método de Ziegler-Nichols	44
3. Desarrollo experimental	48
3.1. Óxido de Grafeno Reducido	48
3.2. Sensores	49
3.3. Sistema dinámico	52
3.3.1. Control de Humedad	53

3.3.2. Control de Flujo y Válvulas	55
3.3.3. Cámara Generadora de Compuestos Volátiles Orgánicos	57
3.3.4. Circuito Oscilador y Frecuencímetro	58
3.4. Control de Temperatura	59
3.4.1. Control de carga suministrada	60
3.5. Proceso de mediciones	65
4. Resultados	67
4.1. Interfaz del control de temperatura	67
4.1.1. Sintonización del control PID	70
4.2. Control de temperatura	73
4.3. Óxido de grafeno	76
4.4. Sensores	78
4.5. Caracterización de sensores	83
4.5.1. Medición de la respuesta	83
4.5.2. Ajustes Bi-Exponenciales	85
4.5.3. Sensibilidad y LOD	86
5. Conclusiones	97
5.1. Trabajo a futuro	99
Referencias	100

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo principal la fabricación, caracterización y análisis de la respuesta de estado estable de sensores basados en una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), con el depósito de una película sensible de óxido de grafeno reducido respecto a la humedad relativa en un sistema dinámico. Para lograr dicho enfoque, primero se realizó un rediseño y optimización de los componentes del sistema dinámico para obtener mejores respuestas, que va desde la optimización del control de humedad, control de válvulas y flujo, así como del circuito oscilador encargado de excitar los sensores, que posteriormente se midió su respuesta usando un frecuencímetro, obteniendo que el funcionamiento del sistema dinámico es óptimo a nuestras necesidades que son el realizar la exposición de nuestros sensores a diferentes valores de humedad relativa.

Dentro del desarrollo de este trabajo se implementó un control proporcional e integral (PI, por sus siglas en inglés) de temperatura, el cual fue sintonizado mediante el método de Ziegler-Nichols, alcanzando una buena estabilidad y comportamiento, con un rango de medición de 20 a 60°C y un error relativo menor al 1%.

Posteriormente, se llevó a cabo la sintetización de la película de óxido de grafeno reducido, sin embargo, su caracterización mediante espectroscopia UV-vis confirmó que no hubo ningún tipo de reducción, lejos de ser un problema, nos permitió el uso y estudio de esta película como una alternativa a nuestros objetivos debido a las propiedades excepcionales del óxido de grafeno, a la película obtenida la denominamos tGO.

Se realizaron los sensores con el depósito por el método drop-casting, logrando tres sensores funcionales con diferencias ligeras, pero significativas en su espesor, para después realizar mediciones correspondientes en el sistema dinámico a diferentes humedades relativas. Los resultados demostraron que previo a un manejo de los datos, la respuesta completa del sensor tiene un comportamiento que se ajusta a una función Bi-exponencial, mientras que la respuesta de estado estable con un análisis y manejo posterior presenta un comportamiento lineal entre los cambios de frecuencia ΔF y la humedad relativa $\%HR$, permitiendo calcular fácilmente la sensibilidad del sensor. Los resultados arrojaron sensibilidades preliminares de

49, 63, 70 [$Hz/\%HR$] para los sensores 1, 2, 3, respectivamente, evidenciando que con un mayor espesor la película presenta también un aumento en los grupos funcionales de tGO, lo que provocan un aumento en la sensibilidad. Comparando estos resultados con los reportados en la literatura para sensores QCM con película de óxido de grafeno, se observó una mejora y mayor sensibilidad, lo que posiciona a los sensores desarrollados, como una alternativa prometedora para futuras aplicaciones en el desarrollo de sensores de humedad así como la detección de compuestos orgánicos volátiles.

Palabras clave: Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), sistema dinámico, respuesta estado estable, humedad relativa, temperatura, sensores de humedad, control PID.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

El sistema olfativo que poseemos los seres humanos ha sido una herramienta de vital importancia para el desarrollo de nuestra especie, pues el olfato es el sentido corporal que permite distinguir diferentes sustancias dispersas en el aire. También constituye la capacidad para detectar odorantes, como lo hacen las neuronas olfatorias receptoras. Los estímulos olfatorios son reconocidos e interpretados por el cerebro, el cual tiene la capacidad de reconocer los aromas [1].

Sin embargo, nuestro sistema posee algunas limitaciones a considerar, como la variabilidad individual, la adaptación o disminución de sensibilidad, la fatiga, las infecciones, la subjetividad y la exposición a compuestos peligrosos [2].

Debido a estas limitaciones y a los peligros que conlleva el uso del sistema olfativo en la industria y en aplicaciones científicas, surgen las conocidas narices electrónicas. Estas se han desarrollado como una tecnología de vanguardia con un amplio campo de aplicaciones, abarcando sectores como la alimentación, la salud, las aplicaciones industriales y el medio ambiente [3].

El desarrollo de la nariz electrónica no es algo reciente, este se remonta a la década de 1920, con las primeras teorías y postulados acerca de la creación de una nariz artificial. En 1960, la compañía Bacharach Inc. construyó un dispositivo que llamaron Sniffer, el cual contaba con un solo sensor de gas, pero no se consideraba todavía una nariz electrónica [4].

A principios de los años ochenta surgieron dos grupos de investigadores importantes para el desarrollo de las narices electrónicas: uno en la universidad de Warwick, en Coventry, Inglaterra, y otro en el Argonne National Laboratory (ANL), en Estados Unidos.

Los pioneros de la universidad de Warwick fueron Krishna Persaud y George Dodd, quie-

nes realizaron la primera publicación relacionada con las narices electrónicas en 1982 [4]. Su trabajo se centró en entender el proceso del sistema olfativo humano, utilizando un conjunto o arreglo de sensores semiconductores de óxidos metálicos. Más adelante, ampliaron su investigación hacia sensores basados en polímeros conductores para la detección de olores [2]. Por su parte, el grupo del ANL propuso un dispositivo capaz de detectar, identificar y medir una amplia variedad de productos químicos y mezclas transportadas por ferrocarriles y barcos [4].

Los pioneros de Warwick imaginaron un equivalente electrónico real del sistema olfativo de los mamíferos y lo bautizaron como "nariz electrónica". Aunque el sistema electrónico no se asemeja demasiado a su homólogo biológico, esta etiqueta de "nariz electrónica", se ha extendido mundialmente [2].

Ahora bien, la nariz electrónica es un sistema formado por tres componentes funcionales que operan en serie sobre una muestra odorante: un manipulador de muestras, un conjunto de sensores de gas y un sistema de procesamiento de señales. El resultado que proporciona la nariz electrónica puede ser la identidad de un odorante, una estimación de su concentración o las propiedades características del olor [2].

El avance de la tecnología ha impulsado el desarrollo constante de las narices electrónicas, incluyendo la creación y optimización de nuevos sensores de gas, el estudio de películas sensibles y sistemas capaces de realizar mediciones y su respectivo análisis. Estos avances buscan obtener respuestas más precisas y eficientes, ampliando su uso y aplicaciones en diversos sectores de la ciencia.

Los sensores de microbalanza de cristal de cuarzo, conocidos por sus siglas en inglés QCM (Quartz Crystal Microbalance), son muy populares dentro de la comunidad científica debido a sus diversas características que presentan como lo es su portabilidad, comodidad, sensibilidad, rapidez y estabilidad. Este sensor funciona como una balanza de masa altamente sensible que mide los cambios de masa por unidad de superficie [6].

El cristal de cuarzo es la tecnología base en la que se sustentan los QCM. Al aplicar una diferencia de potencial o voltaje a los electrodos metálicos, el cristal, por su naturaleza y gracias al efecto piezoeléctrico inverso, oscila a una frecuencia determinada, conocida como frecuencia natural de oscilación o frecuencia de resonancia. Al añadir o eliminar masa en la superficie del electrodo, dicha frecuencia cambia. Estos cambios de frecuencia son su-

pervisados y observados en tiempo real, permitiendo estudiar las interacciones moleculares en la superficie del electrodo [7]. Para este propósito, se depositan polímeros, denominados películas sensibles, en la superficie del electrodo, dependiendo de lo que se desee medir o detectar.

Con la ayuda de la ecuación de Sauerbrey (ecuación 1.1) [8], es posible establecer la relación entre los cambios de frecuencia y la masa adherida a la superficie del cristal.

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

donde f_0 es la frecuencia natural de oscilación, A es el área de los electrodos del QCM, ρ_q es la densidad del QCM, y μ_q es el módulo de cizalla, el cual caracteriza el cambio de forma que experimenta un material elástico al aplicar esfuerzos constantes [8]. Con la ecuación (1.1), podemos determinar la masa de nuestra película sensible y, a través de cálculos sencillos, podemos estimar su espesor, obteniendo así una mejor información sobre las características de la película sensible depositada.

Los sistemas físicos utilizados para la medición y caracterización de las respuestas se clasifican en dos tipos: dinámicos y estáticos. La diferencia entre ambos radica en el comportamiento de sus variables respecto al tiempo: en los sistemas dinámicos, estas cambian con el tiempo, mientras que en los sistemas estáticos permanecen constantes.

Actualmente, en el laboratorio contamos con un sistema dinámico que permite realizar y analizar en tiempo real las respuestas de sensores basados en QCM bajo distintas condiciones experimentales controladas, según sea el caso de estudio. El sistema está compuesto por varios subsistemas.

Por un lado, tenemos el control de humedad, que cumple dos funciones principales: monitorear la humedad relativa de la línea base y controlar la humedad relativa de la línea de gas mediante una planta de control. Esta permite realizar variaciones de humedad relativa en un rango de 10 % a 90 %, dependiendo del estudio deseado. Un sistema generador de vapores orgánicos que denominamos cámara de evaporación, el cual consiste en una cámara sumergida en un baño térmico a temperatura constante, donde se evaporan los compuestos orgánicos según sea el caso de estudio. Para el desarrollo de este trabajo, no se utiliza este subsistema, ya que no se caracteriza ningún compuesto orgánico, la caracterización del sensor es en

función de diferentes valores de humedad relativa. Un sistema de válvulas realiza el cambio entre la línea de humedad base y la línea de humedad variable a la que se expone el sensor QCM, ubicado en una cámara de exposición con un flujo de aire controlado. Finalmente, contamos con un subsistema encargado de realizar las mediciones, el monitoreo y la adquisición de datos con un frecuencímetro realizado y patentado en el laboratorio de electrónica y optoelectrónica [9]. Lo que permite el procesamiento de los datos para su respectivo análisis.

En trabajos previos realizados en el laboratorio, se ha mostrado y encontrado modelos matemáticos que ajustan la respuesta transitoria de sensores de gas a base de QCM, dicho modelo se relaciona con el fenómeno de difusión de las moléculas de gas dentro de la película sensible, el modelo plantea una función bi-exponencial las cuales describen la subida y decaimiento de la respuesta [10, 11, 12].

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

$$\Delta f(t) = \left[k'_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + k'_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}} \right] \quad (1.3)$$

donde Δf es el corrimiento de frecuencia del sensor, c , k_1 , k_2 , k'_1 , k'_2 , son constantes determinadas mediante un programa de ajuste y $\tau_1 > \tau_2$ y $\tau'_1 > \tau'_2$, son constantes de tiempo. El propósito de determinar las constantes de tiempo involucradas en la respuesta es relacionarlas con la naturaleza de la interacción entre la película sensible y las moléculas del gas al que está expuesta. De esta manera, se podrá llevar a cabo el reconocimiento de gases simples o de mezclas complejas de los mismos [12].

Ahora bien, la película sensible a desarrollar y estudiar es óxido de grafeno reducido, el grafeno se ha consolidado como un material de gran relevancia dentro de la comunidad científica en las últimas décadas. Desde su descubrimiento en 2004 por Konstantin S. Novoselov y Andre K. Geim, quienes lograron producir, aislar, identificar y caracterizar el grafeno, ambos científicos recibieron el Premio Nobel de Física en 2010 [13].

Lo más destacado del grafeno, además de sus diversas propiedades y características, es que está compuesto por carbono, uno de los elementos más abundantes en la Tierra. Este elemento tiene la capacidad de formar compuestos orgánicos y polímeros. Una de las formas del carbono son los llamados alótropos, los cuales presentan propiedades físicas y químicas

distintas dependiendo de su estructura atómica [13].

El mayor interés en este trabajo radica en el óxido de grafeno reducido (rGO), el cual se obtiene inicialmente mediante la oxidación del grafeno (GO). Este proceso, en términos generales, se realiza utilizando agentes oxidantes fuertes y en condiciones de ambientes ácidos [39]. Existen diversas variaciones de los métodos empleados para llevar a cabo dicha oxidación. Durante este proceso, los átomos de carbono del grafeno adoptan una hibridación sp^3 , aunque algunos conservan una hibridación sp^2 . Además, el material resultante contiene diferentes cantidades de grupos funcionales, entre los que destacan carboxilo, carbonilo, epóxido e hidroxilo [14, 38].

El óxido de grafeno presenta una alta reactividad química gracias a estos grupos funcionales, lo que abre posibilidades para la obtención y desarrollo de nanocompuestos [16].

Una vez oxidado, se lleva a cabo un proceso inverso conocido como reducción. Este proceso, de manera simplificada, consiste en emplear agentes reductores químicos para disminuir la oxigenación y eliminar, o al menos reducir, los grupos funcionales presentes. Sin embargo, incluso después de la reducción y al tener un menor porcentaje de oxidación, el rGO recupera y posee una excelente conductividad eléctrica, excelentes propiedades mecánicas y térmicas [15]. Asimismo, es posible aprovechar los grupos funcionales residuales y sus nuevas propiedades para la detección de compuestos orgánicos volátiles, lo que amplía el campo y enfoque de aplicaciones del óxido de grafeno reducido [38].

Estudios recientes sobre el óxido de grafeno reducido demuestran que este material posee una mayor movilidad electrónica y una menor resistividad en comparación con el óxido de grafeno y otros compuestos basados en óxidos metálicos como ZnO , SnO_2 o TiO_2 [17]. Además, las propiedades de una película basada en grafeno presentan valores altamente deseables para la detección de gases y vapores a temperatura ambiente, estas propiedades incluyen una movilidad electrónica en el rango de 500 a $20000\text{cm}^2/\text{Vs}$, una resistividad del orden de $10^{-6}\Omega\text{cm}$, y una densidad de portadores de carga de alrededor de 10^{12}cm^{-3} [18].

Asimismo según la investigación de F. Fauzia [37], que se centra en el desarrollo de materiales basados en grafeno para aplicaciones de detección de gases y humedad utilizando los QCM. Se demuestra que el sensor de gas QCM recubierto con grafeno muestra alta sensibilidad hacia varios analitos, sin embargo, presenta baja selectividad y tiempos de recuperación lentos. La modificación química de los materiales de grafeno, incluyendo GO y rGO, puede

ser una forma posible de mejorar la selectividad y el tiempo de recuperación. Además, los compuestos de grafeno heredan una gran área superficial, lo que es beneficioso para los sensores QCM. Además de poseer una gran área superficial, el óxido de grafeno presenta una naturaleza hidrofílica, lo que lo coloca como un gran candidato para sensores de humedad basados en QCM.

De ahí surge el interés en el estudio de sensores de gas basados en QCM con película sensible de óxido de grafeno reducido. Ahora bien para realizar dicha detección de gases o compuestos antes debemos tener una correcta caracterización respecto a la humedad, es aquí donde entra el estudio y el enfoque realizado en el presente trabajo.

Diversos polímeros derivados del grafeno en especial GO, han sido puestos a prueba como películas sensibles para sensores de humedad basados en QCM, obteniéndose resultados variados en cuanto a sensibilidad y rangos de medición. El estudio de F.Fauzia [37] muestra y compara estos resultados, los cuales se detallan en la tabla (1.1), evidenciando el potencial del GO y al concluir que el rGO presenta mejores características para la detección de gases, queremos posicionar nuestros sensores como una opción prometedora, destacando su capacidad con una correcta caracterización, lo que abre la puerta a futuras aplicaciones en la detección de la humedad y de compuestos orgánicos volátiles entre los que destaca, en estudios futuros, la detección de acetona en el aliento humano.

Tabla 1.1: Comparación de sensores de humedad basados en QCM

Película sensible	Frecuencia QCM	Rango [%HR]	Sensibilidad [Hz/%HR]	Ref.
GO	10MHz	60-70	106.8	[45]
GO	10MHz	6.4-93.5	22.1	[46]
GO	10MHz	11-97	22.7	[47]
GO/PEI	10MHz	11-97	27.3	[48]
GO/PANI	8MHz	0-97	20.0	[49]
GO/ZnO	10MHz	11-97	41.1	[50]

1.1.1. Objetivo general

Optimización general del sistema dinámico para realizar el estudio y análisis de la respuesta de estado estable de sensores a base de microbalanza de cristal de cuarzo con película de óxido de grafeno, bajo la influencia de la humedad relativa en un sistema dinámico.

1.1.2. Objetivos específicos

- Optimizar el sistema que permite el control de cambio de válvula así como el control del flujo de las líneas de aire y gas que permita valores de 0 a $500\text{ml}/\text{min}$ para la exposición de los sensores.
- Optimización del control de humedad relativa
- Realizar un control PI de temperatura que permita valores de 20 a 60 °C, para la cámara de evaporación de compuestos orgánicos volátiles.
- Fabricar sensores a base de resonadores de cuarzo con un depósito de película de óxido de grafeno reducido.
- Realizar las mediciones correspondientes para el estudio de la respuesta en estado estable de los sensores en función de la humedad relativa
- Caracterizar los sensores realizados en función de la humedad relativa.
- Estudiar la respuesta en estado estable y realizar la caracterización de los sensores para determinar la dependencia respecto a la humedad relativa y sus aplicaciones.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Nariz electrónica

Mencionamos ya antecedentes de importancia en el desarrollo de las narices electrónicas, pero concretamente, ¿Qué se considera una nariz electrónica? Una de las primeras y más populares definiciones de las narices electrónicas es la propuesta por Gardner y Bartlett en su obra *Electronic Noses: Principles and Applications* [5]:

“ Un instrumento que comprende un arreglo de sensores químicos con sensibilidad parcial, junto a un sistema de reconocimiento de patrones, capaz de analizar y reconocer olores simples o complejos.”[5]

Así podemos decir que una nariz electrónica es un dispositivo que tiene la capacidad de reconocer, analizar y clasificar olores utilizando una serie de arreglos de sensores de gas bien calibrados, la nariz electrónica ofrece un rápido reconocimiento del odorante y es un sistema no invasivo, lo que amplía su enfoque y utilidad [3].

Ahora bien, como mencionamos la nariz electrónica es un sistema formado por tres componentes funcionales que operan en serie sobre una muestra odorante: un manipulador de muestras, un conjunto de sensores de gas y un sistema de procesamiento de señales. El resultado que proporciona la nariz electrónica puede ser la identificación de un odorante, una estimación de su concentración o las propiedades características del olor [2].

Esquemáticamente, podemos dividir el proceso en etapas secuenciales, como se observa en la figura 2.1. Para entender concretamente el funcionamiento de la nariz electrónica, primero se identifica la muestra olorosa o el gas a detectar. Posteriormente, se seleccionan los transductores o sensores, los cuales transforman el olor en una señal eléctrica que puede ser medible. Esta es la parte fundamental de la nariz electrónica, pues estos sensores son los que

interactúan directamente con las moléculas del gas a detectar para generar las respuestas correspondientes. Una vez obtenida la respuesta, es necesario adquirirla por medio de hardware para después ser procesada y sometida a un análisis estadístico mediante software. Posterior al análisis, se lleva a cabo la clasificación de los compuestos detectados y, finalmente, la toma de decisiones para mostrar los resultados obtenidos según el análisis y la clasificación de los mismos [2].

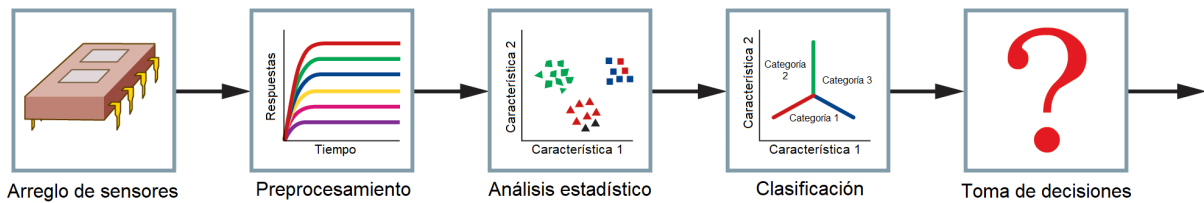


Figura 2.1: Funcionamiento esquemático de una nariz electrónica [2].

Los transductores o sensores utilizados en los arreglos de las narices electrónicas varían considerablemente según el objetivo de estudio y la propiedad física que se desea aprovechar para realizar las mediciones correspondientes. Entre ellos se encuentran sensores de óxido metálico, sensores electroquímicos de gas, sensores de microesferas catalíticas, sensores de ondas acústicas, sensores ópticos, sensores de polímeros conductores, entre otros. Entre los sensores acústicos destacan los sensores de microbalanza de cristal de cuarzo [6].

2.2. Sensores de gas

Hemos mencionado sobre el arreglo de sensores o transductores que se utilizan en las narices electrónicas, pero no hemos definido que es cada uno. Un transductor es un dispositivo que convierte una señal entrante de una magnitud física en otro tipo de señal que puede ser medible y procesable, es decir que, convierten un tipo de energía en otra. En general se considera transductores a aquellos que ofrecen en la salida una señal eléctrica. Un sensor es un dispositivo que, a partir de una magnitud física, da una señal de salida transducible, generalmente una señal eléctrica [19].

En ese sentido podemos decir que todos los sensores son transductores, pero no todos

los transductores son sensores. Ya que en general se aprovechan de ciertos transductores y sus principios de funcionamiento para la fabricación de sensores. Esta parte es de suma importancia, pues es la puerta de entrada al sistema además de ser la parte vital de la respuesta a estudiar.

Una manera de clasificar las tecnologías de detección de gases es dividiéndolas en dos grupos según el tipo de variaciones que presentan: aquellas basadas en propiedades eléctricas y las que dependen de diferentes propiedades físicas o químicas [20].

Dentro del primer grupo, las tecnologías basadas en propiedades eléctricas incluyen los sensores de semiconductores de óxido metálico, sensores basados en polímeros y nanotubos de carbono. Mientras que el segundo grupo, las tecnologías basadas en diferentes propiedades incluyen sensores por métodos ópticos, calorímetros, acústicos [20].

2.2.1. Métodos basados en propiedades eléctricas

Semiconductores de Óxido Metálico

Los semiconductores de óxido metálico son los materiales de detección de gases más comunes gracias a su gran sensibilidad. Estos se clasifican en dos tipos: no transicionales y transicionales. Los primeros requieren una mayor energía para formar otros estados de oxidación, mientras que los segundos pueden presentar múltiples estados de oxidación, lo que los hace particularmente útiles en la detección de gases [20].

Estos sensores funcionan mediante reacciones de oxidación-reducción entre los gases y la superficie del óxido metálico [21]. Este proceso consta de dos etapas principales.

1. **Reacciones de oxidación-reducción:** Durante esta fase, los iones negativos O^- distribuidos en la superficie del material reaccionan con las moléculas de los gases objetivos, lo que provoca una variación electrónica en la superficie del óxido [21].
2. **Transducción de la señal:** Esta variación electrónica se traduce en un cambio en la resistencia eléctrica del sensor. La variación en la resistencia puede detectarse midiendo el cambio en la capacitancia, la masa, las características ópticas o la energía de reacción [22].

A pesar de sus ventajas como su alta sensibilidad, estos sensores también presentan algunas desventajas. Por ejemplo, muchos requieren altas temperaturas para poder funcionar, lo que implica un mayor costo y arreglos más complejos en comparación con aquellos que funcionan a temperatura ambiente. Otra limitación importante es su largo período de recuperación tras la exposición a los gases, lo que dificulta su aplicación en dispositivos de detección rápida como se desea en las narices electrónicas [20].

Debido a estos desafíos, la investigación en este campo se centra en encontrar nuevas soluciones para superar estas limitaciones y mejorar la eficiencia de los sensores de óxido metálico [23].

En la figura 2.2 podemos observar un ejemplo a grandes rasgos de un sensor de óxido metálico, detallando las partes más importantes de estos, como el calentador para el funcionamiento a altas temperaturas, el par de electrodos y el material activo, donde la interacción con los compuestos o gases a detectar altera su conductividad. El cambio en la resistencia a través del par de electrodos se mide para poder obtener la respuesta del sensor para su respectivo análisis [2].

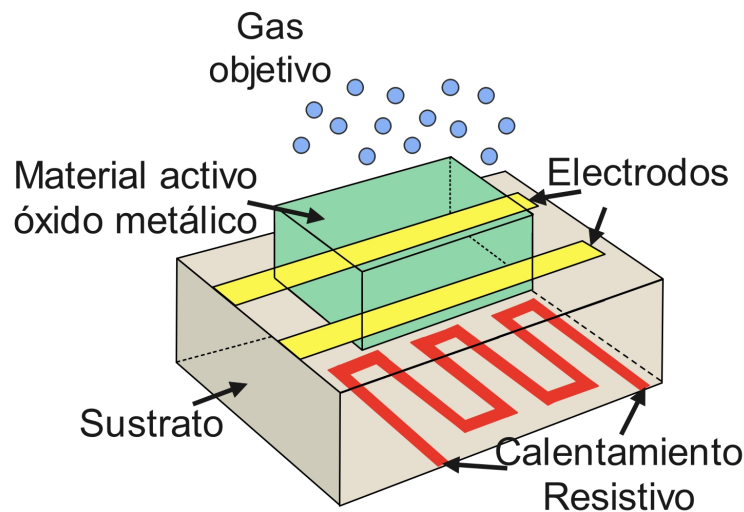


Figura 2.2: Sensor semiconductor de óxido metálico [2].

Sensores Basados en Polímeros

Estos sensores presentan una gran ventaja sobre los semiconductores de óxidos metálicos, ya que exhiben una sensibilidad significativamente mayor a gases inorgánicos, así como a compuestos orgánicos volátiles [23].

Los polímeros se emplean con mayor frecuencia en la detección de una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles, como alcoholes, compuestos aromáticos o compuestos halogenados entre otros. Similar al funcionamiento de los semiconductores de óxido metálico, cuando los polímeros se exponen al vapor de un analito, sus propiedades físicas como la masa o propiedades dieléctricas cambian debido a la absorción de los gases [23].

Los mecanismos de fisorción por los cuales los compuestos orgánicos volátiles interactúan con los polímeros incluyen interacciones entre dipolo inducido/dipolo inducido (también conocidas como fuerzas de dispersión de London), interacciones dipolo/dipolo inducido, interacciones dipolo/dipolo y enlaces o puentes de hidrógeno [23].

Según los distintos cambios en las propiedades, los polímeros utilizados en la detección de gases se pueden clasificar en dos grupos: polímeros conductores y no conductores.

La conductividad eléctrica de los polímeros conductores se ve afectada por la exposición a diversos gases orgánicos e inorgánicos. Cabe destacar que la conductividad de los polímeros puros es demasiado baja para su funcionamiento como material de detección, por lo que es necesario realizar modificaciones para la detección efectiva de gases. Los polímeros conductores pueden considerarse directamente como un transductor, ya que reflejan sus cambios en una señal eléctrica [23].

Los polímeros no conductores se utilizan ampliamente como recubrimientos adsorbentes en diversos dispositivos transductores. Así, el recubrimiento que conocemos como película sensible depositada junto con el dispositivo transductor son considerados en conjunto como un sensor. Es posible recubrir transductores con polímeros que presenten diferentes propiedades o mecanismos de fisorción. Un ejemplo son las películas poliméricas que inducen cambios en la frecuencia de resonancia, constante dieléctrica y la entalpía al absorber o desorber analitos [23].

Estos polímeros o estas denominadas películas sensibles son depositadas en diferentes dispositivos transductores sensibles a cambios como la masa (microbalanza de cristal de cuarzo,

ondas acústicas de superficie (SAW), ondas transversales de superficie (STW)), cambios en la capacitancia y calorímetros. De esta manera, los transductores convierten los cambios en las propiedades de los polímeros monitoreados en una señal eléctrica que es medible y después será procesada para su respectivo análisis [23].

Estos sensores basados en polímeros presentan ventajas como alta sensibilidad, tiempos de respuesta cortos, funcionamiento a temperatura ambiente, bajo consumo energético, bajo costo de fabricación, estructuras simples y portátiles, además de ser reproducibles. Una de las posibles desventajas de estos sensores es su inestabilidad a largo plazo, irreversibilidad y baja selectividad, además de que su rendimiento se ve afectado por el entorno de trabajo [20].

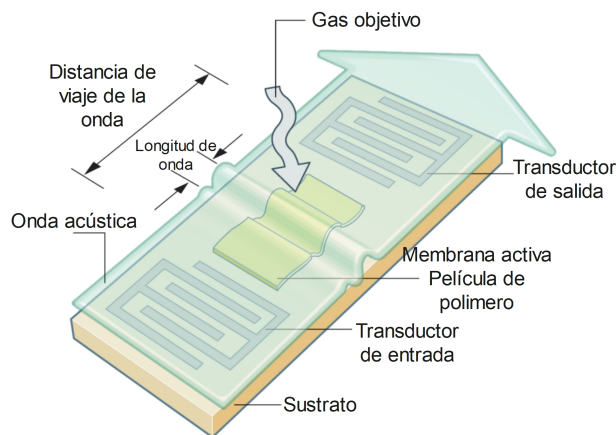


Figura 2.3: Sensor basado en polímeros del tipo onda acústica de superficie (SAW) [2].

En la figura 2.3 podemos observar el funcionamiento de un sensor basado en polímeros del tipo ondas acústicas de superficie SAW, donde una señal de corriente alterna aplicada al transductor de entrada genera una onda acústica que "surfea", sobre el sustrato. Cuando la onda alcanza el transductor de salida, la tensión de corriente alterna se recrea, aunque con un desfase debido a la distancia recorrida. Este desfase depende, entre otros factores, de la masa y las propiedades de absorción de la capa de polímero utilizada como membrana activa, las cuales, a su vez, son influenciadas por las moléculas de gas absorbidas, de esta manera con el desfase es posible detectar las respuestas de estos sensores para su análisis [2].

Sensores de Nanotubos de Carbono

Los sensores de nanotubos de carbono han ganado gran interés e importancia debido a sus propiedades eléctricas excepcionales y pueden detectar concentraciones extremadamente pequeñas de gases como alcohol, amoníaco (NH_3), dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno a temperatura ambiente. Esta alta sensibilidad elimina la necesidad de tecnologías auxiliares para su funcionamiento, lo que reduce las complejidades del sensor y costos de producción. Asimismo, estos sensores superan a los convencionales en términos de su alta capacidad de adsorción, gran relación superficie-volumen y tiempos de respuesta rápidos, lo que lleva a cambios significativos en propiedades eléctricas como la capacitancia y la resistencia [24].

Algunas de las desventajas de estos sensores son que requieren de microfabricación, lo que provoca dificultades en los métodos de fabricación, así como problemas de reproducibilidad y altos costos [24].

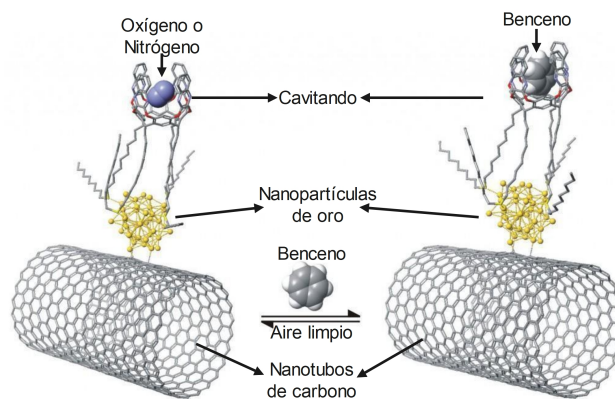


Figura 2.4: Sensor de nanotubos de carbono dopado con nanopartículas de oro para la detección de Benceno en el aire [51].

En la figura 2.4 podemos observar a grandes rasgos el funcionamiento de un sensor de nanotubos de carbono, donde se aprovechan las propiedades de los mismos al decorar o agregar nanopartículas de oro, y un cavitando, este último es una estructura molecular en forma de copa, que en presencia de aire puro (izquierda) atrapa una molécula de oxígeno o nitrógeno en su interior y en presencia de benceno (derecha) la molécula de aire en el interior del cavitando es sustituida por una molécula de benceno. El cavitando atrapa al benceno y los cambios que esto produce se transmiten a través del oro y los nanotubos de carbono

hasta producir un aumento de la resistencia eléctrica que permite detectar la presencia del compuesto aromático en el aire y así obtener la respuesta para su respectivo análisis [51].

2.2.2. Métodos basados en variaciones de otras propiedades

Métodos ópticos

La detección de gases mediante diversos métodos ópticos suele ser directa y logra una mayor sensibilidad, selectividad y estabilidad que los métodos no ópticos. Además, tienen una vida útil más larga y su tiempo de respuesta es corto, lo que permite la detección en tiempo real y en línea. Algo a tomar en cuenta es que el rendimiento de estos no se ve afectado por cambios en el entorno o ruido electrónico [20].

Generalmente, la detección de gases se basa principalmente en la espectroscopia, lo que restringe su aplicación en sensores de gas debido a la miniaturización y los altos costos de producción. El análisis espectrométrico involucra técnicas de espectrometría de absorción y emisión. La primera se basa en la absorción dependiente de la concentración (absorptividad molar) de los fotones en longitudes de onda específicas de los gases y tiene fundamento en la ley de Beer-Lambert. Las longitudes de onda precisas de gases específicos se pueden encontrar en la base de datos HITRAN [25].

Por otro lado, la espectroscopia de emisión se basa en el principio de que los átomos excitados emiten fotones al volver a su estado fundamental. Una técnica utilizada es la espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS) o la técnica de espectroscopia de transformada de Fourier en el infrarrojo, que se utiliza tanto en espectroscopia de absorción como de emisión. Estas técnicas utilizadas en la detección de gases permiten lograr excelente sensibilidad, selectividad y confiabilidad [26]. Sin embargo, también requieren de un diseño de sistemas más complejo y costos elevados de producción, lo que es una desventaja significativa frente a otros sensores [20].

Asimismo, existen los sensores de gas basados en fuentes de infrarrojo, que son ampliamente utilizados en la detección. Estos entran en la categoría de espectroscopia de absorción, específicamente bajo el principio de espectrometría de absorción molecular. Cada gas a detectar posee una propiedad de absorción de radiación IR a diferentes longitudes de onda, lo que provoca que tenga bien definida su huella espectral única en el infrarrojo [20].

En la figura 2.5 a) podemos observar un sensor de gas basado en fuente IR consta de tres partes principales: una fuente de IR, una cámara de gas y un detector IR. Cuando la fuente de infrarrojo emite radiación de amplio espectro, incluyendo la longitud de onda absorbida por el gas objetivo, el gas dentro de la cámara de medición absorberá la radiación de una forma característica. Se utilizan filtros ópticos para bloquear toda la radiación excepto la de la longitud de onda absorbida por el gas objetivo. De esta forma, la presencia de este gas se puede detectar y medir con el detector de infrarrojo [20].

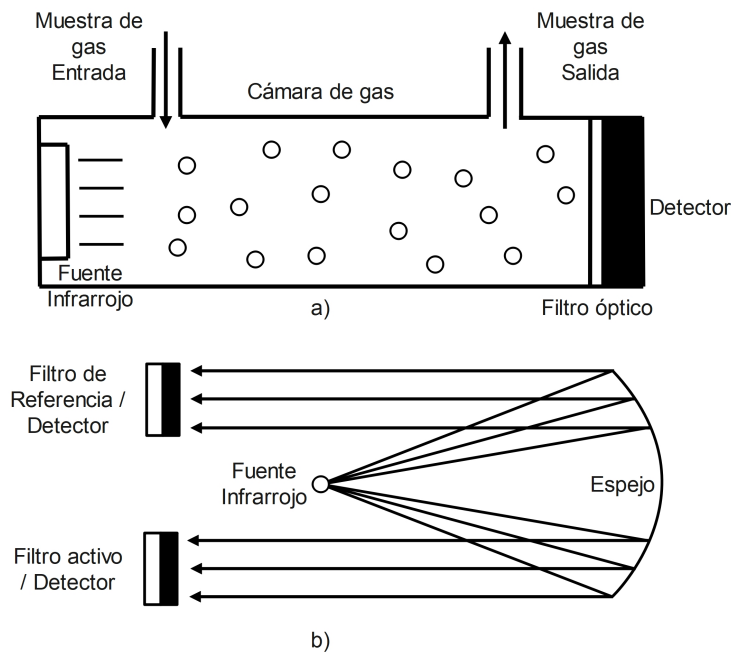


Figura 2.5: Sensor de gas de método óptico basado en fuente de infrarrojo, a) Basado en la espectrometría de absorción básica. (b) Con filtro/detector de referencia [20].

Además del modo de detección única, como se puede observar en la figura 2.5 b) se puede agregar otra celda con un gas de referencia para mejorar la precisión de la técnica de detección IR. Esto permite eliminar los factores ambientales sin aumentar demasiado la complejidad, para asegurar que los parámetros de radiación de la fuente IR sean idénticos en ambas celdas, se puede aprovechar la reflexión de un espejo. Es predecible que estos tipos de sensores ocuparán el mercado de alta gama en la detección de gases por su alto rendimiento y potencial cada vez más expandible y extraordinario [20].

Métodos calorimétricos

Los pellistores constituyen la clase más importante de sensores de gas que son calorimétricos por naturaleza. Estos son dispositivos de estado sólido utilizados para detectar gases combustibles o aquellos que tienen una diferencia significativa en la conductividad térmica en comparación con el aire. Los elementos detectores consisten en pellets de cerámica cargada con catalizador, cuya resistencia varía en presencia de los gases objetivos, de ahí el término pellistor. Los límites de detección de estos sensores suelen estar en el rango de las bajas partes por mil (ppth), lo cual es adecuado en sectores industriales, pero no es suficiente para aplicaciones en laboratorios [20].

En general, los pellistores se dividen en dos tipos: catalíticos y de conductividad térmica. En cada caso, alguna propiedad del gas genera una variación de temperatura que posteriormente se mide de manera resistiva [20].

Los sensores catalíticos miden la evolución del calor debido a la oxidación catalítica del analito gaseoso. Funcionan quemando el gas objetivo, generando una entalpía de combustión específica que permite la detección de analitos de baja concentración en un tiempo de respuesta corto [27].

Por otro lado, los sensores por conductividad térmica se basan en la medición de la disipación de calor en los analitos gaseosos, es decir, los gases se identifican por su conductividad térmica [28]. El gas objetivo se bombea a una cámara de gas donde el calorímetro está en el centro, el cual se calienta a una temperatura específica y luego la resistencia del componente proporciona información sobre la conductividad térmica del gas. Estos sensores tienen ventajas como una buena estabilidad, fiabilidad y equipos simples. Sin embargo, su precisión y sensibilidad son bajas y necesitan ser mejoradas [20].

Los sensores calorimétricos sufren de una deficiencia en selectividad debido a sus mecanismos físicos por naturaleza, como la pureza del gas, ya que pueden tener entalpías de combustión o conductividades térmicas similares. Además, poseen un alto consumo de energía y los materiales pueden contaminarse y producir reacciones adversas [20].

En la figura 2.6 a) podemos observar el diagrama esquemático de un sensor catalítico basado en métodos calorimétricos. Una capa catalítica de alta superficie se deposita sobre una perla de cerámica, como se muestra en la figura 2.6 b), que contiene una bobina de platino

que actúa como calorímetro. La bobina de platino se calienta hasta que la capa catalítica alcanza alrededor de 500°C , y el gas combustible se quemará en la superficie de esta capa catalítica. El calor generado produce un cambio en la resistencia de la bobina, el cual puede medirse mediante circuitos simples para su posterior análisis de la respuesta [20].

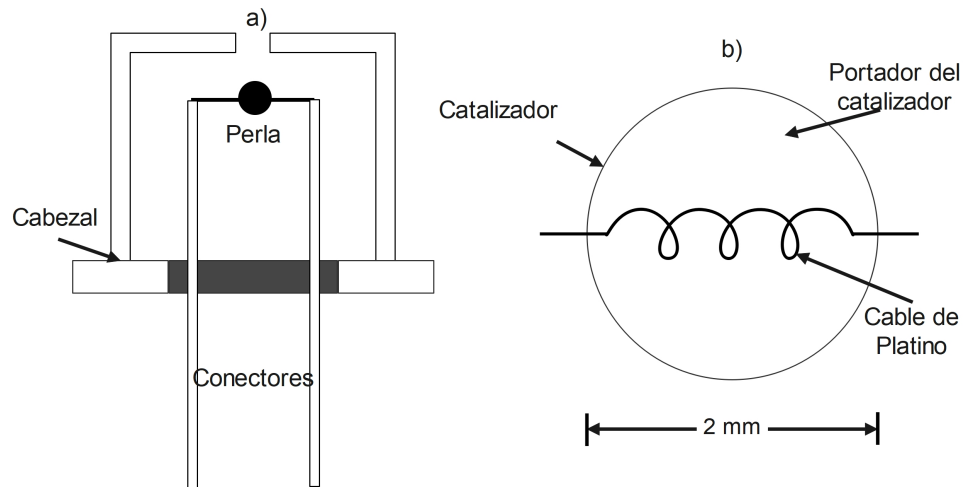


Figura 2.6: a) Sensor catalítico basado en métodos calorimétricos, b) configuración de la perla de cerámica del sensor [20].

Métodos Acústicos

Una desventaja de los sensores de gas basados en principios químicos es que experimentan problemas intrínsecos difíciles de resolver. Sin embargo, estos problemas pueden evitarse al utilizar métodos ultrasónico. Se emplean tres métodos ultrasónicos principales: velocidad del sonido, atenuación e impedancia acústica. El uso de la velocidad del sonido es el método más estudiado. La detección basada en la velocidad del sonido utiliza el tiempo de vuelo, que mide el tiempo de viaje del ultrasonido a una distancia determinada para calcular la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas. En la figura correspondiente se pueden observar dos canales idénticos en los que se miden, respectivamente, los parámetros de propagación ultrasónica en el gas de referencia y el gas de interés. Este método ofrece alta precisión; sin embargo, los impactos del ambiente pueden afectar ambos canales [20].

La velocidad del gas medida puede usarse para determinar muchas propiedades del gas, como su concentración, basada en razonamientos matemáticos que son proporcionales a la diferencia de tiempo de propagación del sonido. También permite identificar un tipo específico

de gas a través de su velocidad del sonido y calcular la composición o el peso molecular de diferentes gases basándose en ecuaciones termodinámicas [29, 30].

La atenuación se refiere a la energía perdida en alguna otra forma, ya sea como energía térmica o dispersa, cuando una onda acústica viaja a través de un medio [31]. Los gases muestran diferentes propiedades de atenuación, proporcionando así una forma de detectar gases específicos. Sin embargo, este método es menos robusto, ya que tiende a ser influenciado por turbulencias, partículas o gotas en el gas, e incluso por la degradación del transductor con el tiempo. Estas razones explican por qué casi ningún sensor comercial de gas está basado en la atenuación acústica [20].

La impedancia acústica se utiliza para determinar otras propiedades, como la densidad del gas objetivo, ya que la impedancia acústica está dada por la ecuación $Z = \rho c$, donde ρ es la densidad del gas y c es la velocidad del sonido. De esta manera, mediante la medición de la impedancia acústica, se puede calcular la densidad de un gas. Sin embargo, aunque parece ser un método sencillo, en la práctica es extremadamente difícil de implementar, especialmente en ambientes no controlados. Por estas razones, la impedancia acústica no se ha aplicado ampliamente en sensores comerciales [20].

En la figura 2.7 podemos observar dos canales, que son exactamente iguales, pero cada uno contiene diferente gas, se miden respectivamente los parámetros de propagación ultrasónica (la diferencia de tiempo Δt o la fase de la onda sonora) en el gas de referencia y en el gas objetivo. La concentración del gas se determina mediante métodos diferenciales [20].

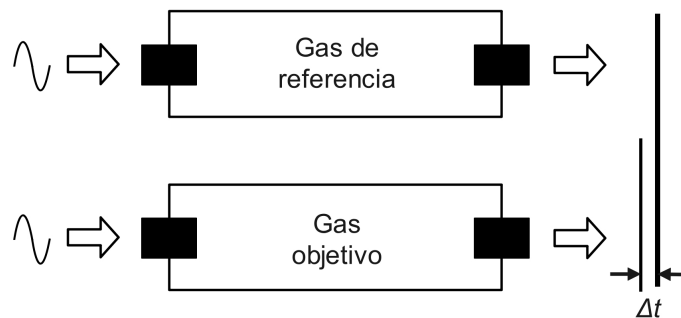


Figura 2.7: Método de detección ultrasónica para sensores basados en métodos acústicos [20].

Hemos realizado una revisión general de los tipos de sensores de gas basados en el tipo de variación que presentan, destacando sus ventajas y desventajas, así como aspectos

importantes a considerar para la selección de un sensor de gas, tales como:

- Sensibilidad
- Selectividad
- Tiempos de respuesta y recuperación
- Reversibilidad
- Reproducibilidad
- Capacidad de absorción
- Energía de consumo
- Costo de fabricación

Tomando en cuenta lo anterior, el presente trabajo se realiza con sensores de gas basados en polímeros, del tipo QCM, es decir una microbalanza de cristal de cuarzo para detectar y medir los cambios de frecuencia o masa, el polímero a depositar y desarrollar es óxido de grafeno reducido.

2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Los sensores de microbalanza de cristal de cuarzo presentan una tecnología de medición de resonancia de alta precisión. Ofrecen ventajas como alta exactitud en la medición desde microgramos a nanogramos, buena estabilidad, alta sensibilidad, tiempos de respuesta rápidos, amplia aplicabilidad, estructura simple y, lo que es mejor, un bajo costo [32, 33].

El QCM (Quartz Crystal Microbalance por sus siglas en inglés) está compuesto por una oblea de cristal de cuarzo, generalmente en forma circular o rectangular dependiendo del fabricante. La superficie de esta oblea de cuarzo se recubre con electrodos que al aplicar una diferencia de potencial o voltaje entre las terminales, se induce el efecto piezoeléctrico inverso en el cristal de cuarzo, lo que provoca su oscilación a su frecuencia natural [33, 34].

El QCM presenta un funcionamiento y diseño bastante sencillo y simple pero con una destacable funcionalidad y precisión [33]. Como podemos observar en la figura 2.8, por un

lado, tenemos el diseño del cristal sellado (de fábrica viene así) pues su utilidad no es propia de un sensor, sino que simplemente es un componente utilizado en la electrónica, seguido de un esquema de como se observaría si lo vemos por dentro al estar sellado, y terminamos con lo que es de interés, la visualización del cristal al descubierto, detallando el cristal de cuarzo y el recubrimiento de los electrodos.

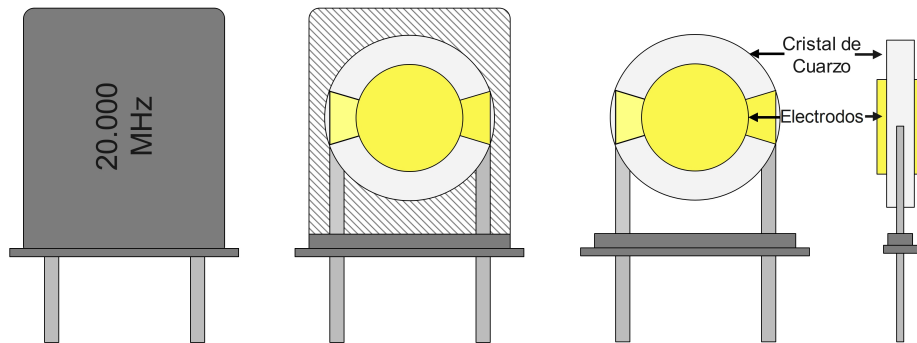


Figura 2.8: Diseño y esquema de una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).

El efecto piezoeléctrico es un fenómeno que ocurre en ciertos cristales, los cuales, al ser sometidos a tensiones mecánicas, generan una carga eléctrica, este efecto fue descubierto por los hermanos Pierre y Jacques Curie en 1880. Ellos encontraron que, al aplicar una tensión mecánica sobre cristales, aparecían cargas eléctricas, es decir una diferencia de potencial o voltaje, además este era proporcional a la tensión aplicada [35]. Pero también ocurre el fenómeno inverso, es decir que, algunos materiales presentan una deformación geométrica al aplicar un campo eléctrico o diferencia de potencial, este efecto fue descubierto teóricamente por Gabriel Lippmann en 1881, y confirmado experimentalmente por los hermanos Curie, que, demostraron al obtener pruebas cuantitativas que las deformaciones provocadas por la diferencia de potencial en los cristales piezoeléctricos es completamente reversible al quitar dicha diferencia de potencial, recuperando su forma original [35].

Esto es muy importante pues, es la base de uso y funcionamiento de los cristales de cuarzo, que al aplicar una diferencia de potencial estos comienzan a oscilar. Esta oscilación determina la frecuencia de resonancia inherente o natural del cristal, la cual se determina por su grosor, tamaño y corte del cristal generalmente es un corte AT [34]. Debido a esto, los QCM comerciales presentan diferentes frecuencias de oscilación.

Como ya mencionamos, por sí solo el QCM no es un sensor, es solo un componente utilizado en la electrónica, sin embargo, sabedores del principio de funcionamiento, sus características excepcionales y la sensibilidad a los cambios de masa, se aprovecha para realizar sensores al depositar una película o material sensible en la superficie del cristal. Gracias a las interacciones moleculares y las propiedades de adsorción de los materiales sensibles con los compuestos a detectar, es posible identificar estos cambios de masa o frecuencia [32]. Esto resulta muy beneficioso al poder obtener información importante de las características y propiedades físico-químicas de la película sensible y de los compuestos a detectar para su estudio y desarrollo individual [33].

En 1959, el físico alemán Günter Sauerbrey demostró teóricamente que, cuando se aplica una capa delgada y uniforme de masa sobre la superficie de un resonador de cristal de cuarzo, la vibración inducida en modo de cizalladura en la dirección del grosor genera un cambio de frecuencia (Δf) directamente proporcional a la masa superficial añadida (Δm) [8, 32]. Este fenómeno se describe mediante la ecuación de Sauerbrey 2.1.

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

donde, A es el área efectiva del electrodo (cm^2), f_0 es la frecuencia natural de oscilación del cristal de cuarzo (Hz), ρ_q es la densidad del cuarzo ($\rho_q = 2.648g/cm^3$), μ_q es el módulo de cizalla o módulo elástico del cristal de cuarzo ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11}g/cm \cdot s^2$) [8, 32].

La ecuación de Sauebrey se satisface bajo las siguientes condiciones, en un ambiente de aire o vacío, con una película delgada uniforme y rígida, cuando la masa de la película no supera el 2% de la masa del cristal [8, 32]. Para el presente trabajo se utilizan QCM con frecuencia de resonancia de 20MHz y corte AT.

2.4. Técnica de depósito para películas sensibles

Para realizar el depósito de la película sensible en el QCM se emplean diferentes técnicas de depósito con ventajas y desventajas una sobre otras entre estas destacan la inmersión, evaporación, spray, drop-casting y atomización ultrasónica, para el depósito de la película sensible en el presente trabajo se utilizó el método de drop-casting, por su facilidad y practicidad.

Este método de drop-casting consiste en utilizar una micropipeta graduada con diferentes capacidades según sea el caso del depósito deseado, de forma que con la micropipeta es posible ajustar el volumen de la muestra, regularmente para este tipo de depósitos es en unidades de μL , se succiona con cuidado la solución que contiene la película sensible previamente preparada, procurando tener el mejor manejo y manipulación de la micropipeta, para posteriormente realizar el depósito de la cantidad succionada en el centro de los electrodos del cristal, esto se realiza en ambos lados tratando tener un buen control de depósito para poder reproducir sensores similares.

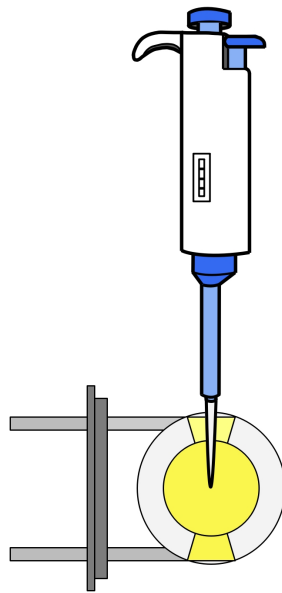


Figura 2.9: Depósito de película sensible por el método de drop-casting en la superficie de los electrodos del QCM.

En la figura 2.9 podemos observar la visualización de como debe realizarse correctamente el depósito en la superficie de los electrodos del QCM, tratando de mejorar y realizar lo más estable el depósito para tener mejores resultados y mejores sensores.

Según F. Fauzia en [37], analiza el método de drop-casting en diferentes compuestos basados en grafeno con el cual concluye que se pueden depositar una amplia variedad de nanocompuestos basados en grafeno sobre los electrodos del QCM, asimismo, advierte las desventajas de este método, la película resultante generalmente presenta el efecto de coffee ring (efecto anillo de café), la uniformidad de la película es baja, su grosor o espesor no

se puede controlar con precisión, de cualquier modo debido a su practicidad y facilidad la película sensible es depositada con este método. Dichas advertencias y desventajas fueron corroboradas en la fabricación de los sensores como veremos en los resultados

2.5. Película sensible óxido de grafeno reducido

El grafeno ha sido un material muy novedoso e interesante dentro de la comunidad científica en las últimas décadas, desde su descubrimiento en 2004 por Konstantin S. Novoselov y Andre K. Geim, quienes lograron producir, aislar, identificar y caracterizar el grafeno y que en 2010 obtuvieron el premio Nobel de Física. Lo más interesante es que está compuesto por carbono, uno de los elementos más abundantes en la Tierra. Este tiene la capacidad de formar compuestos orgánicos y polímeros. Una de las formas que posee el carbono se conoce como alótropos, los cuales presentan diferentes propiedades físicas y químicas según su estructura atómica. El alótropo de carbono con una estructura sp^2 es el grafito [13].

La diferencia entre el grafito y el grafeno radica en el grosor, ya que el grafito está compuesto por varias láminas de grafeno unidas unas a otras mediante fuerzas de Van der Waals. El grafeno, por sí solo, posee una estructura atómica en forma de hexágono, ya que cada átomo de carbono se enlaza fuertemente con otros tres átomos de carbono por medio de enlaces covalentes entre híbridos sp^2 . Esta interacción de orbitales dentro de un átomo forma orbitales híbridos, dando lugar a las láminas de grafeno. Podemos decir que es una monocapa y un material bidimensional. Esto es importante destacar, ya que antes de su descubrimiento los materiales bidimensionales se creían imposibles [13].

No obstante, el mayor interés de este trabajo radica en el óxido de grafeno reducido, que se obtiene primero por la oxidación del grafeno para posteriormente realizar la reducción que es el proceso inverso a la oxidación, existen radicales diferencias entre estos dos compuestos, pero ambos presentan propiedades excepcionales como veremos.

En la figura 2.10, podemos visualizar a gran detalle la estructura de grafeno (figura 2.10a), óxido de grafeno (figura 2.10b), óxido de grafeno reducido (figura 2.10c) y sus claras diferencias y características, estas imágenes fueron desarrolladas y descritas en el estudio de K. Erickson en [52] con la técnica de microscopía electrónica de transmisión de ultraalta resolución (UHR-TEM), una técnica avanzada que permite visualizar estructuras atómicas

con resolución del orden de los ángstroms. Se basa en el uso de un haz de electrones altamente enfocado, mejorado con corrección de aberraciones para minimizar distorsiones ópticas y obtener imágenes más nítidas [52].

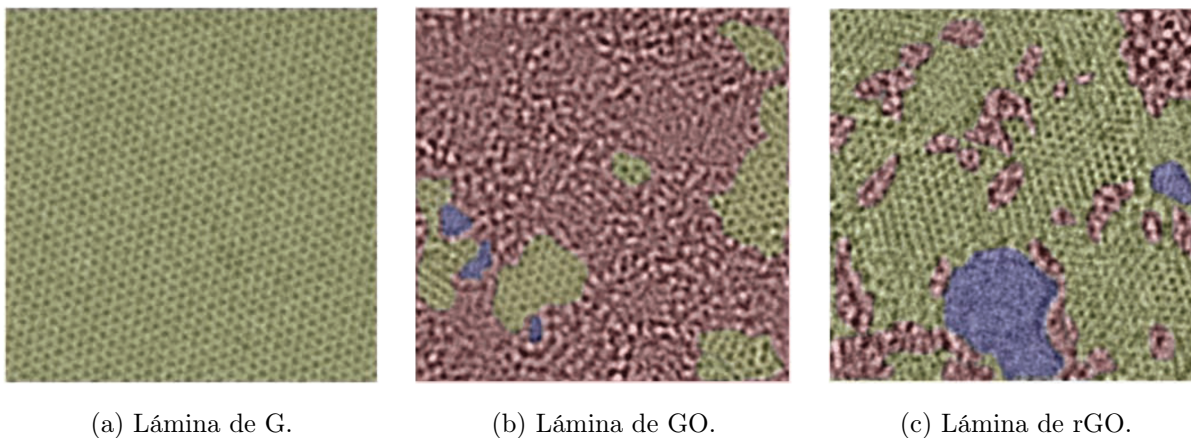


Figura 2.10: Estructura de grafeno y sus derivados. Las áreas gráficas se muestran en color verde, las regiones con huecos e imperfecciones se muestran en color azul y las regiones desordenadas indican la presencia de grupos funcionales en color rojo [52].

Ahora en términos químicos, el óxido de grafeno es un nuevo tipo de macromolécula, no estequiométrica, químicamente lábil e higroscópica en condiciones ambientales [38]. Este proceso se realiza con fuertes oxidantes y en ambientes ácidos, existiendo muchas variaciones sobre los métodos utilizados para realizar dicha oxidación. Entre los compuestos químicos más utilizados destacan el permanganato de potasio y el ácido sulfúrico concentrado, e incluso el ácido fosfórico. Los compuestos resultantes difieren en su composición química según el protocolo utilizado y el grado de oxidación alcanzado [13, 38].

Al oxidar el grafeno, los átomos de carbono ahora presentan una hibridación sp^3 y algunos con hibridación sp^2 , lo que provoca que la lámina inicial de grafeno se transforme en óxido de grafeno, generando corrugaciones e imperfecciones en la estructura debido a las hibridaciones. Más de la mitad de los átomos de carbono están funcionalizados con diversos grupos funcionales como hidroxilo y epóxido, mientras que los bordes están parcialmente ocupados por grupos hidroxilo, carboxilo, cetona, éster e incluso estructuras lactonas [13, 38].

Gracias a estos grupos funcionales ricos en oxígeno hacen que el óxido de grafeno presente una fuerte naturaleza hidrofílica, es decir presenta una alta afinidad por el agua [37, 46]. La alta reactividad química del óxido de grafeno, debido a estos grupos funcionales, ofrece

posibilidades para la obtención y desarrollo de nanocompuestos [16]. A pesar de las investigaciones, la distribución de estos grupos y su conectividad espacial no están completamente esclarecidas debido a la variabilidad en los métodos de síntesis y oxidación [38].

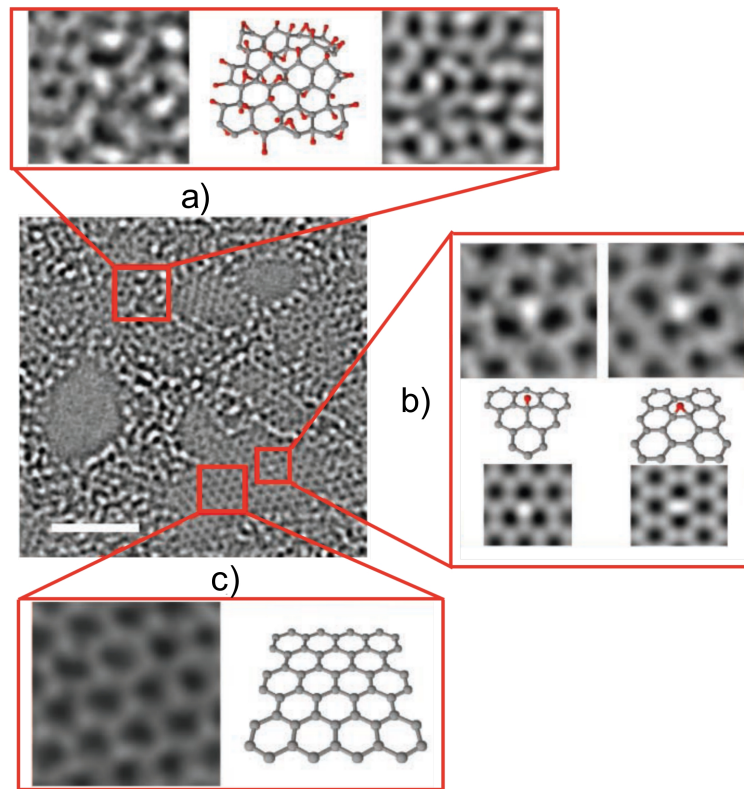


Figura 2.11: Estructura de una lámina de GO realizada con la técnica TEM, a) región oxigenada en presencia de grupos funcionales, b) presencia de grupos funcionales en la región gráfitica, c) región totalmente gráfitica, Se proponen las respectivas estructuras atómicas de cada región, en color gris átomos de carbono y en color rojo átomos de oxígeno [52].

En la figura 2.10b y 2.11 podemos visualizar lo antes mencionado de las características del GO, los huecos e imperfecciones además de la presencia de grupos funcionales, por un lado, y detallando en la figura 2.11, a) observamos la región óxidada con los grupos funcionales presentes, b) observamos que en las regiones totalmente gráficas presentan algún grupo funcional primero un grupo hidroxilo y después un grupo epoxi, c) observamos la región totalmente gráfitica, cada una presenta su estructura atómica propuesta, para cada región, estos resultados son descritos en [52].

Una vez oxidado el grafeno, se realiza un proceso inverso llamado reducción, que consiste en la eliminación de estos grupos funcionales mediante reacciones de desproporción [40].

Este proceso da lugar al óxido de grafeno reducido, un análogo químico del grafeno. La reducción puede lograrse mediante diversos métodos, incluyendo reducción química, térmica, fototérmica e inducida por láser [39]. Todos estos métodos eliminan las funcionalidades que contienen oxígeno en el óxido de grafeno y, simultáneamente, convierten los átomos de carbono del plano basal de sp^3 a sp^2 . Sin embargo, la reducción de la oxigenación y la eliminación de los grupos funcionales no es total y varía según el método de reducción [38].

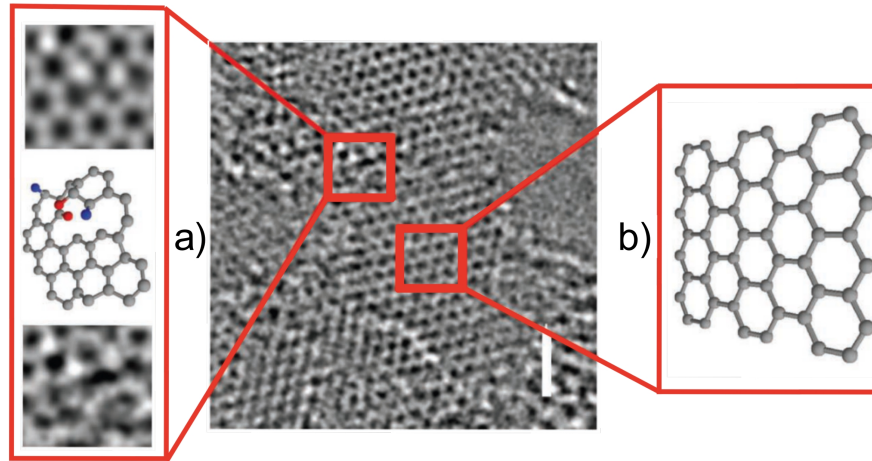


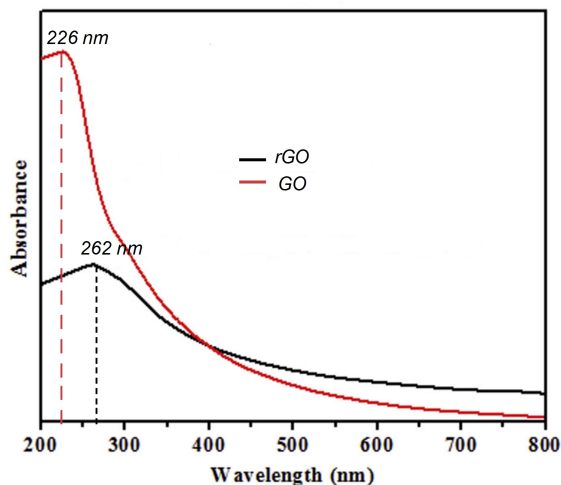
Figura 2.12: Estructura de una lámina de rGO realizada con la técnica de TEM, a) región con reducción de oxidación y presencia de menos grupos funcionales, c) región totalmente grafítica. Se proponen las respectivas estructuras atómicas de cada región, en color gris átomos de carbono, en color rojo átomos de oxígeno y en color azul átomos de nitrógeno [52].

En la figura 2.10c y 2.12, podemos observar en detalle las características mencionadas del rGO, los huecos, imperfecciones, corrugaciones y reducción de los grupos funcionales, por un lado, y detallando en la figura 2.12, a) vemos clara reducción de la oxidación y la presencia aún de algunos grupos funcionales, así como nitrógeno, debido al método de sintetización, b) observamos la estructura totalmente grafítica presente, cada una presenta su estructura atómica propuesta, estos resultados son descritos en [52].

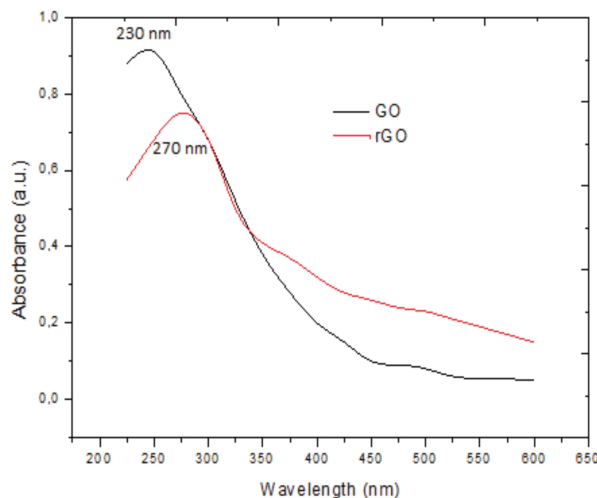
Una vez obtenida y realizada la sintetización de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) se necesita caracterizar dichas muestras y comprobar que efectivamente la sintetización fue correcta. Existen diferentes técnicas de caracterización de los materiales entre la cuales destacan y nos centraremos es la espectroscopia UV-vis.

Esta tiene fundamento en la ley de Beer-Lambert que relaciona la energía irradiada hacia

un medio y la energía absorbida, cuando un electrón absorbe energía, puede cambiar de posición desde un orbital hacia otro, este fenómeno se denomina transición de nivel de energía, con esto obtenemos gráficos en los cuales los picos son señales que registran los equipos cuando la radiación es absorbida, esta radiación absorbida indica el tipo de enlace y las transiciones de nivel que hacen los electrones [41].



(a) UV-vis [42].



(b) UV-vis [43].

Figura 2.13: Espectros UV-vis de rGO y GO con mismos métodos de sintetización y reducción con ácido ascórbico [42, 43].

El GO posee un pico de máxima absorción alrededor de 230 nm, la región cercana a 230 nm describe la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C-C y la región cercana a los 300 nm es atribuida a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O, nuevamente dependiendo del grado de oxidación el pico máximo de absorción se puede ver desplazado por las regiones de los picos [41, 42]. Por otro lado, el rGO posee un pico de absorción alrededor de los 270 nm este desplazamiento sugiere que la conjugación electrónica dentro de las láminas de grafeno se restauró es decir que la concentración de electrones aumentada después de la reducción [42]. Este mayor pico de absorción indica que la conjugación aromática del grafeno se restablece después de la reducción, confirmando además que el GO se está convirtiendo en rGO [43].

Como podemos observar en la figura 2.13, dos espectros UV-vis con los picos característicos de GO y rGO de dos estudios diferentes, ambos realizan similares métodos de sintetización de GO y reducción a rGO con ácido ascórbico, obteniendo consistencia en los resultados y lo

visto anteriormente sobre los picos característicos, por un lado, en la figura 2.13a tenemos el pico característico de rGO alrededor de 262nm [42] y en 2.13b, tenemos el pico característico de rGO alrededor de 270nm [43].

2.6. Humedad

La humedad es una cantidad física fundamental relacionada con las actividades humanas y la vida diaria. Debe medirse y controlarse en muchos campos, como las líneas de producción, la agricultura, la meteorología y en laboratorios experimentales. Además, es importante para el control de calidad en la producción, la confiabilidad de los dispositivos electrónicos y la salud humana [45].

Asimismo, hemos mencionado y mencionaremos en repetidas ocasiones el término humedad en este trabajo, pero no lo hemos definido previamente. Dado que este término puede causar cierta confusión, es importante definir y comprender el concepto de humedad a la hora de realizar las mediciones y analizar su comportamiento en nuestro sistema. Definimos dos conceptos de humedad: humedad absoluta y humedad relativa.

Se entiende por humedad absoluta a la cantidad total de vapor de agua presente en un volumen de aire, sin importar la temperatura. Se mide en gramos de agua por metro cúbico de aire (g/m^3) y se expresa de la siguiente manera, donde m_v es la masa del vapor de agua en el aire y V es el volumen de aire [45].

$$H_{abs} = \frac{m_v}{V} \quad (2.2)$$

Por otro lado, la humedad relativa se define como el porcentaje de la cantidad de vapor de agua presente en el aire con respecto a la cantidad máxima que el aire puede contener a una temperatura determinada y se expresa de la siguiente manera [45].

$$\%HR = \frac{e}{e_s} \times 100 \quad (2.3)$$

Siendo:

- e : La presión parcial del vapor de agua en el aire (Pa o hPa).

- e_s : La presión de saturación del vapor de agua a la misma temperatura que el aire (Pa o hPa).

Esta presión de saturación depende de la temperatura y su valor se puede encontrar en tablas termodinámicas.

Esta relación existente entre la humedad relativa y la temperatura que se puede entender de la siguiente manera y se puede observar en la figura 2.14, donde se tienen tres gotas de igual volumen con una cantidad de vapor de agua constante, pero a diferentes temperaturas lo cual afecta la humedad relativa, se entiende así que cuando la temperatura aumenta, la capacidad del aire de retener vapor de agua también aumenta, por lo que la humedad relativa disminuye y viceversa cuando la temperatura disminuye, la capacidad del aire para retener vapor de agua disminuye, lo que provoca que la humedad relativa aumente. Cabe destacar que esto sucede siempre y cuando la cantidad de vapor de agua se mantenga constante en un determinado volumen.

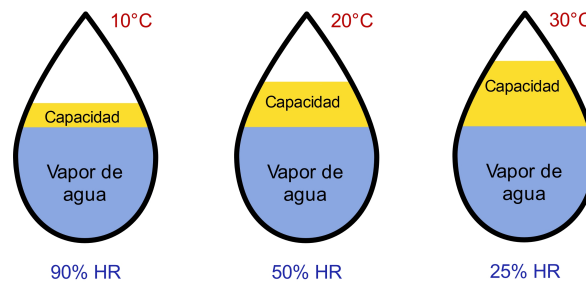


Figura 2.14: Esquema de la humedad relativa %HR.

2.7. Sistemas de medición

Los sistemas de medición de la respuesta de los sensores son fundamentales para la correcta caracterización y análisis de dicha respuesta. Además, esta respuesta está condicionada por el tipo de sensor que se utilice, por lo que es importante destacar y describir correctamente sus características.

Los sistemas de medición se consideran por separado, distinguiendo entre las características estáticas y dinámicas, ya que estos requieren enfoques completamente diferentes.

Los sistemas estáticos son aquellos cuya estructura y relación entre variables se consideran permanentes o invariables en el tiempo. Es decir, la salida o respuesta de estos sistemas es constante mientras la entrada no cambie. Por otro lado, los sistemas dinámicos son aquellos en los que las variables cambian con el tiempo. En estos sistemas, la respuesta temporal se define como el comportamiento del sistema ante variaciones en la entrada [10, 11].

La respuesta de un sistema dinámico se compone de dos partes [10]:

- **Respuesta transitoria:** Describe el comportamiento del sistema desde la aplicación de un estímulo hasta alcanzar la estabilidad.
- **Respuesta de estado estable:** Representa el comportamiento de la salida del sistema cuando el tiempo tiende a infinito. Teóricamente, en esta etapa, la respuesta presenta características de invariabilidad en el tiempo hasta que se retira el estímulo aplicado, regresando así a la línea base o condiciones iniciales.

Para analizar la respuesta de un sistema, es necesario conocer el comportamiento ante diferentes tipos de perturbaciones o estímulos [12]. Las entradas comúnmente utilizadas se observan en la figura 2.15.

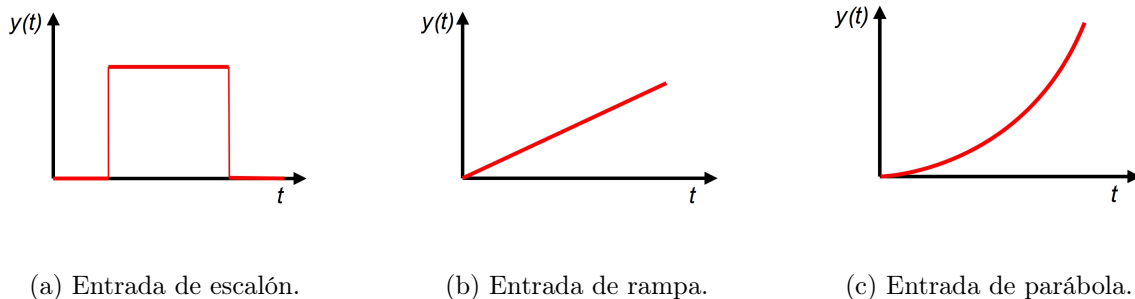


Figura 2.15: Tipos de estímulos en los sistemas [12].

- **Escalón:** Su magnitud se mantiene constante a lo largo del tiempo. Se emplea cuando se supone que un sistema estará sujeto a estímulos repentinos y constantes (figura 2.15a).
- **Rampa:** Su amplitud varía linealmente con el tiempo. Se usa cuando las entradas de un sistema cambian de forma gradual en función del tiempo (figura 2.15b).

- **Parábola:** Su amplitud varía cuadráticamente en el tiempo (figura 2.15c).

Ahora, para analizar la respuesta de salida y el comportamiento de nuestro sistema dinámico, se realiza una comparación con un sistema de primer orden, donde la relación de la entrada x y la salida y viene dada por la siguiente ecuación diferencial:

$$a_1 \frac{dy(t)}{dt} + a_0 y(t) = x(t) \quad (2.4)$$

Para resolver dicha ecuación, utilizamos el método de transformada de Laplace como sigue. Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación 2.4 y considerando $y(0) = 0$, obtenemos:

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

El sistema queda caracterizado por dos parámetros: k para la respuesta estática y τ para la respuesta dinámica. Tomando la sensibilidad estática expresada por $k = 1/a_0$ y la constante de tiempo $\tau = a_1/a_0$ [12], la ecuación toma la siguiente forma, conocida como la función de transferencia:

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

Ahora aplicamos a este tipo de sistemas una entrada de escalón unitario, cuya transformada de Laplace es $X(s) = 1/s$. Al sustituir este término en la función de transferencia y separando por fracciones parciales, obtenemos la siguiente ecuación:

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

Finalmente, aplicamos la transformada inversa de Laplace a cada uno de los términos y encontramos la respuesta de nuestro sistema dinámico a una entrada de escalón unitario:

$$y(t) = k \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2.5)$$

El estímulo de entrada se trata de una función escalón ideal en concentración, lo que provoca una respuesta $y(t)$ a la salida. Podemos analizar y visualizar la respuesta de salida en cuatro regiones importantes, como se observa la figura 2.16. La primera zona es la respuesta

transitoria, la cual se caracteriza por una constante de tiempo τ , que es el tiempo de subida. La segunda región es el complemento de la respuesta transitoria, cuando la respuesta tiende a su valor en el estado estable. La tercera región es el estado estable, cuya magnitud de respuesta es $\Delta y = y_s - y_0$. Finalmente, la cuarta región es la recuperación, caracterizada por un tiempo τ_d , que es el tiempo de bajada [12].

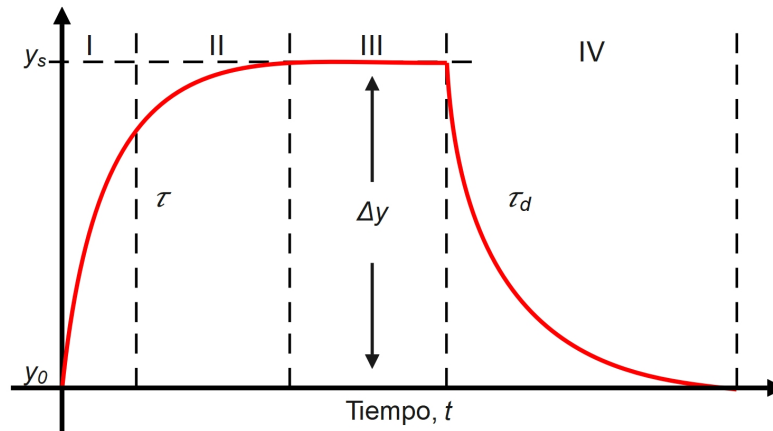


Figura 2.16: Esquema de la respuesta de salida de un sistema [12].

Es más común estimar los parámetros del sensor a partir de la respuesta obtenida en la región tres, en el estado estable, pues se elimina cualquier efecto de variación en el flujo suministrado en el sistema. Sin embargo, en algunas situaciones existen beneficios al usar la información dinámica o transitoria. Cuando los tiempos de respuesta son largos, en el orden de minutos, resulta mejor utilizar la pendiente inicial de la respuesta transitoria, la cual puede ser medida en cuestión de segundos, de manera que esta pendiente inicial sea una predicción del valor final en estado estable [53].

No obstante, con los cálculos estimados anteriormente, los sensores QCM no se ajustan a una exponencial simple. Es por ello que se plantea un ajuste biexponencial [10, 12]:

$$y(t) = C - \left(K_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + K_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad (2.6)$$

Donde C es una constante asociada a la respuesta en estado estable, K_1 y K_2 son las amplitudes de las exponenciales, y τ_1 y τ_2 son constantes de tiempo. Al derivar la ecuación 2.6 y evaluar en $t = 0$, obtenemos:

$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{K_1}{\tau_1} + \frac{K_2}{\tau_2} \quad (2.7)$$

Una desventaja de utilizar este método es que es necesario conocer los valores exactos de las constantes de tiempo del sensor. Sin embargo, de obtenerlas de alguna manera, este método reduciría considerablemente el tiempo de medición. La reducción del tiempo de medición de los sensores es fundamental para la detección de compuestos o gases, permitiendo el desarrollo de sistemas más rápidos y eficientes en la detección, reconocimiento y clasificación de dichos compuestos [53].

2.8. Sistemas de control

Un sistema de control es un conjunto de dispositivos encargados de administrar, ordenar, dirigir y/o regular el comportamiento de dicho sistema, con el propósito de reducir las probabilidades de fallas de manera que al aplicar una señal de entrada se obtiene una respuesta de salida [44].

Un sistema de control está compuesto por diferentes subsistemas que desempeñan funciones importantes dentro del mismo. Para entender mejor su funcionamiento se utilizan diagramas de bloques, los cuales representan gráficamente las funciones realizadas por los subsistemas y el flujo de las señales de entrada, salida y retroalimentación.

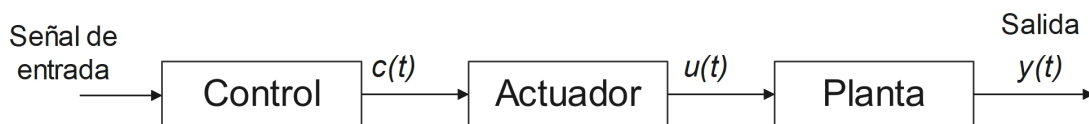


Figura 2.17: Diagrama de bloques de un sistema de lazo abierto.

Comúnmente, los sistemas de control se clasifican en dos clases: sistemas de lazo cerrado (retroalimentados o automáticos) y sistemas de lazo abierto (no automáticos). En la figura 2.17 tenemos el diagrama de bloques de un sistema de lazo abierto donde se visualiza que la salida no tiene efecto en la acción de control, es decir, no se mide ni se realimenta para

compararse con la entrada. Estos sistemas funcionan proporcionando únicamente su salida [54].

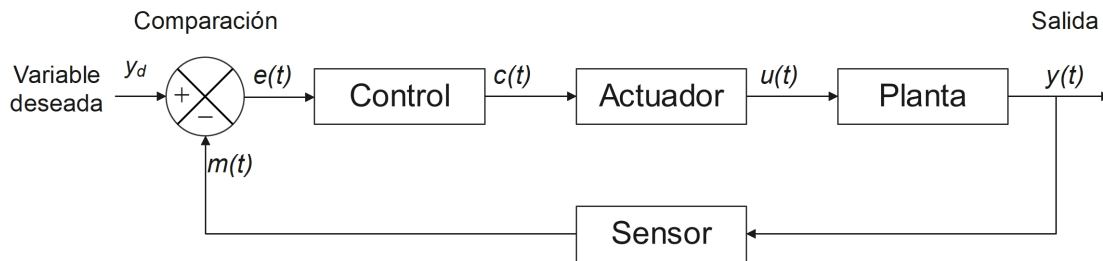


Figura 2.18: Diagrama de bloques de un sistema de lazo cerrado.

Por otro lado, en la figura 2.18 tenemos el diagrama de bloques de un sistema de lazo cerrado. Los sistemas de lazo cerrado mantienen una relación prescrita entre la salida y la entrada de referencia, comparándolas y usando la diferencia entre estas como medio de control, lo que denominamos error. Esta señal de error retroalimenta al controlador para llevar la salida a un valor deseado. La acción de control-retroalimentación tiene el propósito de reducir el error del sistema [54].

Una característica primaria de los sistemas de control es que deben ser estables. Además de la estabilidad absoluta, un sistema de control debe tener estabilidad relativa, es decir, la respuesta debe mostrar un amortiguamiento razonable, así como una velocidad de respuesta adecuada [44].

Para reducir el error, estos sistemas de control deben ser capaces de aproximarlos a cero o a un valor pequeño del orden de $\pm 1\%$ de error [44]. Todo sistema de control útil debe satisfacer estos requisitos. Estos sistemas de control requieren de una base sólida para su funcionamiento, basada en la teoría de control. Existen diversos tipos de controladores, entre ellos el control On/Off y el control PID.

2.8.1. Control On/Off

El control On/Off es un sistema de dos posiciones donde el actuador tiene dos estados fijos: encendido y apagado. Entendemos como actuador al elemento que produce la entrada a la

planta de acuerdo con la señal de control. Este sistema es sencillo y barato, y es ampliamente utilizado en sistemas industriales y domésticos [44].

Podemos explicar el concepto de la siguiente forma: supongamos que la señal de salida del control es $u(t)$ y la señal del error es simplemente $e(t)$. La señal de control $u(t)$ permanece constante en un valor, ya sea máximo o mínimo, dependiendo de si la señal de error es positiva o negativa. Este comportamiento se expresa mediante la siguiente ecuación [53]:

$$u(t) = \begin{cases} U_{max}, & e(t) > 0 \\ U_{min}, & e(t) \leq 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

2.8.2. Control PID

El control PID es más complejo y un tanto más difícil de aplicar. El parámetro principal de este control es también el error, entendido como la diferencia entre el valor medido y el valor deseado. El algoritmo de control está constituido por tres parámetros de igual importancia: la parte proporcional, la parte integral y la parte derivativa.

El término proporcional depende del error actual, es decir, de la diferencia directa entre la entrada y la salida al tiempo actual, este término posee también un error en estado estacionario, que se denomina offset. El término integral depende de los errores pasados, este tiende a reducir o hacer nulo el error de estado estable. El término derivativo predice los errores futuros, este se relaciona con la velocidad del cambio del error es decir este responde a la rapidez del cambio del error lo que produce una corrección importante antes de que el error cambie bruscamente [44, 54].

La combinación de estos términos ajusta la salida y el proceso de control, lo cual se expresa en la siguiente ecuación de salida:

$$u(t) = K_p e(t) + \frac{K_p}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt + K_p \cdot \tau_d \frac{de(t)}{dt}, \quad (2.9)$$

Donde $u(t)$ es la señal de control y K_p , τ_i , τ_d son constantes ajustables según las necesidades del sistema. En la práctica, los sistemas físicos experimentales trabajan con señales discretas en lugar de señales continuas [53]. Por lo tanto, la ecuación anterior se puede transformar en su forma discreta, obteniendo las siguientes expresiones para cada una de las partes,

donde X_d es el valor de la entrada y X^q es el valor de la salida

$$e(t) = e^n = X_d - X^q$$

$$\int_0^t e(t)dt \approx \sum_{n=0}^n (e^{n-1} + e^n) \Delta t$$

$$\frac{de(t)}{dt} \approx \frac{e^n - e^{n-1}}{\Delta t}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación 2.9, obtenemos la ecuación de control discretizada (2.10) de la siguiente forma:

$$u^n = K_p e^n + K_i \sum_{n=0}^n (e^{n-1} + e^n) \Delta t + K_d \frac{e^n - e^{n-1}}{\Delta t} \quad (2.10)$$

Asimismo los parámetros K_i y K_d se pueden escribir en términos de la constante proporcional como sigue:

$$K_i = \frac{K_p}{\tau_i} \quad K_d = K_p \tau_d$$

Los valores para la sintonización mediante los métodos de Ziegler-Nichols se muestran en una tabla de ajuste (tablas 2.1 y 2.2). El diagrama de bloques de este control, podemos observarlo en la figura 2.19 detallando cómo funciona el sistema real, desde el cálculo del error, la señal de control PID, así como la retroalimentación del sistema [44].

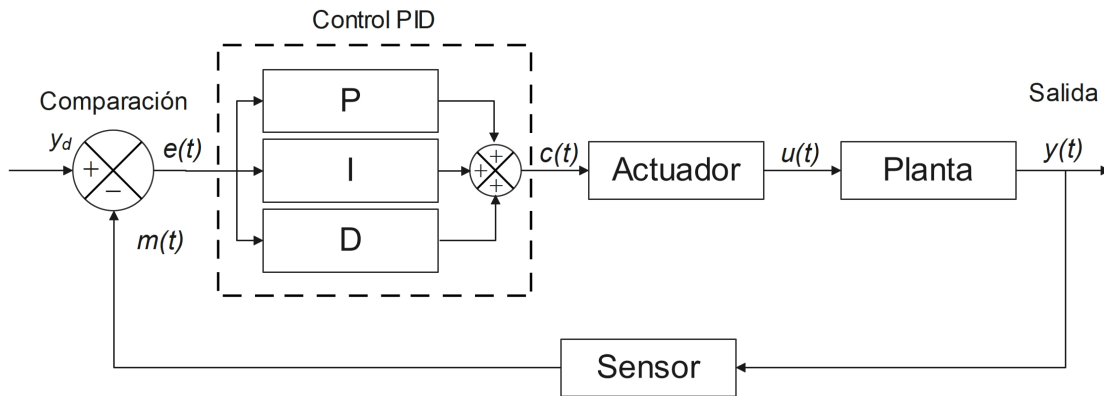


Figura 2.19: Diagrama de bloques de un controlador del tipo PID.

2.8.3. Método de Ziegler-Nichols

El control PID es dependiente fuertemente de los parámetros y constantes K_p que denominamos ganancia proporcional, τ_i el tiempo integral y τ_d , el tiempo derivativo. Debemos obtener esos parámetros mediante algún método, el cual afortunadamente existe: el método de Ziegler-Nichols. Este método permite ajustar o, dicho de otra manera, sintonizar un control PID de forma empírica, sin necesidad de conocer las ecuaciones de la planta o el sistema controlado, basándose únicamente en las características de la respuesta transitoria de una planta dada. Estas reglas de ajuste propuestas por Ziegler y Nichols fueron publicadas en 1942 y, desde entonces, han sido uno de los métodos de sintonización más difundidos y utilizados [44].

Este método define los parámetros antes mencionados ganancia proporcional, tiempo integral y tiempo derivativo, a partir de la respuesta en lazo abierto o cerrado, según el método utilizado. Cada uno de estos métodos se ajusta a un tipo de sistema.

Método basado en lazo abierto

Aquí nuestro sistema debe funcionar en lazo abierto como se puede observar en la figura 2.20, es decir, el control se coloca en modo manual manejando una entrada de tipo escalón, conocida y definida, hasta obtener una estabilización notoria. Para utilizar el método, el sistema debe tener un comportamiento del tipo sigmoidal o en forma de S [54]. Esto quiere decir que la respuesta no debe tener sobreimpulsos en lazo abierto y que no debe crecer constantemente en el tiempo.

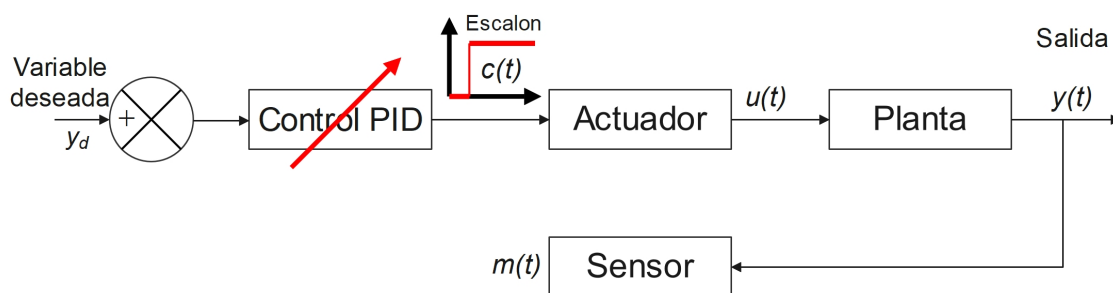


Figura 2.20: Diagrama de bloques del método de lazo abierto de Ziegler-Nichols.

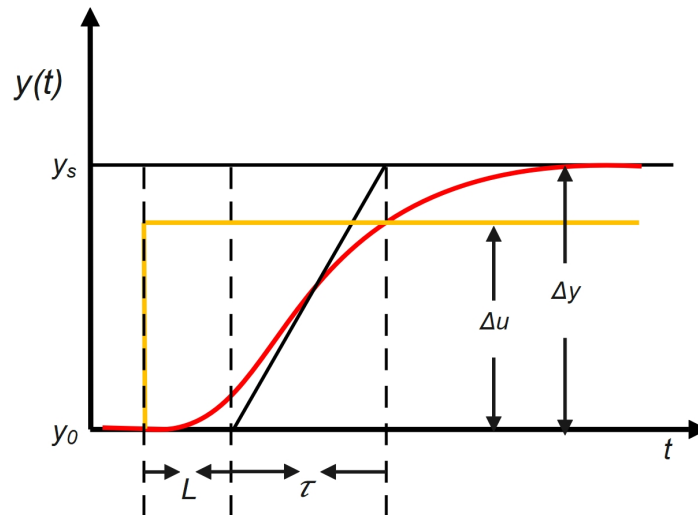


Figura 2.21: Curva reacción del método de lazo abierto.

En la figura 2.21 observamos la curva reacción típica que se obtiene al aplicar el método de sintonización de lazo abierto, por un lado, la curva S en color rojo, y el estímulo del tipo escalón en naranja, así como algunas constantes de tiempo que serán de importancia para calcular las ganancias. La curva S mostrada en color rojo se define por la función de transferencia de un sistema de primer orden con retardo:

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{Ke^{-Ls}}{\tau s + 1}$$

Donde: K es la ganancia del sistema, obtenida como el cociente entre el cambio en la salida y el cambio en la entrada $K = \Delta y / \Delta u$, τ es la constante de tiempo del sistema y L es el retardo en el sistema.

Para estimar τ y L , se traza una recta tangente en el punto de inflexión de la curva sigmoideal, y se determinan las intersecciones con el eje del tiempo y con la línea de estado estacionario y_s como se observa en la figura 2.21. También se pueden calcular los parámetros, trazando la recta tangente donde la curva presente un comportamiento lineal, se determinan las intersecciones con el eje del tiempo y cuando la respuesta alcanza el 63% del valor final, como se observa en la figura. Los parámetros son medidos desde el punto en que la entrada de tipo escalón fue activada [44].

Los valores para la sintonización mediante el primer método de Ziegler-Nichols se muestran en la tabla 2.1

Tabla 2.1: Constantes de control método 1.

Controlador	K_p	τ_i	τ_d
P	$\frac{\tau}{KL}$	-	-
PI	$0.9\frac{\tau}{KL}$	$\frac{L}{0.3}$	-
PID	$1.2\frac{\tau}{KL}$	$2L$	$0.5L$

Este método proporciona una buena sintonización cuando el factor de incontrolabilidad, definido como la relación L/τ , está en un rango de 0.1 a 0.3 [54]. Una vez obtenidas las ganancias, el siguiente paso es ajustar el sistema y verificar su respuesta. Si es necesario, se pueden realizar ajustes manuales para mejorar la respuesta del sistema.

Método basado en lazo cerrado

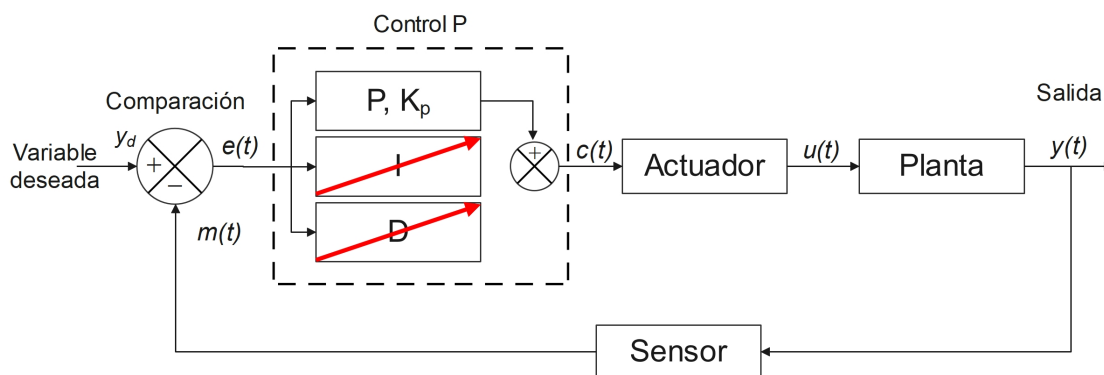


Figura 2.22: Diagrama de bloques del método basado en lazo cerrado de Ziegler-Nichols.

El segundo método de ajuste se realiza con el sistema en lazo cerrado como se observa en la figura 2.22. En este caso, configuramos el controlador de modo que la parte integral y derivativa sean cero, es decir, trabajamos únicamente con la ganancia proporcional K_p . A continuación, aumentamos experimentalmente K_p hasta conseguir que la respuesta del sistema tenga una forma oscilatoria y llamaremos por ahora esa constante K_u denominada la ganancia crítica [54].

Para lograr esto, colocamos un *setpoint*, o valor deseado en la respuesta, de modo que la ganancia crítica produzca que la señal oscile. La oscilación se produce alrededor de este setpoint, de modo que la oscilación debe ser periódica y notoria.

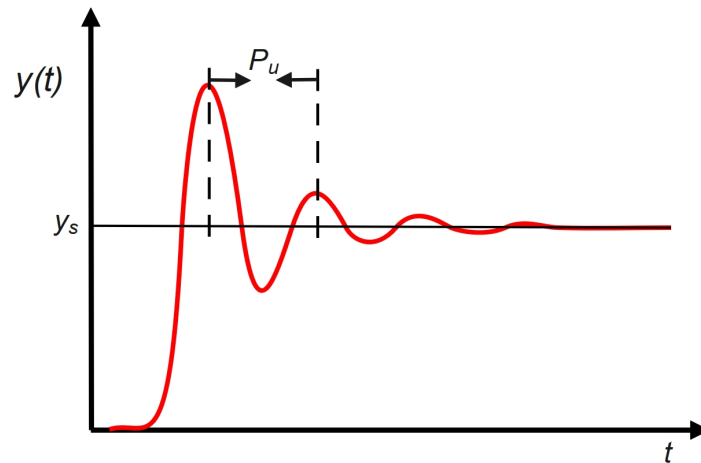


Figura 2.23: Curva reacción del método de lazo cerrado.

En la figura 2.23 observamos la curva reacción típica del método de lazo cerrado, notando claramente la oscilación alrededor del setpoint. Una vez que obtenemos una respuesta oscilatoria sostenida con la ganancia crítica K_u , a partir de la respuesta y las oscilaciones, podemos calcular el **período crítico** ($P_u = 2\pi/\omega_u$), que se obtiene a partir de la frecuencia crítica ω_u , definida como el tiempo entre crestas sucesivas en la oscilación [54].

Con estos dos parámetros K_u y P_u , podemos calcular las constantes de nuestro controlador utilizando la tabla 2.2, propuesta por Ziegler-Nichols, estos parámetros pueden ajustarse manualmente para mejorar la respuesta del sistema [54].

Tabla 2.2: Constantes del control método 2.

Controlador	K_p	τ_i	τ_d
PI	$0.45K_u$	$\frac{P_u}{1.2}$	-
PID	$0.6K_u$	$(0.5P_u)$	$0.125P_u$

Así, podemos concluir que los métodos de sintonización de Ziegler-Nichols sirven como referencia inicial para el ajuste del sistema y sus parámetros, permitiendo después realizar ajustes finos para optimizar el desempeño del controlador.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Óxido de Grafeno Reducido

Para el desarrollo de la película sensible de óxido de grafeno reducido se intentó de replicar el método experimental del artículo de la revista Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science publicado en junio de 2020 por M. Gupta [17]. No obstante, el artículo no describe completamente el procedimiento ni los parámetros necesarios para el uso de los equipos para poder reproducir rGO.



Figura 3.1: Pasta de GO no exfoliado [55].

Debido a lo anterior se realizó un protocolo para la preparación de solución acuosa de rGO, cabe destacar que este proceso no es de elaboración propia, sino por miembros del cuerpo académico del laboratorio, siguiendo su reporte de actividades en [55]. Asimismo se destaca que se utiliza una pasta de óxido de grafeno, no exfoliado, que se muestra en la

figura 3.1, es decir que la síntesis del óxido de grafeno no se realiza, sino que ya se tiene preparada, el protocolo consta de los siguientes pasos:

- Preparar en un vaso de precipitado 2.4525g de óxido de grafeno.
- Agregar 25 mL de agua desionizada (AD) al vaso con GO, para crear rGO.
- Agitar a 700 RPM a temperatura ambiente el vaso con la mezcla de rGO.
- Agregar 5 mg de ácido ascórbico al vaso en agitación.
- Agitar a 700 RPM a una temperatura de 65°C por una hora.
- Centrifugar 3 veces la solución de rGO a 14,000 RPM, haciendo 3 lavados de 40, 35 y 30 minutos. En estos lavados se retiran 600 μL de nadante agregando la misma cantidad de agua desionizada (AD).
- Preparar 3 reducciones 90:10, 50:50, 1:99 de rGO:AD.

Para realizar la caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido se realiza la espectroscopía UV-vis mencionada con anterioridad en el marco teórico.

3.2. Sensores

Como hemos mencionado en capítulos anteriores, el QCM por sí solo no es un sensor. Debemos hacer el depósito de una película sensible en la superficie del cristal. Para este proceso de desarrollo de los sensores, primero debemos abrir los QCM, ya que estos de fábrica vienen con una cubierta que les sirve de protección, la cual debe ser removida para acceder al cristal y los electrodos donde se realizará el depósito. Con ayuda de una base, sostenemos el cristal para después, con una herramienta especial (Dremel), cortar el contorno y poder retirar la cubierta, con cuidado de no tocar los electrodos ni romper las terminales del cristal, de lo contrario, el QCM será defectuoso y no podrá servir. Los QCM utilizados para la realización de sensores son de 20 MHz.

Previamente a abrirlos, realizamos un barrido de frecuencia con un sistema especial que hay en el laboratorio, utilizando un osciloscopio, un generador de funciones, un divisor de

voltaje y una interfaz en MATLAB con el cual se hace la adquisición de los datos. Este sistema en general, hace oscilar el cristal y, con esto, se determina la frecuencia natural de oscilación (f_o). Además, cada cristal debe quedar registrado y etiquetado, ya que cada uno tiene su propia frecuencia natural de oscilación.

Al ser abiertos, necesitamos hacer el depósito del óxido de grafeno reducido obtenido previamente. Se prepara una solución de óxido de grafeno reducido y cloroformo con una concentración 1:1, es decir, 1mg/ml (un mg de óxido de grafeno reducido por un ml de cloroformo).

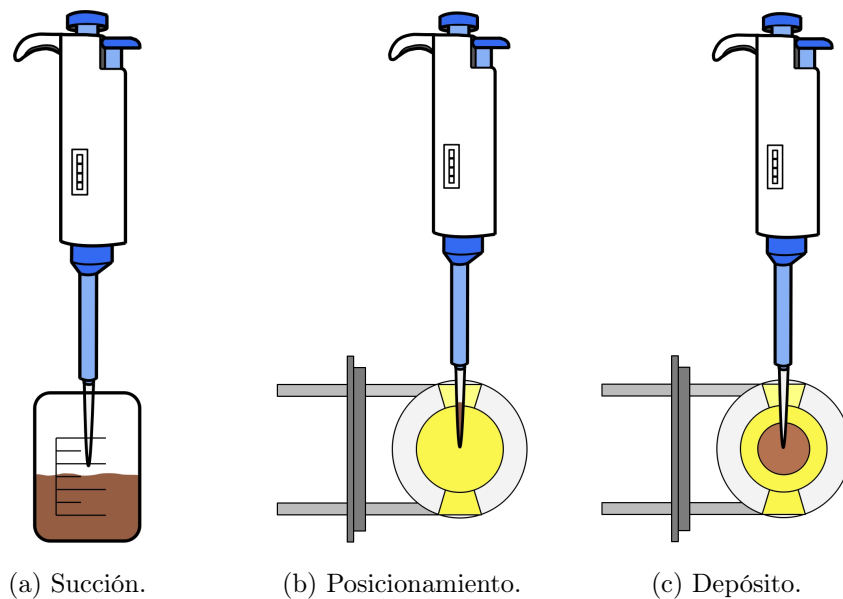


Figura 3.2: Método de drop-casting para el depósito de la película sensible de rGO en el QCM.

En este caso, el cloroformo nos ayuda a hacer la solución y permite que esta pueda ser depositada en los electrodos del cristal, ya que se evapora rápidamente y no deja ningún contaminante ni alteraciones en la película. Una vez preparada la solución, se deposita con el método de casting antes mencionado, teniendo la precaución y correcta utilización de la pipeta graduada. La pipeta utilizada es de $1\mu\text{L}$. Se realiza el depósito en las caras de los electrodos, tratando de centrarlo correctamente en ambas caras.

En la figura 3.2, podemos observar los pasos simples para realizar correctamente los depósitos con el método de casting. Una vez realizado el depósito, es cuestión de esperar a que el cloroformo se evapore y la película de óxido de grafeno reducido quede adherida en los electrodos del cristal. Después de esto, se procede a cerrar nuevamente el cristal con

su mismo encapsulado y cinta parafilm para proteger nuestro sensor y evitar adherencia de polvo o deterioro en la película, así como protección contra golpes. Una vez sellado, volvemos a realizar un nuevo barrido de frecuencia, pues ahora, con la adherencia de la película, la frecuencia se va a reducir y debemos hacer registro de esta nueva frecuencia de oscilación, que llamaremos frecuencia de oscilación con película sensible f_f .

Los sensores no vuelven a abrirse hasta que se hagan las mediciones correspondientes con el fin de preservar y conservar correctamente los sensores.

Ahora bien, podemos estimar el espesor de la película sensible utilizando la ecuación de Sauerbrey (ecuación 2.1). Para esto, necesitamos considerar la densidad de la película sensible y sabemos que se puede calcular como:

$$\rho_{og} = \frac{\Delta m}{V} \quad (3.1)$$

Donde el volumen lo aproximamos al volumen de un cilindro, así $V = A \cdot X$, donde A es el área de depósito y X el espesor. Consideramos y suponemos que el área efectiva de los electrodos en la ecuación de Sauerbrey es la misma área del depósito. De esa manera, podemos obtener la siguiente expresión de la ecuación de Sauerbrey (ecuación 2.1) y de la densidad de la película sensible (ecuación 3.1), para calcular el espesor:

$$X = \frac{\Delta f}{K_q f_o^2 \rho_{og}} \quad (3.2)$$

donde:

- X : Es el espesor de la película sensible depositada.
- f_o : Es la frecuencia natural de oscilación.
- $\rho_{og} = 1.91g/ml$: Densidad del óxido de grafeno reducido [55].
- $\Delta f = f_f - f_o$: Diferencia entre la frecuencia de oscilación con película sensible y la frecuencia natural de oscilación.
- $K_q = -2.264 \times 10^{-6} cm^2 s/g$; Constante del QCM.

3.3. Sistema dinámico

El sistema dinámico está compuesto por múltiples subsistemas de igual importancia. El esquema general de este sistema se puede observar en la figura 3.3. Donde se detalla claramente los subsistemas y la forma de realizar las mediciones.

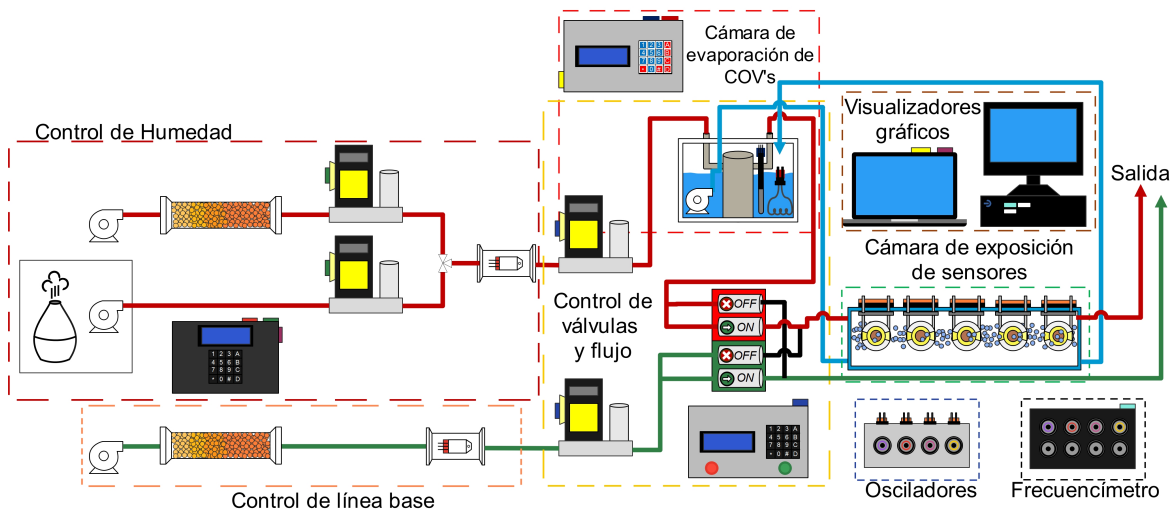


Figura 3.3: Sistema dinámico.

Por un lado, tenemos el control de humedad con flujo continuo y regulado mediante un controlador PID. Luego, sigue la cámara de evaporación de compuestos volátiles orgánicos, cuya temperatura está controlada y, en principio, regulada por un control On/Off mediante la técnica de baño térmico a temperatura constante. En este caso, la cámara se encuentra sumergida en un recipiente con agua donde se controla la temperatura.

La parte principal del sistema es el control de flujo y válvulas. Este control se implementa con un par de controladores de flujo (*Mass Flow Controllers*, MFC) que garantizan un flujo constante en todo el sistema. Además, se emplean válvulas para generar el estímulo escalón que provoca la respuesta del sensor. Estas válvulas determinan si fluye aire limpio sin compuesto o si fluye el compuesto generado en la cámara de evaporación.

Este flujo se dirige a la cámara de exposición con sello hermético, donde se colocan los sensores *QCM* para medir la respuesta. Para ello, se requieren circuitos osciladores y un frecuencímetro encargado de medir la respuesta del sensor, es decir, la diferencia de frecuencia ante la entrada de tipo escalón.

Antes de realizar las mediciones, se realizaron ajustes y optimizaciones a los subsistemas para mejorar el funcionamiento general del sistema y hacerlo más eficiente y amigable para el usuario.

Entre las optimizaciones más destacables que mencionaremos en los apartados, están el control de humedad y el control de temperatura. Además, se llevó a cabo un rediseño y optimización del cableado y conexiones de los osciladores, así como del control de válvulas y flujo, con el objetivo de reducir el ruido eléctrico y cada vez mejorar el sistema de medición.

3.3.1. Control de Humedad

El control de humedad funciona mediante la técnica de control PID. Por un lado, y como se puede observar en la figura 3.4, se encuentra el control de la línea base, en el cual se utilizan filtros de humedad elaborados con sílica gel. Esta sílica tiene la capacidad de eliminar la humedad mediante el proceso de absorción, lo que permite mantener una humedad relativa de línea base baja. Los filtros de humedad son desarrollados en el laboratorio.

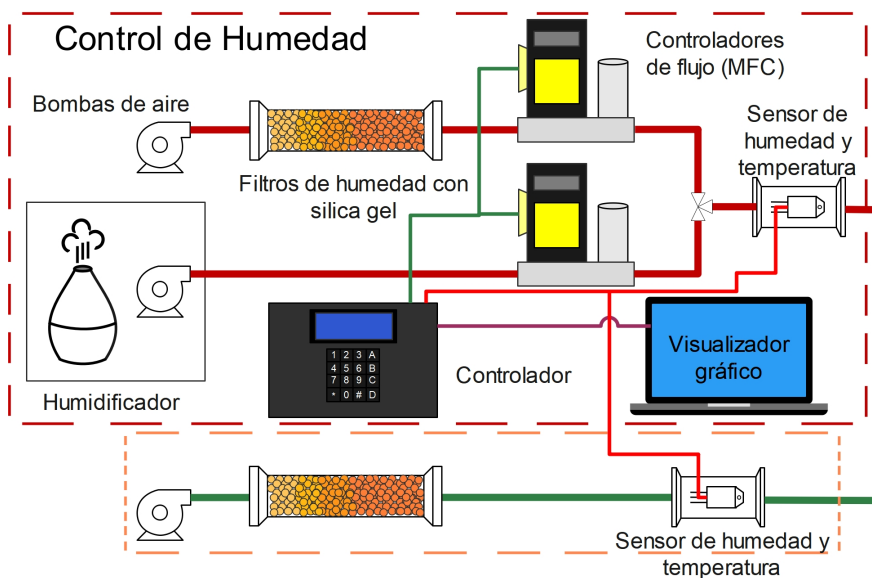


Figura 3.4: Diagrama general del control de Humedad.

Por otro lado, está una de las partes principales del control, que consiste en una cámara donde se genera vapor de agua con ayuda de un humidificador comercial. Este dispositivo es encargado de elevar la humedad relativa del aire, ya que al generar más vapor de agua, la

humedad relativa dentro de la cámara aumenta. Además, se cuenta con otra línea base con filtros de humedad.

El sistema en general funciona mezclando el vapor de agua de alta humedad relativa con el vapor de agua de baja humedad relativa proveniente de la segunda línea base. Esta mezcla se realiza extrayendo el aire con bombas de aire, el cual es dirigido a los controladores de flujo *Mass Flow Controllers* (MFC). Estos controladores de flujo son la pieza clave del control, ya que el sistema PID regula la mezcla del aire según la humedad relativa deseada, controlado mediante la modulación por ancho de pulso (PWM). El control de la línea base y la mezcla de vapor de agua son posteriormente dirigidos al sistema de control de válvulas y flujo, para posteriormente dirigirse a la cámara de evaporación o en su caso directamente a la cámara de exposición de sensores. Cabe destacar que el desarrollo y la sintonización principal del control de humedad fue realizada por O. Sosa en [53].

La optimización de este control se basa totalmente en un rediseño de las conexiones y la programación del mismo, mejorando la sintaxis de la programación, optimizando los tiempos en las mediciones y el control, así como la implementación de una LCD con I2C, para reducir conexiones y evitar ruido eléctrico así como cortos circuitos.

El control de humedad, se realizó con el microcontrolador PIC18F4550, junto con un teclado matricial 4x4 encargado de la interacción usuario-control, una LCD con comunicación I2C para la visualización de la interfaz del control, y de las mediciones de los sensores de las humedades relativas y las temperaturas de cada línea de aire, se utilizan dos sensores DHT22 de humedad y temperatura, y se utiliza la modulación por ancho de pulso del PIC para los controladores de flujo (MCF) y finalmente se tiene la interfaz gráfica en LabVIEW, donde de forma remota se grafican las mediciones de los sensores DHT22 y los parámetros de control, así como una perilla para el cambio de humedad relativa deseada.

El diagrama de flujo del control de humedad se visualiza en la figura 3.5, donde visualizamos claramente la interfaz del control, detallando su funcionamiento en cada etapa de desarrollo. Por un lado el control remoto, y por otro el control local, este tiene una mayor versatilidad y evita la necesidad de contar con un equipo para su utilización, lo destacable del control local es que cuenta también con un cambio de setpoint o de humedad relativa deseada, un ajuste de fino de ± 1 al valor deseado, así como reinicio completo del sistema, esta implementación de nuevas teclas abre la posibilidad de tener un mejor control.

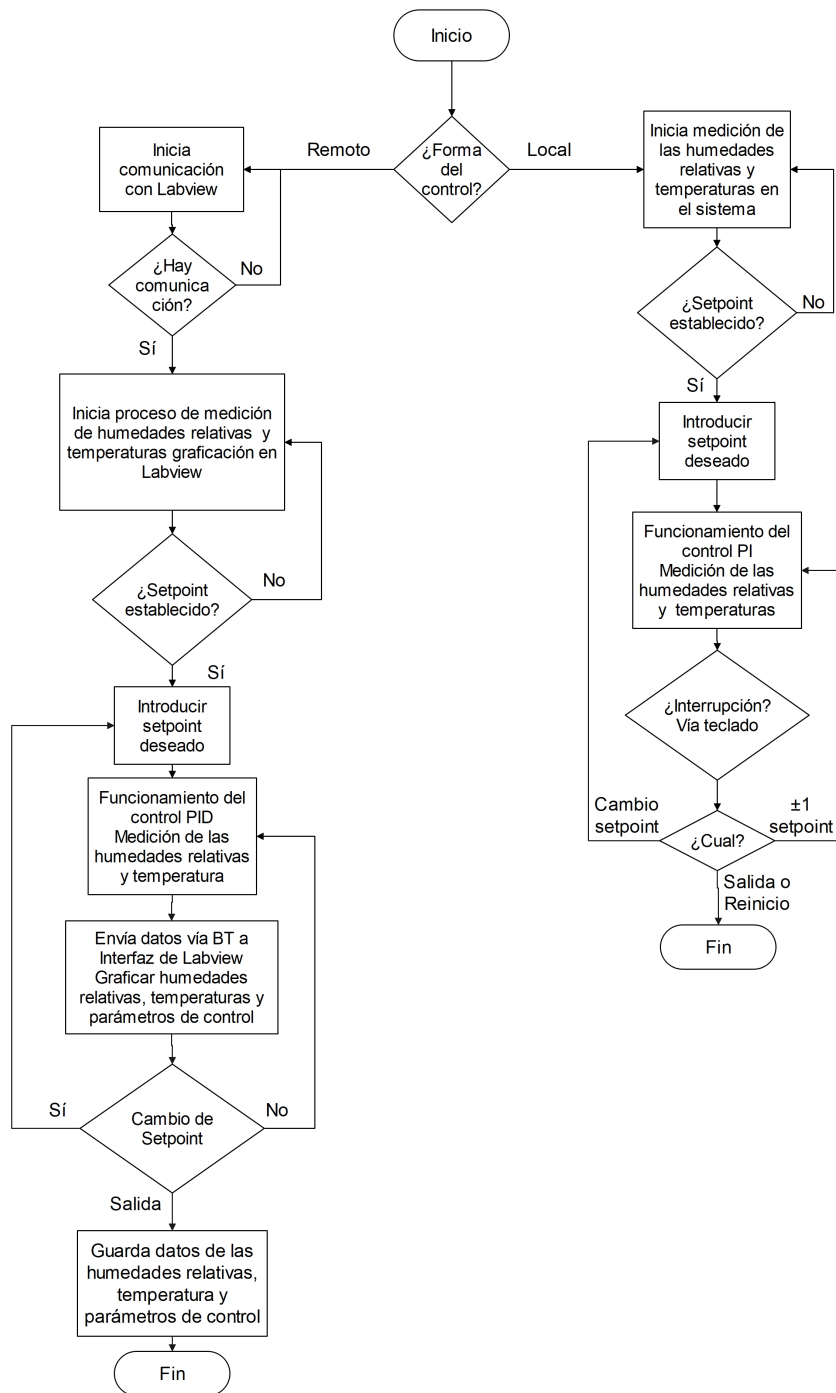


Figura 3.5: Diagrama de flujo del control de Humedad.

3.3.2. Control de Flujo y Válvulas

Esta parte del sistema se puede observar en la figura 3.6, se utilizan otros controladores de flujo *Mass Flow Controllers* (MFC) para mantener un flujo controlado y constante de aire que viene del control de humedad, por un lado la nueva línea con la mezcla del vapor de agua

pasa a través de la cámara generadora de compuestos volátiles orgánicos a esta nueva línea la llamaremos línea de gas que posteriormente al igual que el control de línea base va a la cámara de exposición de sensores respectivamente.

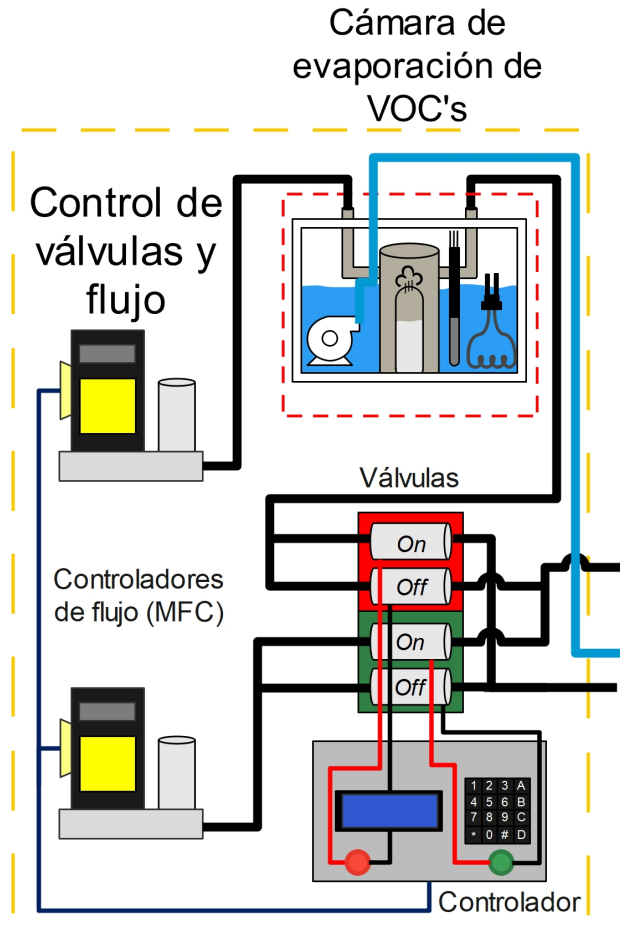


Figura 3.6: Diagrama general del control de válvulas y flujo.

Este control se realiza mediante el microcontrolador PIC16F887A, utilizando modulación por ancho de pulso (PWM). El sistema es controlado con un teclado matricial 3×3 y una pantalla LCD.

Al iniciar el programa, el usuario debe ingresar el valor de flujo deseado en un rango de 0 a 500. El microcontrolador lee este valor y calcula el PWM correspondiente que enviará a los MFC: uno que controla la línea base y otro que controla la línea de gas. Los valores de flujo y la línea activa de válvulas en el sistema se muestran en la pantalla LCD.

El teclado también permite el cambio de válvulas para generar la entrada escalón ne-

cesaria para la respuesta transitoria del sistema. Las cuatro válvulas del sistema controlan las siguientes entradas como se observa en la figura 3.6: *línea base*, *líneas de gas*, Un par de válvulas controla la entrada de aire limpio mientras que otro par controla la entrada de la mezcla de gas. Al presionar la tecla *, el PIC cambia entre la línea de gas y la línea base según sea lo requerido. Además, se incluyen indicadores LED: uno rojo para la línea de gas y uno verde para la línea base.

Dado que las válvulas requieren más corriente de la que pueden suministrar los pines del microcontrolador, se utiliza un arreglo de transistores para su correcto funcionamiento.

La optimización de este sistema consiste en la optimización de la programación para tener una interfaz sencilla de entender así como de utilizar, para abarcar en mayor medida el flujo deseado, construcción total del control, desde el circuito del PIC así como el circuito para el control de válvulas, mejorando la calidad y funcionamiento del sistema al fin de evitar ruido eléctrico o cortos circuitos.

3.3.3. Cámara Generadora de Compuestos Volátiles Orgánicos

Esta cámara tiene la función de generar compuestos volátiles orgánicos con una concentración controlada y conocida, ya que se puede calcular la concentración en función de la velocidad de evaporación, el flujo de transporte y un factor de conversión determinando por la temperatura, la presión y el peso molecular del compuesto, esta ecuación no se detalla porque no es importante en el desarrollo de este trabajo pero sí para demás trabajos realizados en el laboratorio.

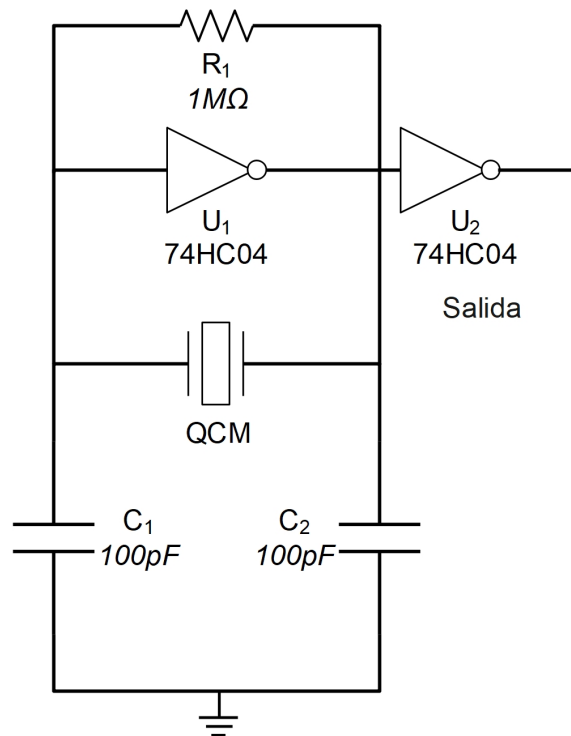
Consiste en una cámara sumergida en un baño de agua, donde los compuestos se evaporan con un flujo y temperatura controlados como se puede observar en la figura 3.6 y con más detalle en la figura 3.8 que veremos más adelante.

Anteriormente, la temperatura se regulaba mediante una resistencia que se encendía y apagaba manualmente para alcanzar la temperatura deseada. Sin embargo, este método no era eficiente, ya que el error en la temperatura superaba el 1% y había que estar constantemente conectando y desconectando la resistencia para no perder control en la temperatura. Asimismo para monitorear la temperatura se realizaba con un termopar conectado a un multímetro, esta medición no es del todo precisa y tiene poca resolución.

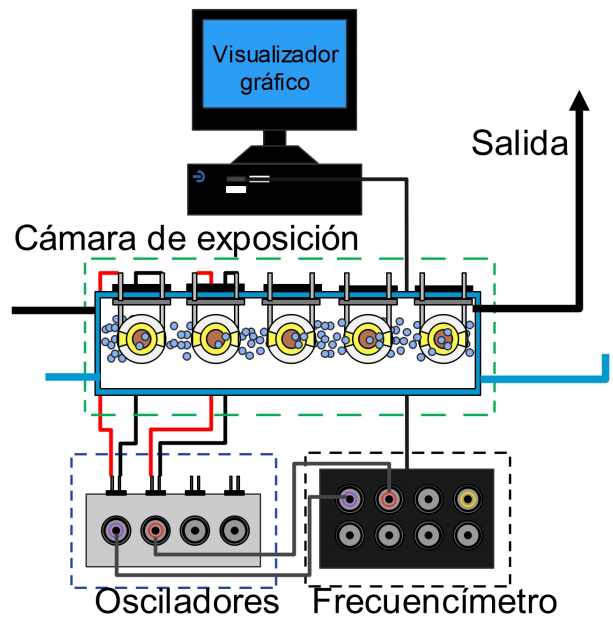
Por esta razón, se implementó un control PID de temperatura, cuyo funcionamiento detallaremos en secciones posteriores, con el fin de tener un mejor control en la concentración de los compuestos para futuros trabajos y, además aprovechar este baño de agua para hacer fluir el agua en la cámara de exposición de sensores que cuenta con una subcámara que por equilibrio térmico expone los sensores a diferentes temperaturas para realizar mejores caracterizaciones en trabajos futuros realizados por el cuerpo académico.

3.3.4. Circuito Oscilador y Frecuencímetro

El circuito oscilador se aplica directamente al sensor QCM. Su función es generar una oscilación en el sensor al aplicarle una diferencia de potencial, aprovechando el efecto piezoeléctrico inverso. El circuito oscilador se implementa con una compuerta NOT 74HC04, dos capacitores de 100 pF y una resistencia de $1M\Omega$ [56], como se observa en la figura 3.7a.



(a) Circuito oscilador [56].



(b) Diagrama del sistema de medición.

Figura 3.7: Diagrama general de los osciladores y el frecuencímetro.

Para medir la oscilación, se utiliza un frecuencímetro desarrollado y patentado en el laboratorio [9]. Este dispositivo mide la respuesta del sensor y la transmite a una interfaz

en *LabVIEW*, donde es posible visualizar la señal gráficamente y almacenar los datos para análisis posterior. Esta combinación de subsistemas para la visualización de la respuesta del sensor se observa en la figura 3.7b.

La interfaz en *LabVIEW* puede medir y graficar hasta 8 canales simultáneamente. Sin embargo, los circuitos osciladores actuales permiten la conexión de hasta 4 sensores. De cualquier forma, el sistema permite realizar mediciones de 4 sensores en paralelo y visualizar los datos de forma precisa y confiable.

3.4. Control de Temperatura

La implementación y mejora del control de temperatura para la cámara de evaporación de VOC's y para la cámara de medición se desarrolló mediante la técnica de control PID.

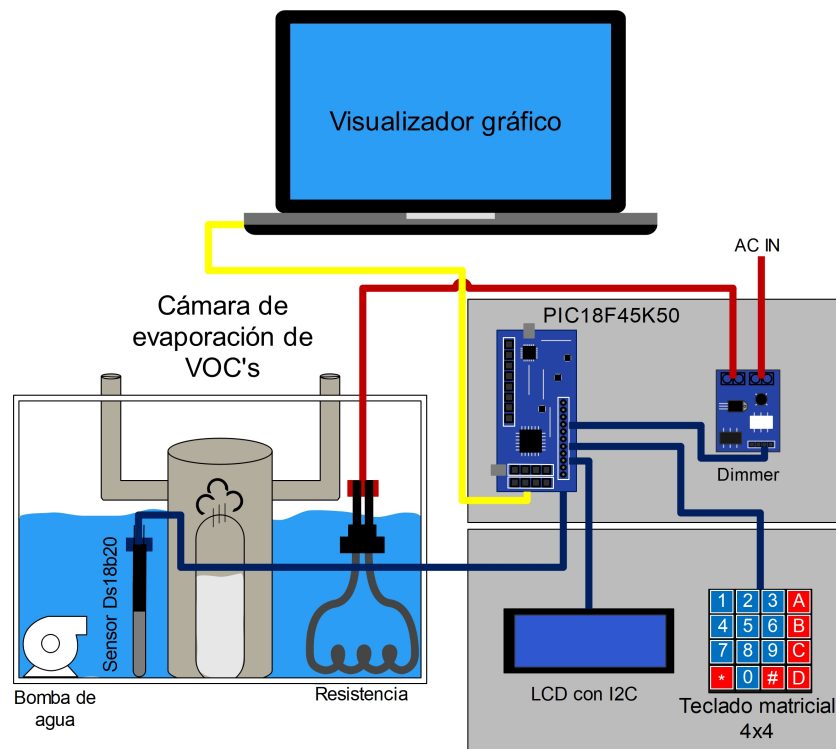


Figura 3.8: Diagrama general del control de temperatura.

El diagrama general del control se presenta en la figura 3.8, donde se pueden observar los componentes principales del sistema, el microcontrolador, actuador, sensor, control dimmer,

así como la parte del control señalada con los componentes en azul y la parte de potencia señalada con los componentes en rojo y la comunicación con el componente en amarillo.

Para este sistema, el actuador es una resistencia de alambre utilizada para calentar agua, la cual se controla mediante un módulo dimmer. Este dimmer funciona mediante el control del ángulo de disparo, modulando el voltaje de salida a la resistencia para mantener la temperatura dentro de los parámetros deseados mediante el control PID.

Para realizar esta modulación, es necesario comprender el funcionamiento del dimmer y sus componentes, los cuales se explicarán en las siguientes secciones. La salida del control PID regula un valor de 0 a 100, que se refleja como el porcentaje del voltaje de salida.

El sensor utilizado para la medición de la temperatura es el integrado **DS18B20**, cuyas especificaciones se detallan a continuación.

El sensor **DS18B20** es un sensor digital de temperatura de alta precisión, su comunicación se realiza mediante el protocolo *1-Wire*, permitiendo la conexión de múltiples sensores en un mismo bus de datos.

Entre sus principales características se incluyen:

- Rango de temperatura: $-55^{\circ}C$ a $125^{\circ}C$.
- Resolución seleccionable: 9, 10, 11 o 12 bits.
- Alimentación: 3.0V a 5.5V.
- Comunicación mediante protocolo *1-Wire*.
- Calibrado de fábrica para alta precisión.

3.4.1. Control de carga suministrada

El control dimmer es un sistema utilizado para variar la carga de salida en un sistema de potencia que opera en altas tensiones con corriente alterna. Debido a lo anterior es fundamental seguir normas de seguridad al utilizarlo.

El componente principal de un dimmer es el TRIAC (Triode for Alternating Current), un dispositivo semiconductor bidireccional utilizado para el control de potencia en corriente alterna. Su funcionamiento se basa en la conducción controlada por un pulso de disparo en la

compuerta, permitiendo regular la cantidad de energía suministrada a la carga. A diferencia de los tiristores convencionales, este puede activarse en ambas polaridades de la onda senoidal, facilitando su aplicación en el control de potencia de cargas.

El TRIAC se enciende cuando recibe un pulso en la compuerta (Gate) y permanece en conducción hasta que la corriente que circula entre MT1 y MT2 cae por debajo de un umbral mínimo que es cuando la entrada de corriente alterna llega al cruce por cero.

Aprovechando este principio es donde parte la construcción del control de carga, pues según el tiempo que tarde en dar el pulso será la modulación de la carga, pero antes de hablar sobre la modulación de la carga y para entender correctamente el funcionamiento del triac debemos entender de la corriente alterna.

La corriente alterna (AC) es un tipo de corriente eléctrica en la que la magnitud y la dirección de la corriente varían de forma periódica con el tiempo. A diferencia de la corriente continua (CC), donde el flujo de electrones es constante en una sola dirección, en la AC los electrones cambian de dirección de manera cíclica.

La AC tiene una forma de onda senoidal, que puede describirse matemáticamente por la ecuación 3.3, y la función la podemos visualizar en la figura 3.9

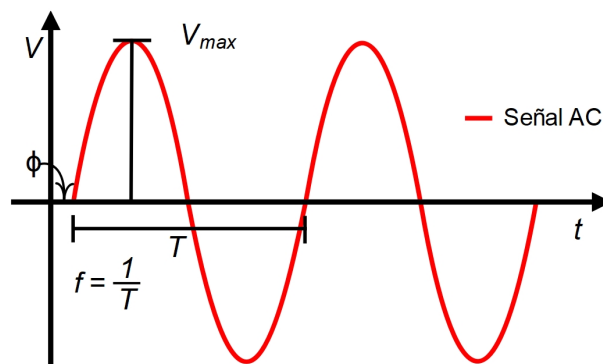


Figura 3.9: Señal de corriente alterna.

$$V(t) = V_{\max} \sin(2\pi ft + \phi) \quad (3.3)$$

Donde:

- $V(t)$ es el voltaje en función del tiempo.
- V_{\max} es el voltaje máximo o amplitud de la onda.

- f es la frecuencia en Hertz (Hz), que indica cuántos ciclos completos ocurren por segundo.
- ϕ es la fase, que define el desplazamiento inicial de la onda.

En la mayoría de los sistemas eléctricos del mundo, la corriente alterna se suministra a una frecuencia de 50 Hz a 60 Hz, dependiendo del país. Además, el voltaje puede variar, siendo comúnmente 110V o 220V en redes domésticas. En nuestro caso la frecuencia es de 60 Hz y el voltaje es de 125V en México.

Entendiendo el comportamiento de la corriente alterna, podemos analizar el funcionamiento del TRIAC y su aplicación en un dimmer. Sabemos que, con una frecuencia de 60 Hz, un ciclo completo dura 16.666 ms y cada semiciclo 8.333 ms aproximadamente. La cantidad de energía suministrada depende del tiempo en el que se activa el pulso de disparo, como se observa en la figura 3.10 dos pulsos o disparos del TRIAC en tiempos diferentes, a) mientras más rápido es el pulso, mayor es la carga suministrada y viceversa, b) mientras más tardío sea el pulso, menor será la carga suministrada.

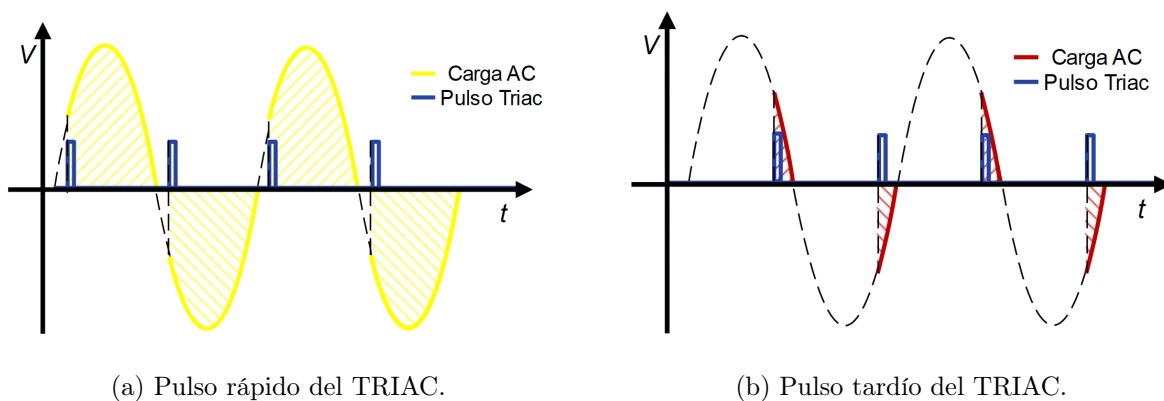


Figura 3.10: Control de carga por pulso de disparo de un TRIAC.

Como se mencionó anteriormente, la corriente comienza a circular entre las terminales del TRIAC cuando se activa el pulso de disparo y se interrumpe en el siguiente cruce por cero de la señal senoidal. En este sentido, los dos semiciclos de aproximadamente 8 ms deben ser controlados para modular la carga, lo que constituye el principio de funcionamiento del TRIAC y del dimmer.

El diagrama eléctrico del circuito dimmer se muestra en la Figura 3.11, destacando sus componentes principales: la entrada y salida de carga, un puente rectificador, dos optoaco-

pladores y el TRIAC con su disipador de calor y sus matrículas, así como la parte del control y potencia. Es importante destacar las conexiones y los componentes para su correcto funcionamiento.

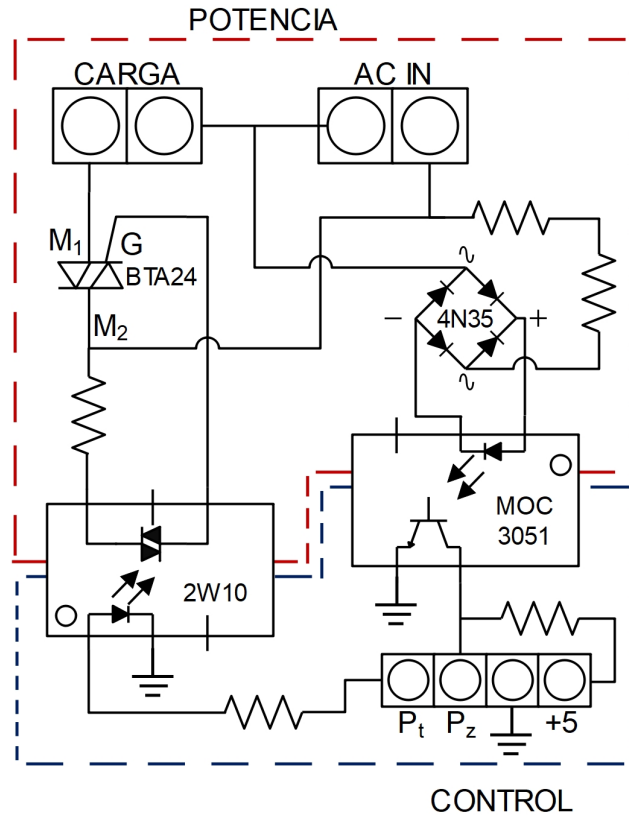


Figura 3.11: Diagrama eléctrico Dimmer.

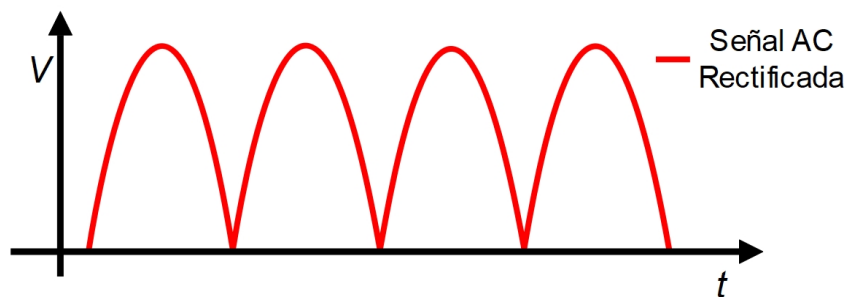


Figura 3.12: Señal de corriente alterna rectificada.

El funcionamiento del circuito inicia con la entrada de la corriente alterna a través de un puente rectificador (4N35), cuya función es rectificar la señal de entrada, transformando la

onda senoidal en una onda completamente positiva en cada semiciclo, como se muestra en la figura 3.12. Esto facilita la detección del cruce por cero mediante un optoacoplador.

El optoacoplador (MOC3051) utilizado para la detección del cruce por cero está compuesto por un diodo emisor de luz y un fototransistor. Cuando la corriente fluye en un sentido a través del diodo, este emite luz, activando el fototransistor y permitiendo el flujo de corriente en la parte de control del circuito.

La principal ventaja del optoacoplador es la separación entre la parte de control (de baja tensión) y la parte de potencia (de alta tensión), garantizando seguridad y aislamiento eléctrico. Asimismo es de suma importancia conocer el cruce por cero de la señal, pues, como se mencionó anteriormente es necesario para realizar el control posterior de la carga.

Cuando la señal de corriente alterna cruza por cero, el optoacoplador deja de transmitir mediante el fototransistor, lo que por nuestras conexiones, se genera un pulso positivo en el lado de control. Este pulso es detectado por el microcontrolador **PIC18F45K50**, utilizando interrupciones externas. En este instante, el microcontrolador debe calcular y generar el retardo adecuado para realizar el control de la carga, según sea lo necesario.

Dado que cada semiciclo dura aproximadamente 8 ms, es necesario controlar este tiempo para modular la carga. Esto se logra utilizando el **Timer0** del **PIC18F45K50** y su interrupción por desbordamiento, programándolo para su correcto funcionamiento.

El valor del retardo en el Timer0 se calcula en función del porcentaje de carga deseado, que es determinado por el control PID. Este control proporciona un valor entre 0 y 100 %, el cual se traduce en un tiempo específico de retardo antes de activar el TRIAC.

Para activar el TRIAC(BTA24) sin comprometer la seguridad del microcontrolador, se utiliza un opto-triac(2W10). Este componente actúa de manera similar al optoacoplador de cruce por cero, pero en este caso, el diodo interno es activado por el pulso del microcontrolador, permitiendo que el foto-triac cierre el circuito y conduzca la corriente para finalmente activar el TRIAC de potencia mediante la compuerta (gate).

Este método permite controlar la cantidad de energía suministrada a la resistencia para calentar el agua de forma eficiente y segura nuevamente separando la parte del control y la potencia.

3.5. Proceso de mediciones

Para la realización correspondiente de las mediciones de los sensores de gas a base de QCM a diferentes humedades se realiza mediante la siguiente metodología:

1. Con mucha precaución colocamos los sensores a medir en la cámara de exposición, las terminales del QCM son conectadas al circuito oscilador, posteriormente lo conectamos con el frecuencímetro
2. Encendemos y conectamos las fuentes de energía correspondientes todo el sistema dinámico para el funcionamiento de cada subsistema.
3. Arrancamos la interfaz gráfica del frecuencímetro para visualizar la respuesta de los sensores y corroborar su oscilación, los datos son guardados para su posterior análisis.
4. Arrancamos el control de válvulas y flujo seleccionando un flujo constante de $250\text{ml}/\text{min}$ y la válvula para que circule aire limpio o de la línea base en el sistema
5. Nos conectamos vía remota al control de humedad mediante nuestra Laptop, y esperamos una estabilización de la respuesta de los sensores de humedad tanto en la línea base como en la línea de control, así como la estabilización de la respuesta del sensor QCM en el frecuencímetro.
6. Seleccionamos la humedad relativa deseada vía remota para que el control de humedad comience a funcionar y poder realizar los respectivos cambios.
7. Una vez que se visualice la estabilización de la respuesta del sensor QCM en la línea base, y se alcance la humedad relativa deseada, seleccionamos en el control de válvulas el cambio de línea, de aire a gas. Entendemos por gas a la línea donde se realiza el control de humedad.
8. La respuesta del sensor es visualizada en la interfaz gráfica, donde podemos determinar el comportamiento del sensor, tomamos en cuenta el tiempo de exposición y recuperación para que todas las mediciones sean constantes, alrededor de 10 minutos para la exposición y recuperación de la respuesta.

9. Una vez realizada la medición se regresa a la línea base con el control de válvulas y se selecciona una nueva humedad relativa deseada.
10. Se desea realizar mediciones de 10 a 90% de humedad relativa con un rango de 10% por medición, repetimos los pasos 7, 8, 9, hasta obtener las mediciones deseadas correspondientes.
11. Una vez realizadas las mediciones correspondientes, finalizamos los visualizadores gráficos de la respuesta del sensor QCM como del control de humedad, guardando los datos para su posterior análisis.
12. Apagamos y desconectamos las fuentes de energía correspondientes del sistema dinámico.
13. Con mucha precaución retiramos nuestros sensores de la cámara de exposición, sellándolos con parafilm para guardarlos correctamente y realizar mediciones futuras.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Interfaz del control de temperatura

El control se realizó utilizando el microcontrolador **PIC18F45K50** (Microchip, EUA) como ya se había mencionado con anterioridad, utilizando las interrupciones externas, Timer0, junto con un teclado matricial 4×4 , una pantalla LCD con comunicación I2C, y una interfaz desarrollada en MATLAB con comunicación UART del PIC y un módulo Bluetooth a la computadora.

Esta interfaz de Matlab permite: Monitorizar la temperatura de la cámara en tiempo real, visualizar los parámetros de control, modificar el setpoint deseado, modificar setpoint con ajuste fino de ± 1 , además de la adquisición y captura completa de los datos para un posterior análisis y verificación de las condiciones de la temperatura en las mediciones. El sistema también cuenta con la opción de control remoto para una mayor versatilidad y evitar la necesidad de tener una PC para su manejo.

La interfaz de MATLAB se puede visualizar en la figura 4.1, podemos observar una captura de pantalla del control en su funcionamiento inicial, donde se destaca el script o código de la interfaz, la interfaz gráfica mostrando las mediciones en tiempo real y con límites movibles según sea el tiempo de medición, y la interfaz de la función de las teclas activas.

Asimismo en la figura 4.2 observamos en detalle la interfaz gráfica del control, donde podemos visualizar y monitorear la temperatura actual de la cámara de evaporación, y los parámetros de control activos para la verificación correcta del control PI. Mostrando claramente en ambas figuras las características mencionadas de la interfaz creada.

Ahora bien, el funcionamiento total del sistema se puede visualizar en el diagrama de flujo de la figura 4.3. El sistema comienza con una interfaz en nuestra planta, en la cual decidiremos

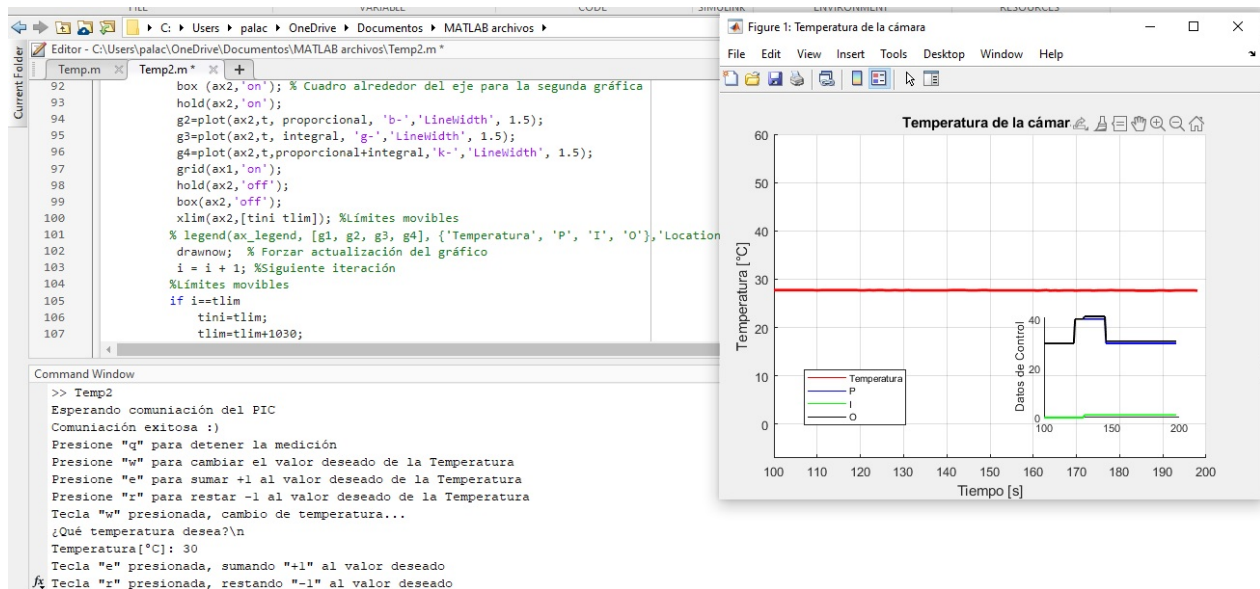


Figura 4.1: Interfaz completa realizada en MATLAB.

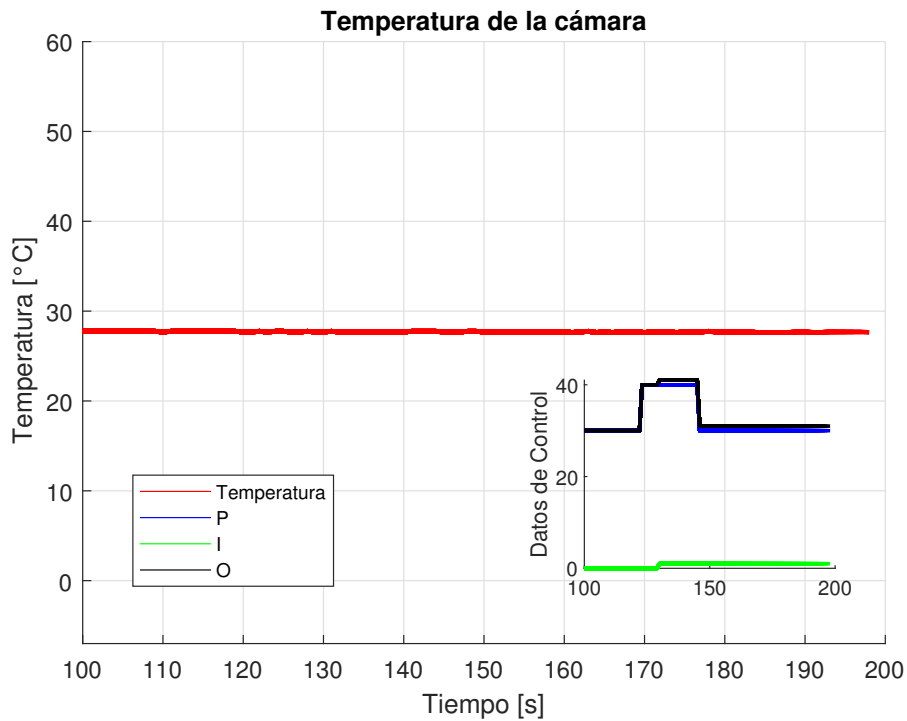


Figura 4.2: Interfaz gráfica en MATLAB.

si el control es local o remoto. En general, ambos funcionan de la misma manera. Se establecen todos los parámetros de control en cero y se definen las ganancias del controlador. La parte del control no inicia hasta que se coloca un valor de temperatura deseado de otro modo, solo

se realiza la medición de la temperatura, su visualización en la planta y en la interfaz gráfica.

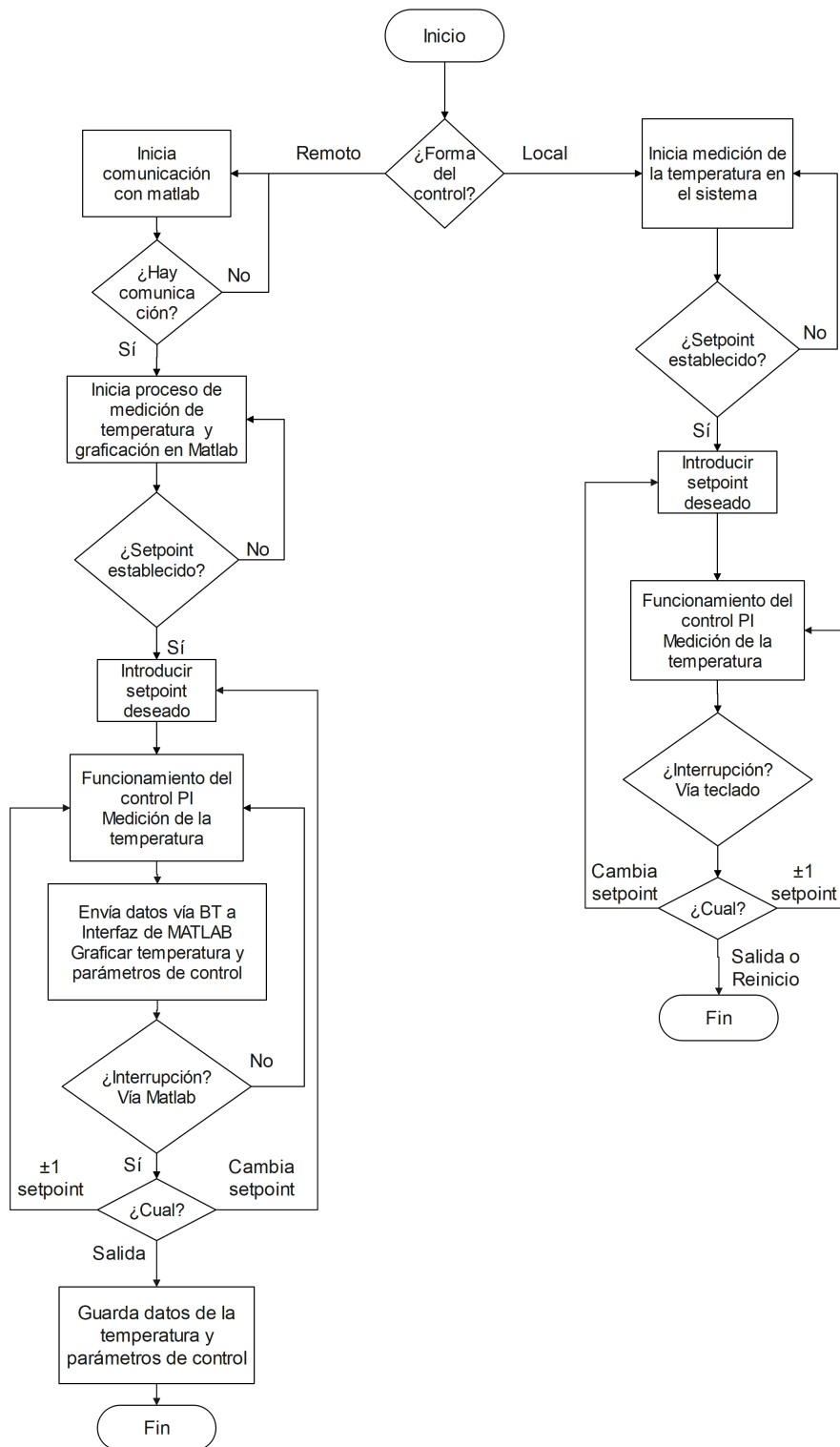


Figura 4.3: Diagrama de flujo del control de Temperatura.

Una vez colocado el setpoint, el control comienza a funcionar. Los valores de la tempera-

tura son visualizados en la planta, con la LCD, además de los parámetros de control. Si se usa la forma remota, los datos de la temperatura y los parámetros son enviados vía Bluetooth a la interfaz en MATLAB, la cual se encarga de recibir estos datos, almacenarlos en un archivo y graficarlos en tiempo real.

En esta fase se espera hasta la estabilización del sistema en el setpoint deseado, en ambas formas de control se tienen habilitadas interrupciones para cambiar el setpoint deseado, realizar un ajuste fino de ± 1 al setpoint y reiniciar o salir del programa.

Una vez alcanzada la temperatura deseada, solo queda realizar las mediciones correspondientes. Si se desea cambiar la temperatura, solo es necesario modificar el setpoint a través de las interrupciones. De lo contrario, el programa finaliza cuando el usuario lo decida. Además, en el control desde MATLAB, los datos se guardan para que puedan ser visualizados y graficados en otro momento.

4.1.1. Sintonización del control PID

Como mencionamos anteriormente, el valor de retardo en el timer 0 del PIC45K50 se calcula en función del porcentaje de carga deseado. Dicho porcentaje de carga es el que controlamos con la técnica del PID. Utilizamos ambos métodos de Ziegler-Nichols, como veremos a continuación.

Primero, utilizamos la respuesta en lazo abierto siguiendo los pasos correctamente. Con nuestra interfaz en MATLAB, fuimos capaces de graficar la respuesta del sensor de temperatura junto con la entrada escalón cuando fue activado el actuador, para poder determinar correctamente nuestras ganancias como se observa en la figura 4.4.

Para este método colocamos un valor específico en el timer que corresponde al 30% de los valores comprendidos de la carga. Dejamos el sistema funcionar hasta alcanzar una estabilización, sin embargo, como podemos observar en la figura 4.4, después de dejarlo en función un determinado tiempo, no notamos una estabilización clara. Por lo cual, a la hora de realizar los cálculos, suponemos una estabilización tardía alrededor de 38°C .

Siguiendo los pasos del método 1 de Ziegler-Nichols, obtenemos la gráfica de la figura 4.4. A partir de esta figura y con ayuda de MATLAB podemos obtener las constantes respectivas para nuestra función de transferencia como vemos en la ecuación 4.1, las constantes calculadas

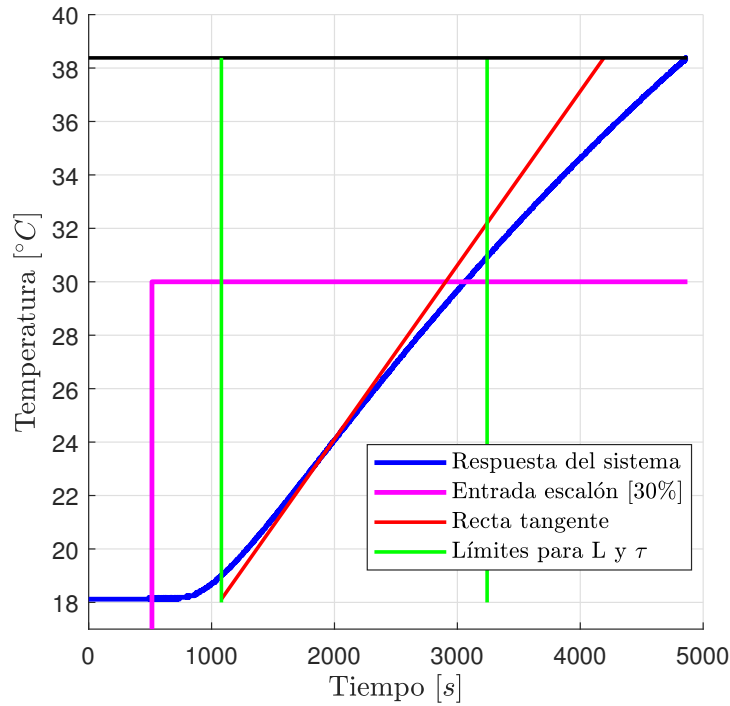


Figura 4.4: Sintonización por el método de lazo abierto de Ziegler-Nichols.

así como en la ecuación 4.2 que es la función de transferencia del sistema.

$$K = 0.6753[^\circ\text{C}/\%] \quad ; \quad \tau = 2162[\text{s}] \quad ; \quad T = 565[\text{s}] \quad (4.1)$$

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{0.6753e^{-565s}}{2162s + 1} \quad (4.2)$$

Así, con los cálculos anteriores y con ayuda de la tabla 2.1, calculamos las ganancias del control PID propuestas por Ziegler-Nichols. En nuestro caso, se decidió implementar un control PI, ya que la parte derivativa controla y predice los errores futuros, es decir, cuando la temperatura baje o suba bruscamente. Esto es algo que no sucederá dentro del sistema, ya que no hay manera de subir o bajar la temperatura si no es de forma manual. Por lo tanto, para un control PI obtuvimos las siguientes ganancias:

$$K_p = 5.099[\%/\text{°C}] \quad ; \quad K_i = 0.0027[\%/\text{°C} \cdot \text{s}]$$

Asimismo calculamos el factor de incontrolabilidad para corroborar que la sintonización por este método funciona obteniendo un valor de $T/\tau = 0.261$, el cual entra en el rango

descrito por [54].

No obstante, al no estar satisfechos con los resultados del método 1, decidimos poner a prueba el segundo método de Ziegler-Nichols. En este caso, el sistema funciona solo con la parte proporcional para encontrar la ganancia crítica. Aumentamos $K_p = 8[\%/^{\circ}C]$, y colocamos un valor deseado que en este caso fue $40^{\circ}C$, al realizar la prueba, obtuvimos la gráfica de la figura 4.5, observando una respuesta aceptable y estable alrededor de nuestro valor deseado, pero aún sin oscilaciones.

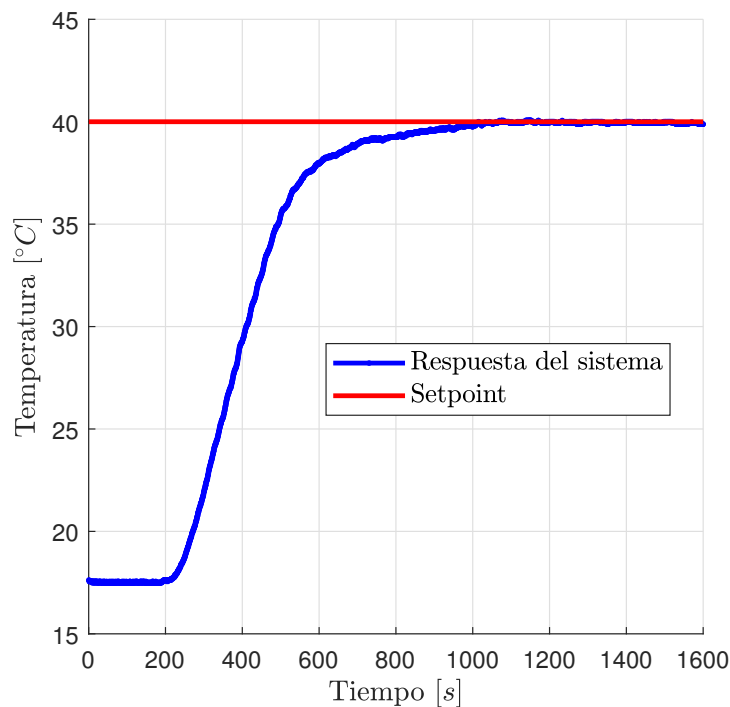


Figura 4.5: Sintonización por el método de lazo cerrado de Ziegler-Nichols.

El sistema alcanzó una estabilización aceptable, lo cual nos indicaba que, para llegar a la ganancia crítica, había que aumentar más K_p como lo indica el método. Sin embargo, esto no sería necesario, ya que, analizando detenidamente la gráfica en la figura 4.5, observamos que con un valor de $K_p = 8 [\%/^{\circ}C]$, parece que el sistema ya tiene una estabilidad considerable. Lo único que hacía falta era la ganancia integral para ayudar a reducir el error. Dicho esto, y después de probar un poco más el sistema para realizar un ajuste manual, el sistema funcionará con un control PI con las siguientes ganancias:

$$K_p = 10[\%/^{\circ}C] \quad ; \quad K_i = 0.003[\%/(^{\circ}C \cdot s)] \quad (4.3)$$

4.2. Control de temperatura

Se realizó el diseño y fabricación de la planta de control, con un diseño ergonómico y fácil de transportar, se realizaron las respectivas conexiones de los puertos del PIC45K50 a los componentes antes mencionados, de tal manera de disminuir la cantidad de cables, para evitar ruido eléctrico, así como seguridad en las conexiones para evitar corto circuito.

Después del desarrollo y fabricación de la planta de control, se obtuvo el resultado mostrado en la figura 4.6, que corresponde a la planta de control se observa en detalle el teclado matricial y la LCD encargados de realizar la interfaz e interacción con el usuario, teniendo un diseño simple y fácil de utilizar, tenemos el sensor de temperatura sumergible (Ds18b20) utilizando su máxima resolución y el actuador del sistema una resistencia de alambre para calentar el agua. Por otro lado en la figura 4.7, tenemos la planta de control, pero por dentro, observando en detalle las conexiones y el apartado electrónico, separando la parte control y la parte de potencia, destacando la placa de desarrollo con el PIC18F45K50 y sus respectivos puertos donde realizamos las conexiones de los componentes como, el módulo Bluetooth conectado al módulo de comunicación UART, la LCD con módulo de I2C, las conexiones del teclado matricial y el módulo dimmer con sus respectivos componentes detallados en el desarrollo experimental.

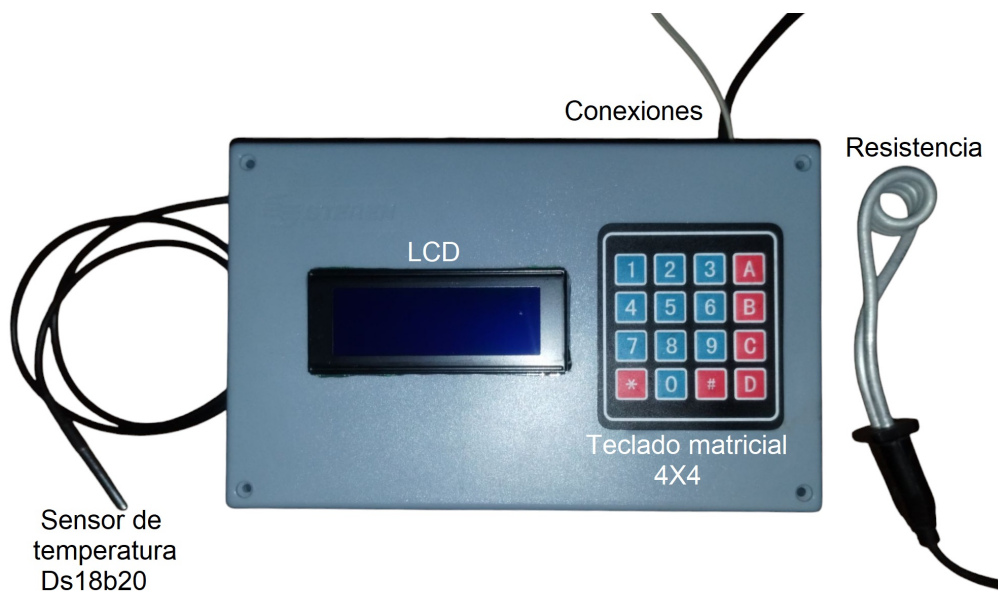


Figura 4.6: Diseño del control (cerrado).

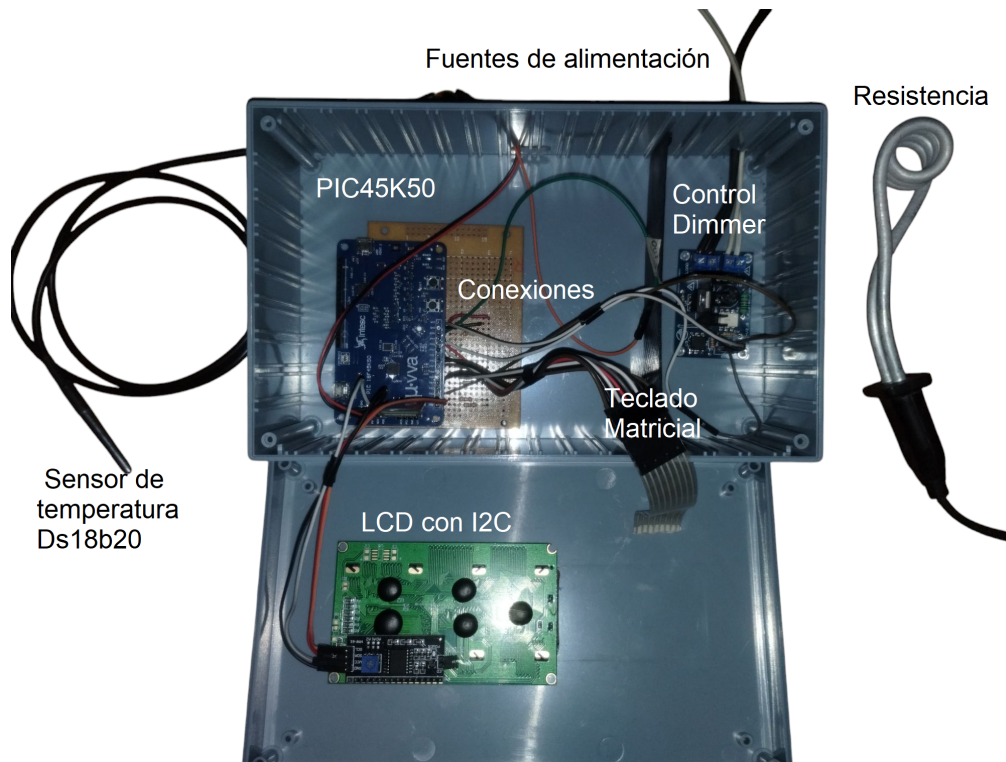


Figura 4.7: Diseño del control (abierto).

Después del desarrollo y el cálculo de los parámetros del control PI, este se puso a prueba en 7 mediciones para comprobar su estabilidad y funcionamiento, así obtuvimos que el control PI de temperatura posee un comportamiento óptimo con una buena estabilización y un error relativo menor al 1%, y se establece un rango de medición de $20^{\circ}C$ a $60^{\circ}C$.

En la figura 4.8 observamos que el comportamiento del control PI de temperatura es óptimo y funciona muy bien en la cámara de evaporación, además de poseer una buena estabilidad. Asimismo en la figura 4.9 observamos el comportamiento de los parámetros de control, la parte proporcional, la parte integral y la salida. Se observa el momento en que se hace la selección o cambio de la temperatura deseada, pues la parte proporcional crece de manera rápida mientras que la parte integral crece de manera sostenida, durante el funcionamiento del control el error disminuye, lo que provoca que la parte proporcional también disminuya, la parte integral se estabiliza y esta tiene la parte más fuerte en la estabilización general del control y se ve reflejado, pues la temperatura no fluctúa, por lo tanto, el cálculo y ajuste de los parámetros de control son correctos y completamente funcionales, comprobando así que la sintonización por el método Ziegler-Nichols es óptimo para nuestro control.

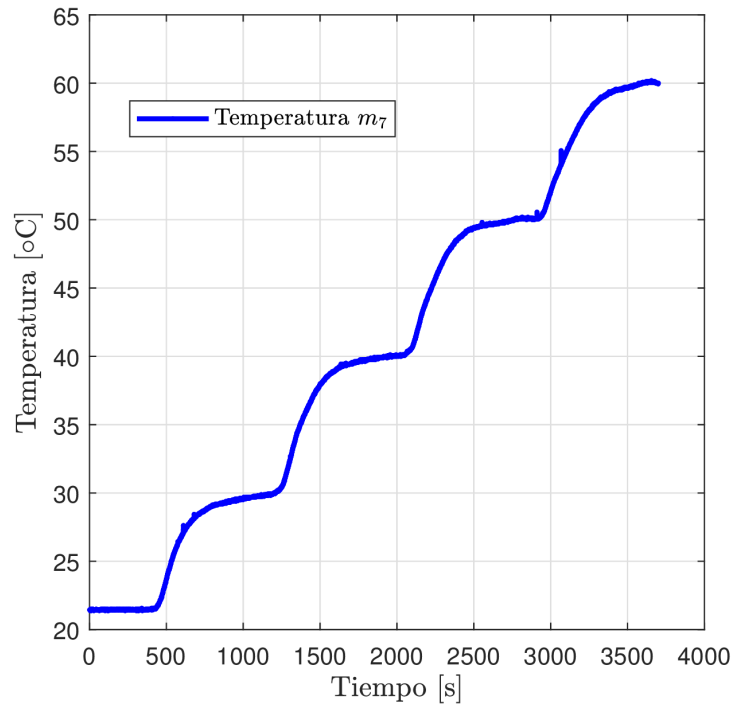


Figura 4.8: Funcionamiento del control PI de temperatura m_7 .

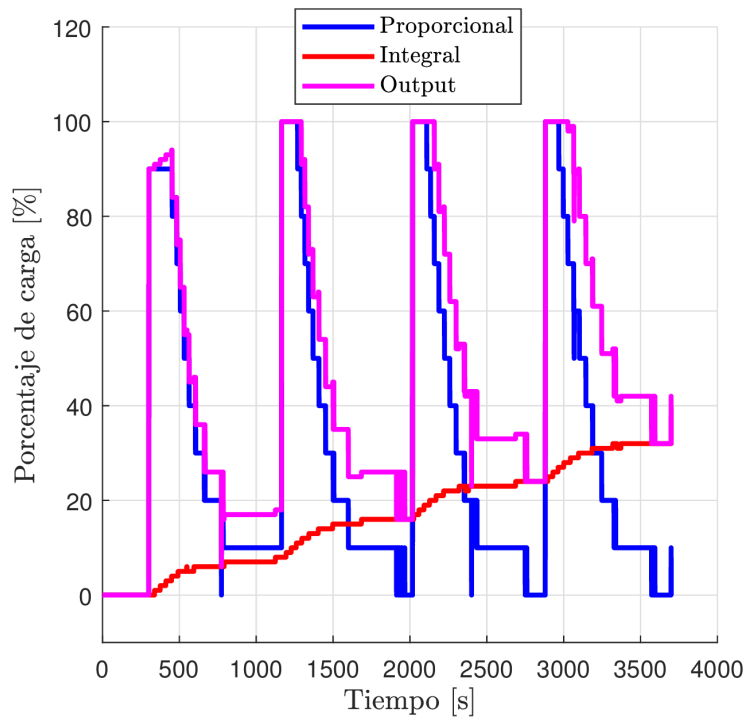


Figura 4.9: Funcionamiento de los parámetros del control PI de temperatura m_7 .

Ahora bien, se analizó la respuesta del control en 7 mediciones diferentes en un mismo rango de acción, para evaluar su estabilidad y error, se graficó la temperatura deseada contra la temperatura obtenida, como se observa en la figura 4.10, cabe destacar que se obtiene el promedio de la respuesta estable en cada medición. Encontrando así un error relativo que no supera el 1% lo cual indica que el funcionamiento del control es muy bueno para nuestras necesidades, de igual forma se admite que el control no exceda un error absoluto de 1°C .

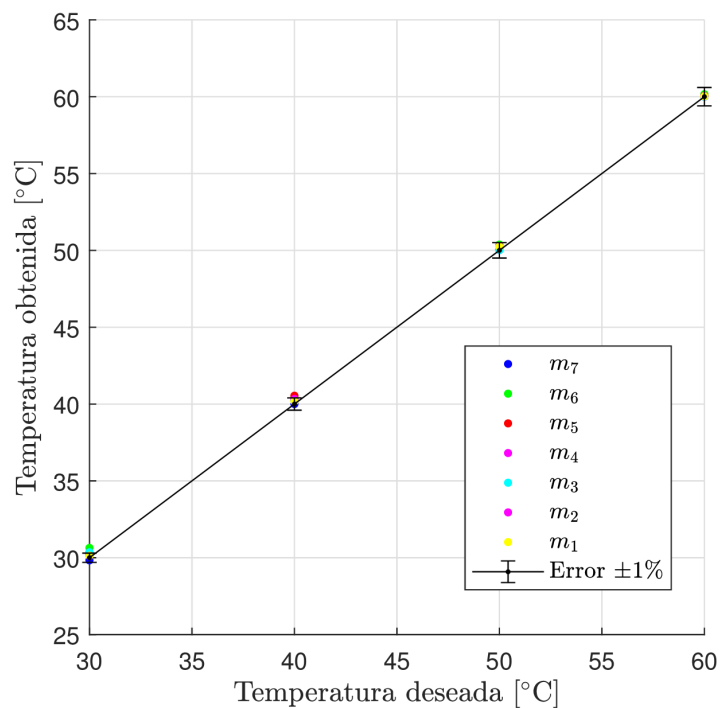


Figura 4.10: Estabilización y error del control PI de temperatura.

4.3. Óxido de grafeno

Después del tratamiento realizado a la pasta de óxido de grafeno, siguiendo los pasos correspondientes se obtuvo la solución acuosa de la figura 4.11 de lo que parece ser óxido de grafeno reducido, con una concentración 1:1, es decir, 1mg/ml (un mg de óxido de grafeno reducido por un ml de cloroformo), previamente se realizó el espectro UV-Vis de la pasta de GO, y posteriormente el espectro del tratamiento de GO usando un equipo de UV-vis nanodropone (Thermofisher) con una resolución de. Cabe mencionar nuevamente que el desarrollo

de la película no fue hecho por elaboración propia, sino por miembros del cuerpo académico del laboratorio [55], otorgándonos los resultados para su respectivo análisis.

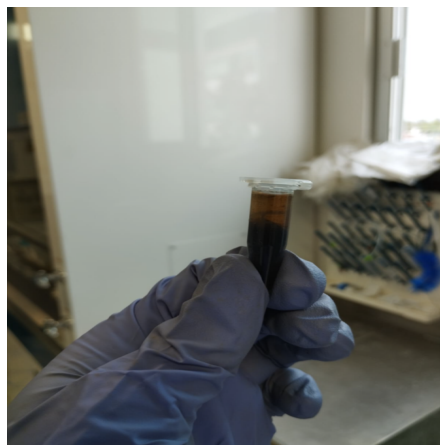


Figura 4.11: Solución acuosa del tratamiento de GO [55].

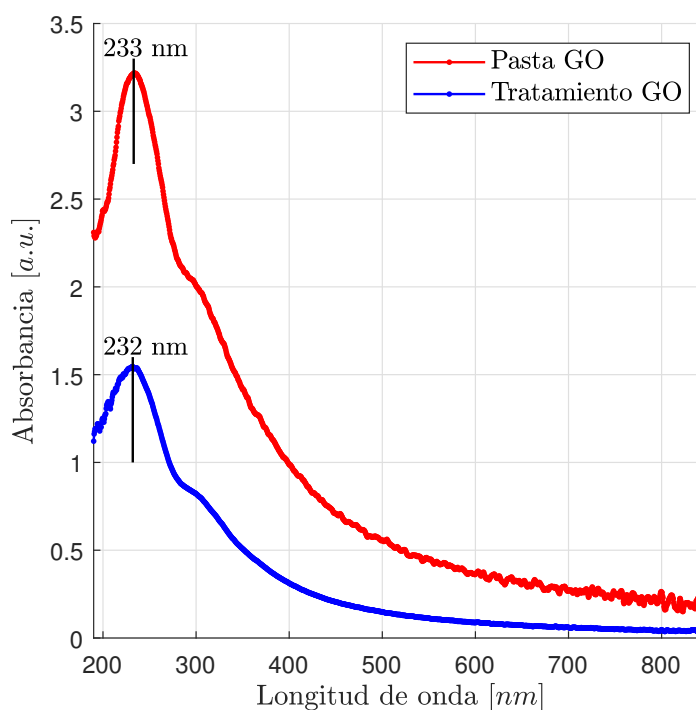


Figura 4.12: Espectro UV-vis de GO y tGO.

En la figura 4.12 observamos los espectros UV-Vis característicos, en rojo el espectro de la pasta de óxido de grafeno, del cuál corroboramos su pico característico de absorción alrededor de los 230 nm, según lo visto en la literatura, esta región describe la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los

enlaces C-C, de igual manera observamos claramente el segundo pico de absorción alrededor de los 300 nm, esta región es atribuida a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O. Ahora bien después del tratamiento a la pasta GO, y tener la solución acuosa se realizó el espectro UV-Vis el cual observamos en la figura 4.12 en azul, con este resultado notamos claramente que no hubo ningún tipo de reducción, los picos característicos son los mismos que de óxido de grafeno, alrededor de 230 nm y 300 nm respectivamente, esto es debido a que al tratar de reproducir el artículo de M. Gupta en [17], no menciona detalles importantes para la reducción, así como el uso de los equipos. Con los espectros UV-Vis podemos concluir del espectro que la solución acuosa obtenida es óxido de grafeno sin ningún tipo de reducción y solo tuvo un tipo de tratamiento.

Cabe recalcar que la solución acuosa solo fue entregada para su uso en la elaboración de los sensores, así como los procedimientos y los datos de los espectros UV-Vis que posteriormente fueron analizados, por lo que después del análisis, decidimos nombrar este compuesto como tGO. Asimismo no es un problema para el desarrollo de este trabajo ni de trabajos futuros, ya que como mencionamos en la literatura el óxido de grafeno muestra también excepcionales características y propiedades para sensores de gas basados en QCM lo que abre las posibilidades de su estudio.

4.4. Sensores

Se realizaron en total ocho sensores con película de tGO siguiendo los pasos correspondientes para obtener nuestros sensores, de los cuales tres son los únicos que se utilizaron para las mediciones y su respectivo análisis, estos destacaron por su espesor y lograron mostrar una frecuencia de resonancia estable, posterior a su depósito estos sensores fueron medidos en el sistema dinámico. Ahora se muestran figuras relacionadas con la preparación y depósito de los sensores así como la realización de los barridos de frecuencia.

Por un lado, en la figura 4.13, observamos el proceso del depósito de la película sensible por método de casting, destacando en 4.13a la succión de $1\mu L$ de disolución tGO con la micropipeta previamente calibrada, para después en 4.13b, verter el volumen succionado previamente, se buscó mantener estable el posicionamiento de la micropipeta durante el depósito de la película sensible en los electrodos del QCM.



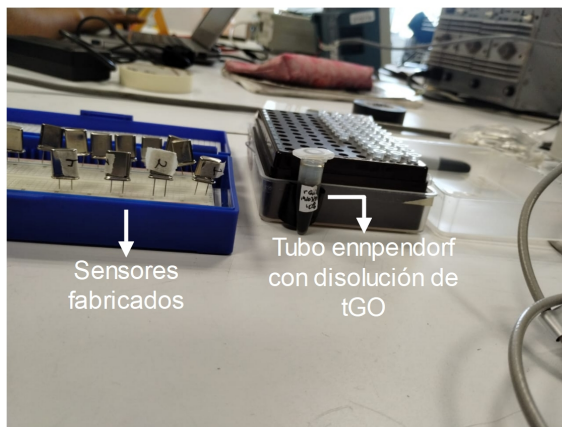
(a) Toma de muestra de disolución de tGO.



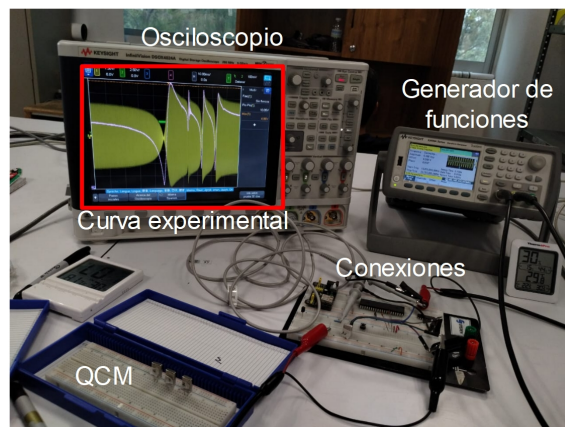
(b) Depósito de disolución de tGO en el QCM.

Figura 4.13: Realización de depósito con el método de drop-casting.

En la figura 4.14a, observamos la disolución de tGO en cloroformo, así como algunos sensores realizados, etiquetados y guardados para tener un correcto manejo, cuidado y caracterización de estos. En la figura 4.14b, observamos el proceso de medición, la curva de los barridos de frecuencia de forma experimental para los sensores, los barridos de frecuencia se realizan con y sin película de tGO, con esta curva se determina la frecuencia de resonancia para calcular su espesor obtenido por el depósito de la película sensible.



(a) Sensores y disolución de tGO.



(b) Sistema de barrido de frecuencia.

Figura 4.14: Realización de sensores.

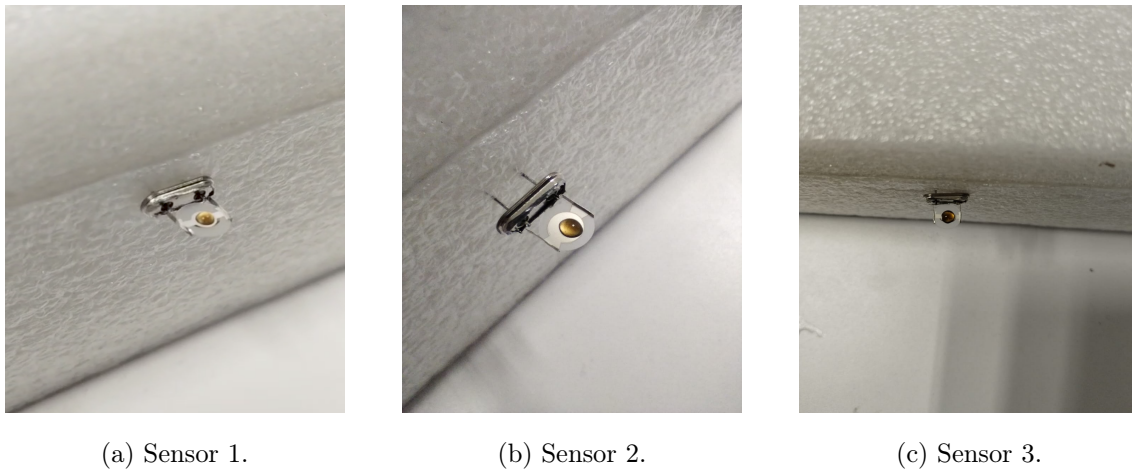


Figura 4.15: Sensores fabricados con película de tGO.

En las figuras 4.15a-4.15c, observamos los sensores 1, 2, 3 respectivamente con el depósito de tGO, detallando la disolución acuosa de tGO con cloroformo, esperamos que el cloroformo se evapore, para después sellar y guardar el QCM depositado. Una vez los sensores son clasificados y etiquetados, se ponen a prueba con los osciladores y el frecuencímetro, solo para comprobar su funcionamiento y que es posible realizar mediciones con ellos, ya que en ocasiones, los sensores no funcionan si no son abiertos correctamente o si tienen adherido algún contaminante que no permite su oscilación, por esta razón los sensores se fabrican acorde a lo descrito en la sección experimental. Una vez pasadas las pruebas, los sensores ya pueden ser expuestos a humedad relativa en el sistema dinámico. Asimismo en la figura 4.15 se detalla y observa la precisión que se tuvo para colocar la gota de tGO lo más centrada posible en los electrodos.

En las siguientes figuras 4.16-4.18 se observan los barridos de frecuencia realizados en los sensores construidos, la adquisición de datos de las curvas de barrido se hace con MATLAB para que después puedan ser procesados y visualizados. En la figura 4.16 observamos la gráfica del barrido de frecuencia del sensor en el que realizamos la caracterización, el sensor 1, en azul tenemos el barrido de frecuencia del QCM completamente sellado para encontrar su frecuencia natural de oscilación (f_o). Posterior a la realización del depósito de la película sensible, repetimos el barrido de frecuencia para determinar ahora su frecuencia de oscilación debido a la película sensible (f_f) vista en color rojo, y lo mismo observamos en las figuras 4.17 y 4.18, que corresponden a los barridos de frecuencia del sensor 2 y 3, respectivamente.

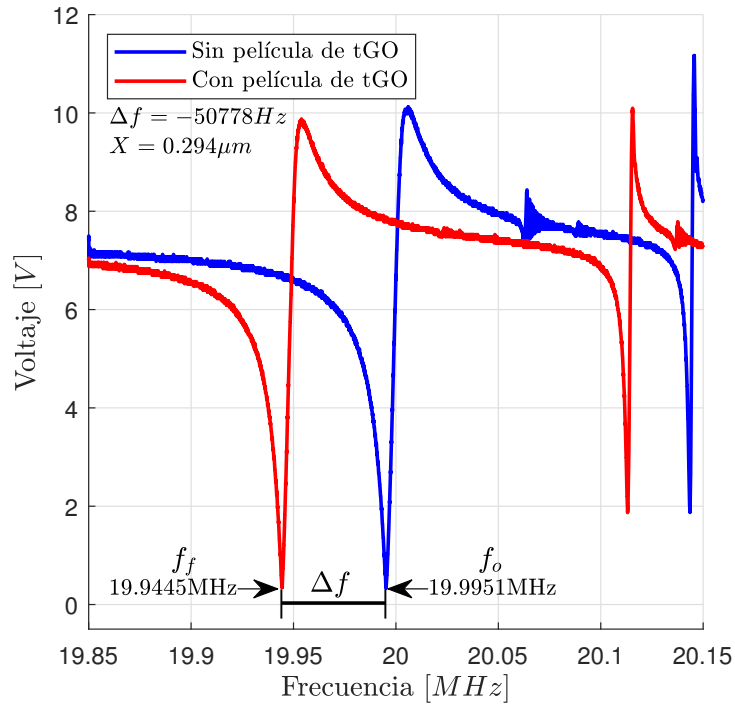


Figura 4.16: Barrido de frecuencia del sensor 1 antes y posterior al depósito de tGO.

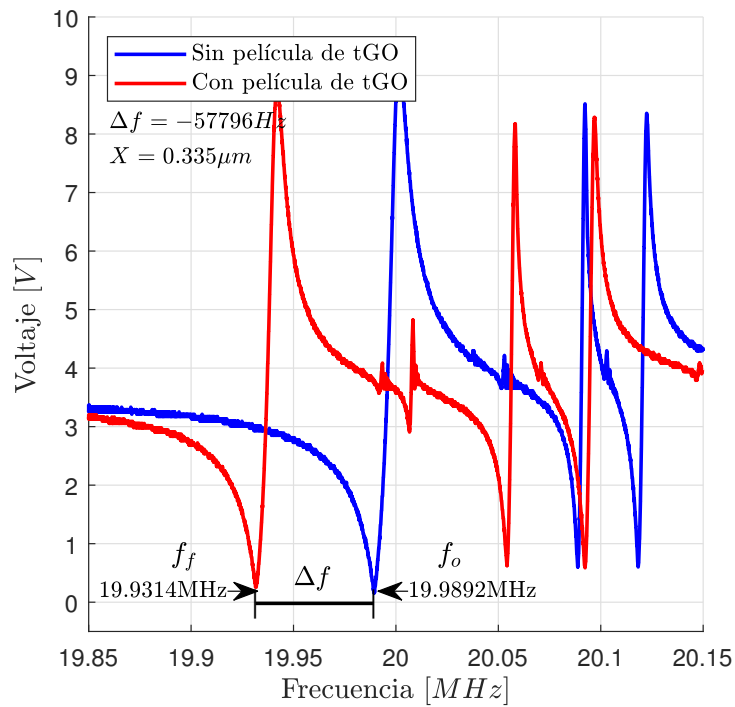


Figura 4.17: Barrido de frecuencia del sensor 2 antes y posterior al depósito de tGO.

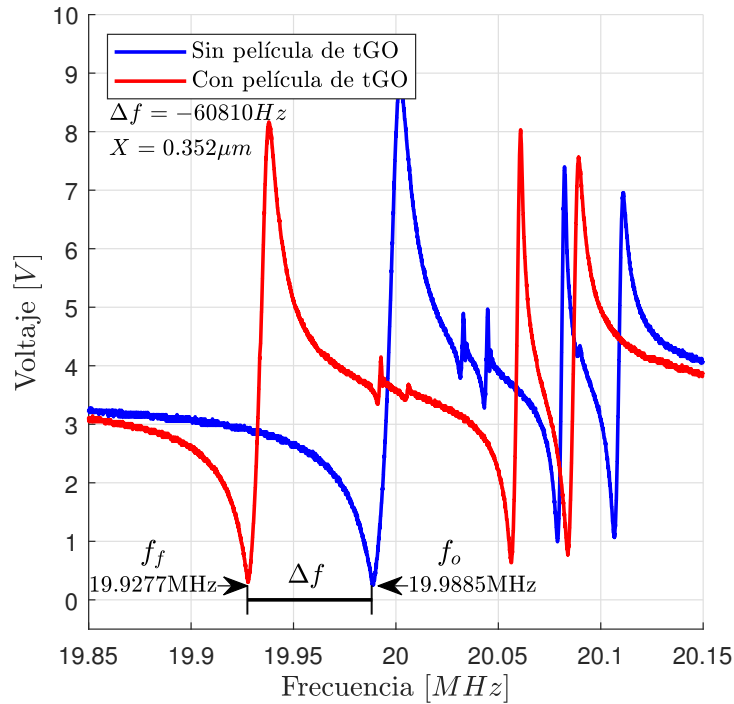


Figura 4.18: Barrido de frecuencia del sensor 3 antes y posterior al depósito de tGO.

Con ayuda de los barridos de frecuencia y lo indagado en la literatura, se calcula y determina el espesor de la película sensible de cada sensor empleando la ecuación 3.2. En la tabla 4.1, resumimos los parámetros importantes para el cálculo del espesor, f_o , f_f , Δf , respectivos de cada sensor, encontrando los espesores de los tres sensores mencionados, cada sensor elaborado le fue depositado $1 \mu\text{L}$ de disolución de tGO en cada electrodo. Sin embargo, como vimos en la literatura, garantizar el mismo espesor y repetibilidad en los sensores con el método de drop-casting, esto se válida con los resultados calculados para el espesor y no tiene influencia en el proceso de caracterización, solo es algo a corroborar con la literatura.

Tabla 4.1: Cálculo de espesor de los sensores.

Sensor	f_o [Hz]	f_f [Hz]	Δf [Hz]	Espesor X [μm]
1	19995132	19944354	-50778	0.294
2	19989247	19931451	-57796	0.335
3	19988517	19927707	-60810	0.352

4.5. Caracterización de sensores

4.5.1. Medición de la respuesta

Se realizaron un total de diez mediciones para el sensor 1, tres para el sensor 2 y una para el sensor 3, estas mediciones se realizaron a lo descrito en la sección experimental siguiendo los pasos correspondientes. En las figuras 4.19-4.21, se muestra un ejemplo de las mejores mediciones y respuestas de cada sensor respectivamente a diferentes humedades relativas, La respuesta es adquirida directamente de los datos que el frecuencímetro mide y procesados posteriormente en MATLAB. Asimismo se destaca y visualiza claramente, la respuesta transitoria, la respuesta de estado estable y la respuesta de recuperación indicada con marcadores de flechas donde se observan dichos resultados. Manteniendo una humedad relativa en el mismo valor y considerándola como la línea base con el valor más bajo posible y estable. esta humedad relativa de la línea base siempre es monitorizada y debe ser tomada en cuenta para la caracterización de los sensores.

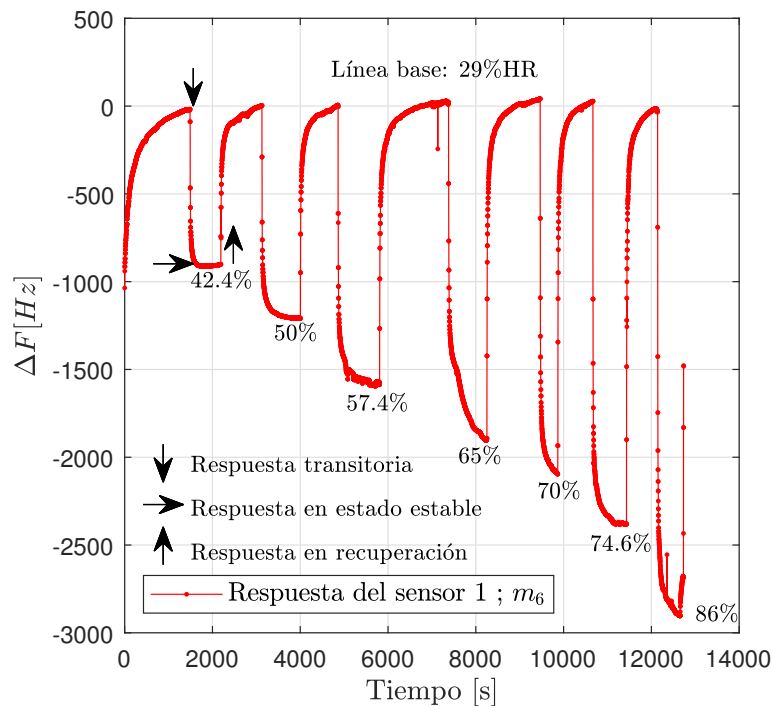


Figura 4.19: Respuesta del sensor 1 a cambios de humedad relativa, medición 6.

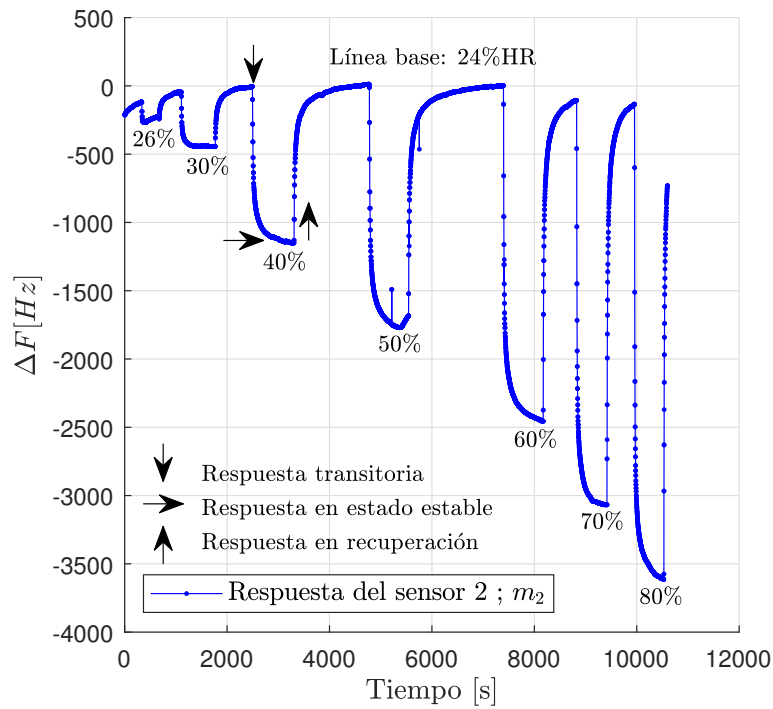


Figura 4.20: Respuesta del sensor 2 a cambios de humedad relativa, medición 2.

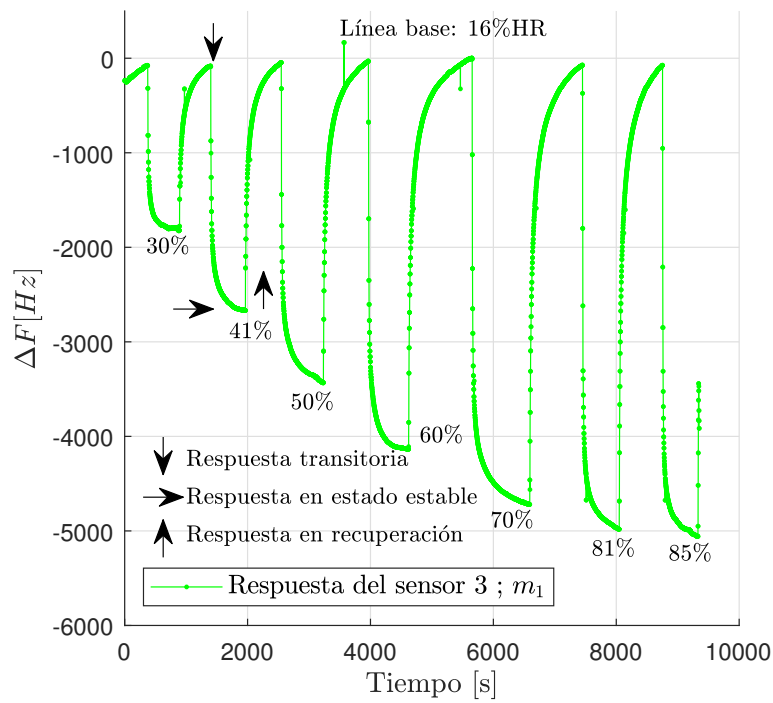


Figura 4.21: Respuesta del sensor 3 a cambios de humedad relativa, medición 1.

Se observan cambios de cientos de Hz al orden de KHz de las respuestas dependiendo del espesor final depositado sobre el QCM, los espesores que se compararon se resumen en la tabla 4.1. La diferencia entre espesores genera cambios en las magnitudes de las respuestas, se encontró una relación de qué incrementos en el espesor produce un incremento en la sensibilidad, ya que al aumentar el espesor podemos decir que también hay un aumento en el área efectiva que interactúa con las moléculas de agua, por lo tanto, hay más grupos funcionales disponibles para la adsorción, por esta razón se nota un aumento notable en la respuesta del orden de cientos de Hz al orden de KHz , a pesar de que las diferencias entre espesores son relativamente pequeñas del orden de decenas de nm , concluyendo así que el espesor es algo importante a considerar en la caracterización y análisis de la respuesta.

4.5.2. Ajustes Bi-Exponenciales

El análisis de la respuesta transitoria no es objetivo principal de estudio este trabajo. Sin embargo, es algo importante de analizar y estudiar para corroborar que la respuesta transitoria de los sensores basados en QCM presentan un mejor ajuste a una función Bi-exponencial, en este caso, solo analizamos la medición 6 del sensor 1, aunque cabe mencionar que todas las mediciones realizadas tienen el mismo comportamiento en su respuesta.

Tabla 4.2: Ajustes Bi-Exponenciales de la medición 6 del sensor 1.

$\%HR$	Ajuste Bi-Exp.	R^2
42	$-209.64 [e^{-0.0202x} + 4.44e^{-0.1289x}] + 909.1977$	0.9795
50	$-281.64 [e^{-0.0093x} + 3.68e^{-0.1817x}] + 1203.1955$	0.9870
57	$-351.75 [e^{-0.0071x} + 3.31e^{-0.1676x}] + 1571.8559$	0.9767
65	$-745.44 [e^{-0.0025x} + 1.71e^{-0.1425x}] + 1996.1665$	0.9941
70	$-448.08 [e^{-0.0128x} + 4.12e^{-0.1989x}] + 2078.2810$	0.9871
75	$-453.90 [e^{-0.0085x} + 4.89e^{-0.2873x}] + 2374.3459$	0.9742
86	$-574.02 [e^{-0.0113x} + 4.75e^{-0.2208x}] + 2876.1267$	0.9859

En la figura 4.22 se observan los ajustes Bi-exponenciales de la respuesta transitoria a diferentes humedades relativas, respectivamente. En la tabla 4.2 se muestran y resumen estos ajustes de la forma mostrado en la ecuación (2.6), junto con su coeficiente de correlación (R^2).

Este análisis de la respuesta transitoria abre las posibilidades a un estudio más amplio y de alto impacto como lo es la predicción de la respuesta de estado estable, para tener tiempos de respuesta más cortos y resultados más precisos.

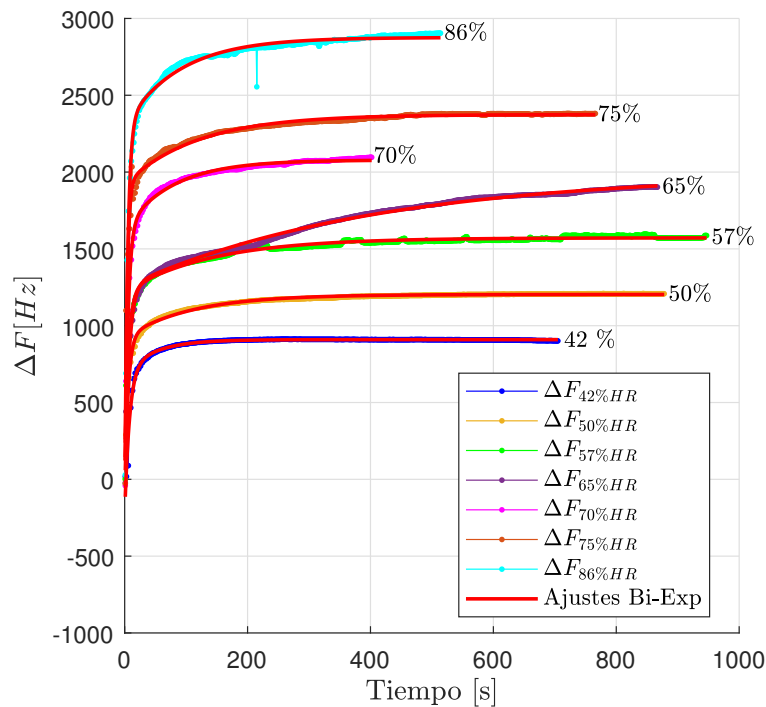


Figura 4.22: Ajustes Bi-Exponenciales.

4.5.3. Sensibilidad y LOD

A continuación se muestra el análisis de las respuestas de los sensores, éstas varían por la capacidad del sistema, las condiciones ambientales y las condiciones de los filtros de humedad, lo que provoca que no tengamos los mismos rangos de humedad relativa. Estas respuestas están debidamente procesadas, se toma el promedio de la respuesta de estado estable según la humedad relativa correspondiente, a este promedio lo denominamos f_f , y se calcula la diferencia $\Delta f = f_f - f_o$, donde f_o es la frecuencia de oscilación en la línea base, es decir a humedades bajas, para después ser graficadas como Δf vs $\%HR$, y realizar un ajuste de curva según sea su comportamiento.

En general observamos que los ajustes de las respuestas de los sensores son lineales, lo que facilita un poco su análisis así como obtener los datos estadísticos importantes para conocer

la sensibilidad y la resolución. La sensibilidad es la pendiente de la recta de cada medición y el límite de detección (LOD) lo podemos calcular de la siguiente manera, calculamos la raíz del error cuadrático medio (rsme), para después sacar el inverso de la sensibilidad y multiplicarlos, a este nuevo valor lo llamamos *LOD* del sensor.

Sensor 1

Ahora bien, se muestran las 10 mediciones realizadas con el sensor 1, las respuestas más destacables son la 3, 4, 6, 7, 8 mostradas en las figuras 4.25, 4.26 y 4.28-4.30, respectivamente. Ya que presentan un comportamiento lineal y consistente, además de que fueron realizadas casi un mismo rango de humedad relativa lo que facilita su caracterización.

Los resultados de los ajustes, R^2 , RMSE, la sensibilidad y el LOD de cada medición se resumen y muestran en la tabla 4.3, así como los resultados promedios de todas las mediciones, y considerando solo las mejores mediciones mencionadas.

Tabla 4.3: Resultados de las mediciones del Sensor 1 con espesor de $0.294\mu\text{m}$.

N°	R^2	Ajuste [Hz]	RMSE [Hz]	Sensibilidad [Hz/ %HR]	LOD [%HR]	Rango %HR
1	0.9149	$30.9x + 139.6$	314.2	30.9	10.1	16-92
2	0.9271	$41.9x - 216.4$	394.5	41.9	9.4	11-76
3	0.9937	$50.2x - 1030.6$	82.5	50.2	1.6	23-72
4	0.9839	$47.1x - 1015.0$	116.4	47.1	2.4	26-75
5	0.9988	$62.8x - 1767.8$	75.0	62.8	1.2	29-87
6	0.9927	$48.9x - 1287.4$	83.7	48.9	1.7	29-86
7	0.9768	$48.1x - 642.4$	169.3	48.1	3.5	20-81
8	0.9908	$50.5x - 1091.9$	112.7	50.5	2.2	23-81
9	0.9855	$38.4x - 486.2$	124.7	38.4	3.2	16-81
10	0.9554	$35.9x - 252.4$	206.6	35.9	5.7	16-85
-	-	Promedio	167.9	45.5	3.7	-
-	-	Mejores M.	112.9	48.9	2.3	20-85

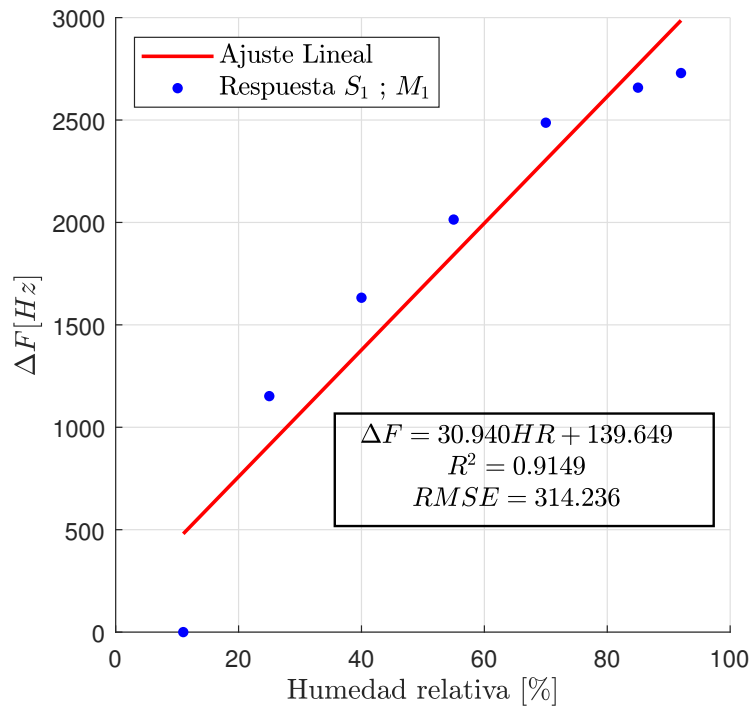


Figura 4.23: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 1.

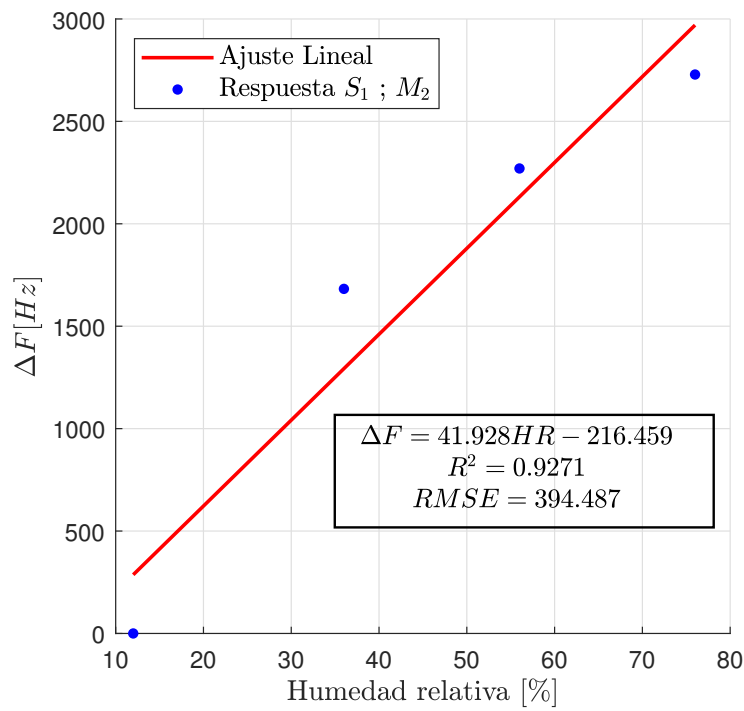


Figura 4.24: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 2.

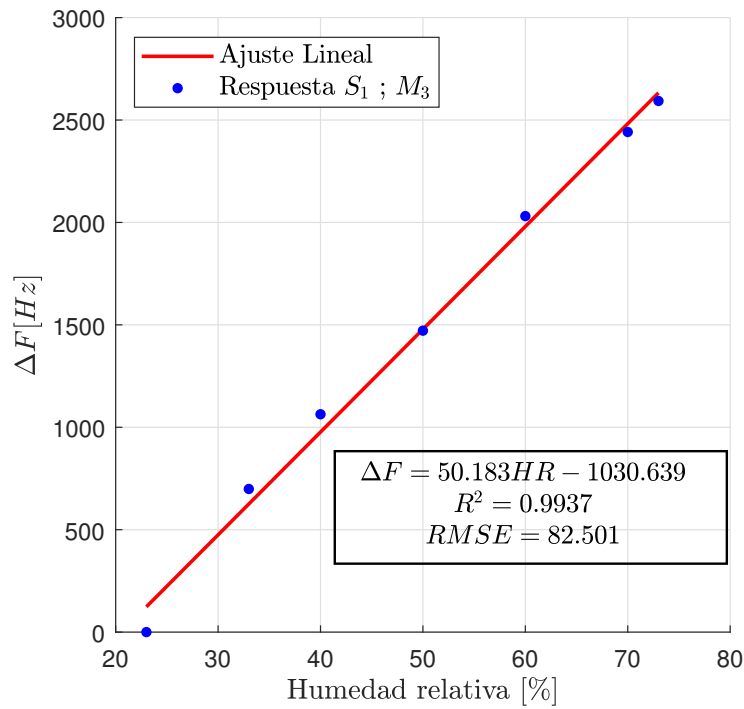


Figura 4.25: Magnitud de ΔF con respecto al % HR del sensor 1, medición 3.

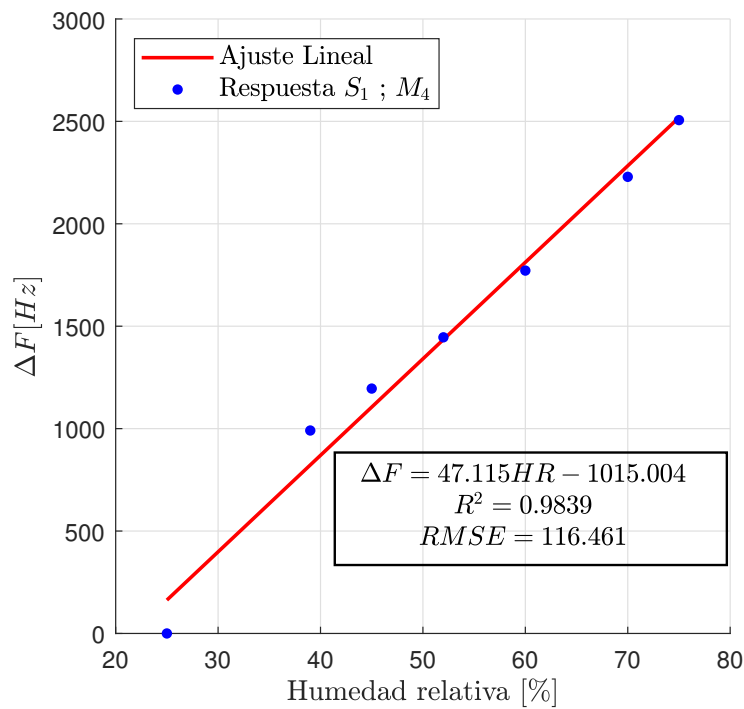


Figura 4.26: Magnitud de ΔF con respecto al % HR del sensor 1, medición 4.

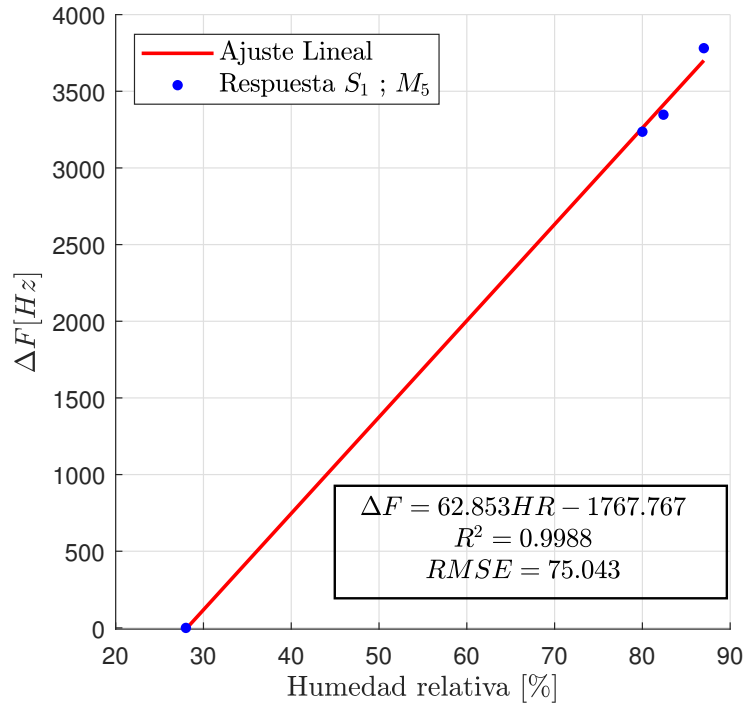


Figura 4.27: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 5.

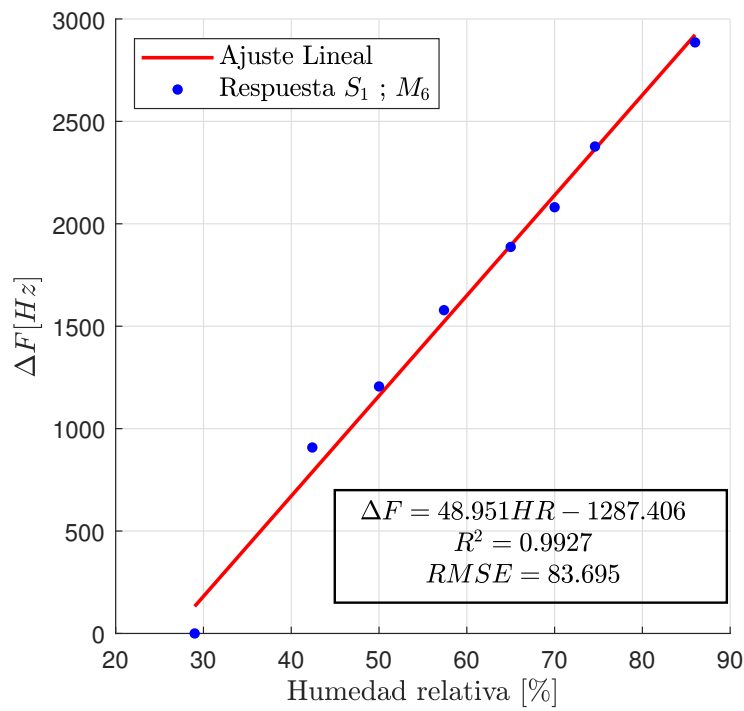


Figura 4.28: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 6.

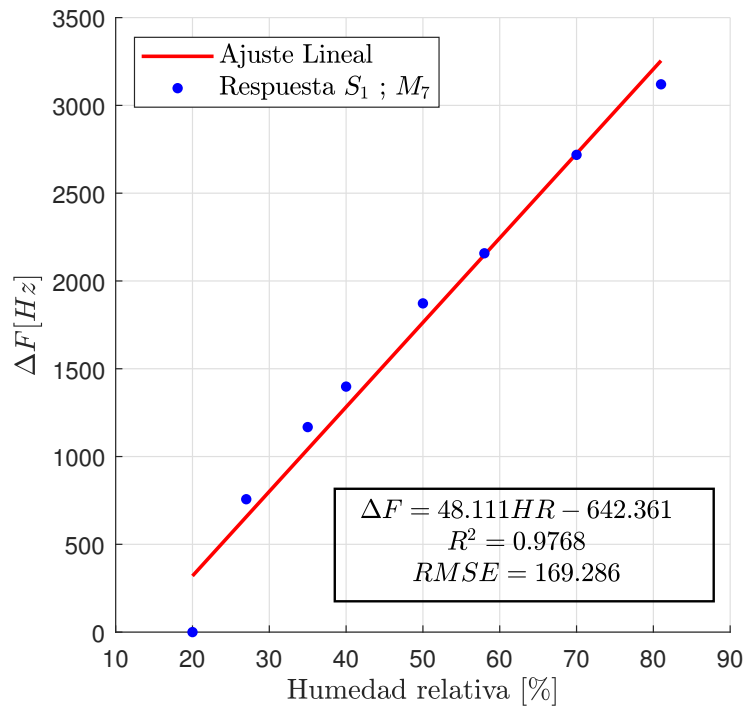


Figura 4.29: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 7.

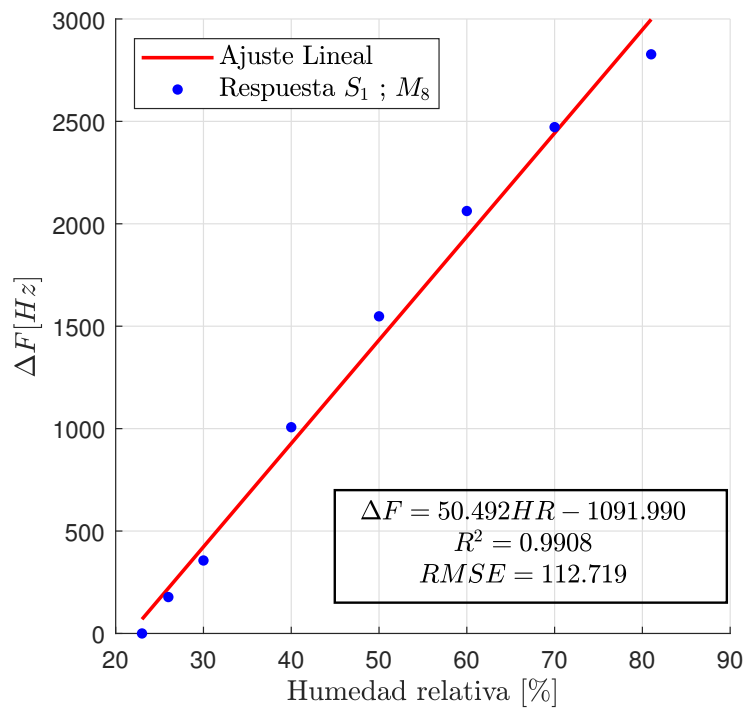


Figura 4.30: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 8.

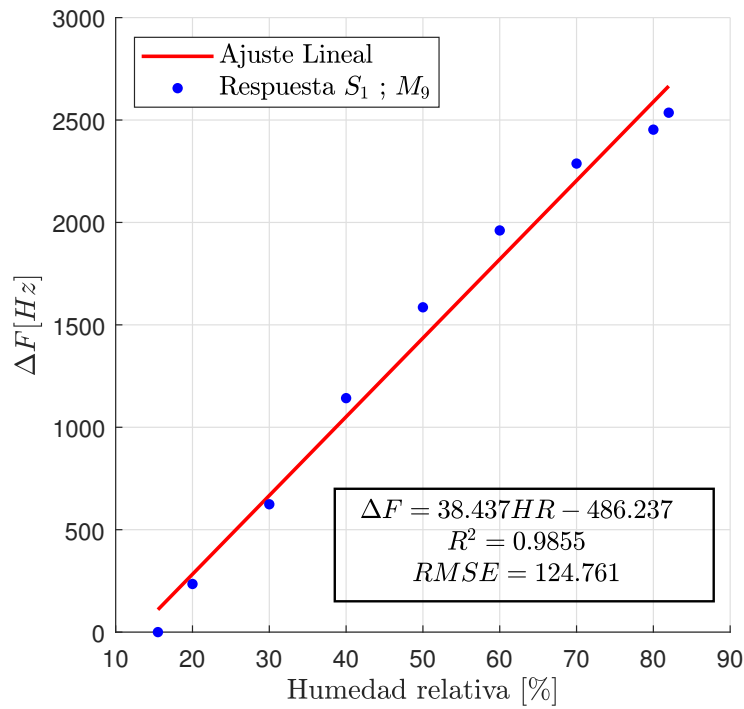


Figura 4.31: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 9.

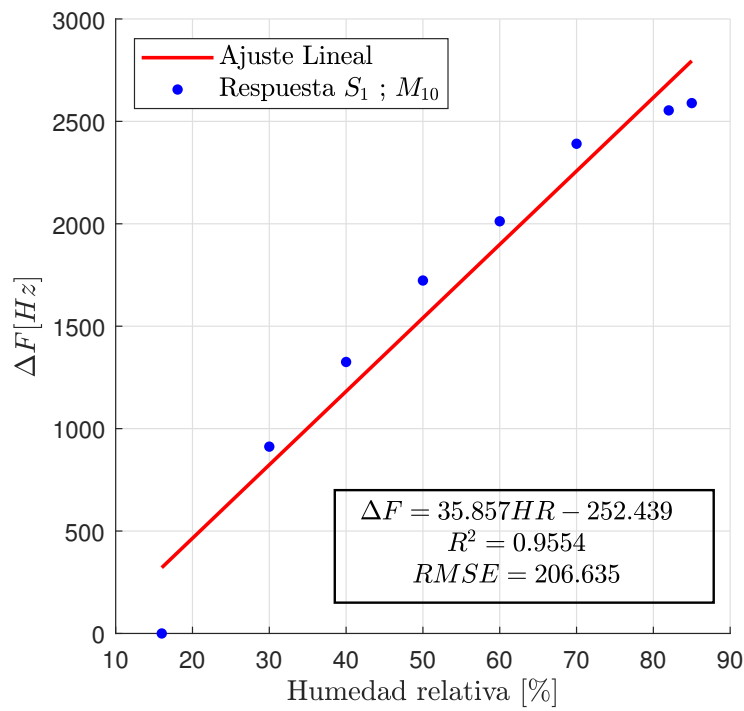


Figura 4.32: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 1, medición 10.

Sensor 2

Ahora en las siguientes tres gráficas, observamos de igual manera la respuesta, pero del sensor 2 con las respuestas debidamente procesadas, la mejores mediciones son 1 y 2 de las figuras 4.33 y 4.34 respectivamente. Los resultados de los ajustes, R^2 , RMSE, la sensibilidad y el LOD de cada medición se resumen y muestran en la tabla 4.4, así como los resultados promedios de todas las mediciones.

Tabla 4.4: Resultados de las mediciones Sensor 2 con espesor de $0.335\mu\text{m}$.

N°	R^2	Ajuste [Hz]	RMSE [Hz]	Sensibilidad [Hz/%HR]	LOD [%HR]	Rango [%HR]
1	0.9891	$60.1x - 931.8$	114.4	60.1	2.4	20 -81
2	0.9984	$63.2x - 1415.8$	58.8	63.2	0.9	23-81
3	0.9856	$66.0x - 781.2$	213.7	66.0	3.2	16-81
-	-	Promedio	138.9	63.1	2.2	20-81

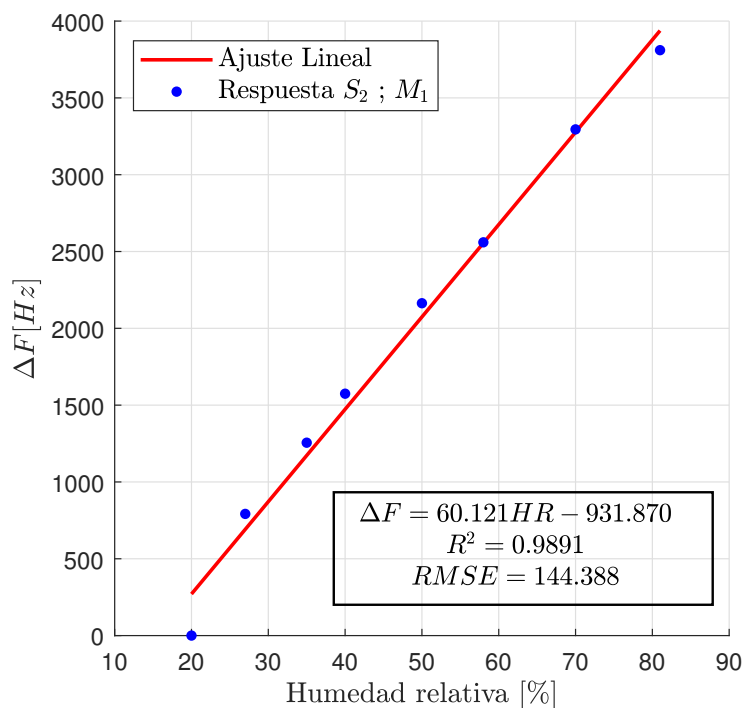


Figura 4.33: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 2, medición 1.

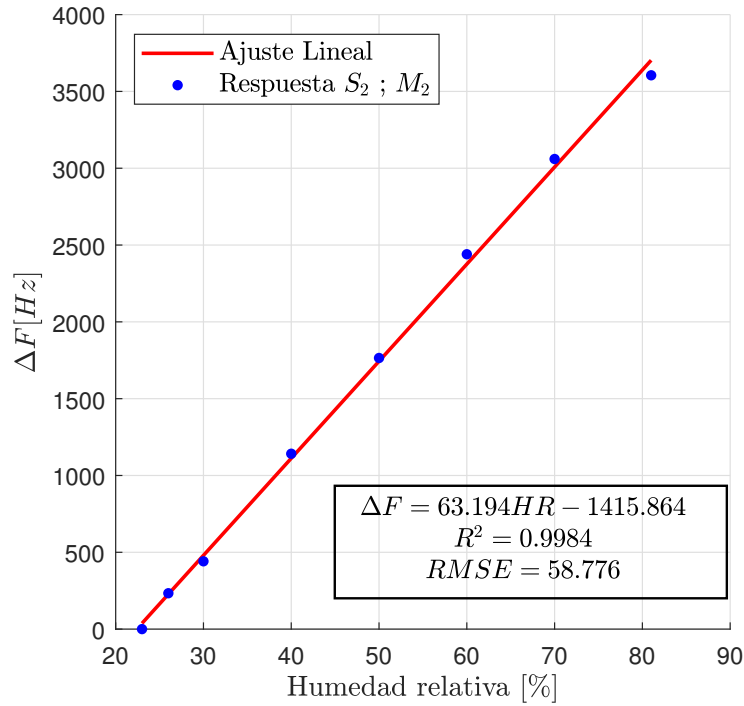


Figura 4.34: MMagnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 2, medición 2.

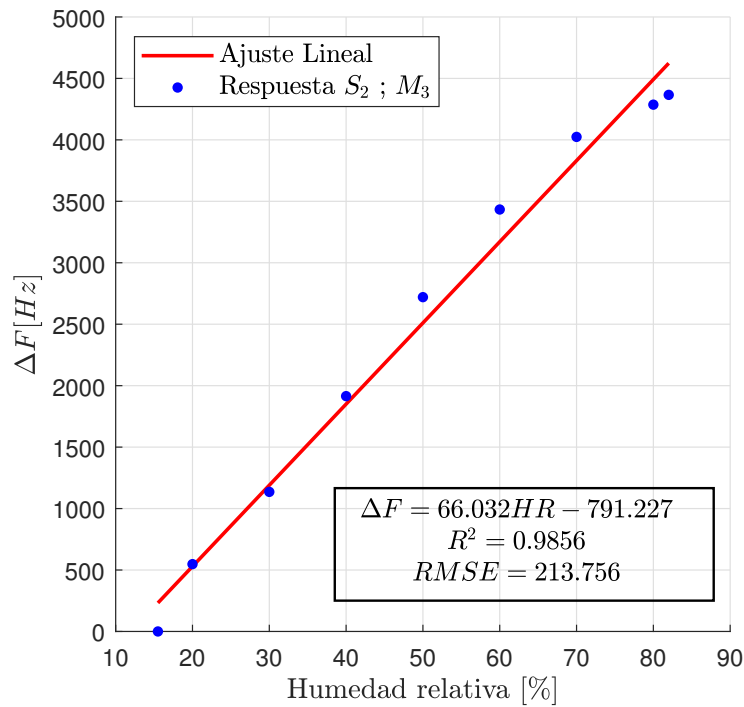


Figura 4.35: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 2, medición 3.

Sensor 3

Para el sensor 3 solo realizamos una única medición, en la figura 4.36 observamos la respuesta debidamente procesada, el resultado del ajuste, R^2 , RMSE, la sensibilidad y el LOD de la medición se muestra en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Resultados de las mediciones Sensor 3 con espesor de $0.352\mu m$.

N°	R^2	Ajuste [Hz]	RMSE [Hz]	Sensibilidad [Hz/%HR]	Resolución [%HR]	Rango [%HR]
1	0.9480	$70.3x - 479.1$	435.1	70.3	6.2	16-85

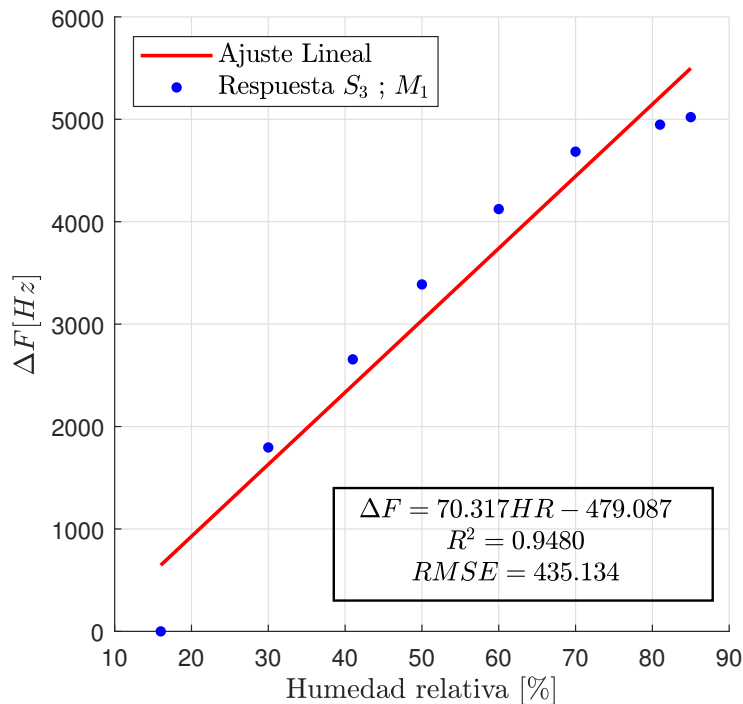


Figura 4.36: Magnitud de ΔF con respecto al %HR del sensor 3, medición 1.

Con esta única medición es notorio el aumento en la sensibilidad y nos da una idea de como será la respuesta al hacer más mediciones. Así podemos decir que el espesor de la película sensible es un factor que contribuye en la respuesta de los sensores, a un incremento del espesor, se observó un incremento en la sensibilidad, esto depende más sobre el área efectiva depositada y las propiedades de adsorción entre el tGO y el vapor de agua.

Ahora bien, realizamos una comparación de nuestros resultados con otros estudios sobre sensores de humedad basados en QCM con película de GO recuperado del estudio de F. Fauzia en [37], esta comparación se muestra en la tabla 4.6, en la cual observamos que nuestros sensores tienen una mayor sensibilidad a la humedad que con otros estudios semejantes. Bajo la restricción de que el rango en que fueron medidos nuestros sensores está condicionado por las capacidades del sistema, así como de las condiciones ambientales y de los filtros de humedad, es posible considerar que el rango de medición usado es aceptable. Fueron estimados los tiempos de respuesta y recuperación de nuestros sensores y son de alrededor de 5[s] y 12[s], respectivamente, al compararlos con los otros trabajos, tienen tiempos de respuesta y recuperación alrededor de 20[s] y 30[s], respectivamente, notando que tenemos menor tiempo de respuesta y recuperación, esta diferencia radica en la calidad y condiciones de los sistemas de medición. Estos resultados promueven a una mejora y continua optimización del sistema dinámico para tener aún respuestas más certeras y controlar mejor los rangos de medición así como intentar minimizar los tiempos de respuesta y recuperación.

Lo más destacable es nuestro resultado asociado a la sensibilidad y los tiempos de respuesta y recuperación, los cuales son buenos indicadores para posicionar como una opción prometedora el desarrollo de sensores de humedad basados en QCM, así como la posibilidad al estudio y exposición a diferentes compuestos orgánicos volátiles, en las que pueden destacar más aplicaciones de los sensores fabricados en general.

Tabla 4.6: Comparación sensores basados en QCM con GO.

Película	Frecuencia QCM	Rango de [%HR]	Sensibilidad [Hz/%HR]	Espesor (μm)	Ref.
tGO (S1)	20MHz	20-85	48.9	0.294	-
tGO (S2)	20MHz	20-81	63.1	0.335	-
tGO (S3)	20MHz	16-85	70.3	0.352	-
GO	10MHz	6.4-93.5	3.9	0.046	[47]
GO	10MHz	6.4-93.5	10.7	0.087	[47]
GO	10MHz	6.4-93.5	22.1	0.126	[47]
GO	10MHz	11-97	22.7	0.200	[48]

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo tuvo como objetivo principal la fabricación, caracterización y análisis de la respuesta de estado estable de sensores basados en QCM con películas sensibles, particularmente el compuesto de óxido de grafeno y se analizó su comportamiento respecto a la humedad relativa.

Obtuvimos en el control de temperatura una estabilidad y un funcionamiento del control, con un error relativo menor al 1%, y aceptando un error absoluto de $1^{\circ}C$, permitiendo un rango de acción de $20^{\circ}C$ a $60^{\circ}C$, con un tiempo estimado de 10 min para alcanzar la estabilización. Asimismo la sintonización y cálculo de los parámetros proporcional e integral con ayuda del método de Ziegler-Nichols nos proporcionó, una aproximación al valor final de los parámetros implementados, obteniendo $K_p = 10[\%/^{\circ}C]$, $K_i = 0.003[\%/(^{\circ}C \cdot s)]$.

Por otro lado, las optimizaciones y mejoras del sistema dinámico permitieron realizar mediciones controladas, donde con el control PI de humedad relativa, es posible seleccionar humedades relativas en un intervalo de 10 a 85 %HR, optimizando el funcionamiento del control como sus conexiones.

Un sistema de control de válvulas y flujo permite manipular el flujo deseado en un intervalo de 0 a 500 ml/min , colocando este para las mediciones en 250 ml/min y el cambio de válvulas, permite generar el impulso escalón para la respuesta de nuestros sensores. Se desarrollaron circuitos osciladores habilitando la medición simultánea de hasta 4 sensores, lo que hace más eficiente las mediciones de la respuesta de los sensores. Los resultados obtenidos muestran que el funcionamiento del sistema dinámico permite mediciones reproducibles y precisas, quedando abierta la posibilidad de realizar ajustes significativos para un mejor desempeño y control de medición.

Se exploró el uso de la película denominada (tGO) como una alternativa viable en la aplicación de detección de vapor de agua que necesitamos, debido a sus propiedades mencionadas ampliamente en la literatura.

Se fabricaron sensores por el método de drop-casting, obteniendo ocho sensores de diferentes espesores de los que seleccionamos tres sensores funcionales con espesores de $0.294\mu m$, $0.335\mu m$ y $0.352\mu m$. Las diferencias en los espesores, aunque pequeñas tuvieron un impacto significativo en la sensibilidad de los sensores, esta relación es atribuida al área efectiva depositada, es decir la superficie que está en contacto con el vapor de agua que también aumenta y debido a las propiedades de adsorción entre la película y el vapor de agua observamos el aumento en la sensibilidad.

Los resultados experimentales más importantes mostraron que, el sensor 1 es el que presentó una mayor estabilidad y en cuál se realizaron más mediciones, obteniendo en promedio una sensibilidad de $45.5[Hz/\%HR]$ y un LOD de $3.7[\%HR]$, considerando únicamente las mejores mediciones, estos valores mejoraron a $48.9[Hz/\%HR]$ y $2.3[\%HR]$, respectivamente, dentro de un rango de humedad relativa de 20% a $85\%HR$. Por su parte, el sensor 2 alcanzó una sensibilidad mayor, de $63.1[Hz/\%HR]$ con una resolución de $2.2[\%HR]$ en un rango de humedad relativa de 20% a $81\%HR$, por su lado el sensor 3 alcanzó una sensibilidad aún mayor de $70.3 [Hz/\%HR]$, y una resolución de $6.2[\%HR]$ en un rango de humedad relativa de 16% a $85\%HR$, confirmando así la influencia e importancia del espesor sobre el desempeño del sensor, con un mayor espesor de la película de tGO la sensibilidad también aumenta.

Adicionalmente, se realizó un pequeño análisis de la respuesta transitoria del sensor 1, ajustando dicha respuesta a ajustes Bi-exponenciales, en diferentes rangos de humedad relativa, obteniendo coeficientes de correlación (R^2) superiores al 97% , lo cual respalda la validez del modelo del comportamiento dinámico de la respuesta. Asimismo gracias a este análisis estimamos los tiempos de respuesta y recuperación del sensor 1 con tiempos de $5[s]$ y $12[s]$, respectivamente. En estudios futuros se orienta a la predicción de la respuesta en tiempo real.

Comparando nuestros resultados con los de otros estudios similares encontramos que tenemos una mayor sensibilidad respecto a la humedad y tenemos menores tiempos de respuesta y de recuperación, lo que posiciona a nuestros sensores como una opción prometedora, lo que abre la puerta a futuras aplicaciones en la detección de la humedad y de compuestos orgánicos volátiles para futuros estudios en el laboratorio.

5.1. Trabajo a futuro

Concluyendo así el trabajo realizado, obteniendo buenos resultados en todas las secciones de desarrollo, con la mentalidad de que siempre hay cosas que se pueden mejorar y optimizar, en la elaboración y caracterización de sensores, el sistema dinámico y cada subsistema que lo compone, para que este sea más eficiente y tenga mejores condiciones controladas, así solo queda plantear trabajo a futuro para poder seguir la línea de desarrollo, con el objetivo de replicar y extender el trabajo en investigaciones posteriores, no solo el ámbito de la humedad relativa, sino con temperatura e incluso para la detección de otros compuestos orgánicos de interés en el laboratorio.

- Conjuntar el control de humedad y temperatura en una sola interfaz de control con el PIC45K50.
- Mejorar el control de humedad de línea base para poder tener humedades relativas lo más bajas y estables posibles.
- Realizar un control de temperatura con celdas Peltier que permita subir y sobre todo bajar la temperatura en un rango deseado.
- Realizar más mediciones para un mejor estudio de la película desarrollada (tGO) y ampliar el estudio de compuestos orgánicos volátiles.
- Realizar la caracterización de los sensores QCM respecto a la temperatura.
- Mejorar la interfaz del control de temperatura con el software Labview.
- Conjuntar el sistema dinámico en un solo dispositivo de control (FPGA), de forma que todos los subsistemas se controlen en una sola interfaz.

Bibliografía

- [1] Fuentes, A.; Fresno, M.J.; Santander, H.; Valenzuela, S.; Gutiérrez, M.F. and Miralles, R. *Sensopercepción olfatoria: una revisión. Rev. méd. Chile.* **2011**, 139, 362–367. doi:10.4067/S0034-98872011000300013
- [2] Nagle,H.T.; Gutierrez-Osuna R. and Schiffman, S.S. *The how and why of electronic noses. IEEE Spectrum.* **1998**, 35, 22–35. doi:10.1109/6.715180
- [3] Gardner,J.W. and Bartlett, P.N. *A brief history of electronic noses. Sens. Actuators B Chem.* **1994**, 18, 210–211. doi:10.1016/0925-4005(94)87085-3
- [4] Moreno,I.; Caballero, R.; Galán, R.; Matía, F. and Jiménez, A. *La Nariz Electrónica: Estado del Arte. Rev. Iberoam. Autom. Inform. Ind. (RIAI).* **2009**, 6(3), 76–91, ISSN: 1697-7912.
- [5] Gardner J. W. and Barlett P.N.*Electronic Noses: Principles and Applications.*1st ed. Oxford University Press:New York, NY, USA, **1999**. ISBN 9780198559559
- [6] Illahi,A.A.C.; Dadios,E.P.; Bandala, A.A. and Vicerra, R.R.P. *Electronic Nose Technology and Application: A Review. 2021 IEEE 13th International Conference on Humanoid, Nanotechnology, Information Technology, Communication and Control, Environment, and Management (HNICEM).***2021**, 1–5. doi:10.1109/HNICEM54116.2021.9731890
- [7] Tehrani,N.A.; Esfahani,I.C.; and Sun, H. *Simultaneous humidity and temperature measurement with micropillar enhanced QCM sensors. Sens. Actuators A: Phys.* **2024**, 366, 115039. doi:10.1016/j.sna.2024.115039
- [8] Sauerbrey G. *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Z. Phys.* **1959**, 155, 206–222. doi:10.1007/BF01337937
- [9] Severino Muñoz Aguirre, José L. Muñoz Mata, Juan Castillo Mixcóatl, Georgina Beltrán Pérez, *Medidor de frecuencia de alto rendimiento*, Patente Mexicana 359609, 27 de agosto de **2018**

- [10] Muñoz-Aguirre, S.; Nakamoto, T.; Moriizumi, T. *Study of transient response of QCM odor/gas sensors coated with calixarene LB films. IEEJ Trans. Sens. Micromach.* **1999**, 8-9, 430-435 doi:10.1541/ieejsmas.119.430
- [11] Muñoz-Mata, J.L.; Muñoz Aguirre, S.; Gonzales-Santos, H.; Beltrán-Pérez, G.; Castillo-Mixcóatl, J. *Development and implementation of a system to measure the response of quartz crystal resonator based gas sensors using a field programmable gate array. Meas. Sci. Technol.* **2012**, 23, 1-7. doi:10.1088/0957-0233/23/5/055104
- [12] Osorio-Arrieta, D.L.; Muñoz-Mata, J.L.; Beltrán-Pérez, G.; Castillo-Mixcóatl, J.; Mendoza-Barrera, C.O.; Altuzar-Aguilar, V. and Muñoz-Aguirre, S. *Reduction of the Measurement Time by the Prediction of the Steady-State Response for Quartz Crystal Microbalance Gas Sensors. Sensors* **2018**, 18, 2475. doi:10.3390/s18082475
- [13] Hernández-Gervacio, C. and Quiroz-Ceballos, D.M. *Grafeno: Estado del arte*, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Nanotecnología. **2015**.(Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.)
- [14] Peña-Benítez, I.N.; Rodríguez-González, V. and Martínez-Orozco, R.D. *Síntesis y caracterización del óxido de grafeno.* **2024**.(Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, y División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación, Ciencia y Tecnología.)
- [15] Chua, C.K.; Pumera, M. *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. Chem. Soc. Rev.* **2023**, 43, 291–312. doi:10.1039/c3cs60303b
- [16] Martínez-Orozco, R.D. *Síntesis y caracterización de materiales compuestos de óxido de grafeno con nanopartículas de plata y con dióxido de titanio.* **2011**.(Tesis de maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Posgrado en Ciencias Aplicadas.)
- [17] Gupta, M.; Athirah, N. and Hawari, H.F. *Graphene derivative coated QCM-based gas sensor for volatile organic compound (VOC) detection at room temperature. Indonesian J. Elec. Eng. & Comp. Sci.* **2020**, 18(3), 1279-1286. doi:10.11591/ijeecs.v18.i3.pp1646-1656

- [18] Basu, S. and Bhattacharyya, P. *Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. Sens. Actuators B Chem.* **2012**, 173, 1–21. doi:10.1016/j.snb.2012.07.092
- [19] Pallas Areny, R. *Sensores y acondicionadores de señal. Marcombo.* **2003**, Vol.4. ISBN 84-267-1344-0.
- [20] Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; and Ning, H. *A Survey on Gas Sensing Technology. Sensors* **2012**, 12, 9635–9665. doi:10.3390/s120709635
- [21] Yamazoe, N.; Shimano, K. *Theory of power laws for semiconductor gas sensors. Sens. Actuators B* **2002**, 128, 566–573.
- [22] Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Xiang, D.; Gao, R. *Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. Sensors* **2010**, 10, 2088–2106.
- [23] Hagleitner, C.; Lange, D.; Hierlemann, A.; Brand, O.; Baltes, H. *CMOS single-chip gas detection system comprising capacitive, calorimetric and mass-sensitive microsensors. IEEE J. Solid-St. Circ.* **2002**, 37, 1867–1878.
- [24] Thai, T.T.; Yang, L.; DeJean, G.R.; Tentzeris, M.M. *Nanotechnology enables wireless gas sensing. IEEE Microw. Mag.* **2011**, 12, 84–95.
- [25] The HITRAN Database. Available online: HITRAN
- [26] Rubio, R.; Santander, J.; Fonseca, L.; Sabate, N.; Gracia, I.; Cane, C.; Udina, S.; Marco, S. *Non-selective NDIR array for gas detection. Sens. Actuators B* **2007**, 127, 69–73.
- [27] Caucheteur, C.; Debliquy, M.; Lahem, D.; Megret, P. *Catalytic fiber bragg grating sensor for hydrogen leak detection in air. IEEE Photonics Technol. Lett.* **2008**, 20, 96–98.
- [28] Tardy, P.; Coulon, J.R.; Lucat, C.; Menil, F. *Dynamic thermal conductivity sensor for gas detection. Sens. Actuators B* **2004**, 98, 63–68.
- [29] Sonoyama, M.; Kato, Y.; Fujita, H. *Application of ultrasonic to a hydrogen sensor.* In Proceedings of 2010 IEEE Sensors, Kona, HI, USA, 1–4 November 2010; pp. 2141–2144.

- [30] Jacobson, S. *New developments in ultrasonic gas analysis and flowmetering*. In Proceedings of IEEE International Ultrasonics Symposium, Beijing, China, 2–5 November 2008; pp. 508–516.
- [31] Schmerr, L.W.; Song, S.J. *Ultrasonic Nondestructive Evaluation Systems: Models and Measurements*; Springer: New York, NY, USA, 2007.
- [32] Chen, Q.; Yao, Y.; Ao, J.; Yu, X.; Wu, D.; Shou, M.; Li, R.; Yang, P. *Advances in quartz crystal microbalance relative humidity sensors: A review*. *Measurement* **2025**, 243, 116415. doi:10.1016/j.measurement.2024.116415
- [33] Wang, L.; Song, J.; Yu, C. *The utilization and advancement of quartz crystal Microbalance (QCM): A mini review*. *Microchem. Jour.* **2024**, 199, 109967. doi:10.1016/j.microc.2024.109967
- [34] Pérez-Vielma, N.M.; Gómez-López, M.; Maldonado, J.; Correa-Basurto, J.; Martínez-Godínez, Ma.; Miliar-García, A. *Recognition of the interaction between the bioactive peptide Val-Pro-Pro and the minimal promoter region of genes SOD and CAT using QCM-D and docking studies*. *Anal. METHODS* **2023**, 15, 2979–2988. doi:10.1039/d3ay00265a
- [35] Qin, Q-H. *Advanced Mechanics of Piezoelectricity*. Springer. **2013**. ISBN 978-7-04-034497-4.
- [36] Esmailzadeh, H.; Su, J.; Ji, S.; Cernigliaro, G.; Gehring, F.K.; Sun, H. *Lowest detectable protein immobilization measurement using an ultrasensitive micropillar-based quartz crystal microbalance (QCM-P) device*. *IEEE Sens. J.* **2019**, 19, 9672–9679. doi:10.1109/JSEN.2019.2916102
- [37] Fauzia, F.; Rianjanub, A.; Santosod, I.; Triyana, K. *Gas and humidity sensing with quartz crystal microbalance (QCM) coated with graphene-based materials – A mini review*. *Sens. Actuators A* **2021**, 330, 112837. doi:10.1016/j.sna.2021.112837
- [38] Gao, W. (ed.) *Graphene Oxide, Synthesis, Structure, and Characterization*, Springer, **2015**. doi:10.1007/978-3-319-15500-5_1

- [39] McDonald, M.P.; Morozov, Y.; Hodak, J.H. and Kuno, M. *Graphene Oxide, Spectroscopy and Microscopy of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*, Springer, **2015**. doi:10.1007/978-3-319-15500-5_1
- [40] Krishnan, D.; Kim, F.; Luo, J.; et al. *Energetic graphene oxide: challenges and opportunities*. *Nano Today* **2012**, 7, 137–152.
- [41] Seo M. *Óxido de grafeno modificado con tratamiento de láser pulsado en nanosegundos para aplicaciones en dispositivos de PDMS para microfluídica*. **2023**. (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería)
- [42] Emiru, T.F.; Ayele, D.W. *Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production*. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* **2017**, 4, 74–79. doi:10.1016/j.ejbas.2016.11.002
- [43] Andrijanto, E.; Shoelarta, S.; Subiyanto, G.; Rifki, S. *Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent*. *AIP Conf. Proc.* **2016**, 1725, 020003. doi:10.1063/1.4945457
- [44] Hernández Gaviño, R. *Introducción a los sistemas de control: Conceptos, aplicaciones y simulación con MATLAB*, Prentice Hall, **2010**, 1ra edición
- [45] Jin, H.; Tao, X.; Feng, B.; Yu, L.; Wang, D.; Dong, S. and Luo, J. *A humidity sensor based on quartz crystal microbalance using graphene oxide as a sensitive layer*. *Vacuum*. **2017**, 140, 101–105. doi:10.1016/j.vacuum.2016.10.017
- [46] Yao, Y.; Chen, X.; Guo, H. and Wu, Z. *Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection*. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 7778–7782. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.028
- [47] Yao, Y.; Chen, X.; Li, X.; Chen, X.; Li, N. *Investigation of the stability of QCM humidity sensor using graphene oxide as sensing films*. *Sens. Actuators, B Chem.* **2014**, 191, 779–783. doi:10.1016/j.snb.2013.10.076
- [48] Yuan, Z.; Tai, H.; Ye, Z.; Liu, C.; Xie, G.; Du, X. and Jiang, Y. *Novel highly sensitive QCM humidity sensor with low hysteresis based on graphene oxide*

- (GO)/poly(ethyleneimine) layered film. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, 234, 145–154. doi:10.1016/j.snb.2016.04.070
- [49] Zhang, D.; Wang, D.; Li, P.; Zhou, X.; Zong, X.; Dong, G. *Facile fabrication of high-performance QCM humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled polyaniline/graphene oxide nanocomposite film. Sens. Actuators, B Chem.* **2018**, 255, 1869–1877. doi:10.1016/j.snb.2017.08.212
- [50] Yuan, Z.; Tai, H.; Bao, X.; Liu, C.; Ye, Z.; Jiang, Y. *Enhanced humidity-sensing properties of novel graphene oxide/zinc oxide nanoparticles layered thin film QCM sensor. Mater. Lett.* **2016**, 174, 28–31. doi:10.1016/j.matlet.2016.01.122
- [51] Clément, P.; Korom, S.; Struzzi, C.; Parra, E.J.; Bittencourt, C.; Ballester, P.; Llobet, E. *Deep Cavitand Self-Assembled on Au NPs-MWCNT as Highly Sensitive Benzene Sensing Interface. Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 4011–4020.
- [52] Erickson, K.; Erni, R.; Lee, Z.; Alem, N.; Gannett, W.; Zettl, A. *Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. Adv. Mater.* **2010**, 22, 4467–4472. doi:10.1002/adma.201000732
- [53] Sosa-Ramos O. *Análisis de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonador de cuarzo en función de la humedad relativa.*, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Física Aplicada. **2020**.(Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Bémerita Universidad Autónoma de Puebla.)
- [54] Ogata, K. *Ingeniería de control moderna*, Quinta edición, *Pearson*, **2010**. ISBN: 978-84-8322-660-5.
- [55] Bravo Sánchez, A.I. *Reporte de actividades: Estudio de la respuesta de un arreglo de sensores a base de resonadores de cuarzo para la discriminación de mezclas de Compuestos Orgánicos Volátiles.* Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, **2024**.
- [56] Jiménez Arellano, J. J.; Muñoz Aguirre, S.; Beltrán Pérez, G.; Castillo Mixcóatl, J.; Muñoz Mata, J. L. *Análisis para el diseño de circuitos osciladores de Colpitts con sensores de gas QCM. SENIE.* **2015**, 36, 112.