



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

“Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en función de espesor y concentración”.

Tesis presentada como requisito para la obtención del
grado de:

Licenciatura en Física Aplicada

Presenta:

Alexis Iván Bravo Sánchez

Asesorado por:

Severino Muñoz Aguirre

Marcos Rodríguez Torres



Puebla, Pue. Diciembre 2018



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

“Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en función de espesor y concentración”.

Tesis presentada como requisito para la obtención del
grado de:

Licenciatura en Física Aplicada

Presenta:

Alexis Iván Bravo Sánchez

Asesorado por:

Severino Muñoz Aguirre

Marcos Rodríguez Torres



Puebla, Pue. Diciembre 2018

Título: Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en función de espesor, humedad y concentración.

Estudiante: Alexis Iván Bravo Sánchez.

Comité.

Dr. Juan Castillo Mixcóatl.

Presidente.

Dra. Georgina Beltrán Pérez.

Secretario.

Dr. Carlos Ignacio Robledo Sánchez.

Vocal

Dr. José Lorenzo Muñoz Mata

Suplente.

Dr. Severino Muñoz Aguirre.

Asesor.

M.C. Marcos Rodríguez Torres.

Asesor.

Agradecimientos.

A mi familia por apoyarme en las decisiones que tome durante la carrera y siempre recibirme con brazos abiertos en cada viaje a mi bello puerto. A mi padre por brindarme todas las oportunidades que quise tomar y por nunca dejarme de sorprender con su conocimiento, a mi hermana por la increíble relación que tenemos. A mi madre por siempre estar conmigo y enseñarme que el amor de madre no conoce límites. A mi prometida por compartir todos nuestros éxitos, por estar en las buenas y en especial en las malas y por hacerme muy feliz cada día.

A todos mis amigos que me acompañaron en mis estudios, en especial a Anita, Jenni, Mike, Oswaldo, Chacon y Roque que su amistad va más allá que el estudio.

Mi agradecimiento al Dr. Severino Muñoz Aguirre como asesor por permitirme trabajar con él y por compartirme el interés por las narices electrónicas y al M.C Marcos Rodríguez Torres como coasesor por siempre tener tiempo para trabajar conmigo y por brindarme su amistad.

Resumen.

El ser humano no es capaz de diferenciar mezclas de olores de más de 4 aromas distintos además de tener un umbral de saturación a compuestos orgánicos volátiles (COV) tratados en este trabajo de 3.9 a 150 partes por millón (ppm). Las narices electrónicas creadas a partir de sensores de gas, en este caso sensores de Microbalanza de cristales de Cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés) pueden realizar este tipo de detecciones de COVs altamente peligrosos sin presentar una fatiga a diferencia del ser humano. La caracterización de los sensores QCM para la detección de COVs es necesaria debido a que estos sensores en su respuesta se ven afectados debido a factores como el espesor de la película que tengan, la humedad y la temperatura en el medio ambiente. Este trabajo se enfoca en la parte del aporte debido al espesor de la película y la concentración de los compuestos orgánicos volátiles, por lo que se crearán sensores de gas a partir de QCMs y una película del compuesto polimérico etil celulosa, dichos sensores serán fabricados bajo un protocolo de limpieza para el QCM y posteriormente se les aplicará el depósito de la película polimérica por el método de drop casting debido a su sencillez y ventajas. Se fabricarán 3 sensores con espesores distintos para tener un intervalo de muestreo y se usarán 3 compuestos orgánicos volátiles como etanol, etil acetato y heptano, esto debido que cumplen con ser peligrosos para el ser humano en altas concentraciones y se pueden encontrar tanto para uso industrial como para uso doméstico. Se usará un sistema dinámico para obtener las respuestas de los sensores fabricados ante los compuestos mencionados, estas mediciones serán con condiciones de humedad y temperatura controladas para solo trabajar con las variables de concentración y espesor de la película. Se espera encontrar un comportamiento de forma lineal por parte del sensor ante estos compuestos ya que el QCM tiende a comportarse de esta manera y esto hará posible el uso de una regresión lineal que genere la ecuación de un plano para cada gas objetivo esperando que el error entre la ecuación propuesta y los datos de comprobación que se obtengan sean menores al 20 %.

Palabras clave: sensor de gas, QCM, humedad, espesor de la película.

Índice general

Capítulos	Página
Agradecimientos	III
Resumen	V
1. Introducción.	1
1.1. Objetivos	1
2. Marco teórico.	3
2.1. Nariz electrónica	3
2.2. Sensor	4
2.2.1. Sensores de gas.....	4
2.3. QCM.....	5
2.4. Ecuación de Sauerbrey	6
2.5. Calculo de concentración	7
2.6. Etil Celulosa	8
2.7. COV	9
2.7.1. Etil acetato	9
2.7.2. Heptano	9
2.7.3. Etanol.....	10
2.8. Depósitos	11
2.8.1. Método por casting	11
3. Desarrollo experimental	13
3.1. Elaboración de sensores de gas	13
3.2. Depósito de películas	14
3.3. Sistema estático	16
3.3.1. Cámara de teflón	17
3.3.2. Bomba,válvulas y filtro	17
3.3.3. Sensores de humedad y temperatura	18
3.3.4. Frecuenc´ metro y oscilador	18
3.3.5. Computadora y datos obtenidos.....	18
3.4. Medición en el sistema estático	19

4. Resultados	21
4.1. Análisis de curvas de impedancia	21
4.2. Caracterización	24
4.3. Análisis de respuestas	26
4.3.1. Superficies de respuesta	30
4.4. Comprobación	33
5. Conclusiones	37
5.1. Trabajo a futuro.....	39
Bibliografía.	41

Capítulo 1

Introducción.

1.1. Objetivos

Objetivo general Caracterizar el sensor con película sensible de etil celulosa cuando son expuestos a los compuestos orgánicos volátiles etanol, heptano y etil acetato para compensar los efectos de espesor en humedad y temperatura controladas.

Objetivos específicos

- Implementar protocolo de limpieza de cristales.
- Construir sensores depositando películas por drop casting.
- Obtener datos sobre comportamiento de sensor a humedad relativa menor al 20 %.
- Utilizar filtros de humedad para obtener humedades menores del 20 %.
- Comprobar la caracterización de nuestro sensor.
- Tener una base de datos de nuestro sensor para los COV (heptano, etil acetato y etanol).

Capítulo 2

Marco teórico.

2.1. Nariz electrónica

Durante el paso del tiempo se ha buscado crear condiciones más seguras para la vida del ser humano, ya que en ciertas circunstancias podemos estar expuestos a riesgos sin siquiera notarlo. Es por eso que la creación de dispositivos que replacen al ser humano en ciertas tareas ha sido de vital importancia, existen varios ejemplos como lo es determinar si una comida está en buen estado o la detección de una bebida adulterada, entre otros. Por las razones antes mencionadas es importante la detección de gases de uso industrial o en el interior de los hogares que pueden tener afectaciones a la salud.

A través del tiempo se ha investigado la tecnología de la detección de olores, pero no fue hasta 1990 que Gardner define una nariz electrónica como un instrumento compuesto por un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos [1]. Se puede comparar el proceso de detección de aromas para la nariz humana con el de una nariz electrónica como podemos observar en la Figura 2.1, el primer paso es la exposición de gas a los sensores que conforman la nariz electrónica. Dependiendo de las características químicas del gas, los sensores serán afines a dicho gas. El arreglo transforma una entrada química en una señal eléctrica, produciendo para cada aroma un único patrón de respuesta, que se le asigna el nombre de huella digital olfativa. Por último esta respuesta se le aplican técnicas de reconocimiento de patrón es para discriminar, clasificar o predecir el tipo de aroma que está analizando [2].

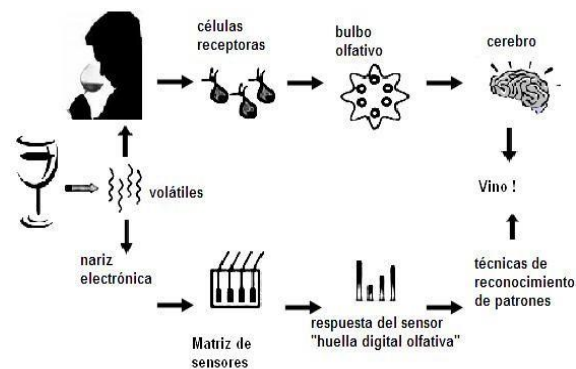


Figura 2.1: Comparación entre nariz electrónica y humana [2].

2.2. Sensor

Para definir qué es un sensor primero debemos definir que un transductor es todo dispositivo que convierte una señal de una forma física en una señal correspondiente pero de otra forma física distinta. Las señales que existe son de tipo magnéticas, térmicas, químicas, ópticas, eléctricas y mecánicas, entre otras. Entonces cualquier dispositivo que convierta una señal de este tipo a una señal de forma física útil debe ser considerado un transductor [3].

Ahora podemos definir a un sensor como un dispositivo que, a partir de la energía del medio donde se mide, genera una señal de salida transducible que es función de la variable medida. Se puede pensar como iguales los sensores y los transductores sin embargo un sensor ya es un dispositivo que representa un sistema más complejo (Figura 2.2), ya que no sólo transforma energía sino que también es capaz de dar información sobre un evento en específico como lo son los sensores de gas, temperatura, humedad, distancia, ópticos entre otros.

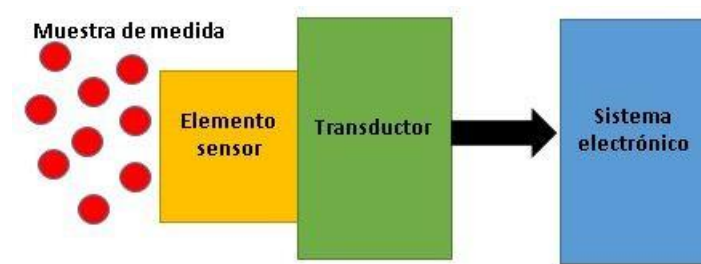


Figura 2.2: Diagrama de un sensor.

2.2.1. Sensores de gas

Una parte importante de la nariz electrónica son los sensores, en específico los sensores de gas, estos se clasifican principalmente en dos tipos, los basados en propiedades eléctricas como los son oxido-metálico semiconductor, los basados en polímeros conductores, nano-tubos de carbón y los basados en otro tipo de propiedades como los son métodos

ópticos o acústicos.

En este trabajo se eligió a los sensores a base de polímeros ya que generalmente están basados en el depósito de películas de polímeros y son altamente sensibles a gases inorgánicos y compuestos orgánicos como los alcoholes. Su funcionamiento es mediante la exposición de la película ante compuestos orgánicos volátiles en forma gaseosa lo cual genera una interacción y una modificación de las propiedades físicas o químicas de dicha película. Podemos decir que estos compuestos orgánicos volátiles están presentes en una variedad de sustancias, entonces tener un sensor que nos permita trabajar a temperatura ambiente, sea altamente sensible a estos compuestos y con poco consumo de energía (pilas comerciales) pueden ser de gran utilidad en la vida diaria.

2.3. Microbalanza de Cristal de Cuarzo

Los QCM (Quartz Crystal Microbalance) por sus siglas en inglés, son dispositivos piezoeléctricos que pueden detectar pequeñas variaciones de la masa, del orden de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, lo que genera una señal de salida de cambios de frecuencias gracias a un cristal de cuarzo que es el componente principal. El proceso de conversión de los cambios de masa detectado (señal de entrada) a tener cambios de frecuencia (señales de salida) se debe al efecto piezoeléctrico (Figura 2.3). Este fenómeno explica que al ejercer una presión o una fuerza externa sobre la masa de un material piezoeléctrico aparecen cargas eléctricas cuya polarización depende de la dirección de la fuerza ejercida, esta polarización produce un campo eléctrico y puede ser usado para convertir la energía mecánica aplicada sobre el material en señal eléctrica [4].

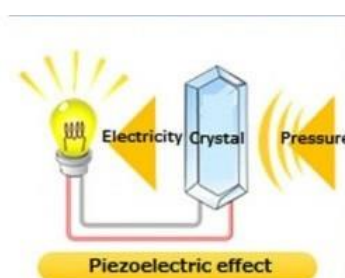


Figura 2.3: Efecto piezoeléctrico.

Dependiendo del tipo de aplicación es la película sensible con la que es cubierto el electrodo del QCM. En nuestro caso la película polimérica es sensible para la detección de un aroma u olor, la cual se lleva a cabo por el proceso de adsorción (proceso por el cual átomos, moléculas de gases son atrapados o retenidos en una superficie [5]) y absorción (es la retención de una sustancia por las moléculas de otra ya sea en estado líquido o gaseoso [6]). En términos de lo descrito tenemos como ejemplo que para un QCM de valor de 30 MHz se tiene una sensibilidad de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta detección también se da al tener una cierta cantidad de moléculas odorantes sobre la superficie de los electrodos del QCM,

hecho que se manifiesta en cambios de la frecuencia resonante del sensor [7].

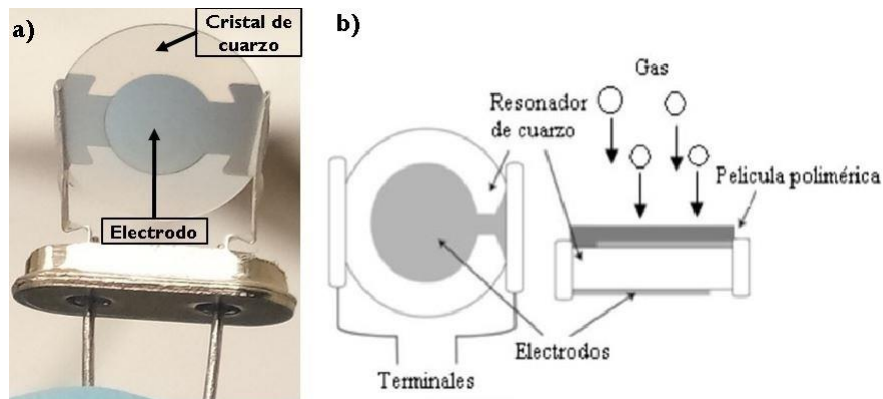


Figura 2.4: a) QCM comercial sin protección b) proceso de interacción de una película sensible sobre QCM y las moléculas de un gas [12].

Con toda la información anterior podemos decir que se eligió el sensor de polímeros (Figura 2.5.), los cuales se elaboraron depositando sobre un QCM una película sensible en su superficie, debido a su sensibilidad como sensor microgravimétrico (del orden de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), disponibilidad en el mercado y bajo costo (en un aproximado a 5 pesos por cristal).

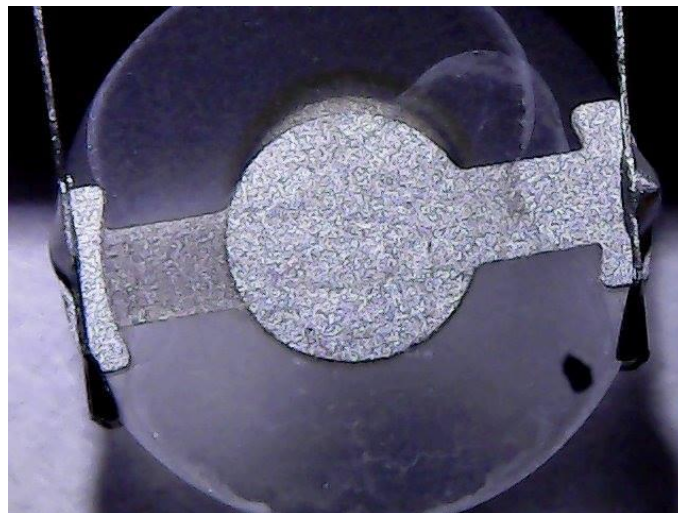


Figura 2.5: Sensor con película polimérica .

2.4. Ecuación de Sauerbrey

La ecuación que es usada para obtener la relación del cambio de frecuencia con el grosor de la película depositada y con la especie que se adsorbe es la ecuación de Sauerbrey (Ec. 2.1) [8].

$$\Delta f = \frac{2f^2}{A_p \sqrt{\mu_p \rho_p}} \Delta m \quad (2.1)$$

Donde A_p es el área del electrodo sensible (cm^2), μ_p es el modulo de cizallamiento del cuarzo para un corte AT ($2.947 \times 10^{11} \frac{g}{cm^2}$) y ρ_p es la densidad del resonador o material piezoeléctrico ($2.648 \frac{g}{cm^3}$). Mientras que Δm es la masa (g) que se deposita en el área sensible la cual provoca un cambio en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, $\Delta f (Hz)$.

El circuito eléctrico equivalente de un resonador piezoeléctrico (Figura 2.6), en este caso el QCM, fue propuesto por Butterworth Van-Dyke. Este está formado por dos ramas paralelas: una es un condensador C_0 que corresponde al que incrementa su valor debido al material dieléctrico entre los electrodos, y el otro es un circuito en serie ($R, L, C,$) que modela la impedancia del resonador.

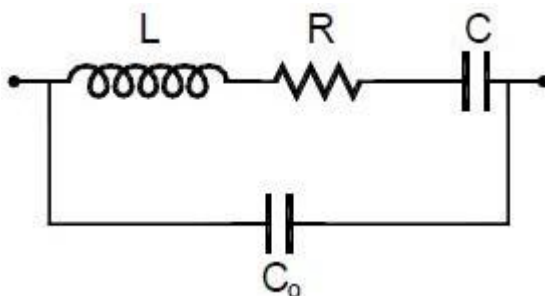


Figura 2.6: Circuito electrónico equivalente al de un QCM [4].

La ecuación de Sauerbrey nos da una relación lineal entre el cambio de masa con el cambio de frecuencia. De igual manera el circuito de la Figura 2.6 es útil para obtener las curvas de barrido de frecuencias.

2.5. Calculo de concentración

Para la parte experimental es necesario conocer el valor de concentración del vapor de una sustancia con respecto a un volumen de aire (Figura 2.7.) en este caso para nuestro compuesto orgánico volátil:

$$C = \frac{(22.4L/mol)(\rho)(T_s)(V_l) \times 10^3}{273(P_M)(V_{tol})} \Delta m \quad (2.2)$$

donde C es la concentración en partes por millón (ppm), ρ es la densidad de la muestra líquida en gr/ml , T_s es la temperatura de la cámara en Kelvin, V_l es el volumen de la muestra líquida en μl , P_M es el peso molecular de la muestra y V_{tol} es el volumen de la

cámara en L .



Figura 2.7: Concentración de un gas encerrado en una botella.

2.6. Etil Celulosa

Para la elaboración de nuestros sensores se realizó el depósito de la película de etil celulosa (Figura 2.8). En general, la etil celulosa es un polímero insoluble en agua, pero se puede disolver en los diferentes solventes orgánicos tales como cloroformo, acetato de etilo y ácido clorhídrico, entre otros. Ocurre la degradación oxidativa fácilmente si está bajo la luz solar o la luz ultravioleta [9].

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_{20}H_{38}O_{11}$
Peso molecular	454.513 g/mol
Densidad	2.65 g/cm ³

Tabla 2.1: Propiedades físicas y químicas del polímero etil celulosa [9].

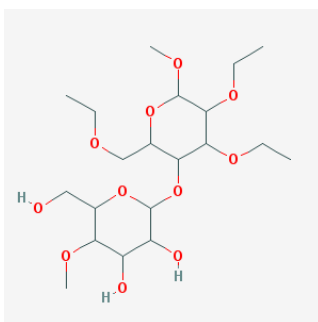


Figura 2.8: Estructura molecular de la Etil celulosa [9].

2.7. Compuestos Orgánicos volátiles

En este trabajo se busca obtener respuestas de los sensores con la película de etil celulosa, los sensores elaborados con recubrimiento de etil celulosa serán expuestos a los compuestos de etanol, heptano y etil acetato, debido a que estos compuestos en altas concentraciones son altamente inflamables (etanol), son neurotóxicos (heptano) e irritantes del tracto respiratorio (etil acetato).

En lugares como fabricas o incluso en uso domestico donde se encuentran con concentraciones mayores a 400 ppm pueden provocar alteraciones graves en la salud, por lo que la fabricación de una nariz electrónica con sensores de gas que realice este trabajo sin fatiga como se presenta en la nariz humana puede evitar accidentes.

2.7.1. Etil acetato

El etil acetato o acetato de etilo (Figura 2.9) es un compuesto de la familia de los ésteres y es altamente inflamable que tiene gran uso en la industria gráfica ya que se utiliza en la fabricación de tintas de impresión y también tiene amplio uso como disolvente en objetos de cerámica. Este compuesto en concentraciones mayores a los 400 ppm tiene afectaciones a la salud como irritación en los ojos, la piel y el tracto respiratorio, el contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. Se describe es su hoja de datos como olor a laca de uñas y su umbral olfativo es de 3.9 ppm [10].

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_4H_8O_2$
Peso molecular	88.106 g/mol
Densidad	0.9 g/cm ³

Tabla 2.2: Propiedades físicas y químicas del etil acetato [10].

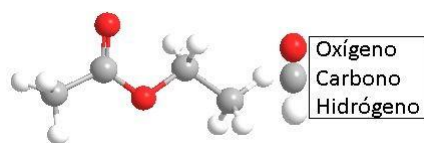


Figura 2.9: Estructura molecular del acetato de etilio [10].

2.7.2. Heptano

Esta sustancia es de la familia de alcanos y es de igual manera altamente inflamable y en concentraciones altas (5000 ppm) tiene grandes efectos sobre la salud humana ya que la sustancia tanto de manera líquida como gaseosa, irrita los ojos y la piel. El vapor de la sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Por deglución puede pasar a los pulmones con riesgo de neumonitis química. La sustancia puede tener efectos sobre el

sistema nervioso central. Tiene un olor descrito como gasolina y su umbral olfativo es de 150 ppm [11].

Propiedad	Valor
Fórmula	C_7H_{16}
Peso molecular	100.205 g/mol
Densidad	0.789 g/cm ³

Tabla 2.3: Propiedades físicas y químicas del heptano [11].

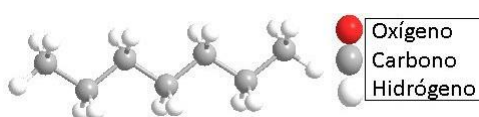


Figura 2.10: Estructura molecular del heptano [11].

2.7.3. Etanol

Uno de los compuestos a probar es el alcohol etílico (Figura 2.11), en trabajos previos [12] se encontró que la película de etil celulosa es sensible al etanol. De igual manera este compuesto es de la familia de alcoholes y tiene gran presencia en la industria de bebidas alcohólicas, cosméticos y soluciones para limpieza, por lo que al ser usado en altas concentraciones (500 ppm) puede tener afectaciones a la salud como somnolencia, tos, irritación de los ojos, el tracto respiratorio, dolor de cabeza y síntomas similares a los descritos en el caso de la ingestión. Tiene un olor que se describe como alcohol y su umbral olfativo es de 84 ppm [13].

Propiedad	Valor
Fórmula	C_2H_6O
Peso molecular	46.069 g/mol
Densidad	0.6838 g/cm ³

Tabla 2.4: Propiedades físicas y químicas del etanol [13].

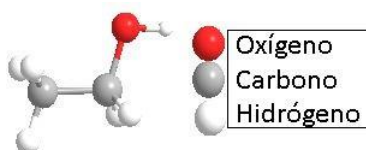


Figura 2.11: Estructura molecular del Etanol [13].

2.8. Tipos de depósito para películas sensibles

En el área de los sensores de gas existen diversos métodos para el depósito de películas delgadas sensibles y en su desarrollo una parte importante es la elección adecuada del método de depósito ya que de este dependen las características de respuesta del sensor. Para esto existen métodos como Inmersión, Evaporación, Spray, Drop Casting, entre otros .

2.8.1. Método por casting

Para este trabajo se eligió el método por casting debido a que su aplicación es sencilla ya que su proceso de depósito consiste en la aplicación directa del material de la película sobre el sustrato. Este se hace con una pipeta que puede depositar en el orden de microlitros, sin embargo la desventaja que tiene mayor impacto es la falta de reproducibilidad del espesor de la película depositada, esta técnica es realmente afectada por la experiencia de quien maneja la pipeta, por lo que obtener una película igual a la anterior depositada es sumamente complicado.



Figura 2.12: Método de depósito de películas por casting [12].

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Elaboración de sensores de gas

Se trabajó en la caracterización de 3 sensores de gas creados en el laboratorio de nanotecnología, debido a que los dispositivos que se adquieren vienen de fábrica encapsulados por lo que se necesita retirar la capucha que protege al resonador de cristal de cuarzo (Figura 3.1). Como parte de la caracterización se realizaron barridos de frecuencias de cada uno de los QCM con el fin de analizar la curva de resonancia. Esto se realiza con un generador de funciones (Keysight DSOX4024A) y un osciloscopio (Keysight 33600A) que se conectan a una computadora. Por medio de una interfaz en Matlab se adquieren datos de voltaje y frecuencia mediante un divisor de voltaje, conformado por una resistencia de 1000 Ohms y el QCM en serie (Figura 3.2). De esta información se obtienen variables como el pico de resonancia, donde el QCM se comporta como una resistencia según el modelo de Butterworth Van Dyke y asociado a ello se determina la frecuencia de resonancia, es decir el valor mínimo de voltaje que se observa al hacer un barrido de frecuencia, también se obtiene el factor Q, que es el cociente de la frecuencia de resonancia y el ancho de banda, estos terminos se explicaran a detalle en el capítulo 4.

Debido a que el cristal de cuarzo es expuesto al medio ambiente existe la posibilidad de contaminación en su superficie, por lo que se implementó un tratamiento de limpieza que consta de los siguientes pasos:

- Se obtiene la curva del barrido de frecuencias del QCM antes de ser cortado
- Se retira la protección de fabrica que trae el QCM y se obtiene la curva del barrido de frecuencias.
- Se realiza una limpieza con una cámara de UV-Ozono por un tiempo de 1 minuto por cada cara.

3.2. DEPÓSITO DE PELÍCULAS CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- Se obtiene la curva del barrido de frecuencias después de la limpieza UV-ozono.

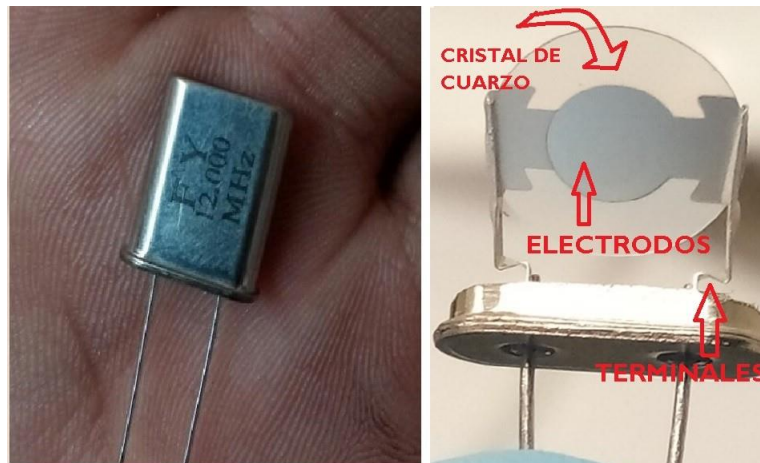


Figura 3.1: QCM con protección (izquierda) y QCM sin protección (derecha).



Figura 3.2: Circuito del sistema de obtención de datos QCM.

3.2. Depósito de películas

Se elaboraron sensores de gas donde se emplearon los dispositivos QCM a los que se les depositó una película polimérica sensible de Etil Celulosa. Pevio al proceso de depósito de la película sensible se elaboró una solución de etil celulosa (2 mg) en cloroformo (10 ml) lo que nos da una concentración de 1 mg/ml.

Para realizar el depósito de la película sensible sobre los electrodos del QCM se empleó una micropipeta que nos permite realizar depositos en un intervalo de 2 a 20 μ l de volumen y cuenta con un mecanismo que nos permite controlar en qué momento se deposita la gota sobre la superficie de los electrodos (Figura 3.3).



Figura 3.3: Pipeta usada para los depósitos.

El depósito de la película se aplicó a los 3 QCM, sobre cada uno de los electrodos fue vertido $3 \mu L$ de la solución preparada y se realizó un barrido de frecuencias con el sistema de la Figura 3.2. Para el cálculo del espesor de la película obtenida se utilizó ecuación 3.1. Debido a que el depósito de la película en algunos casos no era el esperado, se volvió a depositar $1 \mu l$ de solución sobre la película sensible ya existente para aumentar el espesor de la película obtenida.

$$d = \frac{3\Delta f}{K_q(f_0)^2\rho} \quad (3.1)$$

Donde:

- d Es el espesor de la película (μm)
- Δf es la diferencia de la frecuencia antes y después del depósito
- K_q depende del cuarzo ($2.264 \times 10^{-6} cm^2 s/gr$)
- f_0 es la frecuencia de resonancia antes del depósito
- ρ es la densidad volumétrica de la etil celulosa ($1.5 g/ml$)

3.3. Sistema estático de medición

El sistema que se usó para la medición de las respuestas de los sensores de gas fabricados es un sistema estático que se muestra en la Figura 3.4. Se usó un sistema estático debido a que nos interesa estudiar la parte estable (cuando el tiempo tiende a infinito) de la respuesta de nuestros sensores. En comparación, un sistema dinámico no solo aporta la parte estable sino que cuenta también con el aporte de una respuesta transitoria. El sistema donde obtendremos la respuesta de nuestros sensores fabricados ante los compuestos orgánicos volátiles, es denominado el sistema estático y este consta de 8 partes:

- Cámara de teflón
- Bomba de vacío y válvulas de cierre
- Filtro de humedad
- Sensores de humedad y temperatura
- Oscilador y frecuencímetro
- Computadora

En la figura 3.5 se muestra una fotografía del sistema estático real, como se maneja en el laboratorio.

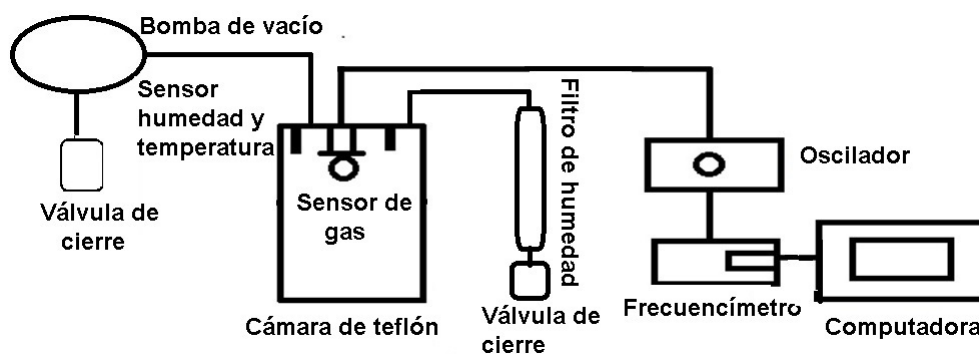


Figura 3.4: Diagrama del sistema estático.



Figura 3.5: Sistema estático real.

3.3.1. Cámara de teflón

La cámara de teflón cuenta con un volumen de 1.42 L, esta cuenta con una tapa en la cual están distribuidas 3 válvulas que funcionan como entradas/salidas para el control del proceso de inyección-purga del COV, cableado para conexiones del sensor de gas y los sensores de humedad y temperatura. La última entrada/salida es para control del aire del medio ambiente ya sea para obtener las condiciones ambientales externas o reducir el porcentaje de humedad relativa interna. Es necesario que el compuesto a inyectar no permanezca en las paredes de la cámara por lo que se buscó que el material con el que se construyó tuviera esta propiedad y el teflón es uno de estos materiales al sustituir los átomos de hidrógeno por átomos de flúor.

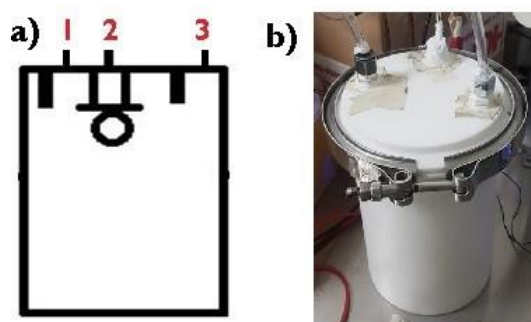


Figura 3.6: Cámara de teflón con sus 3 entradas/salidas.

3.3.2. Bomba de vacío, válvulas de cierre y filtro de humedad

Para realizar el proceso de purga de la cámara se emplea una bomba de vacío a un flujo de 3.2 litros por minuto, esto es conectado a una entrada de la tapa, mientras que

otra entrada es empleada para ingresar aire del exterior el cual es reducido en humedad relativa mediante un filtro de silica gel, dicho filtro de humedad es af´ma las moléculas de agua, por lo que el aire del exterior al pasar por el filtro con silica gel una cantidad de las moléculas de agua se quedan atrapadas y no ingresan a la cámara de teflón. En general la Silica gel no reacciona con otros compuestos a menos que sean ácido fluorhídrico, fluoruros, cloruros, triflourudos, óxido diflorico, se puede regenerar calentado a 180 ° C por 16 horas y puede adsorber hasta 40 por ciento de su peso debido a su porosidad. En su presentación comercial se venden como esferas de tamaño de 1 a 6 *mm* [14].

3.3.3. Sensores de humedad y temperatura

Debido a que las variables de control que se manejan son la temperatura y la humedad relativa, se emplearon sensores de temperatura (LM35) y de humedad (HIH4030) tanto dentro de la cámara como al exterior de ella. La respuesta de los sensores para las mediciones de temperatura y humedad provienen de señales analógicas, debido a esto se usó el Conversor Analógico Digital (CAD) integrado en el PIC 16F877A y este permite la comunicación con otros dispositivos vía serial. Estos datos son enviados via Bluetooth a una computadora donde se despliegan en una interfaz en el programa LabView.

3.3.4. Frecuencímetro y oscilador

El oscilador es el encargado de excitar al QCM y responde por medio de oscilaciones, estas oscilaciones pasan a través de un conjunto de compuertas inversoras que convierten la señal de entrada en una señal cuadrada con las misma frecuencia de oscilación. Es importante decir que se está tratando con un oscilador de baja frecuencia que debe obtener a su salida una señal de frecuencia determinada sin que exista una entrada a diferencia de otros circuitos electrónicos.

El frecuenc´ímetro tiene como finalidad el medir la frecuencia a la cual esta oscilando el QCM, el frecuencímetro utilizado toma mediciones cada segundo y la información la envía a la computadora guardando cada medición en un archivo con todos los datos de frecuencia que presento el QCM. Es importante decir que este dispositivo se fabricó en el laboratorio del cuerpo académico de optoelectrónica y fotónica y se ha hecho acreedor a una patente [15].

3.3.5. Computadora y datos obtenidos

Se hace uso de una interfaz grafica creada con el programa LabView versión 2017 (Figura 3.7), dicha interfaz nos permite ver y almacenar datos en tiempo real, es decir la respuesta del sensor ante algún COV inyectado a fin a la película, esta respuesta se aprecia en la gráfica de frecuencia (*Hz*) contra el tiempo de medición(*s*). Gracias al despliegue de la información uno puede dar seguimiento a la respuesta del sensor lo cual es necesario para conocer cuando este se comporta estable antes y después a la exposición del COV.

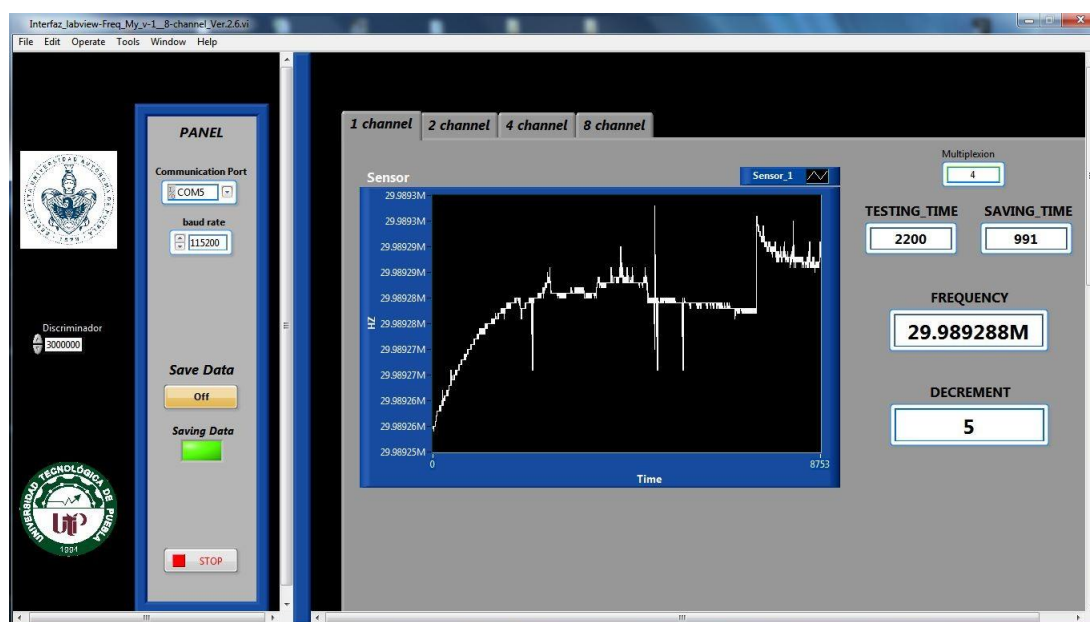


Figura 3.7: Interfaz de medición de respuesta.

3.4. Medición en el sistema estático

El proceso de medición consiste en 5 replicas por cada condición que se tenga en temperatura, humedad y concentración del gas objetivo. Los sensores que se midieron tienen un espesor de película de $0.24 \mu\text{m}$, $0.6 \mu\text{m}$ y $0.9 \mu\text{m}$, se obtuvo la respuesta de estos sensores a los compuestos volátiles orgánicos de heptano, etanol y etil acetato. Para cada sensor se realizó 5 mediciones variando la concentración de cada uno de los 3 compuestos a detectar, cada sensor se midió de manera individual dentro del sistema estático de la siguiente manera:

1. Se introduce el sensor a la cámara de medición y se conectan sus electrodos al circuito oscilador.
2. Se verifica que el valor de frecuencia que se muestre en la interfaz de LabView coincida con valor del QCM.
3. Las condiciones ambientales de humedad relativa 20% y temperatura dentro de la cámara de 25°C se mantuvieron constantes una vez que la cámara se encuentra cerrada.
4. Se espera a la estabilización del sensor dentro de la cámara con las condiciones del paso 1.
5. Una vez que se observa la estabilización del sensor, se realiza la primera inyección del compuesto heptano, etanol o etil acetato en forma líquida con un volumen $5 \mu\text{l}$.
6. Se espera a que todo el compuesto se evapore para obtener la respuesta neta a la concentración del gas objetivo y esto se observa en una señal estable del sensor.

7. Se realiza el proceso de purga extrayendo la mezcla de aire con gas mediante una bomba de vacío.
8. Se repiten el proceso a partir del punto 2 pero se cambia la inyección a volúmenes de $10 \mu\text{l}$ y $15 \mu\text{l}$ del gas objetivo, respectivamente.

Como ejemplo podemos ver en la Figura 3.8 como se debe ver el proceso de inyección que se refleja como un cambio de frecuencia y el de estabilización como una frecuencia constante por un periodo determinado de tiempo. De igual manera podemos ver que después de cada inyección realizada se hace una purga para regresar el sensor a su línea base y esto se puede entender como el regreso a la humedad inicial a la que se está trabajando.

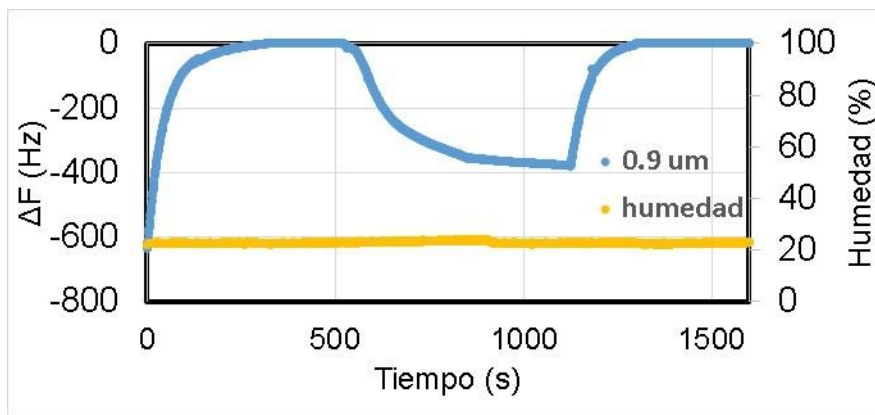


Figura 3.8: Respuesta del sensor y humedad contra tiempo.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Análisis de curvas de impedancia

Se hizo uso de 3 QCM de 30 MHz en modo sobretono, a estos se le aplicaron los procedimientos mencionados anteriormente (barrido de frecuencias, limpieza con baño de UV-ozono y depósito de la película polimérica), los sensores obtenidos tienen espesores de película de $0.24 \mu\text{m}$, $0.6 \mu\text{m}$ y $0.9 \mu\text{m}$, respectivamente y se generan las siguientes graficas que nos muestran el ancho de banda y el pico de resonancia en cada etapa.

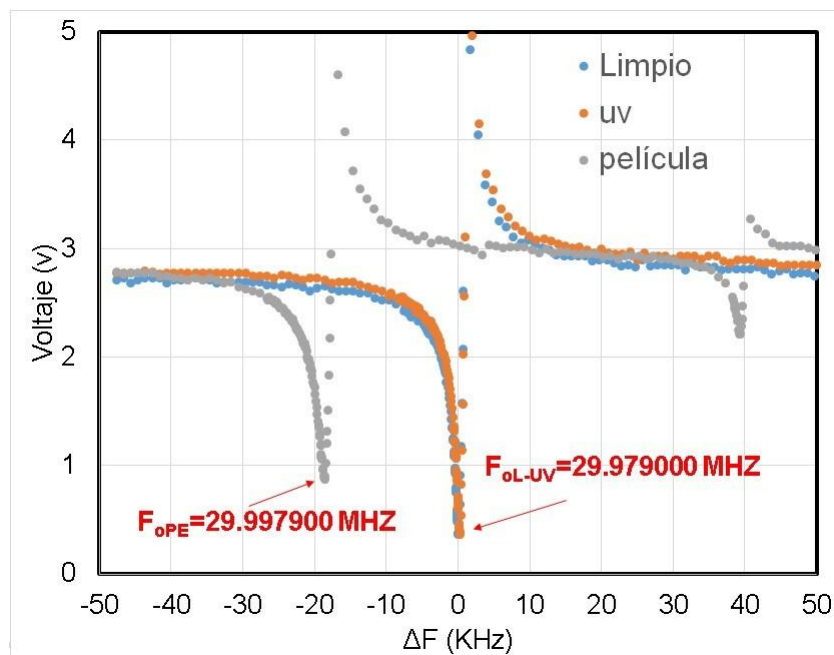


Figura 4.1: Barrido de frecuencias para el sensor de $0.22 \mu\text{m}$.

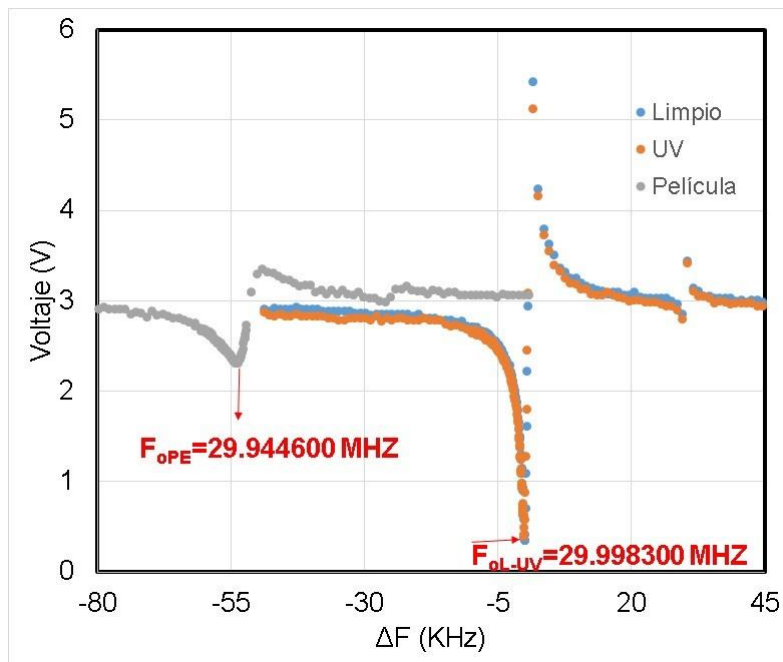


Figura 4.2: Barrido de frecuencias para el sensor de $0.6 \mu\text{m}$.

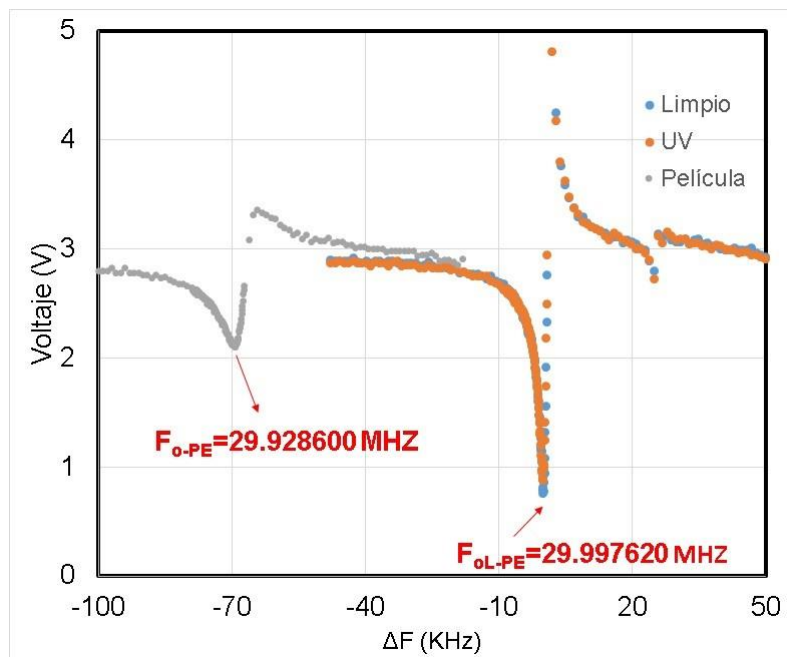


Figura 4.3: Barrido de frecuencias para el sensor de $0.89 \mu\text{m}$.

Los datos que se obtienen de estas gráficas son de bastante utilidad ya que junto con las ecuaciones 3.1 y 4.1 se pueden obtener datos como el factor, la diferencia de frecuencia sin película y con película y por último el espesor de la película. Dicho datos serán descritos en la tabla 4.1.

Sensor	Número 3	Número 626	Número 33
F_0 UV-Ozono (MHz)	29.979	29.9983	29.99762
F_0 Película (MHz)	29.9979	29.9446	29.9286
Factor Q UV-Ozono ($\times 10^4$)	1.3034	2.1275	1.3273
Factor Q Película ($\times 10^4$)	1.3034	4.6788	4.7506
ΔF (KHz)	18.9	53.7	69.02
Espesor (μm)	0.244	0.694	0.892

Figura 4.4: Propiedades de los QCM usados.

Analizando nuestra Tabla 4.1 podemos decir que a mayor espesor de película nuestro cambio de frecuencia (ΔF) es mayor, podemos ver que el mayor cambio de frecuencia es de 68 KHz para la película de mayor espesor (0.89 μm) y el menor ΔF es de 18 KHz para la película de 0.22 μm . Esto se puede ver de manera gráfica en las figuras 4.1-4.2 al ver como se recorre el pico de resonancia marcado en los diferentes procesos de la fabricación de sensor de gas.

El factor de calidad Q, de un circuito resonante es una medida de la eficiencia con la cual este resuena. Formalmente significa que a mayor Q más estrecho es el ancho de banda en el cual el circuito resuena. Q está definido como la razón entre la potencia almacenada y la potencia disipada del circuito [16]. Experimentalmente el factor Q nos muestra la estabilidad del circuito resonante y este factor se obtiene haciendo uso el ancho de banda del circuito y con el pico de resonancia. Podemos ver matemáticamente como hacemos el cálculo de nuestro factor Q en la ecuación 4.1.

$$Q = \frac{Potencia_{almacenada}}{Potencia_{disipada}} = \frac{F_0}{\Delta F} \quad (4.1)$$

Podemos ver que en la Tabla 4.1 hay un cambio de potencia en el factor Q para los sensores que tienen mayor espesor de película lo que nos indica que su ancho de banda no es tan estrecho a cuando estaban nuevos, esto se debe al mismo material depositado en la superficie. Se puede comprobar gracias a los barridos de frecuencias que existe un sólo pico de resonancia y de igual manera la magnitud de la variable ΔF nos indica que no está atenuado nuestro sensor o que se haya perdido su frecuencia de oscilación.

Una vez que se tiene el análisis de los sensores y se comprueba que no hay cambios mayores a una potencia en los factores Q y los cambios de frecuencia son del orden de KHz, en otras palabras que es perceptible su oscilación o que no hay un pico de resonancia atenuado, se procedió a la medición en el sistema estático con los 3 sensores elaborados para caracterizar la respuesta ante los 3 compuestos orgánicos volátiles, etanol, heptano y etil acetato.

4.2. Caracterización de los QCM depositados

El proceso de medición de los sensores de gas a emplear es explicado en la sección 3.4, en las figuras 4.5 se tiene la respuesta del sensor ante el compuesto de etil acetato en forma gaseosa, lo que se puede observar es que la magnitud de la respuesta es distinta para cada sensor con película de espesor diferente cuando son expuestos a las mismas condiciones. Cabe decir que para este COV las respuesta fueron las de mayor magnitud.

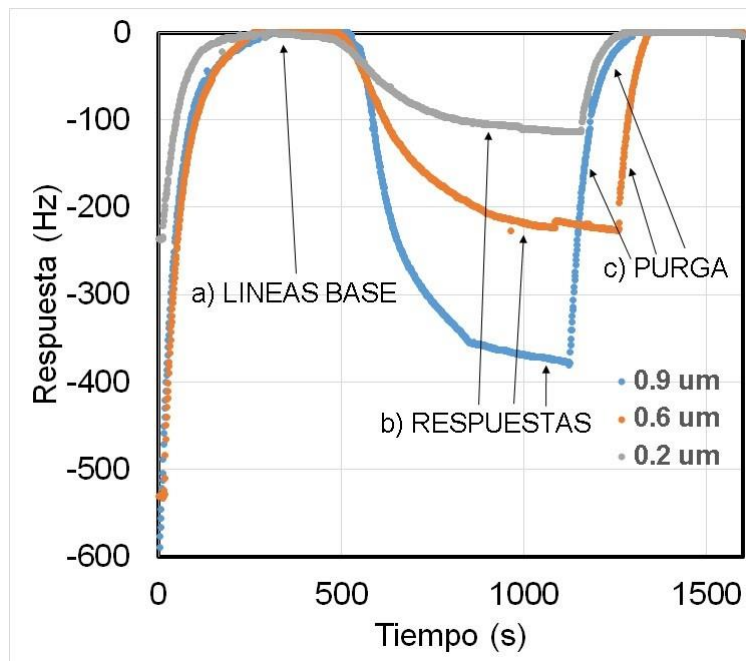


Figura 4.5: Respuestas de los sensores con espesor de $0.2 \mu\text{m}$, $0.6 \mu\text{m}$, $0.9 \mu\text{m}$ ante etil acetato.

Las gráficas mostradas en las Figuras 4.5 tienen la forma común de respuesta para cualquier sensor de gas construido a base de resonadores de cuarzo para un COV cualquiera, en este caso mostrado para los 3 sensores es ante el etil acetato. En la sección 3.4 se comenta sobre el funcionamiento del sistema con una lista de como funcionaba el sistema de medición estático y la forma de obtención de la respuesta de los sensores, por lo que en este apartado se describe con mayor detalle este proceso.

Para los tres sensores se realizó el mismo proceso de medición usando 3 COVs distintos, donde se mantuvo las condiciones de humedad relativa, temperatura y concentración de cada compuesto, realizando un muestro de 5 veces por cada condición establecida para las variables antes ya mencionadas. Lo que nos da un total de 45 mediciones obtenidas, se sabe que el comportamiento de la respuesta es lineal por lo que con este número de repeticiones en la mediciones es suficiente para determinar su comportamiento.

Pasando a la parte de medición, se introduce el sensor a la cámara de teflón y se comprueba en la interfaz de LabView que cuente con la frecuencia correcta para proceder a cerrar la cámara, se espera a la estabilización del sensor o que la frecuencia del sensor

se mantenga en un valor constante (no se tenga cambio de frecuencia o sus variaciones sean de 1 Hz), a esta parte de estabilización se le llama línea base, señalada como a) en la Figura 4.5.

Una vez que se cuenta con las condiciones estables se puede realizar la inyección de muestra líquida del COV a medir y se espera a que se evapore la muestra inyectada para que las partículas del compuesto gaseoso se adhieran a la película del QCM en uso. Durante este proceso de evaporación, en la respuesta del sensor tenemos el proceso de evaporación y difusión dentro de la cámara por lo que se observa un decremento en la respuesta del sensor hasta que todo el COV este completamente evaporado. Este proceso se podrá observar en la interfaz del programa como un decremento en frecuencia de oscilación del sensor, se espera a que haya una estabilidad en el sensor lo que significa que se han adherido la mayor cantidad de partículas posibles, para este caso a dicha estabilidad se le llama respuesta, señalada como b) en la Figura 4.5.

Cuando la respuesta se encuentra estable, se procede a la purga de la cámara de medición (señalado como c) en la Figura 4.5), esto significa que por una de las válvulas que tiene la cámara se le conecta una bomba de vacío para extraer la mezcla del aire con gas e introducir aire limpio del exterior por otra válvula. Se emplea un filtro de silica gel para poder disminuir la humedad relativa del aire en interior de la cámara y de igual manera se corrobora que la temperatura se mantenga igual que al inicio de la medición, esto nos permite corroborar que el sensor regrese al estado del que partió y por lo tanto puede ser utilizado nuevamente.

Si comparamos las respuestas de los sensores que se midieron podemos notar que para el compuesto de etil acetato con las condiciones de 20°C y 20% de humedad relativa se obtuvo una respuesta de 800 Hz para el sensor de $0.9\ \mu\text{m}$ de espesor que en comparación, el sensor de $0.2\ \mu\text{m}$ de espesor tiene una respuesta de 150 Hz , es decir que el espesor de la película influye en la magnitud total de la respuesta ante el gas objetivo. Si graficamos la respuesta como función del espesor a concentración constante podemos observar un comportamiento lineal lo que nos lleva que a un espesor mayor se generan respuesta de mayor magnitud ante el mismo compuesto orgánico volátil.

Por último se puede remarcar que los sensores tienen un tiempo de respuesta prolongado, esto debido al tiempo que tarda el proceso de evaporación, difusión y contacto gas/película sensible en el sistema estático, sin embargo se puede notar que uno de los factores que afecta en la medición es la humedad relativa y la temperatura, esto se pudo apreciar en el seguimiento de la respuesta ante estas 2 variables en el interior de la cámara de medición.

4.3. Análisis de las respuestas obtenidas

En la literatura se encuentra que el comportamiento de los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo es lineal [17], se halló que nuestros datos repiten este mismo comportamiento lo que nos permite buscar este tipo de curva de respuesta del sensor para cada compuesto que se midió, esto se muestra en la Figuras 4.6-4.8 donde se tiene la respuesta del sensor manteniendo las condiciones de humedad relativa a 22% HR y la temperatura a 20°.

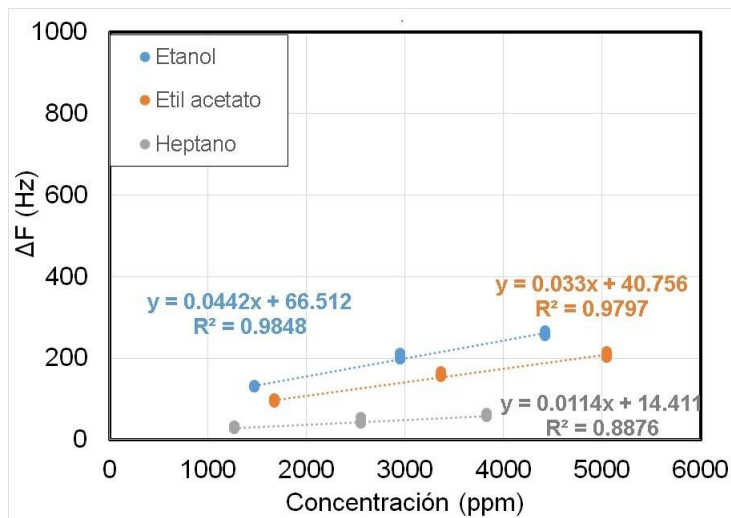


Figura 4.6: Respuesta del sensor con película de $0.2\mu m$ vs concentración.

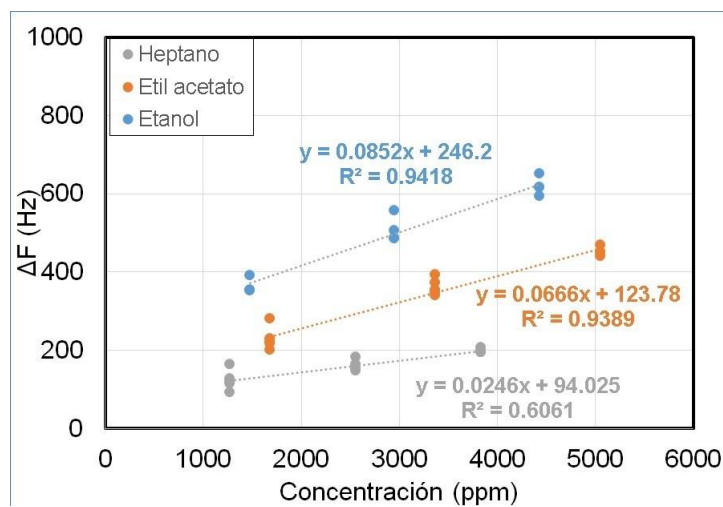


Figura 4.7: Respuesta del sensor con película de $0.6\mu m$ vs concentración.

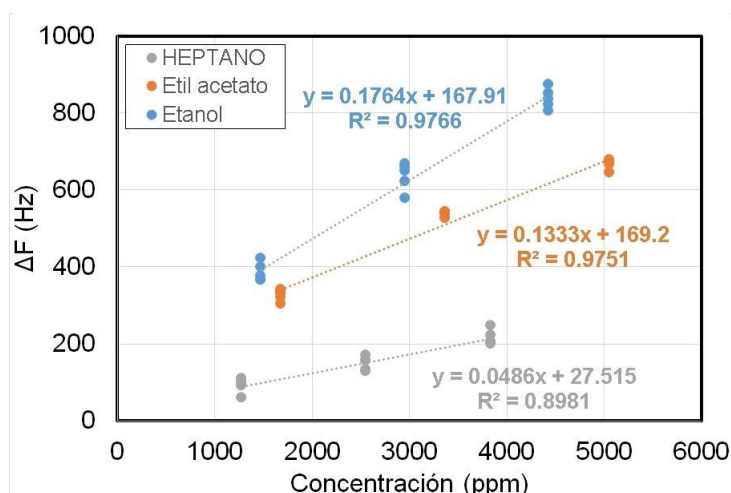


Figura 4.8: Respuesta del sensor con película de $0.9\mu m$ vs concentración.

A los datos experimentales de las figuras 4.6-4.8, se les hizo una regresión lineal y muestran un ajuste adecuado al propuesto para los 3 sensores en los casos de etanol y etil acetato con un coeficiente de R^2 mayor al 0.9 lo que nos dice que la tendencia lineal se ajusta a nuestros valores experimentales. Para el caso del heptano en los 3 sensores el coeficiente de R^2 es menor al que ofrecen los otros gases sin embargo esto es debido a la baja respuesta que se presenta de nuestro sensor ante este COV.

Si reordenamos las mediciones considerando el espesor de la película como parámetro y concentración constante podemos observar que la tendencia lineal sigue apareciendo y lo antes mencionado se sigue cumpliendo, a mayor espesor mayor respuesta se tiene, esto se aprecia en las figuras 4.9-4.11.

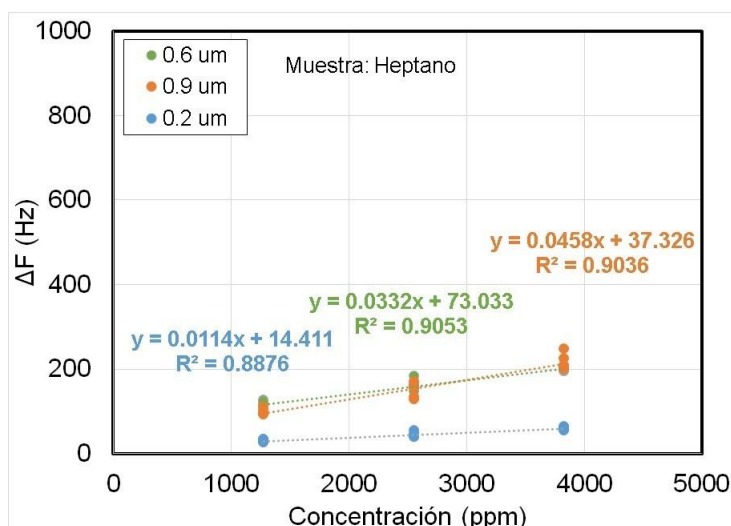


Figura 4.9: Respuesta de los sensores de gas con películas de $0.2\mu m$, $0.6\mu m$ y $0.9\mu m$ de espesor cuando son expuestos ante gas de heptano para distintos valores de concentración.

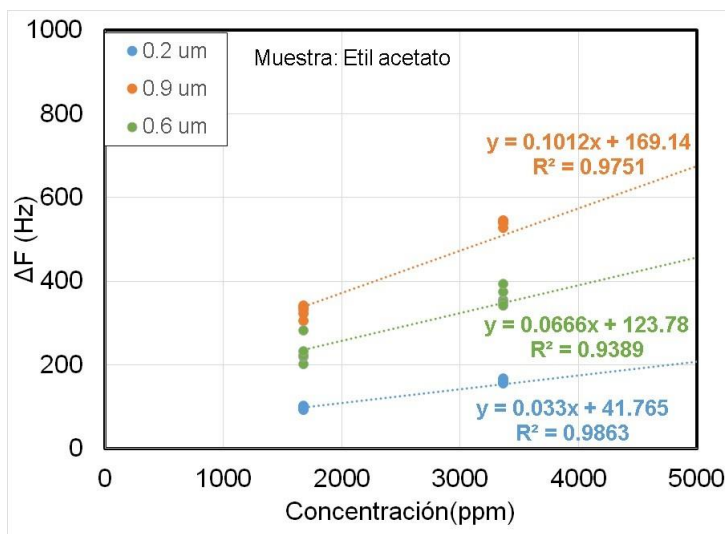


Figura 4.10: Respuesta de los sensores de gas con películas de $0.2 \mu\text{m}$, $0.6 \mu\text{m}$ y $0.9 \mu\text{m}$ de espesor cuando son expuestos ante gas de etil acetato para distintos valores de concentración.

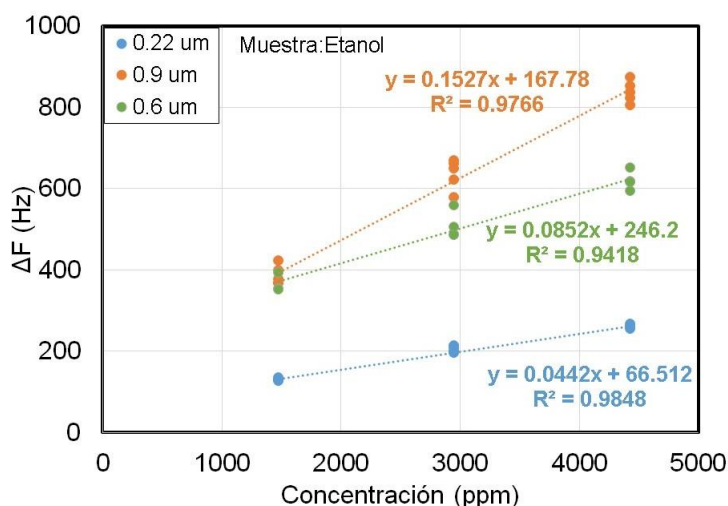


Figura 4.11: Respuesta de los sensores de gas con películas de $0.2 \mu\text{m}$, $0.6 \mu\text{m}$ y $0.9 \mu\text{m}$ de espesor cuando son expuestos ante gas de etanol para distintos valores de concentración.

Gracias a la comparación anterior podemos ver que existe una clara diferencia en el aporte que tiene el espesor de la película para cada gas, se comprueba que a mayor espesor se tiene una mayor cantidad de adherencia de moléculas a la superficie en un intervalo de 300 hasta 400 por ciento más entre el sensor de $0.2 \mu\text{m}$ y el sensor de $0.9 \mu\text{m}$ lo que se traduce en una mayor respuesta.

Al analizar la tendencia que siguen nuestros sensores, se procedió a realizar la comparación entre el espesor de la película contra la respuesta para un gas objetivo a una

concentración constante. Con las figuras 4.12-4.14 se observa que para una concentración de un COV variando el espesor existe un incremento lineal de la respuesta como se ha planteado anteriormente y es posible diferenciar entre el aporte de cada película.

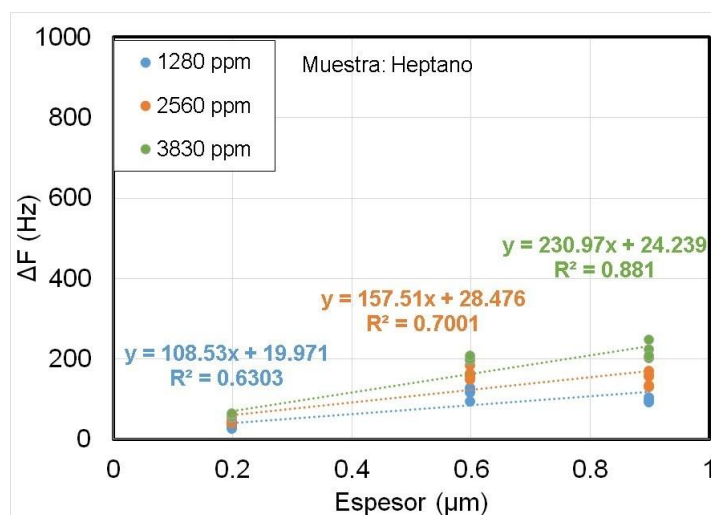


Figura 4.12: Respuesta de los sensores de gas con películas de 0.2 µm, 0.6 µm y 0.9 µm de espesor cuando son expuestos ante gas de heptano para concentración constante.

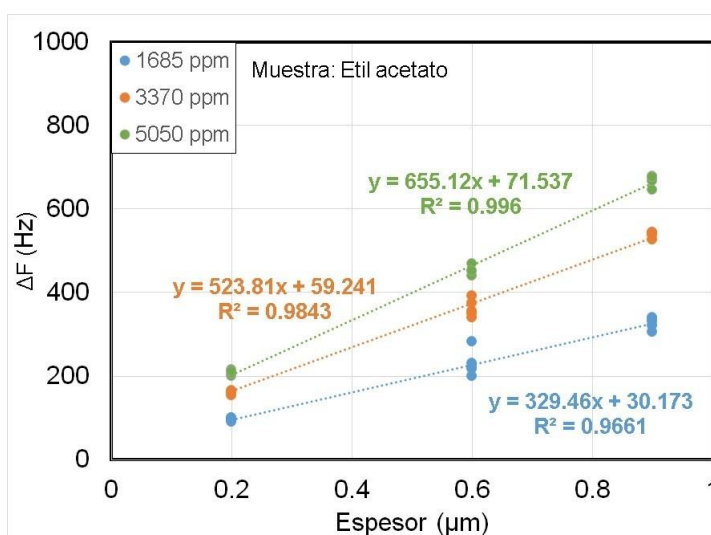


Figura 4.13: Respuesta de los sensores de gas con películas de 0.2 µm, 0.6 µm y 0.9 µm de espesor cuando son expuestos ante gas de etil acetato para concentración constante.

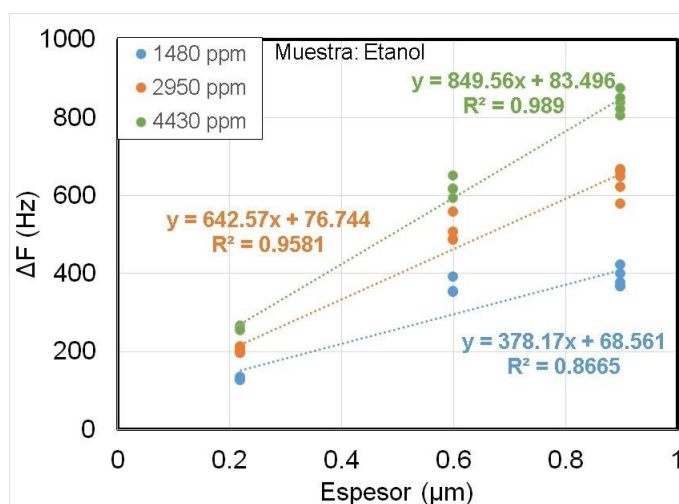


Figura 4.14: Respuesta de los sensores de gas con películas de $0.2 \mu\text{m}$, $0.6 \mu\text{m}$ y $0.9 \mu\text{m}$ de espesor cuando son expuestos ante gas de etanol para concentración constante.

Se puede apreciar que para los casos de etil acetato y etanol las respuestas son de un máximo de 800 Hz para la concentración más grande (6000 ppm) y los coeficientes de R^2 están por arriba de 0.9 . De igual manera como se mencionó anteriormente el gas de heptano muestra también un ajuste lineal sin embargo su coeficiente es menor al 0.9 y la respuesta máxima para este gas a mayor espesor de película es de 250 Hz , esto se debe a que el heptano es un alcano hidrofóbico y no es tan afín como los otros dos compuestos por lo que el compuesto no se adhiere a las moléculas de oxígeno que tiene la película de etil celulosa depositada.

4.3.1. Superficies de respuesta del sensor de gas como función de concentración y espesor

Gracias a los análisis anteriores se tiene una idea de cómo es el comportamiento de los sensores caracterizados a humedad relativa y temperatura constante. Se sabe que a mayor concentración hay un decremento en la frecuencia del sensor y también que a mayor espesor se amplía este decremento de la frecuencia. Hay que decir que para cada gas varía la magnitud del decremento pero en todos se presenta la misma tendencia lineal.

En todos los casos que se han presentado el espesor es un factor a considerar ya que tiene un aporte directo sobre la respuesta del sensor, entonces podemos conjuntar 3 variables para un análisis en tres dimensiones para los gases usados (etanol, etil acetato y heptano), es decir la respuesta como función de la concentración y el espesor de la película sensible.

Se generó una ecuación de la forma $y = mx + b$ ya que en los análisis del capítulo 4.3 podemos ver que existe un comportamiento lineal por lo que la ecuación de un plano tendrá un ajuste cercano a nuestros datos experimentales. Con esto en mente se hizo

con ayuda del programa Origin una regresión multivariable con los datos experimentales tomando como variable dependiente la respuesta y variables independientes el espesor y concentración. Lo que nos da una ecuación de la forma siguiente.

$$R(C, E) = A + m_1C + m_2E \quad (4.2)$$

Se obtuvo el error absoluto de los datos experimentales, este error se usó para el cálculo de las barras de error que se muestran en las Figuras 4.15-4.17 y también se les hace el cálculo de su error relativo porcentual, podemos decir que el error absoluto (Δx) cuantifica la desviación del valor teórico (x) en términos absolutos respecto al valor verdadero (x_0).

$$\Delta x = x - x_0 \quad (4.3)$$

No obstante, en ocasiones es más interesante resaltar la importancia relativa de esa desviación. Por ello, se define el error relativo porcentual como el cociente entre el error absoluto y el valor verdadero multiplicado por un factor de 100 [18].

$$\varepsilon = \frac{|\Delta x|}{x_0} (100) \quad (4.4)$$

El modelo propuesto en la ecuación 4.2 se obtiene gracias a los datos experimentales obtenidos y a la tendencia lineal que se observa en procesos anteriores. Ya con la ecuación generada para cada gas objetivo se procedió a generar un plano con dicha ecuación y compararla con los datos experimentales para observar la incidencia de los puntos generados sobre el plano del modelo propuesto.

Para el caso del compuesto de etanol (Figura 4.16) se tiene que el coeficiente de ajuste R^2 es mayor al 0.9 y se ha calculado con las ecuaciones 4.3 y 4.4 las barras de error de los puntos experimentales junto con el error relativo porcentual de cada espesor con respecto al sistema. Se puede observar que las barras de error aun recaen en el plano generado aun cuando el punto este por arriba o por debajo del plano, de igual manera el error relativo es menor al 10 por ciento lo que indica que no hay gran desviación de nuestros datos experimentales con su plano de ajuste. En la Figura 4.15 se muestran dos perspectivas del plano calculado.

La ecuación de regresión se muestra a continuación:

$$R(C, E) = -238.97869 + 0.10126(C) + 654.26643(E) \quad (4.5)$$

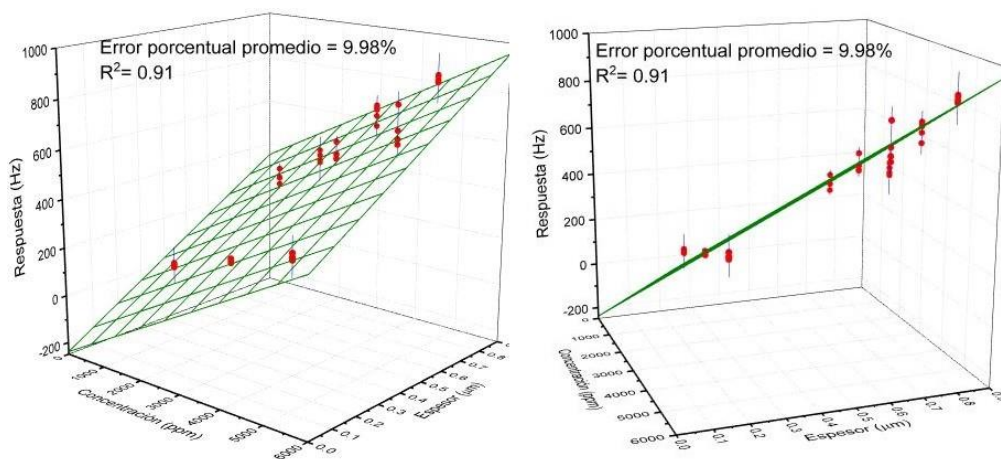


Figura 4.15: Dos perspectivas del plano calculado contra datos experimentales de etanol.

Para el caso del compuesto etil acetato (Figura 4.16) se realizó el mismo tipo de regresión que se maneja para el etanol pero en este caso la respuesta máxima que se tiene es cercana a los 600 Hz y el modelo se ajusta de manera correcta a un ajuste lineal sin embargo hay diferencia con el gas de etanol ya que el coeficiente R^2 está en el valor de 0.86 y el error relativo es del 15 %, lo que sigue estando en un parámetro aceptable aunque no tanto como para el primer compuesto analizado. En la Figura 4.16 se muestran dos perspectivas del plano calculado.

La ecuación de regresión se muestra a continuación:

$$R(C, E) = -196 + 0.6225(C) + 561.39139(E) \quad (4.6)$$

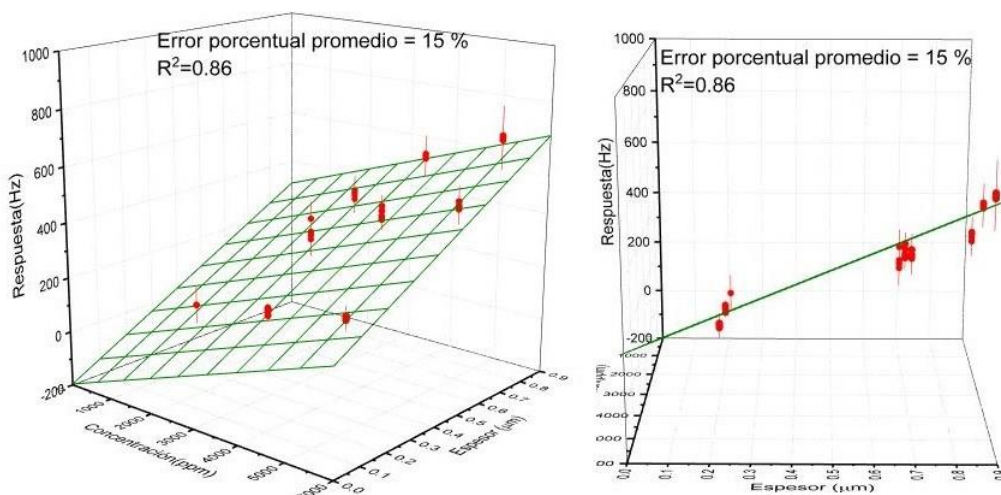


Figura 4.16: Dos perspectivas del plano calculado contra datos experimentales de etil acetato.

Finalmente para el compuesto de heptano, Figura 4.17, fue donde menor respuesta se presentó ya que se obtuvo un cambio de frecuencia máximo de 250 Hz y aunque las

barras de error absoluto siguen incidiendo en el plano generado, sí se puede notar que hay un bajo coeficiente de R^2 en 0.83 y hay un mayor error relativo con valor del 17% a diferencia de los otros gases analizados. En la Figura 4.17 se muestran dos perspectivas del plano calculado.

La ecuación de regresión se muestra a continuación:

$$R(C, E) = -49.72633 + 0.0265(C) + 173.02105(E) \quad (4.7)$$

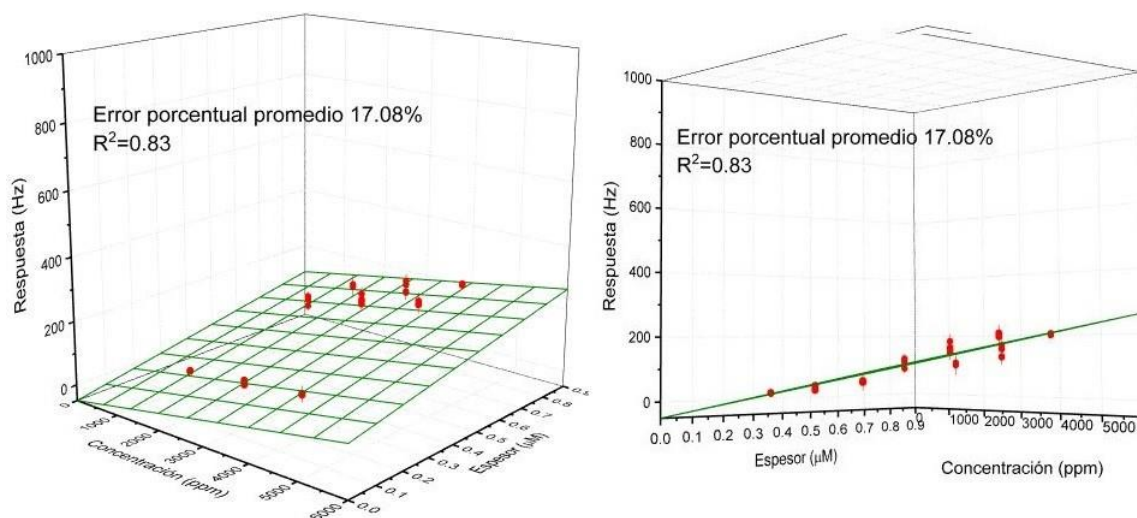


Figura 4.17: Dos perspectivas del plano calculado contra datos experimentales de heptano.

4.4. Comprobación de los modelos propuestos

Como parte final del trabajo de investigación se realizaron nuevas medidas de los sensores ante los compuestos orgánicos volátiles con el fin de comprobar las ecuaciones encontradas. Esta vez sólo se hizo una muestra de cada sensor ante cada COV, por lo que se tiene un total de 9 mediciones, estas mediciones se realizaron con los pasos del sección 3.4 y más a detalle en la sección 4.2 el cual es el mismo proceso con el que se obtienen los datos experimentales trabajados anteriormente y también se conservó la humedad relativa y temperatura constante.

Para el caso del gas de heptano con los datos de comprobación (Figura 4.21) se observa que la mayoría de los datos inciden sobre el plano que se propuso para determinar el comportamiento ante el gas objetivo. De igual manera se puede comparar que el error relativo a comparación con los datos experimentales baja de un 17 a un 14 %.

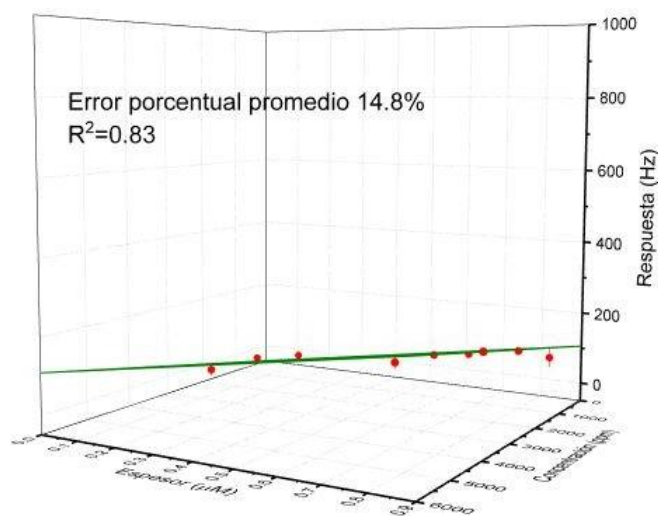


Figura 4.18: Plano propuesto contra datos de comprobación de heptano.

En el segundo caso de comprobación es el gas de etil acetato, en este caso los datos de comprobación no se aprecian tan cerca del plano generado, sin embargo las barras de error absoluto permiten que aun pueden entrar en el intervalo de error, el error relativo porcentual se mantiene en el orden del 15 por ciento como se mostró con sus datos experimentales en la Figura 4.18.

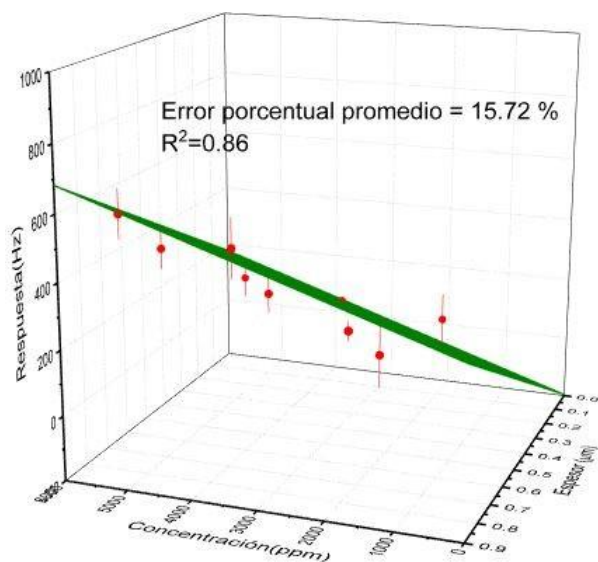


Figura 4.19: Plano propuesto contra datos de comprobación de etil acetato.

El último caso es para el etanol, se aprecia que varios puntos de comprobación caen totalmente sobre el plano y el error relativo es muy bajo, del orden del 10 %, se mantienen la magnitud máxima de respuesta para este compuesto en un valor de 800 Hz, como

en todos los casos anteriores la barras de error absoluto han permitido ver que nuestros puntos están dentro del intervalo de error cercano al plano.

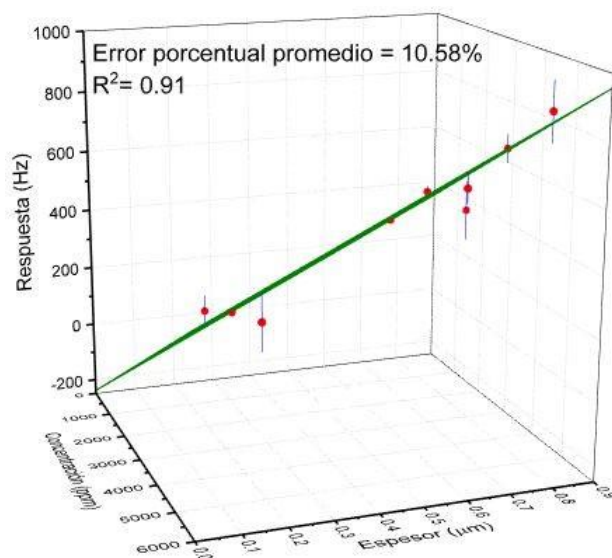


Figura 4.20: Plano propuesto contra datos de comprobación de etanol.

Por último se hace un resumen de las 3 ecuaciones obtenidas anteriormente pero ahora se dejan en términos del espesor y la respuesta del sensor para poder obtener la concentración del compuesto.

Ecuación etanol	$C(E,R) = \frac{R + 238.9 - 654.26 E}{0.10126}$
Ecuación etil acetato	$C(E,R) = \frac{R + 196 + 561.39139(E)}{0.6225}$
Ecuación heptano	$C(E,R) = \frac{R + 49.72 - 173.02(E)}{0.0265}$

Figura 4.21: Tabla con ecuaciones para encontrar la concentración para cada gas objetivo.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se hizo un estudio del aporte de espesor y concentración de 3 gases objetivos a la respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo con película sensible del polímero etil celulosa.
- Se encontró que al tener un proceso de limpieza de los resonadores de cuarzo se mantiene el pico de resonancia igual al que se obtuvo después de quitar capucha protectora del QCM.
- Se generaron 3 sensores de gas con películas de distinto espesor por el método de depósito por Casting. Generando espesores de $0.2 \mu m$, $0.6 \mu m$ y $0.9 \mu m$.
- Se observó que a una humedad del 20 % y temperatura a $20^{\circ}C$ se tiene una estabilidad en los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo.
- Se puede apreciar que para cada sensor con espesor diferente se observa una diferencia entre cada respuesta para los gases.
- Se obtuvo que el comportamiento de la respuesta del espesor de la película es lineal, es decir a mayor espesor mayor será la magnitud de la respuesta y viceversa.
- Los planos generados para cada gas objetivo se ajustan de manera correcta a los datos experimentales obtenidos, esto debido a que en los análisis anteriores se observa una tendencia lineal en la respuesta.
- Se comprobaron las ecuaciones de cada plano con datos de comprobación y los errores relativos son de baja magnitud por lo que nuestros modelos propuestos funcionan para los 3 gases.

- Se encontró una ecuación que compensa el efecto del espesor de la película sensible para humedad y temperatura controladas.
- De los sensores fabricados se encontró que la respuesta de mayor magnitud es para el compuesto de etanol, seguido por el etil acetato y por último el heptano, esto debido a su estructura molecular.
- Se sabe por la literatura que los sensores fabricados pueden llegar a tener un tiempo de vida de 2 años si son guardados en una cámara de disección.
- Una de las desventajas del método de Casting es la reproducibilidad de espesores de película sin embargo se compensa con su facilidad de uso y su bajo costo.
- La sensibilidad del sensor es para el caso de etanol $10 \frac{Hz}{ppm}$, etil acetato $2 \frac{Hz}{ppm}$ y para heptano $38 \frac{Hz}{ppm}$

5.1. Trabajo a futuro

- Obtener nuevos de datos de cada gas en los sensores fabricados para la comprobación de nuestro modelo.
- Medir con diferentes valores de humedad relativa en la cámara de medición para comprobar el impacto que tiene sobre la respuesta.
- Observar la influencia del espesor en la respuesta de los sensores en el intervalo de $0.1 \mu m$ a $1 \mu m$.
- Mejorar el diseño del sistema estático ya que el proceso de medición puede llegar a ser lento debido a que sólo se puede introducir un sensor por medición y es difícil replicar las condiciones en cada medición realizada.
- Participación en congresos.
 - Se participó en el programa "Haciendo Ciencia en la BUAP Primavera XIII".
 - Se participó en el LXI Congreso Nacional de Física.

Bibliografía

- [1] Gardner, J. W., Bartlett, P. N. Electronic Noses: Principles and Applications. Oxford University Press 1-5. Oxford USA, 1999.
- [2] Iveth Moreno. (3 de julio del 2009). La nariz electrónica: Estado del arte. Revista Iberoamericana de automática e informática industrial, 6, 76-91. 29 de octubre del 2018, De RIAI Base de datos.
- [3] Pallas Areny, Ramón. Sensores y Acondicionadores de señal. (4 Vol.) .Marcombo.
- [4] Arnau, A. Piezoelectric Transducers and Applications. Springer-Verlag. Berlin. 1-100, 2004.
- [5] The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. (-). Glosario. 07 de agosto del 2018, de U.S. EPA Sitio web: <https://brownfieldstsc.org/glossary.cfm?q=1>
- [6] Absorción. Sitio: Definición ABC. Fecha: 25/03/2009. Autor: Florencia Ucha. URL: <https://www.definicionabc.com/general/absorcion.php>
- [7] Muñoz-Aguirre, S., Nakamoto, T., Moriizumi, T. Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer. Sensors and Actuators B. 105, pp. 144-149, 2005.
- [8] E. Flores-Flores. (3 de agosto del 2010). Construcción y caracterización eléctrica de una microbalanza con $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 23, 153-160.
- [9] SIDLEY CHEMICAL. (2016). Etil celulosa. 11 de febrero del 2017, de SIDLEY CHEMICAL CO.,LTD. Sitio web: celluloseether
- [10] INSHT. (1994). ACETATO DE ETILIO. 08 de agosto del 2018, de INSHT Sitio web: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0367>
- [11] INSHT. (1994). HEPTANO. 08 de agosto del 2018, de INSHT Sitio web: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/601a700/nspn0657>
- [12] Marcos Rodriguez Torres. Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en temperatura. Tesis de licenciatura. FCFM-BUAP. 2015

- [13]CORQUIVEN. (2000). HOJA DE SEGURIDAD ALCOHOL ETILICO. 28 de octubre del 2018, de Corporación Química Venezolana Sitio web: [http : //iio.ens.uabc.mx/hojas - seguridad/alcohol-etilico.pdf](http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/alcohol-etilico.pdf)
- [14] [http : //www.silicagel.com.mx/gel-silice.aspx](http://www.silicagel.com.mx/gel-silice.aspx)
- [15]Muñoz Aguirre, Severino., López Casique, Azucena., Alcántara Iniesta1, Salvador., Castillo Mixcóatl, Juan., Beltrán Pérez, Georgina., Muñoz Aguirre, Narcizo. (2014). High-Resolution Gas/Odor Sensors Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance. Sensors and Materials, Vol. 26, No. 3, 131–136.
- [16]Facultad de Matemática, Astronomía y Física. El Q de un circuito. 05 de noviembre del 2018, de FAMAF
- [17]Alassi A, Benammar M, Brett D. Quartz Crystal Microbalance Electronic Interfacing Systems: A Review. Sensors. 2017; 17(12):2799.
- [18] Antonio Miguel Posadas Chinchilla. (-). ANÁLISIS DE ERRORES Y TRATAMIENTO DE DATOS. 08 de noviembre del 2018, de Universidad de Almería