



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO
MATEMÁTICAS

“Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo a diferentes temperaturas”

Tesis presentada para adquirir el grado de:
Licenciado Física Aplicada

Por:

Marcos Rodríguez Torres

Asesorado por:

Dr. Severino Muñoz Aguirre

M.C Azucena López Casique

Puebla, Pue. Agosto 2015

DEDICATORIA

Este trabajo se lo quiero dedicar a mi familia, que me entiende y comprende acerca de los temas de ciencia que en más de una ocasión saque a flote y con gusto se platicamos.

A mi madre María Ofelia Verónica Torres Flores le dedico mi trabajo ya que jamás me dejo abandonado incluso en los peores momentos y que con sus ánimos me alentaba a continuar.

A mi padre Marco Alejandro Rodríguez Tecpan que me proporciono las herramientas para poder continuar con mis estudios sin pedir nada a cambio.

A Emmanuel Rodríguez Torres que sé que con esmero y mucho esfuerzo también está logrando terminar su carrera y de quien me siento orgulloso y espero que logre también alcanzar sus metas.

A mi novia la Licenciada en Ciencias Químicas Nancy Lara Sánchez a quien conocí hace 5 años y que a pesar de los múltiples problemas que hemos pasado seguimos los 2 buscando un futuro.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis el Dr. Severino Muñoz Aguirre, quien tengo el gratificante gusto de conocer y ha estado apoyándome a forjarme en este ámbito académico y de ciencia, que mediante su constante preocupación se ha logrado alcanzar cada uno de los retos impuestos. Aún queda mucho camino por recorrer y estoy convencido que bajo su asesoramiento se lograran alcanzar metas aún mayores.

Gracias a mi coasesora de tesis Azucena López Casique a quien conozco desde hace 3 años y que he tenido el gusto de trabajar a la par, la reprimendas, las largas conversación y sobretodo la amistad que se ha forjado me han servido para llegar a este punto de mi carrera.

Gracias a Diana López Maldonado quien es otra persona a quien he conocido por apoyar incondicionalmente tanto a David como a mí en nuestro trabajo dentro y fuera del ámbito académico.

A mi amigo de la carrera David Silva Apango que a pesar de tener nuestras diferencias hemos logrado trabajar juntos y con quien he compartido una estancia de investigación e incluso trabajos de investigación, la amistad no se acaba y mucho menos las metas que tenemos. Hoy continuamos en Puebla pero mañana despertaremos en Japón.

A mis compañeros de laboratorio José de Jesús, Tere y Marco con quienes he compartido reuniones, risas y sobre todo su apoyo incondicional.

Al Dr. Juan Castillo Mixcoatl y la Dra. Georgina Beltrán Pérez quienes han sido parte de mi formación académica y quienes también incentivaron a seguir con el gusto y amor que tengo por la física.

Por ultimo a mis amigos de generación Luke, Oswaldo y Oscar que bien nació la amistad en primera por la carrera y segunda por los juegos, hemos estado ahí para compartir buenos momentos de nuestras vidas, también agradezco a las personas me han brindado su apoyo Cristian, Paola, Daryin, Joseph y Alan.

Contenido

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
Resumen.....	6
1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 Justificación.....	9
1.2 Objetivo general.....	11
1.3 Objetivo específicos.....	11
2. MARCO TEÓRICO.....	12
2.1 Nariz Electrónica.....	12
2.2 Sensor.....	13
2.3 Tipos de sensores de gas.....	14
2.3.1 Tipos de sensores basados en variaciones eléctricas.....	14
2.3.2 Tipos de sensores basados en otros tipos de variaciones.....	16
2.4 Microbalanza de Cristal de Cuarzo QCM (Quartz Crystal Microbalance).....	20
2.5 Ecuación de Sauerbrey.....	22
2.6 Ecuación de concentración (ppm).....	24
2.7 Etanol.....	25
2.8 Etil celulosa.....	26
2.9 Tipos de depósito.....	26
2.9.1 Inmersión.....	27
2.9.2 Evaporación.....	27
2.9.3 Spray.....	28
2.9.4 Casting.....	29
2.9.5 Atomización Ultrasónica.....	30
3. EXPERIMENTO.....	33
3.1 Deposito de películas.....	33
3.2 Sistema estático de medición de respuesta de sensores.....	33
3.3 Relación de la frecuencia y temperatura.....	37
3.4 Proceso para detección de Compuesto orgánico volátil en forma gaseosa.....	38
3.5 Selección de QCM.....	40
4. RESULTADOS.....	43

4.1 QCM Depositados	43
4.2 Caracterización de los QCM depositados.....	45
4.3 Análisis de las curvas de respuesta	48
4.4 Comportamiento de la respuesta en función de la temperatura.....	54
4.5 Superficies de Respuesta	58
5. CONCLUSIONES	62
5.1. TRABAJO A FUTURO	63
BIBLIOGRAFÍA	64

Resumen

El presente trabajo se realizó un estudio del efecto de la temperatura en los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo, tratando con ello de encontrar una ecuación que compense este efecto. Para ello se partió desde el planteamiento que en la rama industrial se generan gases nocivos como son los compuestos orgánico volátiles que causan problemas de salud al ser humano por lo que es necesario tener un instrumento que sea capaz de reconocer olores específicos, aquí es donde se emplea la nariz electrónica, se da una breve explicación de cómo ha ido evolucionando este concepto hasta ser definido y su estructura.

La nariz electrónica logra detectar olores mediante sensores así que analizaron los tipos de sensores que son usados y bajo la imposición de características como lo son costo de producción, facilidad de producción, miniaturización, etcétera y se seleccionaron los sensores que trabajan con películas de polímeros por su gran variedad. La razón es que son sensibles a compuestos orgánicos volátiles, las películas se depositaron sobre resonadores de cuarzo.

Nuestros resonadores de cuarzo tienen distintas propiedades que los hacen ideales y en conjunto con la película sensible depositada son capaces de detectar gases. Dentro de las propiedades de los resonadores están la sensibilidad a los cambios de masa, la densidad, tipo de corte, grosor del corte de la oblea de cuarzo y que son afectados por variables ambientales como lo es la temperatura, ya que esta tiene una fuerte influencia sobre ellos.

Para poder depositar las películas sensibles a los resonadores de cuarzo se analizaron 5 técnicas de depósito, se decidió usar la técnica que tiene por nombre atomización ultrasónica, debido a que esta técnica permite controlar la escala de ultrasonido, tiempo de exposición y flujo de aire. Se lograron obtener sensores con películas de distintos grosores, en total se obtuvieron veinte un sensores, pero solo se usaron tres. Se midió su respuesta ante cambios de concentración y diferentes temperaturas.

Mediante el análisis de las respuestas obtenidas se obtuvieron 3 ecuaciones que describen la cantidad de concentración de gas que detectan los sensores en términos de la respuesta y la temperatura a la que se encuentren los sensores, siendo la ecuación para cada

uno de los sensores de la forma general $C(ppm) = mT^2 + m_1T^n\Delta f + m_2\Delta f$, con n un numero entero positivo, T la temperatura y Δf la respuesta del sensor.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de sensores ha sido ampliamente investigada y utilizada para detección de gases. Debido a las diferentes aplicaciones y limitaciones inherentes de la tecnología para detección de gases, se ha logrado tener diversos escenarios con mejoras de la calibración de los sensores de gas.

Los sensores de gas como aplicación a sistemas inteligentes han tenido mayor atención tanto para la industria como para la investigación. Algunos ejemplos de aplicaciones se encuentran en la producción industrial, la detección de gases orgánicos volátiles, la industria automotriz para detectar gases contaminantes de los vehículos, aplicaciones médicas para simular el sistema olfativo humano, en la supervisión de calidad del aire en interiores, principalmente en la detección de monóxido de carbono, así como también en estudios ambientales como lo es el monitoreo de gases que crean el efecto invernadero.

Existen diferentes tipos de sensores los cuales son utilizados para elaborar narices electrónicas, sin embargo, se deben tener algunas consideraciones, como son, el bajo costo, el fácil desarrollo, así como que tengan una respuesta inmediata.

Dentro de la gran diversidad de sensores se emplearon los QCM (Quartz Crystal Microbalance) para la detección de compuestos orgánicos volátiles (COV) y en específico etanol. Los QCM son usados en distintos ámbitos pero presentan problemas comunes ante factores ambientales como la temperatura por lo que es necesario compensar este factor en el estudio de sus respuestas.

Se elaboraron sensores de gas a base de QCM mediante método de atomización ultrasónica y se sometieron a estudio su respuesta bajo la hipótesis de que la temperatura es un factor relevante en las respuestas de detección de gases de etanol (compuesto orgánico volátil) y así obtener mediante una ecuación la respuesta de estos sensores compensando la temperatura.

1.1 Justificación

Los seres humanos nos basamos en nuestros sentidos para poder reconocer nuestro entorno, un ejemplo claro de ello es el olfato. Sin embargo, al igual que cualquier otro sentido éste se encuentra limitado en la capacidad para identificar olores simples en mezclas con tres o cuatro componentes siendo esto lo máximo, al ser esta limitante la habilidad de identificar componentes individuales de mezclas que aparecen siendo una propiedad inherente del olfato donde esta se relaciona a la experiencia del sujeto o el tipo de olor. Para poder sobrepasar estas limitaciones se conjuntan la tecnología y la fisiología dando lugar a nuevos instrumentos electrónicos que amplían el horizonte de nuestras capacidades logrando tener un mejor control sobre lo que podemos reconocer.

El sentido del olfato es un órgano que es capaz de detectar diferentes olores, pero que pasado determinado tiempo tiende a perder sensibilidad impidiendo diferenciar entre olores, de este hecho surge la idea de la nariz electrónica.

Algunas áreas de investigación e industriales en las cuales son de gran utilidad las narices electrónicas son: la industria automotriz, la medicina, la supervisión de la calidad del aire y algunos estudios ambientales.

Enfocándonos a aplicaciones en la industria alimenticia muchos de los productos despiden un conjunto de aromas; es decir liberan en el ambiente gases como lo es etanol que para nuestro olfato son imperceptibles (umbral de detección del olfato es de 10^{12} ppm para etanol) [1] e incluso pueden ser dañinos por lo que la idea de la nariz electrónica en la detección de dichos gases es importante ya que sin necesidad de tener contacto directo con el producto podemos reconocer cuando alguno de ellos se encuentre en mal estado, el umbral de detección para una nariz electrónica va 50 a 5000 ppm para etanol por lo que su detección [2].

De manera general la mayoría de los objetos tienden a sufrir cambios en relación a la temperatura donde se encuentren, este es el caso de los gases e incluso de los sensores los cuales conforman como estructura primaria de la nariz electrónica, los sensores de gas

pueden presentar problemas de sensibilidad e incluso deformación ante factores ambientales como lo es la temperatura.

El presente trabajo se enfocó en estudiar los sensores de gas a base de resonadores de cuarzo (QCM) bajo el efecto de la temperatura, debido a que los QCM son ideales para trabajar en la mayoría de los lugares como industrias e interiores de edificios para monitoreo de aire, además de que son sensibles a los cambios de masa que están representados por concentraciones de gas pero recalcando que la temperatura afecta la forma en que responden, ya que produce cambios de masa y esto se ve reflejado en la respuesta del QCM.

En años recientes el uso de QCM con películas sensibles para la detección ha ido en incremento siendo desde algunos cientos de artículos en los 1950-1980 e incrementando de manera drástica del 2001 a la fecha con alrededor de 4000 artículos, esto nos dice que su empleo e incluso aplicaciones han ido en incremento [3].

Dentro de algunos de los materiales reportados como películas sensibles encontramos polianilina que es un material sensible ante la presencia de alcoholes como etanol, metanol, 1-propanol y 2-propanol, otros materiales son etilenimina que es sensible a metil mercaptano, el fluoruro de vinilideno es sensible ante metilfosfonato de dimetilo, calixareno y etil celulosa detecta compuestos organico volátiles, entre otros y que dependiendo de la aplicación varia la película sensible. Como se acabó de describir, estas películas en general son usadas para la detección de los gases ya mencionados, pero incluso se pueden tener aplicaciones médicas las cuales no se mencionan ya que no son de interés para este trabajo.

A pesar de contar con una gama amplia de películas sensibles, el rango de detección para los analitos mencionados van de 2-17 mg/l para alcoholes como lo son etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol [4], para otros compuestos como son el tolueno, p-xileno, isómeros xilenos tenemos rangos de que van de 0- 200 ppm¹ [5] y para esterres, ácidos, aldehídos, óxido nitroso tenemos que el rango va de 0-50 ppm [6].

A pesar de contar un una gran diversidad de películas sensibles y compuestos a detectar todos tienden a tener problemas con la temperatura como lo menciona Rocklein M.N. que hace realizo un estudio de la temperatura y como induce cambios de masa en los

¹ Partes por millón.

depósitos[7], otros autores como D. Johannsmann quien estudio el efecto que tiene el cuarzo al expandirse y contraerse por efectos de la temperatura [8] e incluso se tienen reportes de la dependencia de la temperatura y la respuesta de un resonador con una cubierta capaz de absorbas partículas de gas, separando los 2 tipos de efectos que producen cambios en la respuesta (temperatura y cambios de masa) se pueden identificar y cuantificar las partículas absorbidas [9]

En vista de la problemática anteriormente descrita se plantearon objetivos bajo los cuales se desarrolló el presente trabajo.

1.2 Objetivo general

Estudiar el comportamiento de los resonadores de cuarzo bajo los efectos de la temperatura y hallar una ecuación que compense este factor.

1.3 Objetivo específicos

- Caracterizar el método de depósito de películas sensibles a los QCM.
- Caracterizar distintos sensores en temperatura.
- Analizar el comportamiento de los sensores en temperatura.
- Interpolar las curvas de respuesta de los sensores caracterizados.
- Desarrollar un programa que despliega las características de los sensores caracterizados en temperatura

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Nariz Electrónica

Alrededor del año 1920 Zwaardemaker y Hogewind sugirieron que el olor puede ser detectado mediante la medición de carga eléctrica cuando gotas de una solución se rompen y difunden, estas gotas son parte de una solución de agua y el olor a detectar [10], pero el primer reporte experimental de una nariz electrónica fue realizado por Hartman y colegas quienes describen que un sensor electroquímico que consiste de un alambre de metal pulido con microelectrodos los cuales tienen contacto con la superficie de una barra porosa y ambas se sumergen en una solución que contenga electrolitos. Posteriormente variaron el metal de los electrodos, los electrolitos y diferencial de potencial aplicados, para construir distintos tipos de sensores.

Posteriormente fue Moncrieff quien trabajo con un simple termistor recubierto con diferentes materiales, logro obtener un arreglo de 6 termistores con distintos recubrimientos (vinil clorhídrico, gelatina y comida vegetal, entre otros) resultado un instrumento capaz de discriminar una gran numero de diferentes olores.

Los estudios sobre narices electrónicas continuaron en el año 1965 aparecieron 2 grupos el de Buck y el equipo de Dravnieks and Trotter quienes se montaron al desarrollo de la nariz electrónica. Pero no fue hasta 1991, en una sesión de NATO que fue una convención de sensores químicos avanzados, donde Gardner define y usa el término de nariz electrónica por primera vez [11].

La nariz electrónica es un instrumento electrónico que se compone de un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, con la capacidad de reconocer olores simples o complejos [12]. La Figura 1 muestra un esquema en el cual se describen las etapas fundamentales de una nariz electrónica, en comparación con el olfato humano, estas etapas se dividen en 3, las cuales corresponden a la parte de sensores, la señal que obtiene por parte de los sensores y la interpretación de estas señales.

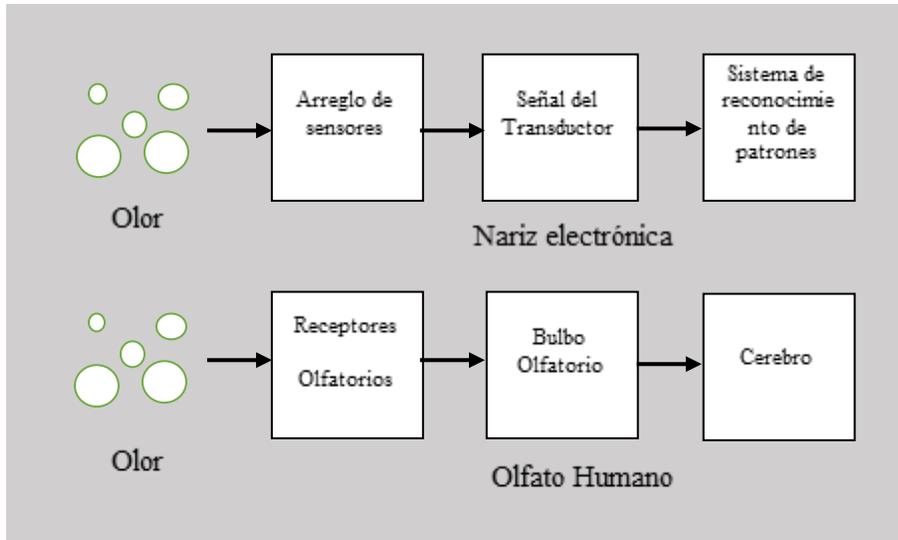


Figura 1. Arreglo general de una nariz electrónica.

2.2 Sensor

Un sensor (Figura 2) es un dispositivo que, a partir de la energía del medio donde se mide, da una señal de salida transducible que es función de la variable medida. La señal transducible puede ser transformada a una señal como es mecánica, térmica, magnética, eléctrica, óptica y molecular [13].

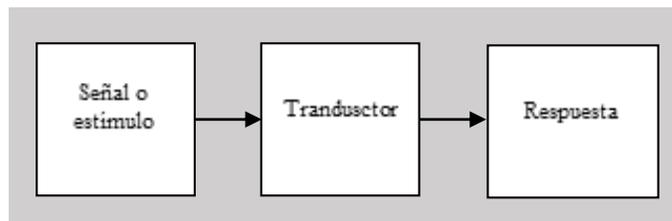


Figura 2. Estructura de un sensor.

A pesar de que el termino sensor y transductor se emplean a veces como sinónimos, el primero sugiere un significado relacionado a la ampliacion de los sentidos para adquirir un conocimiento de cantidades fisicas que, por su naturaleza o tamaño, no pueden ser

percibidas directamente por los sentidos mientras que transductor sugiere que la señal de entrada y la de salida no deben ser homogéneas.

2.3 Tipos de sensores de gas

La tecnología de sensores de gas puede clasificarse principalmente en 2 grupos como se ven en la Figura 3: los que están basados en variaciones de propiedades eléctricas y otros tipos de propiedades. Para cada grupo tenemos variados sensores que van desde óxido-metalico semiconductor hasta materiales calorimetricos.

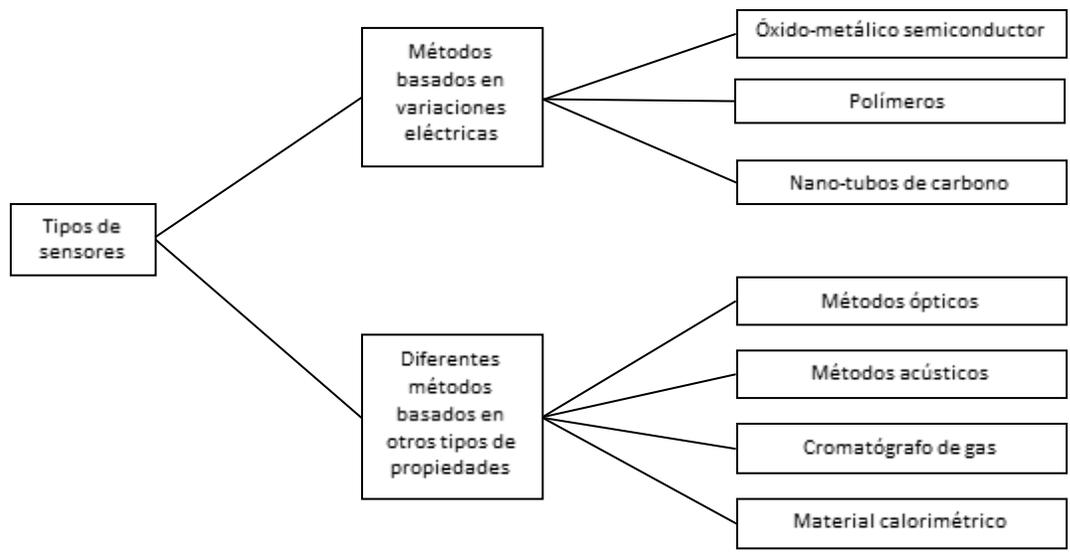


Figura 3. Tipos de sensores y su clasificación.

2.3.1 Tipos de sensores basados en variaciones eléctricas

Óxido-metalicos semiconductores: son sensores de alta sensibilidad ante la temperatura (Figura 4). Por lo general son aplicados a gases combustibles a través de reacciones redox entre el gas y la superficie del óxido. La reacción se lleva cabo en 2 etapas. La primera es cuando las partículas se distribuyen a través de la superficie del material el cual reacciona al gas y se ve reflejado en una variación de la resistencia eléctrica del sensor. Trabajan en un

rango de temperaturas que van desde 25°C a 500°C y como medio activo usa SnO_2 pero presenta problemas de selectividad potencial dentro de las aplicaciones cuando se desvían del valor óptimo de temperaturas ya mencionadas, incluyendo que son de altos costos y de una configuración complicada cuando se trabajan a temperatura ambiente [14][13].

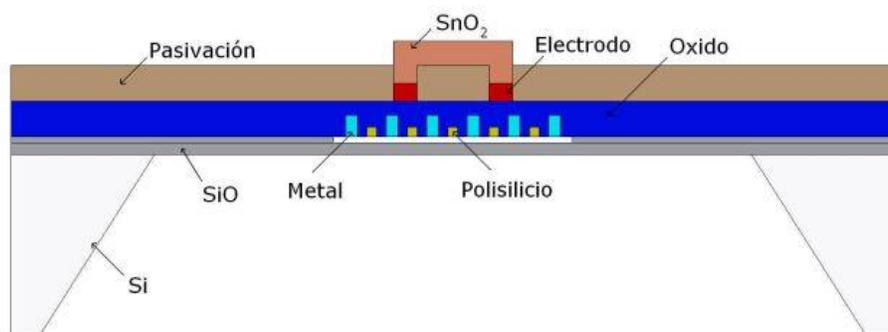


Figura 4. Estructura de un sensor basado en óxido metálico semiconductor [30].

Polímeros: generalmente están basados en semiconductores óxido metálicos con películas de polímeros (Figura 5) por lo cual presentan una gran sensibilidad a gases inorgánicos (ej. amoníaco) y algunos compuestos orgánicos volátiles (ej. alcoholes² y formaldehidos³). El problema de estos COV es que algunos son nocivos para la salud y se encuentran comúnmente en productos comunes de casas o incluso industriales los cuales por ser volátiles se llegan a vaporizar fácilmente a temperatura ambiente. Por lo que su monitoreo es necesario tanto para trabajadores como para residentes. La aplicación se enfoca a la detección de COV a través de una película basada en polímero [15].

Los sensores a base de polímeros funcionan mediante la exposición de la película del polímero ante el COV en forma gaseosa la cual por propiedades físicas del mismo polímero como son la masa y efectos dieléctricos se verán reflejadas con la absorción del gas, básicamente el mecanismo de fisisorción⁴ induce un dipolo.

² Compuesto químico orgánico que contiene un grupo hidroxilo (-OH) en sustitución de un átomo de hidrogeno, enlazado de forma covalente a un átomo de carbono.

³ Aldehído de olor irritante, que procede de la deshidrogenación del alcohol metílico; se emplea en la fabricación de plásticos.

⁴ El proceso físico de la fisisorción es aquel por medio del cual, un elemento o compuesto químico, se adhiere a una superficie, que puede estar formada por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie absorbida conserva su naturaleza química.

La ventaja que se tiene sobre los sensores con películas de polímeros es que trabajan a temperaturas ambiente, son altamente sensibles, tienen tiempos de respuesta cortos, consumen poca energía llegando inclusive a trabajar con pilas comerciales, el costo de fabricación son bajos, su adquisición es sencilla y de fácil reproducibilidad [16].

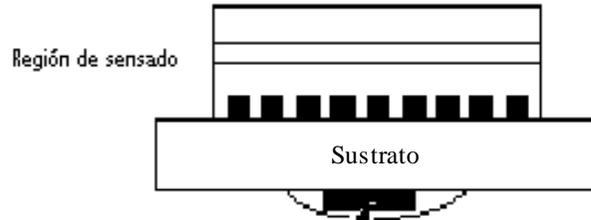


Figura 5. Estructura de sensores a base de polímeros [22].

Nano-tubos de Carbono: debido a sus propiedades únicas tienen un mayor rango de sensibilidad en comparación a otros sensores, esto se refleja en que tienen la capacidad de responder a concentraciones de gas (ej. alcoholes, amoníaco, dióxido de carbono, óxido nítrico) a temperaturas ambiente (Figura 6).

Requieren de técnicas de micro-fabricación, fuente de alimentación de mayor potencia y electrónica *ad-hoc*⁵ si se quieren usar como material para sensar [17].

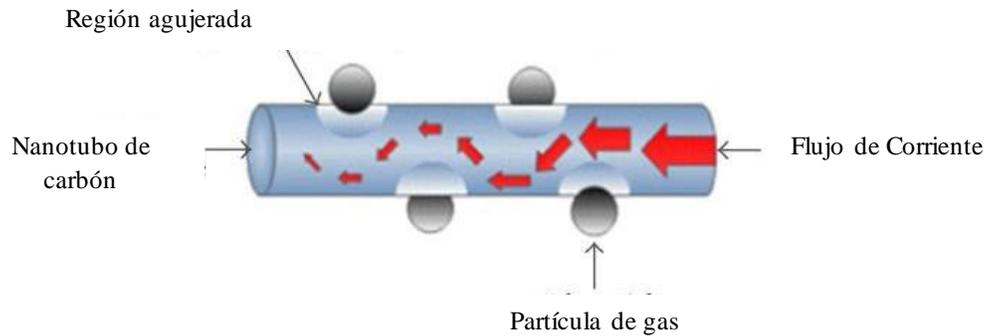


Figura 6. Estructura del sensor de nanotubos de carbono.

2.3.2 Sensores basados en otros tipos de variaciones

⁵ Que está hecho especialmente para un fin determinado o pensado para una situación concreta.

Métodos ópticos: es un método sencillo y de alta sensibilidad en comparación a métodos no ópticos, además el tiempo de vida es mayor y se disminuye el tiempo de respuesta. No se deteriora por cambios en el medio ambiente o por venenos catalizadores causados por gases específicos. Regularmente son usados para espectroscopia pero se encuentran restringidos en la miniaturización además de que tienen costos muy altos. Pocos son los sensores de gas comerciales que están basados en principios ópticos. Trabajan mediante el espectro de absorción o emisión como se ilustra en Figura 7 [18].

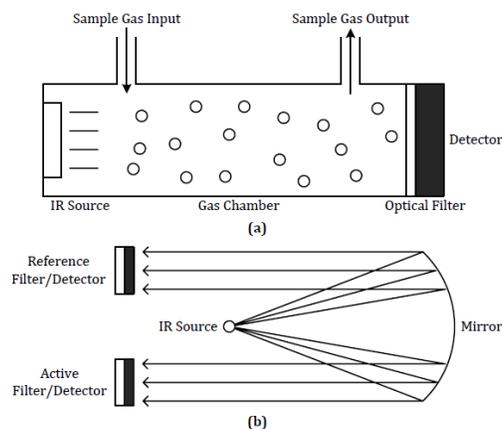


Figura 7. Sensor de gas de fuente IR (a) basado en la espectrometría de absorción básica, (b) Con referencia a un filtro/detector [22].

Métodos Calorimétricos: Se encuentran constituidos principalmente por pellistores, que son un tipo de sensor de gas eléctrico los cuales son calorimétricos en la naturaleza. Son de estado sólido para detectar gases combustibles. Su estructura está conformada por pequeñas esferas cerámicas que actúan como catalizador-cargados cuya resistencia varía en presencia del gas objetivo por lo que el término “pellistor” es la combinación de “pellet” (bolita) y “resistor” (resistencia) (Figura 8). Ya que los pellistores del sensor de perla catalítica son calentados hasta unos 450 °C, puede funcionar como una fuente de ignición para los combustibles si la temperatura de ignición del combustible es inferior a 450 °C [19].

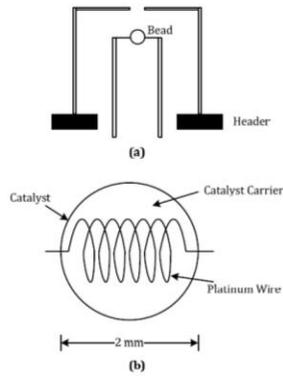


Figura 8. Estructura general de un pellistor [22].

Cromatógrafo de Gas: Es una técnica analítica usada en laboratorios, la cual tiene un excelente rendimiento de separación, alta sensibilidad y selectividad como ej., para compuestos sulfúricos volátiles pueden ser analizados por detección fotométrica de flamas, detección fotométrica de pulsos de flama, así como hay otras técnicas para distintos compuestos. Son costosos además que son sistemas robustos por lo que se vuelve inutilizable [20].

Métodos acústicos: Están basados principalmente en métodos ultrasónicos los cuales miden 3 distintos factores: la velocidad del sonido, la atenuación y la impedancia acústica. En su mayoría los sensores acústicos están basados en medir la velocidad del sonido donde se toma el tiempo de vuelo del ultrasonido en una distancia dada y se calcula la velocidad de propagación de las ondas de sonido (Figura 9) [21].

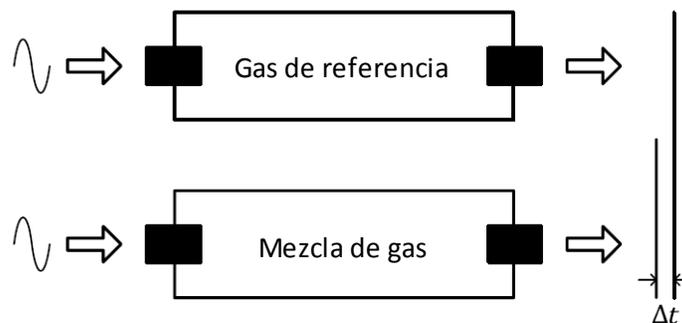


Figura 9. Estructura de sensor acústica [22].

A pesar de ser un método de alta precisión no asegura que al enviar una señal a través de dos canales la señal al final de ambos canales sea la misma y esto se debe al impacto de del medio ambiente, agregando que para la construcción de estos sensores se debe construir una red de nodos para detección de gas por ultrasonido

Se han analizado de manera general las características de los sensores de gas resumiendo estas en la Tabla 1, la cual servirá de apoyo para seleccionar un sensor.

Tabla 1 Resumen de tipos de sensores

Material	Ventajas	Desventajas	Campo de aplicación
Semiconductores Oxido Metálicos	Bajo Costo. Respuestas cortas de tiempo. Mayor rango de gases objetivos. Mayor tiempo de vida.	Relativamente baja sensibilidad. Sensible a factores ambientales Alto consumo de energía	Aplicaciones industriales y de uso civil.
Polímeros	Respuestas cortas de tiempo. Bajos costos de fabricación. Son de estructuras sencillas y portables. Bajo consumo de energía.	Periodos largos de estabilidad. Reversibles. Baja selectividad.	Monitoreo de aire en interiores. Se almacenan en lugares de productos sintéticos. Lugares de trabajo como industrias químicas.
Nanotubos de carbón	Ultrasensibles. Gran capacidad de adsorción. Proporciones de superficie y área ideales. Respuestas casi inmediatas. Bajo peso.	Difícil fabricación y reproducción. Altos costos.	Detección parcial de descargas (PD.)
Métodos Ópticos	Alta sensibilidad, selectividad y estabilidad. Largo tiempo de vida. No le afectan cambios del medio ambiente.	Son difíciles de miniaturizar. Altos costos.	Monitoreo remoto de la calidad del aire. Sistemas de detección de gas de alta presión y seguridad. Limitadas aplicaciones en el mercado.
Métodos Calorimétricos	Estables a temperaturas ambiente. Bajos costos. Adecuada sensibilidad para detección industrial.	Pueden contaminarse por el catalizador e incluso explotar. Deficiencias intrínsecas en relación a selectividad.	En ambientes industriales detectan gases combustibles. Plantas petroquímicas. Túneles de minas. Cocinas.

Cromatógrafo de Gas	Excelente arreglo de separación. Alta sensibilidad y selectividad.	Altos costos. Dificultad para miniaturizar para aplicaciones portátiles.	Análisis típicos en laboratorio.
Métodos Acústicos	Largos periodos de vida. No le afecta la contaminación.	Baja sensibilidad. Sensible a cambios climáticos.	Componen sistemas sensores de redes de trabajo.

Se analizó la Tabla 1 bajo los siguientes aspectos para seleccionar un sensor para trabajar: (1) el valor mínimo de sensibilidad ante el gas objetivo para poder ser detectado; (2) su selectividad o capacidad de identificar un gas específico; (3) el tiempo de respuesta una vez que el sensor este en contacto con el gas objetivo; (4) la energía que consume; (5) la capacidad de reversibilidad del material a su estado original después de la detección (6) su capacidad de absorción; (7) costo de fabricación [22].

Bajos los aspectos mencionados se trabajaran con los sensores que tienen películas sensibles a base de polímeros, para ello se usara un piezoeléctrico a base de una microbalanza de cristal de cuarzo en la cual se depositará esta película sensible.

2.4 Microbalanza de Cristal de Cuarzo QCM (Quartz Crystal Microbalance)

Las microbalanzas son extremadamente sensibles a cambios de masa esto se debe a los cambios que experimenta la frecuencia de resonancia del cuarzo y se basan en el efecto piezoeléctrico. Además de agregar que son de los métodos más poderosos para sensores químicos y biológicos siendo algunas de sus aplicaciones (1) sensores de gas, (2) humedad y (3) biosensores [23].

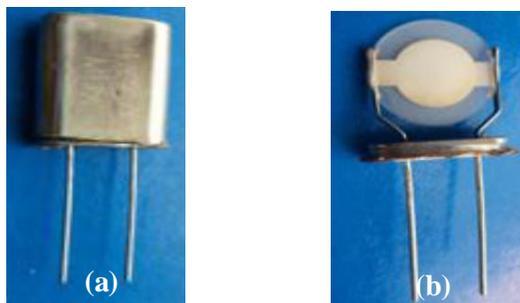


Figura 10. (a) QCM presentación comercial, (b) QCM una vez retirado la capucha.

La Figura 10 (a) presenta una imagen real de un resonador de cuarzo el cual consta de dos electrodos conectados a cada una de las caras de la oblea de cuarzo, la cual en el momento de aplicar un diferencial de potencial responderá con un esfuerzo mecánico, es decir oscilará. La frecuencia de oscilación será afectada por varios factores como lo son el grosor de la oblea, densidad y tipo del corte del cuarzo y sobre todo las condiciones ambientales (temperatura, humedad, presión, etc.) así como la película sensible que se le deposite, la dependencia de la temperatura la podemos ver en la Figura 11, donde notamos que en el intervalo de 20 a 30 °C el comportamiento de la respuesta es estable [24].

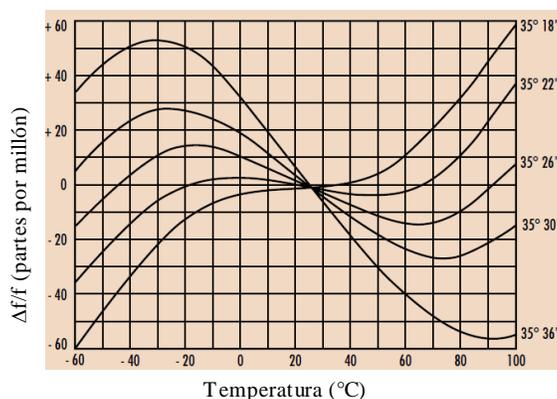


Figura 11. Curva de Frecuencia contra temperatura para un tipo de corte AT [24].

Cuando el QCM con película sensible depositada se expone ante algún compuesto orgánico volátil (COV) (Figura 12), algunas partículas de este COV se adhieren a la película lo cual se verá reflejado en una disminución de la frecuencia de oscilación, debido a este efecto de carga de masa (mass loading effect)

Para este trabajo se utilizaron QCM con frecuencia de resonancia de 12 MHz con una película sensible compuesto de Etil Celulosa la cual es sensible a Etanol.

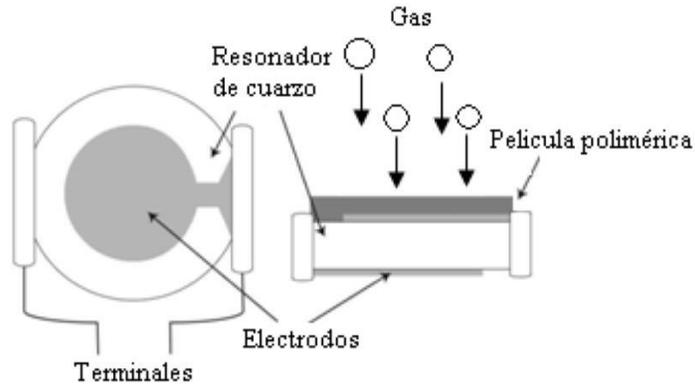


Figura 12. Depósito de película sensible al QCM[30].

2.5 Ecuación de Sauerbrey

La Ecuación de Sauerbrey modela el comportamiento de los QCM y demuestra la naturaleza extremadamente sensible de estos piezoeléctricos a través de los cambios de masa en la superficie de los electrodos del QCM, en una sola ecuación la cual relaciona el cambio de masa por unidad de área de los electrodos del QCM (Ec. 1) y como efecto se observa el cambio de la frecuencia de oscilación del cristal[25].

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad \text{Ec. 1}$$

Donde

Δf : es el cambio de frecuencia observado (Hz)

Δm : es el cambio de masas por unidad de área g/cm^2

C_f : es el factor de sensibilidad para el cristal usado

Es importante señalar que C_f es el factor que relaciona una sensibilidad lineal y disminución de la frecuencia, además se ven involucradas propiedades del QCM, esa ecuación solo es estrictamente aplicable a películas uniformes, rígidas y gruesas.

El circuito eléctrico equivalente de un QCM es el mostrado en la Figura 13 que fue propuesto por Buterworth Van Dyke, quien propuso un modelo para un resonador de cristal de cuarzo el cual se conforma de 2 ramas en paralelo, una de ellas está formada por circuito en serie $R_m L_m C_m$ que modela el fenómeno físico de movimiento del cristal (C_m modela la elasticidad del cuarzo, L_m la masa vibrante y R_m pérdidas que ocurren por disipación de energía), la otra rama llamada rama estática está formada por un capacitor C_0 que representa la capacitancia eléctrica que surge desde el material dieléctrico depositado entre los 2 electrodos del QCM [26].

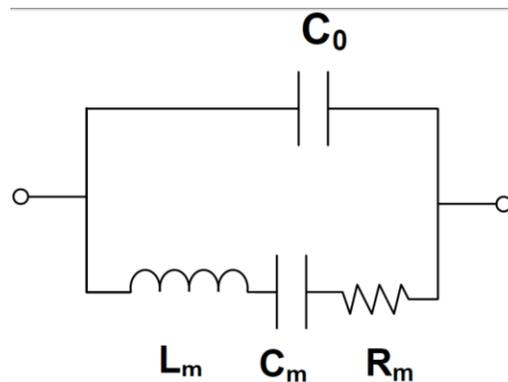


Figura 13. Circuito electrónico equivalente del QCM[26].

La ecuación de Sauerbrey (Ec. 2) se define en términos de las propiedades del cristal del cuarzo (densidad y tipo de corte) y podemos relacionar de la Ec. 1 el factor de sensibilidad.

$$\Delta f = -C_f \Delta m = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m \quad \text{Ec. 2}$$

Donde

f_0 : Frecuencia natural de resonancia del cuarzo

Δf : Cambio de frecuencia en el cristal (Hz)

Δm : Cambio de masa (g)

A: Área de los electrodos (cm²)

ρ_q : Densidad del cuarzo ($\rho_q = 2.648 \text{ g/cm}^3$)

μ_q : Modulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}^2$)

2.6 Ecuación de concentración (ppm)

Para realizar las mediciones es necesario conocer el valor de la concentración del compuesto orgánico volátil dentro de un sistema abierto, el cual permite intercambio de energía además de ser estático, se usa la Ec. 3[27].

$$C_{ppm} = \frac{(22.4 \text{ l/mol})T_{\alpha}\delta V_l}{(273 \text{ K})P_m V_{Tol}} \times 10^3 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

T_{α} : Temperatura a la cual se trabaja

δ : densidad del Compuesto Orgánico Volátil

V_l : Cantidad del compuesto Orgánico Volátil

P_m : Peso molecular del Compuesto Orgánico Volátil

V_m : Volumen de la cámara contenedora del gas

Dentro de la ecuación el valor 22.4 l/mol representa el volumen que ocupa un gas en condiciones normales de presión y temperatura es decir 1 atmósfera (1atm) y 0°C (273 K). A estas condiciones se le conoce como volumen molar normal del gas.

2.7 Etanol

Dentro de los sensores con películas sensibles de polímeros resaltaba que son comúnmente utilizados para detectar Compuestos Orgánicos Volátiles, se eligió Etanol o Alcohol Etilico (Figura 14) como el compuesto a detectar debido a diversas características: (1) se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente; (2) es incoloro; (3) con olor específico; (4) volátil y (5) es inofensivo a bajas concentraciones.

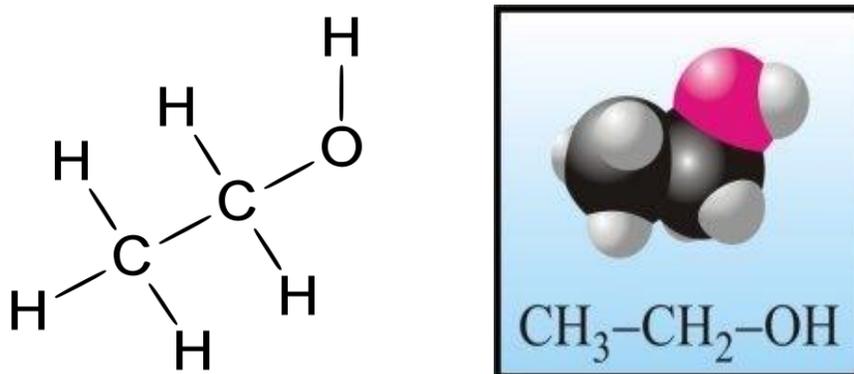


Figura 14. Molécula de Etanol.

Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y su comportamiento es estable debido a que su punto de ebullición es de 78.3°C y de fusión es de -130°C, con peso molecular de 46.07 g/mol

Se escogió etanol debido a que en general se encuentra en diversas bebidas alcohólicas que existen en el mundo e industrialmente se usa como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, cosméticos, etc. También se utiliza en mezclas anticongelantes, combustible, antiséptico en cirugía, materia prima en síntesis y en la preservación de especímenes fisiológicos y patológicos.

Debido a que su uso es variado se debe tomar en consideración su toxicidad ya que en cantidades por arriba de los 5500 ppm produce irritación de ojos, tracto⁶ respiratorio superior, náuseas, vómito, dolor de cabeza, excitación o depresión, adormecimiento, estado de coma y otros efectos narcóticos [28].

2.8 Etil celulosa

Es un éter (grupo funcional del tipo R-O-R, Figura 15) de celulosa formado por reacción del cloruro de etilo con celulosa alcalina. Es insoluble en agua y en los jugos gastrointestinales, por lo tanto no se recomienda para recubrimiento de tabletas. El polímero⁷ es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos.

La etil celulosa es utilizada en este proyecto como la película sensible que lleva cada uno de los sensores utilizados. Está película en el cristal produce una buena respuesta del sensor para el etanol.

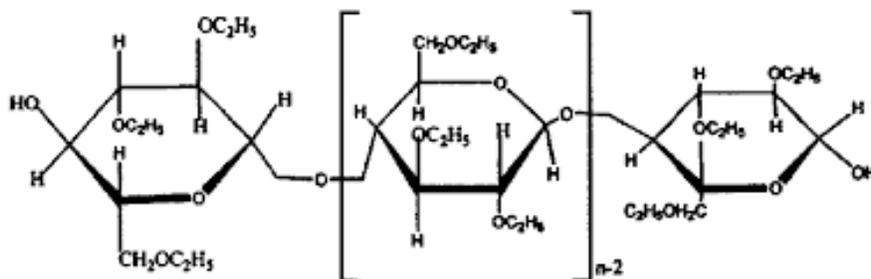


Figura 15. Molécula de Etil Celulosa.

2.9 Tipos de depósito

Existe una variedad de métodos de depósito de películas sensibles, sin embargo, solo se presentarán aquellos que se utilizan comúnmente en el desarrollo de sensores de gas.

⁶ Formación anatómica alargada o en forma de cordón que realiza una función de conducción entre dos lugares del organismo.

⁷ Son macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de toda una cadena.

2.9.1 Inmersión

En este tipo de depósito el sustrato se sumerge durante determinado tiempo dentro de una solución con el polímero que será la película sensible. El espesor de la película sensible se determina en base al tiempo de exposición en el material así como la velocidad con la cual entra y sale la oblea de la solución, la Figura 16 ilustra un esquema simple del método. La simplicidad de este método lo hace útil debido a que solo es necesario una caja de Petri donde se vierte la solución, el problema que presenta está relacionado a la uniformidad de las películas que se forman en los electrodos.

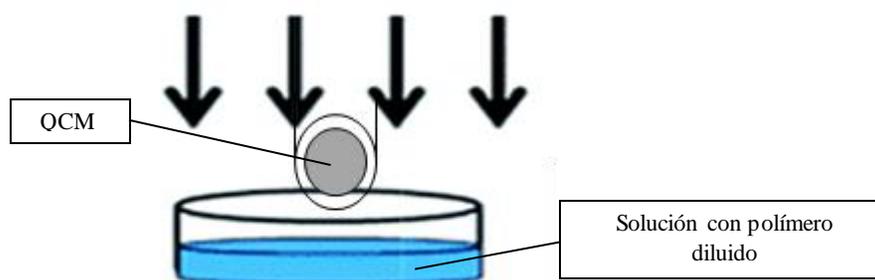


Figura 16. Depósito por inmersión.

2.9.2 Evaporación

Se tiene una campana donde se coloca el sustrato, la solución se vierte en el fondo en un crisol y mediante calentamiento a base de resistencias la solución se vaporiza. Al estar cerrada la campana toda la solución evaporada solo puede quedarse dentro lo cual hace que las moléculas del material se depositen sobre el sustrato como formando una película como se ve en la Figura 17.

Este método de depósito permite controlar aspectos importantes del material que será sensible a la detección de gas, además de propiedades como la porosidad y grosor de la película. Una desventaja de este método es la velocidad con la que crece la película sensible ya que es de alrededor de $1 \mu\text{m}$ en un minuto si el depósito se hace a presión atmosférica normal (1 atm)

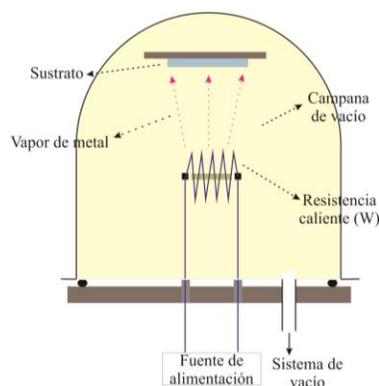


Figura 17. Método por evaporación

2.9.3 Spray

Esta técnica de depósito, quizá sea la más sencilla de emplear. Consiste en depositar la solución dentro de un contenedor con rociador (Figura 18). El depósito de la solución se realiza de manera directa sobre del sustrato. Una desventaja que se tiene en este método de depósito es el poco control que se tiene en los depósitos así como la nula reproducibilidad de los mismos.



Figura 18. Método por Spray.

En la Figura 19 se muestra el depósito de una película de apiezon L (Ap-L) mediante el método de spray, lo que se observa que la película es rugosa y que hay zonas donde hay mayores concentraciones de material depositado, esto provoca que solo esas zonas sean sensibles ante el gas a detectar[29].

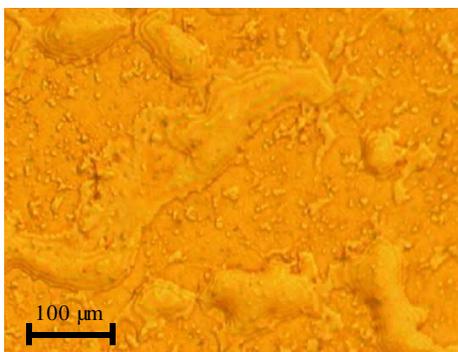


Figura 19. Película obtenida por método de spray [29].

2.9.4 Casting

Mediante una jeringa micrométrica se succiona una cantidad de solución la cual será depositada directamente sobre los electrodos del QCM, ofrece películas de mayor espesor pero sin uniformidad como se ve en la Figura 20.

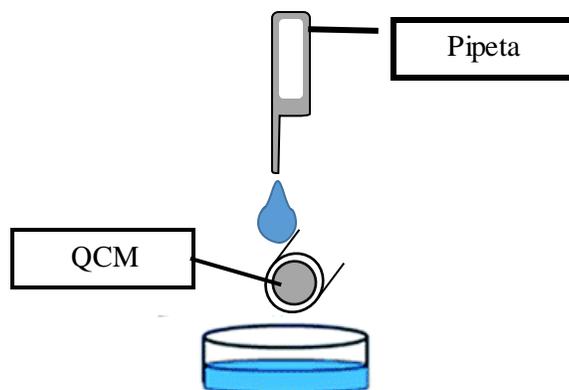


Figura 20. Método por casting.

Este método es práctico debido a que no es necesario tener un montaje de depósito complicado. El depósito se lleva a cabo vertiendo una cantidad exacta de solución en una sola exhibición sobre los dos electrodos del QCM, esto nos permite tener películas de mayor espesor. Una ventaja que se tiene al tener películas sensibles gruesas es que las respuestas de los sensores son mayores, es decir, se tienen valores más grandes en el decremento de la frecuencia lo que nos permite que el QCM depositado detecte mayores concentraciones de gas.

Una de las principales desventajas que presenta este tipo de depósito es que las películas no presentan uniformidad sobre el área depositada del QCM, además de que la reproducibilidad de QCM depositados con espesores específicos es baja por lo que no es posible reemplazar un sensor con características similares.

2.9.5 Atomización Ultrasónica

El método de depósito por atomización ultrasónica (Figura 21) consiste en sumergir un matraz que contiene la solución en un equipo que produce vibraciones a nivel ultrasónico provocando que la solución se convierta en micro gotas las cuales serán arrastradas por un flujo de aire controlado hacia los electrodos del QCM [29].

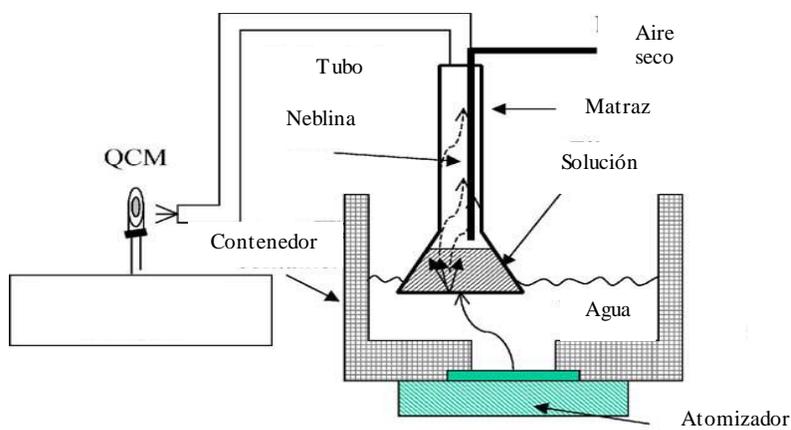


Figura 21. Método de atomización ultrasónica [29].

En este método de depósito se tiene la ventaja de ser capaz de controlar las condiciones bajo las cuales se hacen los depósitos permitiendo la reproducibilidad del grosor de las películas. Además que se tiene una uniformidad constante del material depositado. La Figura 22 muestra la uniformidad de una película de apiezon L (Ap-L) por el método atomización ultrasónica.

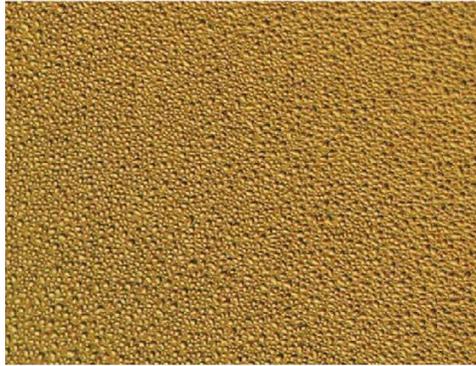


Figura 22. Depósito de película mediante atomización ultrasónica [29].

La Figura 23 muestra el arreglo experimental utilizado basado en el esquema mostrado en la Figura 21 para el depósito de las películas sensibles. Este método nos permite controlar el flujo de aire que arrastra las micro-gotas producidas dentro del matraz, el cual a su vez se encuentra sumergido dentro de un tanque de agua. Es importante aclarar que el depósito fue realizado en ambas caras del QCM. Mediante el control del tiempo de la escala de humidificación, flujo de aire y tiempo de exposición se pueden obtener películas de distintos grosores.

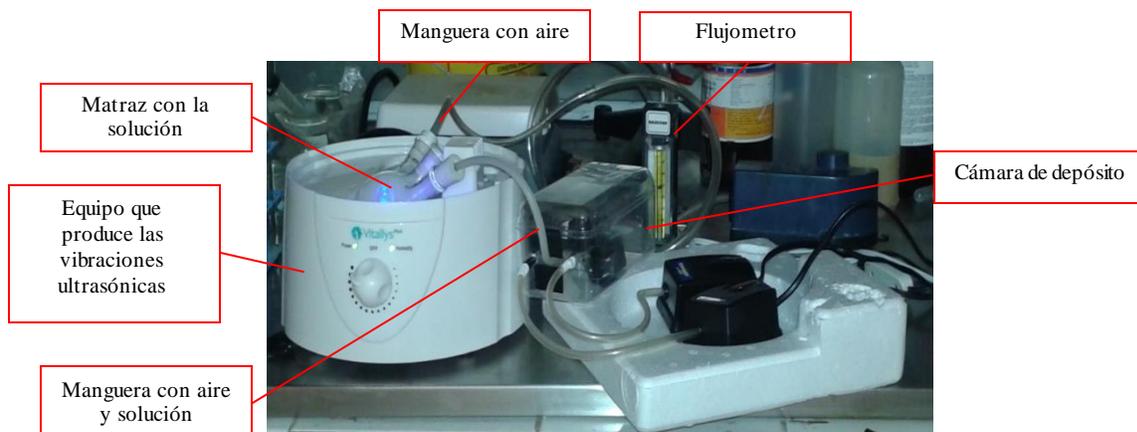


Figura 23. Arreglo físico para depósito de películas sensibles por método de atomización ultrasónica.

Una desventaja que se tiene en el sistema de depósito, es que, es forzoso montar el arreglo en un espacio con la ventilación adecuada así como una campana de extracción para arrastrar el material que se libera dentro de la cámara de depósito o redirigirlo al exterior.

Una vez realizado el depósito, el periodo de secado de la película varía de una a dos semanas, para que posteriormente se puedan medir las respuestas de los sensores.

Todos los métodos de depósito analizados ofrecen ventajas marcadas al igual que algunas desventajas y en relación a que buscamos un método que nos proporcione películas gruesas mayores o incluso $0.050\ \mu\text{m}$ de espesor y además uniformidad, se usara el método de atomización ultrasónica, ya que como se describió se puede controlar los parámetros bajo los que se deposita la película sensible para observar si existe una reproducibilidad.

3. EXPERIMENTO

3.1 Deposito de películas

Se trabajó con QCM de frecuencia resonante de 12 MHz (ver Figura 10 (a)) los cuales comercialmente se venden con una protección para evitar que se dañen el cristal donde se montan los electrodos. Se usó un taladro con esmeril para cortar sobre el contorno de este y retirar la capucha (ver Figura 10 (b)) para posteriormente depositar la película sensible sobre los electrodos del QCM [30].

Debido a que la Etil Celulosa a temperatura ambiente se encuentra en estado sólido no puede ser depositada ya que las partículas no se adhieren por lo que se preparó una solución de Etil Celulosa diluida en cloroformo a una concentración de 0.5 mg/ml (5 mg de Etil celulosa en 10 ml de Cloroformo). Los depósitos de las películas se realizaron el método de atomización ultrasónica.

3.2 Sistema estático de medición de respuesta de sensores

El sistema consta de 5 partes las cuales son: (1) cámara-baño térmico, (2) medidor de temperatura, (3) oscilador, (4) frecuencímetro y (5) una computadora.

1) Cámara-baño térmico

Para poder medir las respuestas de los sensores, se requiere de un sistema que sea capaz de controlar la temperatura del ambiente en donde se sitúa el sensor, por lo que mediante cámara de teflón (Figura 24) cuyo volumen es de 1.42 l y en el interior de se colocó el sensor, esta cámara se sumergió en un baño térmico mediante el cual se controla la temperatura del interior de la cámara.

Nuestra cámara consta de tres entradas. La primera es un tubo de cobre en forma de espiral que tiene el propósito de mantener la presión constante en el interior de la cámara

mediante la difusión⁸ de la mezcla de gases (aire y etanol) [31], la segunda sirve para realizar las inyecciones de etanol (COV) y por la tercera se insertan los cables que se conectan al oscilador.

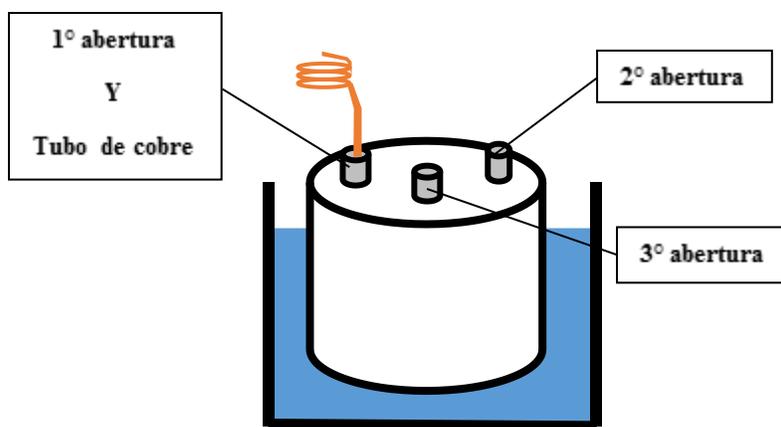


Figura 24. Cámara de teflón dentro del baño térmico.

2) Medidor de temperatura

El medidor de temperatura marca Wavetek modelo TMD900 (Figura 25) trabaja con un termopar y mide rangos de temperaturas de -200°C hasta 1760°C [32].

Al medidor se conectó un termopar y una de las puntas de este se colocó dentro de la cámara de teflón a la misma altura del QCM para corroborar que la temperatura de la cámara sea la deseada. Esto fue debido a que hay un error de diferencia de temperaturas del baño térmico y el interior de la cámara.

⁸ Proceso por el cual una sustancia se distribuye uniformemente en el espacio que la encierra o en el medio en que se encuentra.



Figura 25 Medidor de temperatura Wavetek.

3) Circuito oscilador

El circuito oscilador es un arreglo electrónico el cual trabaja excitando al QCM por medio de una tensión eléctrica provocando que los electrodos del QCM oscilen, 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, se puede ver en el diagrama eléctrico representado en la Figura 26 (a).

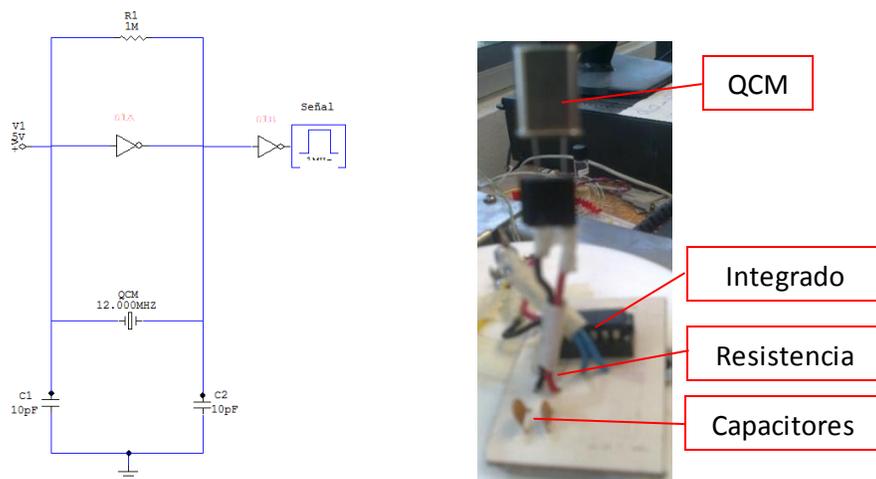


Figura 26. Circuito Oscilador (a) Esquema Electrónico, (b) Circuito Físico.

Este circuito se elaboró haciendo uso del integrado SN74HCU04N, 2 capacitores de 100 pF y una resistencia de 1 M Ω como se ve en la Figura 26 (b)

4) Frecuencímetro

El frecuencímetro⁹ es un instrumento electrónico que fue usado para medir únicamente la frecuencia de oscilación del QCM (Figura 27), es importante destacar que, este equipo fue desarrollado en el laboratorio electrónica y optoelectrónica de la FCFM-BUAP [33].

El frecuencímetro utilizado trabaja tomando mediciones cada segundo. Una vez que registra el valor de la frecuencia lo envía en paquetes de información a la computadora, la cual interpreta el paquete de dichos datos.



Figura 27. Frecuencímetro.

5) Computadora y adquisición de datos

Se usó una interfaz gráfica en LabView (Figura 28) para comunicación y recolección de datos. Los datos se almacenan en un archivo los cuales se leen en tiempo real y se visualizan en una gráfica donde se aprecia la frecuencia de respuesta del sensor conforme transcurre el tiempo. Por simplicidad se podría solo recolectar los datos pero debido a que debemos notar los periodos de estabilización del sensor ante la presencia del gas es necesario la visualización de los mismos.

⁹ Instrumento que sirve para medir la frecuencia, contando el número de repeticiones de una onda en la misma posición en un intervalo de tiempo mediante el uso de un contador que acumula el número de periodos.

La toma de datos se realiza cada segundo y el protocolo de comunicación es RS232 usando el puerto USB para comunicación entre el frecuencímetro y la computadora Acer de 8GB de memoria RAM y procesador Core i5 Vpro.

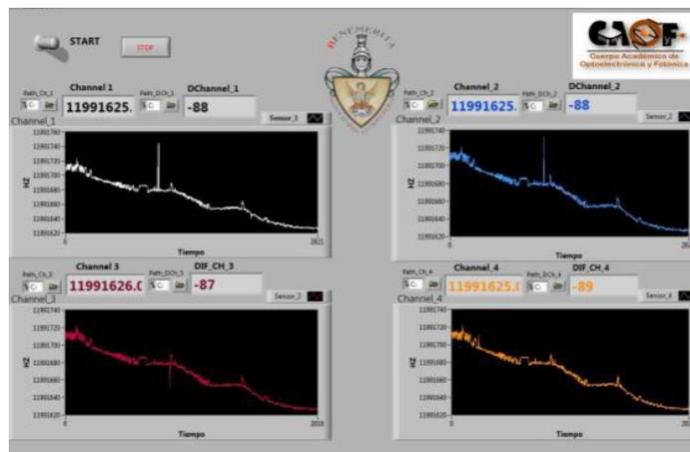


Figura 28 Interfaz en LabView.

3.3 Relación de la frecuencia y temperatura

La temperatura¹⁰ es un factor ambiental que afecta la respuesta de los sensores de gas a base de resonador de cuarzo, bajo esta premisa se decidió obtener las curvas de respuesta de los sensores haciendo variaciones de la temperatura. Se realizó un barrido de temperaturas en un rango de 10°C a 40 °C en intervalos de 5°C. Para cada temperatura se midieron respuestas cada una con tres inyecciones de etanol siendo de 15 µl cada una por lo que nos interesó conocer el valor de la concentración que se tuvo, la Ec. 4 describe el valor de esta concentración para el caso de etanol.

$$C_{ppm} = \frac{(24.4 \text{ l/mol})(0.78 \text{ g/cm}^3)V_l T_\alpha}{(273 \text{ K})(46.07 \text{ g/mol})(1 \text{ l})} \times 10^3 \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

22.4 l/mol: es el valor de volumen molar del aire en condiciones normales

¹⁰ Propiedad física e intensiva de la materia, no depende de la cantidad de materia ni promueve el cambio estructural de la misma, mide en cierta manera la energía asociada al movimiento o energía cinética de las partículas que componen la materia bajo estudio.

0.78 g/cm^3 : es el valor de la densidad del etanol

46.07 g/mol : es el valor del peso molar del etanol

V_i : Cantidad de compuesto orgánico volátil

T_α : Temperatura a la cual se trabaja

Como se puede observar se han asignado valores específicos en base a las propiedades del etanol y del aire a condiciones normales.

Si se agrupan los términos constantes en uno solo se llega a una ecuación lineal de primer grado que solo depende de cantidad de etanol inyectado en la cámara y la temperatura a la que se esté trabajando (Ec. 5).

$$C_{ppm} = 1.0834V_iT_\alpha \quad \text{Ec. 5}$$

3.4 Proceso para detección de Compuesto orgánico volátil en forma gaseosa

La medición de los sensores se realizó con el sistema estático (Figura 29 y Figura 30) asegurándonos de que los sensores que se usen tengan películas de distintos grosores ya que de la ecuación de Sauerbrey relacionamos la masa depositada con el cambio de frecuencia del sensor, el método de medición de respuestas se describe a continuación:

- (1) El sensor de gas se introduce dentro de la cámara de teflón. Las terminales de los electrodos del QCM se conectaron al circuito oscilador, que envía las señales de oscilación que produce el QCM al frecuencímetro. La información se registra y se envía a la computadora, para desplegarla en la interfaz gráfica.
- (2) Con el termopar conectado al medidor de temperatura se verificó que la temperatura dentro de la cámara fuese constante y no tuviera variaciones.
- (3) Se observó la interfaz gráfica hasta que el sensor alcance el equilibrio térmico (el monitoreo de la interfaz tiene también el propósito de conocer si no hay efectos de ruido electrónico en la medición), esto se verá reflejado en que la señal del QCM se mantendrá estable (línea base) para poder realizar la inyección de etanol (COV).

- (4) Dependiendo de la temperatura dentro de la cámara, la velocidad con que se evapora el etanol varía. Una vez evaporado el etanol las partículas se encuentran flotando libres dentro de la cámara y comienzan a adherirse a la película del QCM el cual responde con un decrecimiento de la frecuencia y se observa que la respuesta se comporta constante
- (5) Se inyectaron en total 45 μl de etanol (COV), una vez realizadas las inyecciones se purgó la cámara usando una bomba de aire que obliga a las partículas restantes de etanol a salir de la cámara, el motivo de la purga es limpiar la cámara y observar si el sensor es reusable.
- (6) Se analizaron los datos los cuales se encuentran en un archivo de extensión `.lvm`¹¹ (archivo donde se registra la frecuencia durante la medición) y mediante el uso de Minitab se analizó la información y se graficaron los resultados con Gnuplot.

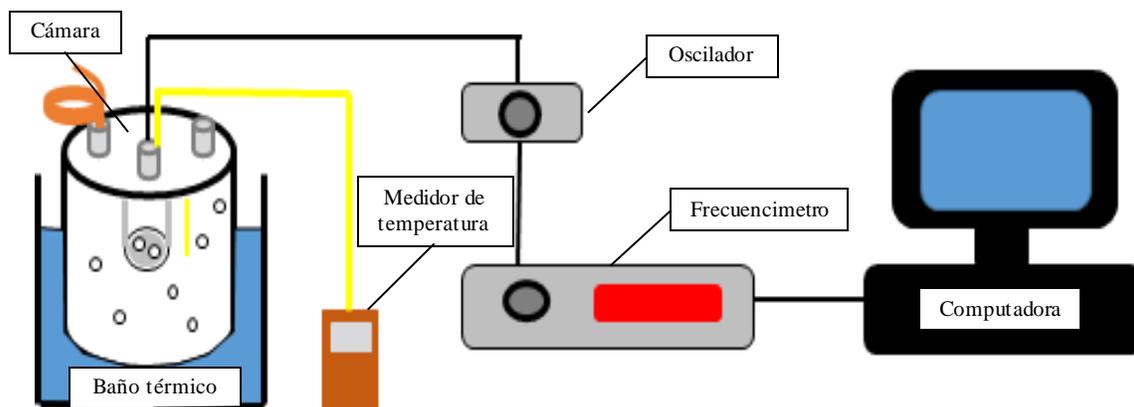


Figura 29. Esquema del sistema estático.

¹¹ Tipo de archivo asociado con LabView por National Instruments Corporation LabView.



Figura 30. Sistema estático usado para la medición de respuesta de los sensores de gas.

3.5 Selección de QCM

Se depositaron películas sensibles en un total de 31 QCM de los cuales se hizo una selección para medir sus respuestas y caracterizarlos.

El método de depósito fue bajo atomización ultrasónica variando parámetros como son la potencia de ultrasonido, flujo del aire y tiempo de exposición.

Para todos los QCM depositados se midió su respuesta con respecto a cambios de concentración a temperatura constante y solo se escogieron como candidatos aquellos que tuvieran decrementos en la frecuencia con respecto a los cambios de concentración y además que tuvieran una respuesta estable. Esto debido a que algunas de las películas depositadas en los QCM provocaban que el sensor dejara de oscilar debido al exceso de material depositado.

Una vez obtenido el cambio de frecuencia se calculó el espesor de las películas para aquellos sensores que respondieron usando la ecuación de Sauerbrey y considerando la densidad del material depositado (Ec. 6) se llegó a una expresión con la cual pudimos estimar el espesor medio de las películas (Ec. 7).

$$\rho_{EC} = \frac{\Delta M}{V} \quad \text{Ec. 6}$$

$$V = AX \quad \text{Ec. 7}$$

Donde

Δm : cantidad de material depositado como película sensible

V : volumen

ρ_{EC} : Densidad volumétrica de la Etil Celulosa (1.5 g/ml)

A : Área de los electrodos

X : Espesor o grosor de la película de Etil celulosa

Debido a que buscamos el espesor despejaremos X (Ec. 8), para ello se utilizaron la Ec. 6 y 7, sustituyendo en la ecuación de Sauerbrey (Ec. 2), así se obtiene el espesor en términos del cambio de frecuencia, frecuencia natural de oscilación del QCM y propiedades de la Etil Celulosa.

$$X = \frac{\Delta f}{K_q f_0^2 \rho_{EC}} \quad \text{Ec. 8}$$

K_q : está asociada a las propiedades del cuarzo ($2.264 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s/gr}$)

No solo bastó con seleccionar sensores que presenten el cambio de frecuencia, cada sensor candidato se sometió a una medición de su curva de respuesta usando el sistema estático fijando el baño térmico a temperatura ambiente (25°C). Sin embargo a pesar de presentar el cambio de frecuencia no se es capaz de decir que los sensores candidatos son estables cuando detectan la concentración de etanol [34].

Un ejemplo de las respuesta de los sensores es mostrada en la Figura 31, donde observamos claramente los 4 periodos de estabilizacion que corresponden a cuando el sensor esta dentro de la camara sin ninguna concetracion y alcanza el equilibrio termico, es decir la el sensor alcanza la misma temperatura del interior de la cámara, posteriormente se realizaron 3 inyecciones de etanol (15 μl) y al terminar se realizo la purga de la camara. La respuesta del sensor durante la purga esta por encima de la linea base debido a que el interior de la camara se encuentra a una temperatura (25°C) y al bombear aire del exterior se encuentra a una temperatura distinta, obligando a que el gas del interior de la camara salga quedandose solamente el aire del exterior.

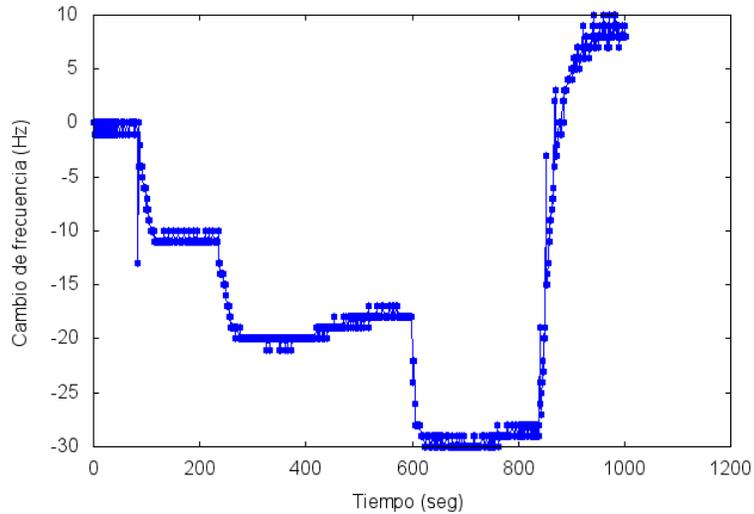


Figura 31. Grafica de la respuesta del sensor.

Para el caso donde un sensor presenta cambio de frecuencia pero no se estabiliza puede verse en el Figura 32. A pesar de haber realizado el proceso de medición de respuesta este no se estabilizó y solo se observa una deriva.

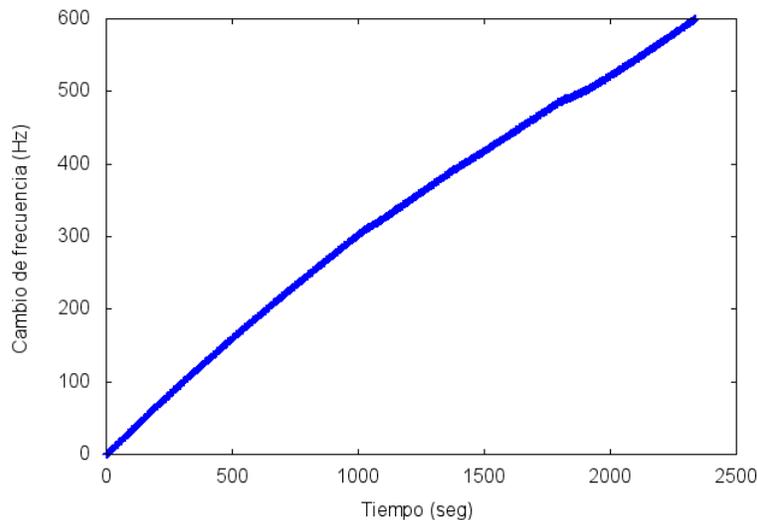


Figura 32. Respuesta de sensor que no reacciona a 6 cambios de concentración.

En la Figura 32 se observa que no hay estabilización del sensor una razón es que durante el depósito, la mayor parte de la película se depositó en la parte superior del electrodo y debido a que el solvente no se evaporó completamente la película se escurrió provocando que se cayese del electrodo, esto lo asociamos a que el solvente no se evaporó completamente y cuando se tomó la medición la película no estaba completamente seca.

4. RESULTADOS

4.1 QCM Depositados

De los 31 QCM depositados, 21 tuvieron un cambio de frecuencia como se muestra en la Tabla 2, también se agrega el valor de frecuencia natural de oscilación (f_0) y la frecuencia medida posterior al depósito (f_f).

Tabla 2 Resultados de los QCM depositados

No.	Escala de Humificación	flujo (ml/min)	Tiempo (min)	f_0 (MHz)	f_f (MHz)	Δf (KHz)
2	1/4	100	02:30	11.99847	11.99760	0.862
3	1/4	100	05:00	11.99845	11.99806	0.390
4	1/4	100	07:30	11.99858	11.99450	4.080
6	1/4	100	10:00	11.99847	11.98840	10.070
7	1/4	100	07:00	11.99839	11.98236	16.028
8	1/4	100	08:00	11.99844	11.98720	11.237
11	1/4	100	09:30	11.99861	11.98351	15.097
14	1/4	100	05:30	11.99864	11.99247	6.169
15	1/4	100	05:00	11.99845	11.99574	2.702
16	1/4	100	04:30	11.99840	11.98327	15.122
17	1/4	100	04:00	11.99848	11.99714	1.340
18	1/4	100	03:30	11.99832	11.99363	4.689
19	1/4	100	03:00	11.99849	11.99702	1.463
20	1/4	100	02:30	11.99857	11.99153	7.035
21	1/4	200	05:00	11.99855	11.99606	2.481
22	1/4	200	04:00	11.99832	11.98955	8.763
23	1/4	200	06:00	11.99847	11.99280	5.666
25	1/4	200	03:00	11.99839	11.99725	2.292
26	1/4	200	02:00	11.99846	11.99609	2.362
29	1/4	200	04:30	11.99839	11.99794	0.448
31	1/4	200	02:30	11.99857	11.99554	3.027

Como observamos de los 21 QCM depositados tenemos sensores con distintas frecuencias posteriores al depósito, si los relacionamos al flujo con el que se depositaron vemos dos partes. Para ambas se trataron de tomar tiempos similares, la columna correspondiente a la potencia de ultrasonido se mantuvo constante. Un factor que también es importante es la distancia del QCM a la salida de manguera el cual no se controló en su totalidad agregando que no se depositaron los 31 QCM el mismo día esto se menciona debido a que se tuvo que desmontar el arreglo para el depósito por reglas del laboratorio donde se llevaron a cabo los depósitos

La parte resaltada en la Tabla 2 corresponde a los sensores con mayor cambio de frecuencia y por consiguiente un mayor espesor, vemos que los tiempos bajo los cuales fueron expuestos van de 7 a 10 min par aun flujo de 100 ml/min.

De la parte correspondiente a un flujo de 200 ml/seg podemos rescatar los que se depositaron con 4 y 6 min de exposición.

Retomando los criterios que se impusieron en la sección 3.5 para la selección de los QCM depositados los resultados se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3 QCM que se seleccionaron para caracterizar

No.	f_0 (MHz)	Δf (KHz)	Espesor (μm)
2	11.998	0.862	0.011
3	11.998	0.390	0.005
4	11.998	4.080	0.050
8	11.998	11.237	0.138
14	11.998	6.169	0.076
15	11.998	2.702	0.033
17	11.998	1.340	0.016
18	11.998	4.689	0.058
19	11.998	1.463	0.018
20	11.998	7.035	0.086
21	11.998	2.481	0.030
25	11.998	2.292	0.028
26	11.998	2.362	0.029
29	11.998	0.448	0.005
31	11.998	3.027	0.037

Por conveniencia se escogieron los sensores que están resaltados, esto se debe a que los sensores que tienen películas delgadas tendrán respuestas pequeñas, lo cual posteriormente es contraproducente y pueden llegar a traslaparse las respuestas de los diferentes sensores, por eso se escogieron aquellos con películas de diferentes grosores ($X_1 = 0.050\mu\text{m}$, $X_2 = 0.086\mu\text{m}$ y $X_3 = 0.138\mu\text{m}$).

4.2 Caracterización de los QCM depositados

La forma en que se midieron las respuestas es como se describió en la sección 3.4 y 3.5 por lo que en las gráficas mostradas en la Figura 33 (todas las gráficas se realizaron usando Gnuplot [35]), corresponden a la respuesta para los sensores con películas de grosor (a) $X_1 = 0.050\mu\text{m}$, (b) $X_2 = 0.086\mu\text{m}$ y (c) $X_3 = 0.138\mu\text{m}$, respectivamente, a 3 cambios de concentración de $15\mu\text{l}$ y su purga. El dominio de tiempo para estudio no es de interés debido a que solo buscamos el comportamiento en la temperatura, pero es notorio que los tiempos de respuesta disminuyen si se tienen películas de mayor espesor.

De los 3 sensores podemos obtener la proporción que hay entre ellos, para ello tomaremos la película $X_3 = 0.138$ como nuestro máximo valor y veremos la razón que hay entre las películas $X_1/X_3 = 0.362$ y $X_2/X_3 = 0.623$, obtenido estos valores observamos que tenemos razones de alrededor de $X_1/X_3 = X_3/3$ y $X_2/X_3 = 2X_3/3$.

Otra de los fenómenos que podemos notar es que el valor de la purga crece por encima del valor de estabilización teniendo valores de la Figura 33 (a) siendo de 16 Hz, (b) 9 Hz y (c) 39 Hz, para cada uno, de estas purgas observamos que tenemos variación entre estos valores y esto es debido a que el valor de la temperatura del aire externo que entra a la cámara durante el proceso de purga era de menor temperatura con respecto a la del aire en el interior de la cámara. Para ver esto calcularemos el porcentaje de desviación con la Ec. 9

$$\frac{|R_p - R_3|}{R_3} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde R_p representa la respuesta de la purga y R_3 la respuesta de la tercera inyección, también haremos esto para el periodo de estabilización y la respuesta de la tercera inyección y sacaremos la diferencia (Ec. 10)

$$d_1 - d_2$$

Ec. 10

Los valores obtenidos para para la Figura 33 (a) son de 33%, para (b) 31% y para (c) 56%, esto nos dice que debido la variación de las 2 primeras son cercanas ya que se hicieron en días con condiciones casi similares (temperatura ambiente 22 °C) mientras que la tercera se realizó con otras condiciones (temperatura ambiente 19°C), todos los datos fueron tomados de accuweather.com.

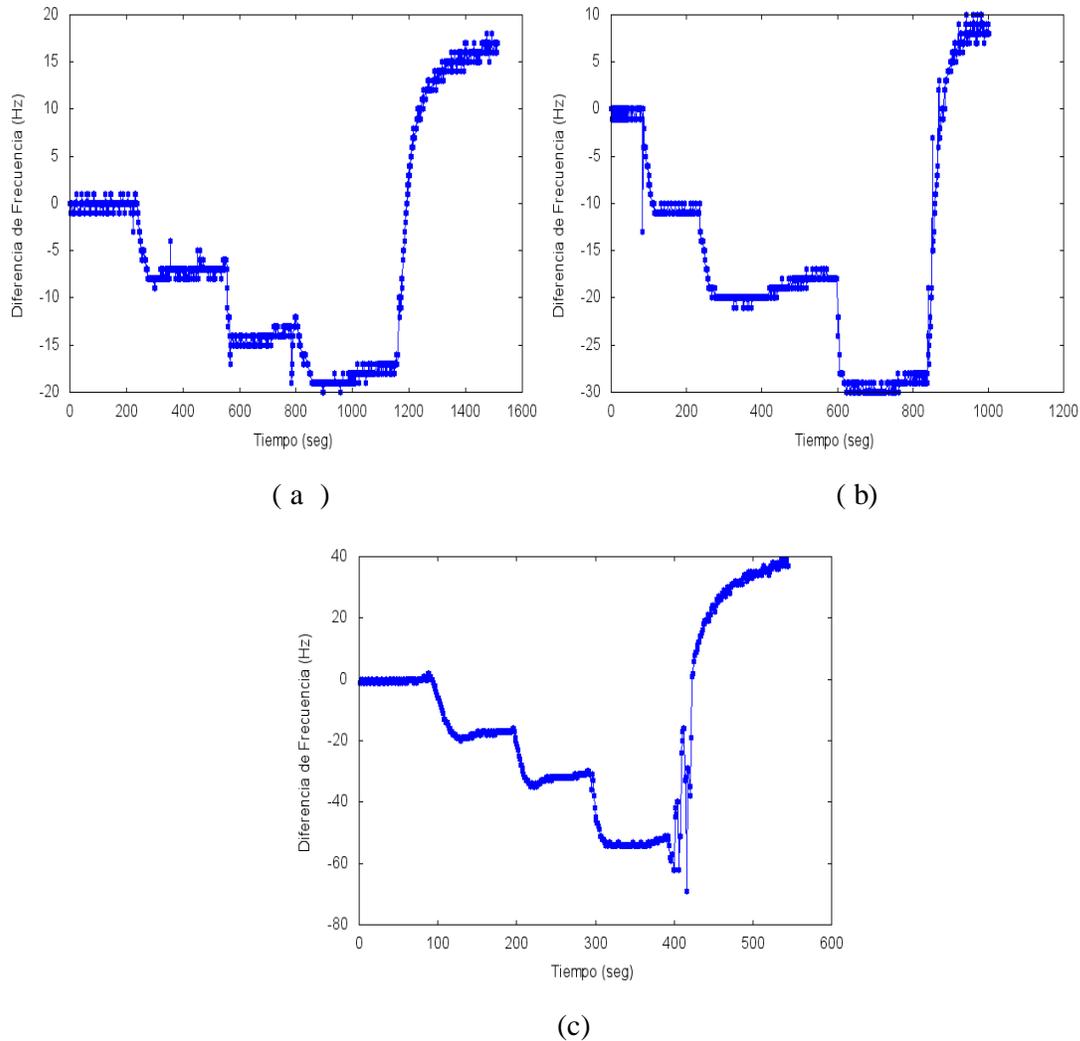


Figura 33. Respuestas para los sensores con (a) $X_1 = 0.050 \mu\text{m}$, (b) $X_2 = 0.086 \mu\text{m}$ y (c) $X_3 = 0.138 \mu\text{m}$.

De la Figura 33 podemos ver que la forma en que se comportan los sensores son similares entre sí, ya que para las 3 graficas se observa los 4 escalones que corresponden a

los periodos de estabilización, también vemos que la máxima respuesta que se tiene para sensor varia de -20 Hz para el sensor con $X_1 = 0.050 \mu\text{m}$, -30 Hz para el sensor con $X_2 = 0.086 \mu\text{m}$ y -60 Hz para el sensor con $X_3 = 0.138$, todas las respuestas se tomaron a 25°C .

La metodología de la medición de la respuesta fue la misma para todos los casos. Como primer paso, se espera a que el sensor a trabajar se estabilice, es decir, no debe haber una variación de frecuencia en un lapso de tiempo el cual puede variar dependiendo si la respuesta del sensor se estabilizo, estos tiempos pueden variar desde 1 min hasta 5min. Esta frecuencia inicial del sensor le llamamos línea base.

Ya estabilizado el sensor se realiza una inyección de muestra líquida del compuesto a medir en cantidades de μl , el cual en este caso, fue etanol. Ya que el compuesto se evaporó dentro de la cámara de medición, las partículas del gas se comienzan a adherir a la película sensible del QCM y se observa un decremento en la frecuencia del sensor.

Finalizado este proceso, se observa que los sensores vuelven a un estado de estabilización, por lo que se procede a realizar una segunda inyección. Finalmente para poder predecir el comportamiento de los sensores, se realiza una tercera repetición. Se sabe que el comportamiento de la respuesta es lineal [30], por lo que solo 3 mediciones se pueden determinar su comportamiento.

Una vez finalizada la medición de respuesta, se hace la purga, observando que todos los sensores son reversibles, y por tanto, pueden ser reutilizados sin ningún problema, la respuesta del sensor no regresa línea base debido a que al introducir aire del exterior se encuentra a una temperatura distinta con respecto a la temperatura interna de la cámara.

También se aprecia que a pesar de ser medidos a la misma temperatura el máximo valor de respuesta cambia de aproximadamente 20 Hz para el sensor con película sensible de $0.05\mu\text{m}$, 30 Hz para el sensor de $0.086 \mu\text{m}$ y 60 Hz para el sensor de $0.138 \mu\text{m}$.

Se corroboró por tanto de acuerdo a la teoría que conforme el espesor de la película sensible depositada es mayor, se tiene también una mayor respuesta, de los sensores con películas de polímeros (Tabla 1) vemos que los tiempos de respuesta son prolongados pero a pesar de ello se tiene una buena estabilidad. Sin embargo, no se deja de lado que la temperatura es un factor de alto impacto ya que como se mencionó se tienen respuestas distintas a pesar de que se midieron bajo la misma temperatura y la misma concentración.

4.3 Análisis de las curvas de respuesta

Por cada sensor se midieron 7 respuestas con sus réplicas que corresponden a las distintas temperaturas que se están barriendo, el tercer sensor que tiene película de $0.138 \mu\text{m}$ es una excepción ya que a pesar de haberse tomado las 7 respuestas que corresponden a las temperaturas de 10°C a 40°C , 2 de estas respuestas no concuerdan con los valores esperados debido a que se salen del rango del valor esperado. Se tuvo un total de 19 graficas de respuestas.

De estas últimos debemos notar que existen 4 zonas que resaltar como se ve en la Figura 34, las cuales corresponden a (1) la línea base y (2) los periodos de estabilidad bajo las 3 inyecciones de etanol (cada inyección es de $15 \mu\text{l}$).

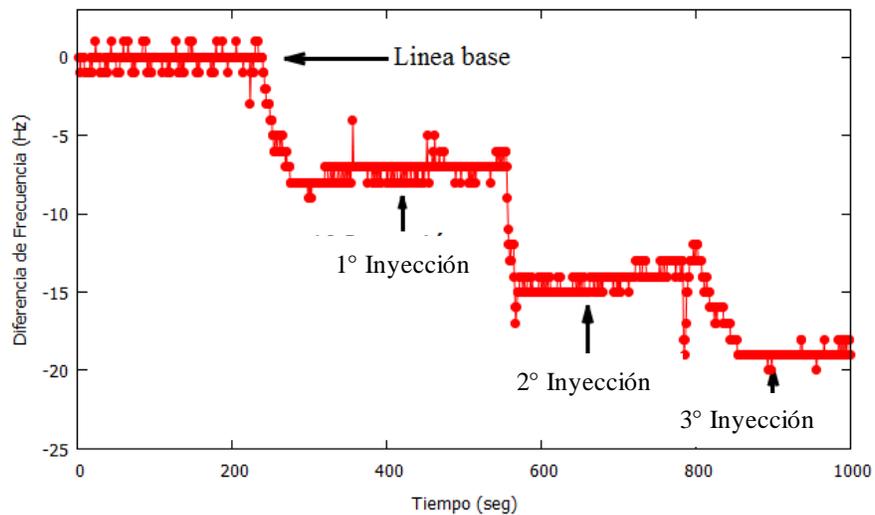


Figura 34. Zonas de estabilización de la respuesta de un sensor.

De la línea base y los 3 periodos de estabilización se tomó el valor promedio de cada periodo, esto con el propósito de tener el valor más representativo ya que no importa el tiempo que tarda en estabilizarse. Una vez tomado cada valor promedio estos se colocaron en una gráfica de diferencia de frecuencia contra concentración para observar el comportamiento al cual tienden.

Por cada sensor se tienen 7 curvas de respuesta o diferencia de frecuencia contra concentración donde cada curva representa una temperatura la cual es constante durante toda la medición.

Debe notarse que la concentración tiene una dependencia directa con la temperatura, para ello se usó la Ec. 5 para determinar el valor de la concentración en ppm.

De la Figura 35 observamos los valores experimentales y la curva de ajuste la cual tiende a comportarse de manera lineal, para obtener la ecuación de la recta que mejor se ajusta se usó el método de mínimos cuadrados por lo que se tendrán 7 ecuaciones distintas [36].

La forma del modelo al cual hemos ajustado estos valores tiene la forma de la Ec. 11,

$$\Delta f = mC \quad \text{Ec. 11}$$

Donde

$$[m] = \frac{\text{Hz}}{\text{ppm}} \quad \text{Ec. 12}$$

m: corresponde a la pendiente de la recta

C: Concentración

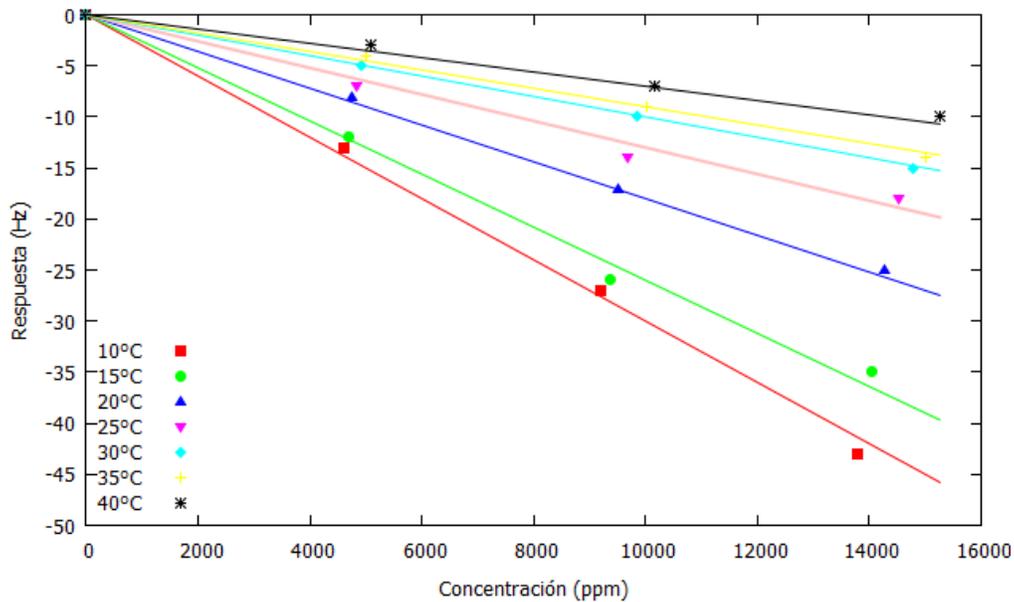


Figura 35. Curvas de respuesta para el primer sensor con $X_1 = 0.050\mu\text{m}$.

En la Tabla 4 se muestra los valores de las pendientes que se obtuvieron por medio del modelo de la Ec. 11 y sus coeficientes de correlación.

Tabla 4. Pendientes de la regresión para sensor con $X_1 = 0.050\mu\text{m}$

T (°C)	Pendiente (m)	F. Correlación (R^2)
10	-0.0030	0.9966
15	-0.0026	0.9973
20	-0.0018	0.9994
25	-0.0013	0.9857
30	-0.0010	0.9944
35	-0.0009	0.9973
40	-0.0007	0.9966

El modelo de regresión tiene un valor de ordenada al origen de 0 debido a que partimos del estado base donde no se ha hecho ninguna inyección y el sensor solo está en equilibrio térmico dentro de la cámara; es decir, respuesta cero a concentración cero. Debido a que la cantidad de etanol es de bajas concentraciones no tiene un efecto considerable en la temperatura que hay dentro de la cámara.

Lo que se logra apreciar de la Figura 35 es que la respuesta del sensor de gas incrementa en valor absoluto conforme la concentración aumenta, tal como lo indica la Ec. 11. También debe mencionarse que la respuesta tiene un mayor decrecimiento a temperaturas bajas en comparación con las respuestas obtenidas en las mediciones tomadas a temperaturas altas.

Al depender la concentración de la temperatura también se verá afectada la cantidad de ppm de etanol que detecta el sensor, debido a eso los puntos no se ven centrados en valores específicos pero son cercanos, lo que se corrobora por los altos valores de coeficientes de correlación.

Las Figura 36 y Figura 37 que corresponden a las repuestas del sensor con $X_1 = 0.086\mu\text{m}$ y $X_2 = 0.138\mu\text{m}$, respectivamente. En estas figuras las respuestas se ajustaron al mismo modelo de regresión. Sin embargo, a pesar que se tomaron bajo las mismas condiciones de temperatura las respuestas son mayores para el sensor con espesor X_2 , esto se debe al grosor de las películas depositadas, lo cual se interpreta como un incremento en la sensibilidad.

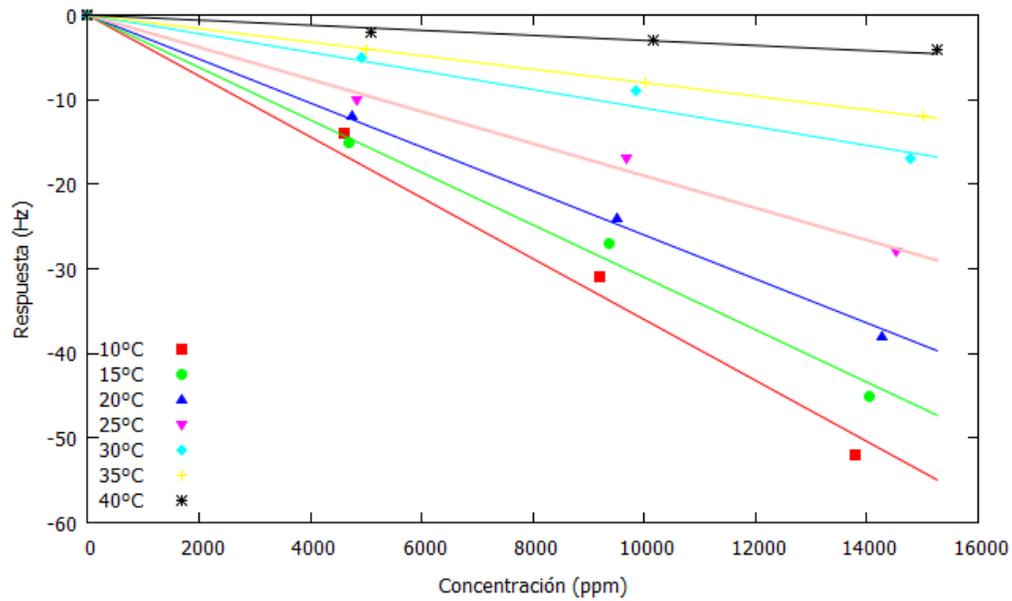


Figura 36. Curvas de respuesta para el segundo sensor con $X_2 = 0.086 \mu\text{m}$.

Los valores de las pendientes obtenidas de la Figura 36 son los mostrados en la Tabla 5, siendo sus unidades las de la Ec. 12.

Tabla 5 Pendientes de la regresión para sensor con $X_2 = 0.086 \mu\text{m}$

T (°C)	Pendiente (m)	F. Correlación (R ²)
10	-0.0036	0.9918
15	-0.0031	0.9942
20	-0.0026	0.9985
25	-0.0019	0.9935
30	-0.0011	0.9774
35	-0.0008	0.9942
40	-0.0003	0.9316

En la Figura 37 solo los datos de 10°C y 35°C no se muestran, esto se debe a que las respuestas que se obtuvieron a estas dos temperaturas no son confiables por la máxima

respuesta que se obtuvo. Como se ha notado que para los dos primeros sensores el comportamiento es estable por lo que se infiere que el tercero no presentara anomalías y esto se corrobora para todas las curvas con excepción de las temperaturas ya mencionadas.

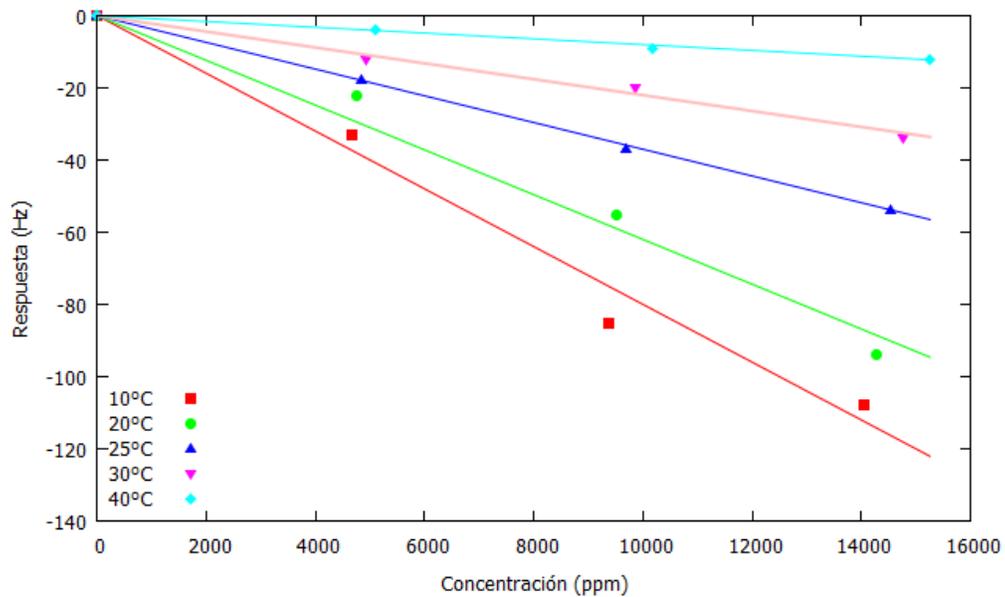


Figura 37. Curvas de respuesta para el tercer sensor con $X_3 = 0.138 \mu\text{m}$.

Sus curvas de ajuste y los valores de las pendientes se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Pendientes de la regresión para sensor con $X_3 = 0.138 \mu\text{m}$

T (°C)	Pendiente (m)	F. Correlación R^2
15	-0.0080	0.9806
20	-0.0062	0.9854
25	-0.0037	0.9996
30	-0.0022	0.9902
40	-0.0008	0.9902

De las Figura 35, 36 y 37 se muestran las pendientes para cada uno de los sensores. Cada pendiente difiere entre el resto, esto debido a que las mediciones se realizaron a diferentes temperaturas. Además se puede observar que las pendientes (Figura 38) tienden a ser más pequeñas conforme se tiene temperaturas altas, a las cuales se observa el máximo valor de la respuesta para cada sensor.

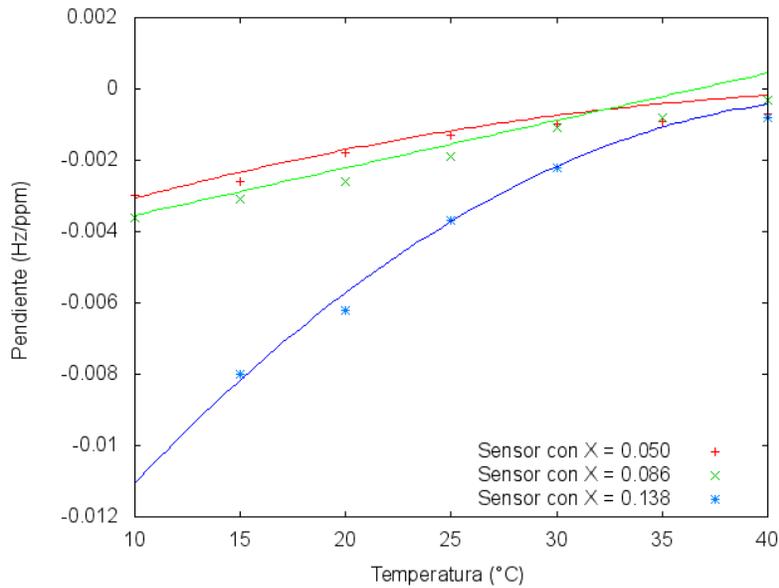


Figura 38. Pendientes de las respuestas de los 3 sensores.

El modelo de regresión que se usó para ajustar es el de la Ec. 13 y se obtuvieron los valores de las pendientes que se muestran en la Tabla 7

$$m = m_1 + m_2T + m_3T^2 \quad \text{Ec. 13}$$

Tabla 7 Valores de las constantes de ecuación de regresión

X (μm)	Constante ($m_1 \times 10^{-3}$) (Hz/ppm)	P. T. Lineal ($m_2 \times 10^{-4}$) (Hz/ppm °C)	P. T. Cuadrático ($m_3 \times 10^{-6}$) (Hz/ppm °C ²)	F. Correlación (R ²)
0.05	- 4.821	1.960	-2.00	0.9800
0.086	- 4.971	1.330	-0.00	0.9870

0.138 - 18.19 8.040 - 9.00 0.9850

De la Figura 38 observamos que dos curvas se interceptan pero no se debe confundir que se tendrán los mismos valores de respuesta en ese punto. Analizando las ecuaciones de regresión es fácil notar que la segunda curva tiene por ajuste una recta, el ajuste se realizó para una ecuación de 2° grado pero el termino constante que acompaña a la variable de este grado es cero debido a los dígitos que se tomaron. En forma general la pendiente tiene unidades de Hz/ppm por lo que a menores temperaturas tendremos una mayor respuesta mientras que con temperaturas altas tendremos respuestas pequeñas.

Los valores de las constantes que acompañan los términos cuadráticos son menores que la unidad, abriendo la posibilidad de que el mejor ajuste se una recta, por lo que se llevaron a cabo los ajustes pero los coeficientes de correlación que se obtuvieron y se comprobó que el termino cuadrático no puede ser despreciable.

4.4 Comportamiento de la respuesta en función de la temperatura

Se ha observado el comportamiento cuando la temperatura es constante, sin embargo podemos ver el caso contrario cuando la temperatura es la que cambia y la concentración es constante. En base a los datos experimentales se observa el comportamiento mencionado.

Debido a que la contracción varía con respecto a la temperatura se tienen valores diferentes para cada cantidad de etanol inyectado dentro de la cámara. Primero se analizó si se podían obtener concentraciones promedio sobre las cuales se analicen los datos experimentales. Para ello se toman en consideración los valores de la concentración a la máxima y mínima temperaturas para cada valor de cantidad de etanol inyectada (Ec. 14).

$$\Delta C = C_{40^{\circ}C} - C_{10^{\circ}C} \qquad \text{Ec. 14}$$

Los valores de la diferencia de concentración son:

Tabla 8 Diferencias de concentración

Cantidad de Etanol	ΔC (ppm)
15	488
30	976
45	1462

Por sí solos pareciera que las diferencias de concentración son altas, pero comparada contra el máximo valor de concentración que alcanzamos a temperatura de 40 ° C tenderemos un razón del 10%, para la cantidad de etanol inyectada (Ec. 15).

$$\frac{\Delta C}{C_{T=40^{\circ}\text{C}}} \cong 10\% \quad \text{Ec. 15}$$

Por lo que tomaremos los valores medios de cada ΔC debido que se si saca la razón de la diferencia del valor medio entre los extremos se tiene un error del 5% el cual es pequeño comparado contra los altos valores de concentración. En la Figura 39 observamos el comportamiento del sensor con $X_1 = 0.050\mu\text{m}$ una vez obtenida las concentraciones promedio se graficaron las respuestas del sensor contra temperatura.

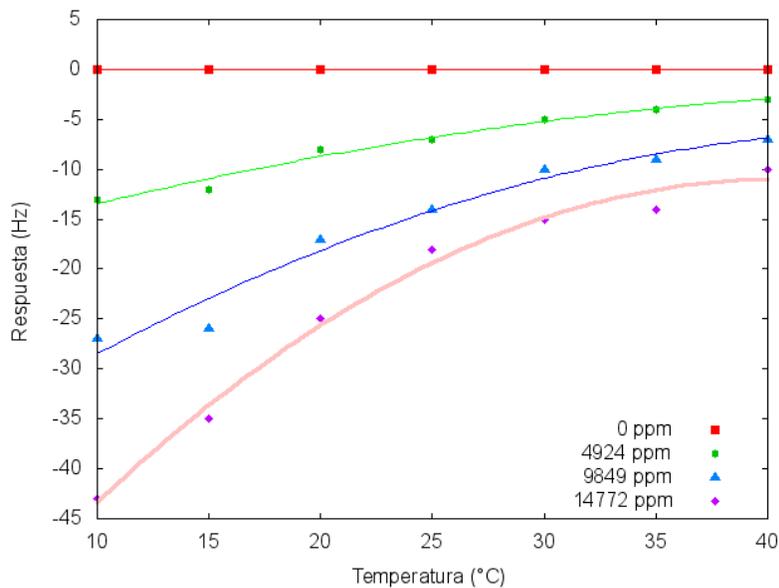


Figura 39. Respuesta contra temperatura para sensor con $X_1 = 0.050\mu\text{m}$.

En la Figura 39 se observa que las mediciones se pueden ajustar a ecuaciones de grado 2 por lo que dicho ajuste se realizó usando también el método de mínimos cuadrados

Las ecuaciones que mejor se ajustan son las siguientes.

Tabla 9 Valores de las constantes para modelo de regresión

C (ppm)	Constante (m ₁) (Hz)	P. T. Lineal (m ₂) (Hz/°C)	P. T. Cuadrático (m ₃ X10 ⁻²) (Hz/°C ²)	F. Correlación (R ²)
4924	- 19.43	0.660	- 0.619	0.9670
9849	- 42.00	1.507	- 1.5.71	0.9460
14772	- 68.07	2.817	- 3.476	0.9850

De la Figura 39 podemos observar que la respuesta del sensor tiende a saturarse conforme incrementa la temperatura lo cual nos dice que nuestro sensor tiene un umbral de máxima concentración que puede detectar.

Para el sensor con X₂ = 0.086 μm sucede algo similar que con las curvas de pendientes contra temperatura, los coeficientes para los términos de tercer grado son menores que la unidad pero no pueden ser despreciables, esto se aprecia en la Figura 40.

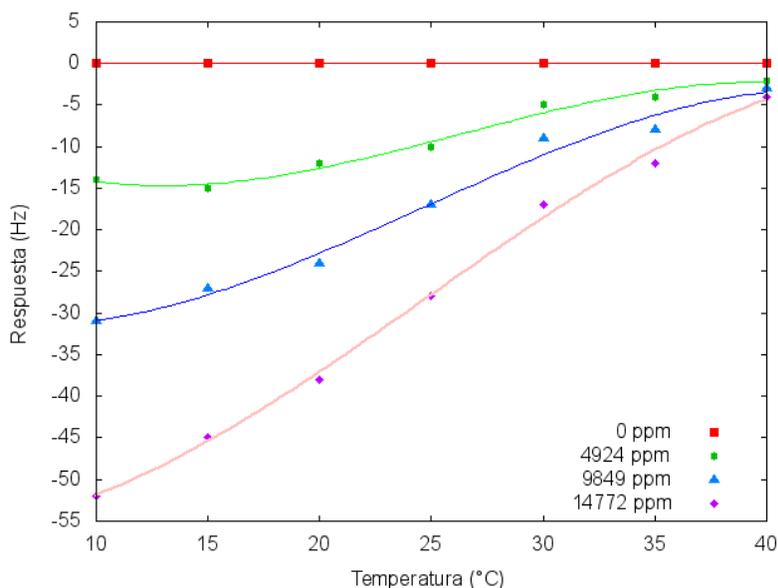


Figura 40. Respuesta contra temperatura para sensor con X₂ = 0.086 μm.

Por método de mínimos cuadrados se obtuvo los valores de la pendiente.

Tabla 10 Valores de las constantes para modelo de regresión

C (ppm)	Constante (m_1) (Hz)	P. T. Lineal (m_2) (Hz/°C)	P. T. Cuadrático ($m_3 \times 10^{-2}$) (Hz/°C ²)	P. T. Cubico ($m_4 \times 10^{-3}$) (Hz/°C ³)	F. Correlación (R ²)
4924	- 2.714	- 2.064	10.52	-1.333	0.9690
9849	-27.21	-1.217	9.857	-1.333	0.9720
14772	- 55.21	- 1.217	8.6857	-1.333	0.9940

En contraste con la Figura 39 el comportamiento de la respuesta es de un polinomio de 3° grado pero los términos constantes son los mismos y son menores que la unidad, esto nos dice que el aporte del término cubico es mínimo, pero no despreciable. A pesar de ello aun así logramos notar con claridad la saturación del sensor a temperaturas altas.

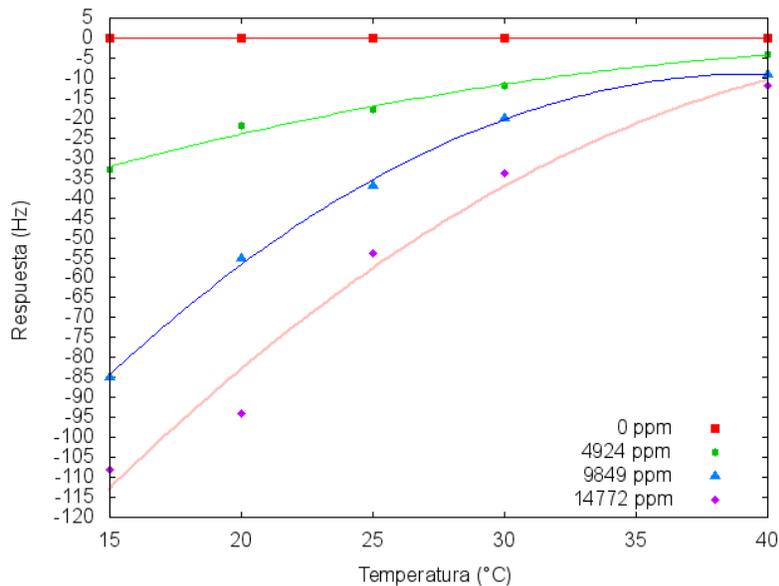


Figura 41. Respuesta contra temperatura para sensor con $X_3 = 0.138 \mu\text{m}$.

Las curvas de respuesta de la Figura 41 tienden al comportamiento cuadrático, por lo que obtuvieron los valores de Tabla 11.

Tabla 11 Valores de las constantes para modelo de regresión

C (ppm)	Constante (m ₁) (Hz)	P. T. Lineal (m ₂) (Hz/°C)	P. T. Cuadrático (m ₃ X10 ⁻²) (Hz/°C ²)g	F. Correlación (R ²)
4924	- 64.18	2.520	-2.554	0.9760
9849	- 204.7	9.905	-13.53	0.9970
14772	- 231.2	9.298	-9.355	0.947

Lo interesante en la Figura 41 es que las respuestas a menores temperaturas tienen saltos de diferencia más altos, la importancia de esto es que un sensor con estas características tendrá una resolución de sensibilidad mayor a temperaturas bajas, al final recordemos que la nariz electrónica tiene el propósito de detectar gases que regularmente se encuentran a temperatura ambiente.

4.5 Superficies de Respuesta

Hasta ahora se tiene una idea general de comportamiento de los sensores caracterizados a temperaturas constantes, la frecuencia decrece de manera lineal conforme la concentración incrementa y además que a mayores temperaturas tendremos respuestas pequeñas. De la concentración constante observamos el hecho de que se satura la respuesta de nuestros sensores lo cual es bueno ya que es capaz de conocer el rango de concentraciones a las cuales trabajan nuestros sensores.

Para ambos casos, la temperatura es un factor que influye pero podemos relacionar estas 3 variables (1) temperatura, (2) diferencia de frecuencia o respuesta y (3) concentración. Lo interesante es lograr predecir la concentración en términos de la temperatura y la respuesta que nos genera el sensor.

Si vemos la relación de estos 3 factores en una superficie como se muestra en la Figura 42. El modelo bajo el cual se propone ajustar la superficie de respuesta es el siguiente:

$$C(\text{ppm}) = m_1 T^2 + m_2 T^2 \Delta f + m_3 \Delta f \quad \text{Ec. 16}$$

Este modelo (Ec. 16) se propuso debido a los análisis anteriores. Se notó que existen partes lineales cuando dependen de la concentración y por otra son cuadráticas cuando dependen de la temperatura, para ello usamos el método de Gauss-Newton para obtener la mejor curva que se ajusta a la superficie.

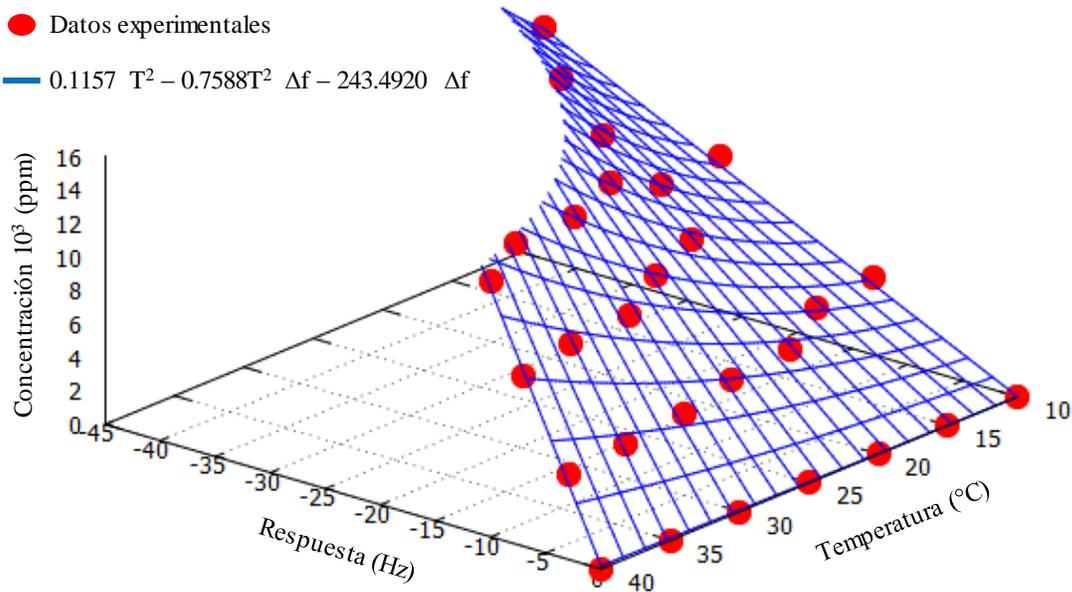


Figura 42. Superficie de respuesta para sensor $X = 0.050\mu\text{m}$.

En la Figura 42 se muestra la superficie de respuesta para el sensor con películas de $0.05\mu\text{m}$ de espesor, nuevamente se observa que hay una saturación conforme la temperatura incrementa, a pesar de ello a temperaturas bajas podremos detectar mayores concentraciones de gas.

La ecuación de regresión se muestra en la Ec. 17.

$$C = 0.1157 T^2 - 0.7588 T^2 \Delta f - 243.4920 \Delta f \quad \text{Ec. 17}$$

$$R^2 = 0.9938$$

Para nuestro siguiente modelo basándonos en la respuesta contra temperatura se propuso la Ec. 18, grado tres la cual se aprecia de la Figura 43.

$$C(\text{ppm}) = m_1 T^2 + m_2 T^5 \Delta f + m_3 \Delta f$$

Ec. 18

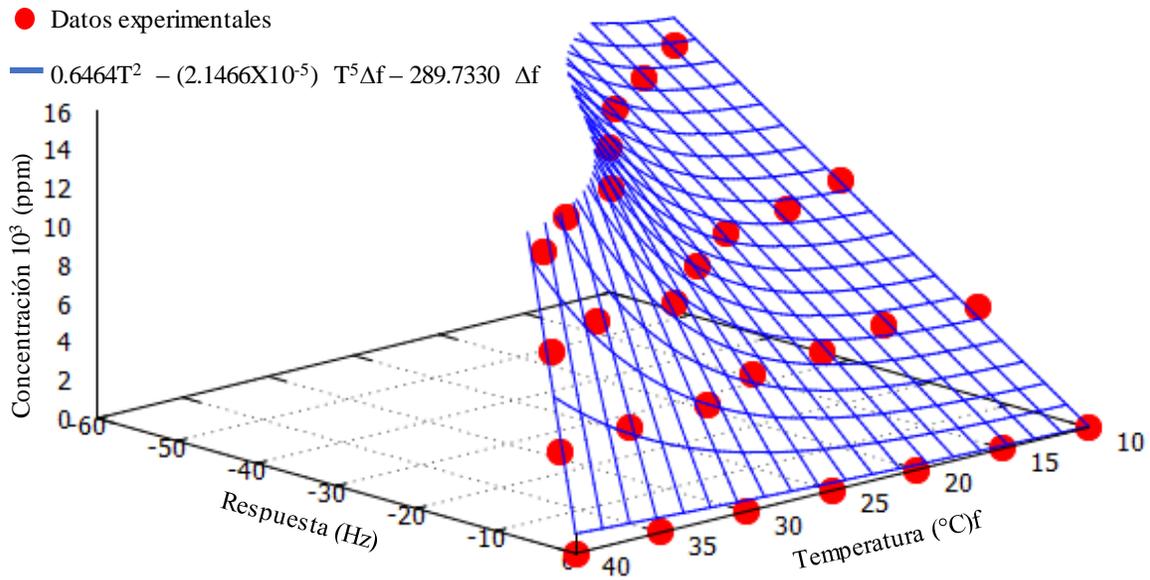


Figura 43. Superficie de respuesta para sensor $X_2 = 0.086 \mu\text{m}$.

Haciendo uso del método de Gauss-Newton se obtiene la siguiente ecuación (Ec. 19).

$$C = 0.6454 T^2 - (2.1466 \times 10^{-5}) T^3 \Delta f - 289.7330 \Delta f$$

Ec. 19

$$R^2 = 0.9674$$

Para los datos del sensor con espesor $0.138 \mu\text{m}$ usaremos el mismo modelo de la ecuación (Ec. 20) por lo que la ecuación de regresión para la superficie de respuesta es:

$$C = -0.0258 T^2 - (1.5851 \times 10^{-5}) T^2 \Delta f - 122.5840 \Delta f$$

Ec. 20

$$R^2 = 0.9848$$

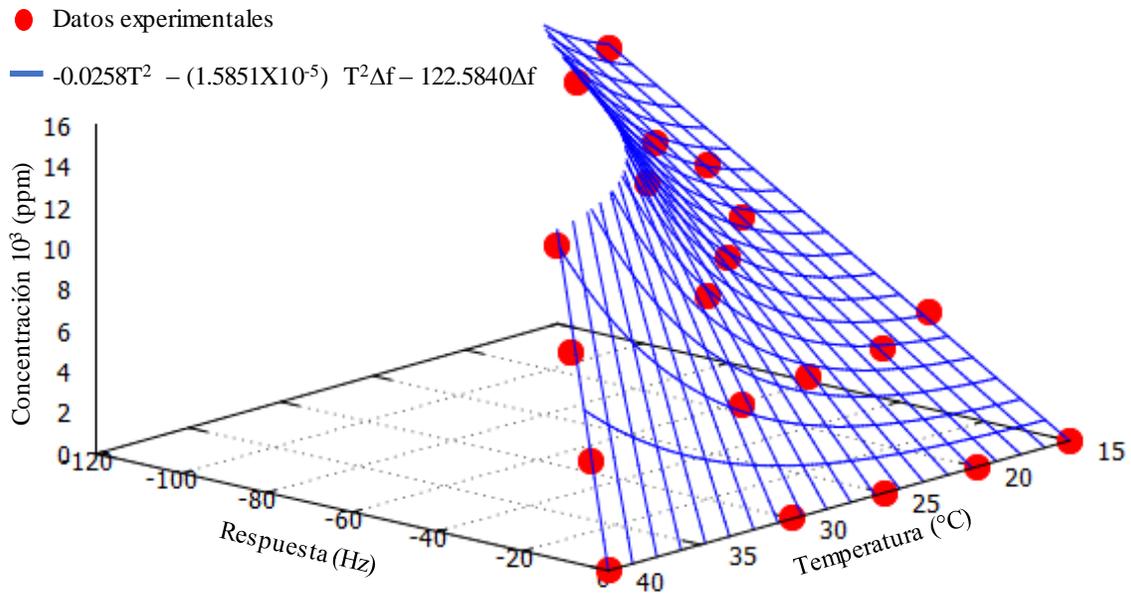


Figura 44. Superficie de respuesta para sensor $X_3 = 0.086 \mu\text{m}$.

El modelo de ajuste es más complejo que el primero que se propuso pero notemos que tenemos el factor de la temperatura y la diferencia de frecuencia por partes separadas y su interacción.

Para los 3 casos tenemos que el coeficiente de correlación tiene valores por arriba del 0.90 lo cual nos ofrece un error de 10 % con respecto al mejor ajuste lo cual nos quiere decir que nuestros modelos son casi idénticos a los valores experimentales.

5. CONCLUSIONES

- Del trabajo llevado a cabo se estudió el efecto de la temperatura en la respuesta de los sensores.
- Se caracterizó el método de atomización ultrasónica para depósitos de películas sensibles. Obteniendo sensores con distintos espesores como los de películas de grosor $0.050\mu\text{m}$, $0.08\mu\text{m}$ y $0.138\mu\text{m}$.
- Se realizó la caracterización de la respuesta a etanol para estos sensores.
- Se observó que a temperaturas altas la respuesta del sensor es menor en comparación a temperaturas bajas.
- Se puede tomar valores medio en las concentraciones obtenidas con respecto a la temperatura debido a que el error que se tiene entre el máximo y mínimo valor de concentración para una cantidad de etanol determinada es de 5%.
- De la relación de frecuencia y temperatura se observó que hay saturaciones a temperaturas altas.
- Se obtuvo la ecuación que predice la concentración como función de las respuestas del sensor y la temperatura. No se puede tener una respuesta general para cualquier sensor ya que el grosor afecta, por eso se graficaron las superficies de respuesta en forma independiente.

5.1. TRABAJO A FUTURO

- Implementar las ecuaciones de $C(T, \Delta f)$ en una interfaz que despliegue nuestros resultados en tiempo real.
- Mejorar el diseño del sistema estático ya que no solo afecta la temperatura, sino que también la humedad y el grosor de la película son resaltables ya que afectan el desempeño del sensor.
- Estudiar con mayor detenimiento el factor de la humedad y grosor en la respuesta de los sensores de gas.
- Obtener las ecuaciones correspondientes para el modelo de $C(T, H, \Delta f, X)$.
- Actualizar el sistema con el que se miden las repuestas del sensor.
- Participación en congresos nacionales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] PEARCE, Tim C. Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology, Republic of Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2003, ISBN 3-527-30358-8.
- [2] HURST, W. Jeffrey. Electronic Noses and Sensor Array Based Systems. U.S.A., aTECHNOMIC, 1999, ISBN 1-56676-780-6.
- [3] KUMMAR VASHIT Sandeep, VASHIT Priya, Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors. Journal of Sensors, Vol. 2011, no. 571405, Hindawi Publishing Corporation, 2011.
- [4] M. M Ayad, N. L. Torad, Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal Microbalance. Talanta 78 (2009) 4-5.
- [5] DICKERT F. L., HAYDEN O., ZEMKEL. M. E., Detection of volatile compounds with mass-sensitive sensor arrays in the presence of variable ambient humidity. Analytical Chemistry 71 (1999) 7.
- [6] M. Masaguchi, M. Y. Kadowaki, M. Tanaka, A QCM-based NO₂ gas detector using morpholine-functional cross-linked copolymer coatings, Sensors and Actuators B 108 (2005) 1-2.
- [7] M. N. Rocklein., S. M. George., Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition. Anal. Chem, 75 (2003) 4975-4982.
- [8] JOHANNSMANN, Diethelm. The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter. Research: Fundamentals and Modeling. U.K., SPRINGER, 2015, ISBN 978-3-319-07836-6.

- [9] R. Vig, John. Chemical and biological sensor based on microresonators. U.S.A., US 5744902 A, 1998-04-28, The United States Of America As Represented By The Secretary Of The Army.
- [10] Zwaardemaker H, Hogewind F., On Spray Electricity and Waterfall-Electricity. KNAW, Proceedings 22 I (1919) 429-437.
- [11] W. Gardner, Julian., N. Bartlett, Philip. ELECTRONIC NOSES: PRINCIPLES AND APPLICATIONS. U.S.A., Oxford Science Publications, 1999, ISBN 0-19-855955-0
- [12] Gardner Julian W., A brief history of electronic noses. Sensors and Actuators B 18-19 (1994) 211-220.
- [13] Pallas Areny, Ramón. Sensores y Acondicionadores de señal. (4° Vol.), España,.Marcombo, 2003, ISBN 84-267-1344-0.
- [14] F. Fine George, M. Cavanagh Leon, Afonja Ayo, Binions Russell, Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. Sensors 10 (2010) 5469-5502.
- [15] 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. 37 (2002) 1867–1878.
- [16] Munoz, B.C.; Steinthal, G.; Sunshine, S. Conductive polymercarbon black composites-based sensor arrays for use in an electronic nose. Sensors. Rev. 19 (1999) 300–305.

- [17] Mehdipour, A.; Rosca, I.; Sebak, A.; Trueman, C.W.; Hoa, S.V. Advanced carbon-fiber composite materials for RFID tag antenna applications. *Appl. Comput. Electrom. J.*, 25 (2010), 218–229.
- [18] Baetz, W.; Kroll, A.; Bonow, G. Mobile Robots with active IR-optical sensing for remote gas detection and source localization. In *Proceedings of 2009 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA)*, Kobe, Japan, no. 12–17 May 2009.
- [19] Kulinyi, S.; Brandszájsz, D.; Amine, H.; Ádám, M.; Fürjes, P.; Bársony, I.; Dücsó, C. Olfactory detection of methane, propane, butane and hexane using conventional transmitter norms. *Sensors and Actuators B* 111 (2005) 286–292.
- [20] Kim, K.H. Performance characterization of the GC/PFPD for H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃, and CH₃SSCH₃ in air. *Atmos. Environ.* 39 (2005) 2235–2242.
- [21] Shan, M.; Li, X.; Zhu, C.; Zhang, J. Gas concentration detection using ultrasonic based on wireless sensor networks. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Information Science and Engineering (ICISE)*, Hangzhou, China, no. 4–6, December 2010.
- [22] Liu, Xiao., Cheng Sitian., Liu, Hong., Hu, Sha., Zhang, Daqiang., Ning, Huansheng.. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors* 12 (2012) 9635-9665.
- [23] Jaruwongrunsee, K., Maturos, T., Sritongkum, P., Wisitsora-at, A., Sangworasil, M., Tuantranont, A. Analysis of Quartz Crystal Microbalance Sensor Array with Circular Flow Chamber. *International Journal of Applied Biomedical Engineering* 2 (2009) 50-54.
- [24] Quartz Crystal Theory. In: Jauch Quartz GmbH, Available in: www.jauch.de/www.jauch.fr/www.jauchusa.com.

- [25] Arnau, A. Piezoelectric Transducers and Applications. Germany, Springer, 2004, ISBN 3-540-20998.
- [26] QCM100 – Quartz Crystal Microbalance Theory and Calibration. In: Stanford Research Systems. Available in: www.thinkSRS.com.
- [27] Breyse, Patrick., J. Lees, Peter. S. Gases and Vapors. In: The Johns Hopkins University, available in:
<http://ocw.jhsph.edu/courses/PrinciplesIndustrialHygiene/PDFs/Lecture5.pdf>.
- [28] Hoja de seguridad XII Etanol. In: UNAM, Available in:
www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/12etanol.pdf
- [29] Muñoz Aguirre Severino, Takamichi Nakamoto, Toyosaka Moriizumi, Study of deposition of gas sensing films on quartz cristal microbalance using an ultrasonic atomizer. Sensors and Actuators B 105 (2004) 144–149.
- [30] Catana Castellanos, José Alfonso. Sensor de gas a base de resonador de cuarzo para medir la concentración de etanol con compensación de temperatura. Puebla, 2014, Trabajo de grado (Física Aplicada), BUAP, FCFM, CAOYF.
- [31] Difusión de gases, In: Universidad Nacional de Quilmes, Departamento de Ciencia y Tecnología. Available in:
www.cienciaredcreativa.org/q1/TP%204%20difusion.pdf
- [32] TMD90 Digital thermometer, dual input. Available in:
www.testequipmentdepot.com.
- [33] Muñoz Aguirre Severino, López Casique Azucena, Alcántara Iniesta1 Salvador, Castillo Mixcóatl Juan, Beltrán Pérez Georgina, Muñoz Aguirre Narcizo, High-

Resolution Gas/Odor Sensors Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance. *Sensors and Materials* 26 (2014) 131–136.

- [34] Muñoz Mata José Lorenzo, Muñoz Aguirre Severino, González Santos Humberto, Beltrán Pérez Georgina, Castillo Mixcóatl Juan, Development and implementation of a two channel system to measure the response of Quartz Crystal Microbalance resonator gas sensor using FPGA. *Research in Computing Science* 23 (2012) 5.

- [35] Janert Philipp, K. Gnuplot in action. U.S.A., Manning Publications CO. 2010, ISBN 978-1-933988-39-9.

- [36] Peregrina Peña, Paola Magalli. Empleo de superficies de respuesta para la solución de problemas de inventarios estocásticos. Puebla, 2000. Trabajo de grado (Ingeniería Industrial), UDLAP, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Industrial y Textil