



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA ELÉCTRICA – INSTRUMENTACIÓN

SENSORES DE ONDAS ACÚSTICAS SUPERFICIALES PARA DETECCIÓN DE
MARCADORES DE ENFERMEDADES EN EL ALIENTO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
FABIO ANDRÉS BAHOS NARVAEZ

TUTOR:
DR. DANIEL MATATAGUI CRUZ. ICAT

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

Se presenta el desarrollo e implementación de un instrumento de medición de gases basados en sensores de ondas acústicas superficiales en modo línea de retardo. Este instrumento denominado eNose es un sistema modular compuesto por una matriz de sensores SAW, electrónica de acondicionamiento de señales de RF, control y adquisición de señales.

El uso de sensores SAW permiten medir muy bajas concentraciones de gases en el orden de ppm, debido a los cambios en la velocidad de propagación de la onda acústica al interactuar con gases y cambiar las propiedades superficiales del sensor. Estos cambios pueden ser registrados a través de variaciones de frecuencia con un ruido de 10Hz/min en un rango de 160 MHz.

La caracterización de gases como amoníaco y acetona utilizando varios sensores de capas sensibles con soluciones de ZIF-8 y ZIF-67 muestran la eficiencia del sistema de medición eNose teniendo cambios significativos para cada concentración, lo cual permitirá detectarlos y clasificarlos. El instrumento de medición tiene una alta proyección para diagnóstico temprano de enfermedades, debido a su fácil manejo, siendo práctico, portátil y con una buena relación costo beneficio.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rendón Garrido Pablo Luis

Secretario: Dr. Gutiérrez Herrera Enoch

1er. Vocal: Dr. Matatagui Cruz Daniel

2do. Vocal: Dr. Zanella Specia Rodolfo

3er. Vocal: Dr. Velázquez Benítez Amado Manuel

Lugar donde se realizó la tesis: ICAT (Instituto de Ciencias
Aplicadas y Tecnología)

TUTOR DE TESIS:

Dr. Matatagui Cruz Daniel

Firma

Agradecimientos

A mis padres que con su cariño, confianza y ánimo ha contribuido para seguir creciendo cada día más, tanto en mi vida personal como profesional, muchas gracias por brindarme su apoyo incondicional en todo momento.

A mi familia y amigos agradezco el acompañarme en esta etapa de mi vida a través de sus consejos y su amistad brindada, haciendo de mi estadía en México un tiempo maravilloso con el deseo de regresar.

Al Dr. Daniel Matatagui quien me brindó la oportunidad de trabajar con él, su confianza, dedicación y apoyo para cumplir los objetivos como estudiante de posgrado, y gracias a su colaboración fue posible la asistencia a eventos internacionales como la estancia en la Universidad Autónoma de Barcelona.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Dispositivos químicos de ondas acústicas superficiales (SAW).....	2
1.2 Descripción del contenido.....	3
1.3 Objetivos.....	4
SISTEMAS DE MEDICIÓN DE GASES.....	5
2.1. Técnicas de estudio usadas en medición de gases.....	5
2.1.1. Espectrometría de Movilidad de Iones (IMS)	5
2.1.2. Espectroscopia Raman.....	6
2.1.3. Espectrometría de masas	7
2.1.3.1. Fuente de iones.....	8
2.1.3.2. Analizador	8
2.1.3.3. Detector	8
2.1.4. Cromatografía de gases.....	9
2.1.4.1. Gas portador	9
2.1.4.2. Sistema de inyección de muestras.....	10
2.1.4.3. Columna cromatográfica.....	10
2.1.4.4. Sistemas de detección en cromatografía de gases	10
2.2. Sensores de estado sólido usados en medición de gases.....	13
2.2.1. Sensores resistivos.....	13
2.2.1.1. Semiconductores de óxidos metálicos.....	14
2.2.1.2. Polímeros conductivos.....	15
2.2.2. Microcantilevers.....	16
2.2.3. Micro balanza de cuarzo (QCM)	16
2.2.4. Sensores basados en ondas acústicas (AW)	17
2.2.5. Sensores electroquímicos.....	18
2.2.5.1. Potenciométricos	18
2.2.5.2. Amperimétricos.....	19
2.2.5.3. Conductimétricos.....	20
2.2.6. Sensores ópticos.....	20
2.2.6.1. Optrodos	20
2.2.6.2. Interferómetros Mach-Zehnder.....	21
FUNDAMENTOS DE ONDAS ACUSTICAS.....	22
3.1. Ondas acústicas en un medio elástico	22
3.2. Piezoelectricidad	23
3.3. Propagación de ondas acústicas	26
3.3.1. Ecuación de movimiento	28
3.3.2. Perturbaciones en la propagación de las ondas acústicas	29
3.4. Sensores de ondas acústicas superficiales	29
3.4.1. Generación y recepción de ondas acústicas superficiales.....	30
3.4.2. Respuesta teórica del transductor interdigitado.....	31
3.4.3. Tipos de sensores SAW.....	34
3.4.3.1. Ondas de Rayleigh – Sensor de gas.....	34
3.4.3.2. Ondas SH – BioSensores.....	36
3.4.3.3. Ondas Love.....	36

FUNDAMENTOS EN CIRCUITOS OSCILADORES RF	38
4.1. Criterios de diseño en circuitos de señal RF	38
4.1.1. Dispositivos de montaje superficial y componentes pasantes	39
4.1.2. Bucles básicos	39
4.1.3. Modo diferencial	40
4.1.4. Masa y Potencia.....	40
4.1.4.1. Inductancias	40
4.2. Osciladores RF	41
4.2.1. Criterio de Barkhausen	41
4.2.2. Tipos de Osciladores RF	41
4.2.2.1. Oscilador tipo tanque o LC.....	41
4.2.2.2. Oscilador de puente Wien.....	42
4.2.2.3. Oscilador Colpitts	42
4.2.2.4. Factor de calidad (Q)	43
4.3. Osciladores RF basado en dispositivos SAW modo línea de retardo.....	44
4.3.1. Características generales de dispositivos SAW	44
4.3.2. Diseño del circuito oscilador basado en líneas de retardo SAW	45
4.3.2.1. Análisis de impedancia guía de onda coplanar con plano a tierra	46
4.3.2.2. Componentes del circuito oscilador.....	47
TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.....	59
5.1. Instrumento de medición eNose	59
5.1.1. Diseño, desarrollo y caracterización eléctrica de la matriz de dispositivos Love	60
5.1.1.1. Síntesis de ZIF-8 & ZIF-67	61
5.1.1.2. Desarrollo de sensores Love combinados con ZIFs	62
5.1.1.3. Caracterización de sensores Love con ZIFs	64
5.1.2. Electrónica de acondicionamiento de señales RF.....	66
5.1.3. Sistema de control y adquisición	71
5.2. Montaje experimental para la caracterización con gases.....	73
5.3. Resultados	74
CONCLUSIONES.....	79
BIBLIOGRAFÍA.....	80

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La expulsión de aire por medio del aliento contiene un registro del funcionamiento del cuerpo humano. En la antigüedad, en el campo de la medicina, se establecían diagnósticos de enfermedades a través del uso del olfato, practica ya abandonada desde hace años por el desarrollo de nuevas técnicas de diagnóstico. Sin embargo, en la bibliografía actual se encuentran diversos estudios relevantes de cómo determinadas enfermedades producen un desequilibrio en las especies químicas que componen el aire exhalado, a estas sustancias químicas las denominamos marcadores de enfermedades.

Diversas técnicas se han utilizado para medir la composición de especies químicas que componen el aire exhalado, predominando diferentes variedades de espectrometría de masas [1], espectroscopia Raman [2] y cromatografía de gases [3]. Esto resulta en una instrumentación compleja que termina en costosos sistemas de análisis, requiriendo además personal especializado y usualmente no son portables. Sin embargo, recientes publicaciones demuestran que usar sensores de estado sólido como los basados en ondas acústicas [4], pueden ser una alternativa atractiva a los costosos sistemas de análisis, con las ventajas de una instrumentación sencilla, alta sensibilidad y selectividad a los marcadores, una respuesta rápida y un tamaño reducido. Permitiendo, por tanto, detectar concentraciones muy bajas de las especies de interés.

Los sensores de ondas acústicas superficiales (*Surface acoustic wave*, SAW) pueden detectar cambios muy pequeños en las concentraciones de especies químicas presentes en el aire y estos sensores agrupados en matrices son capaces de crear un patrón de respuesta específico para cada muestra. Hasta la fecha, en diferentes estudios preliminares, matrices de sensores de estado sólido, o las denominadas narices electrónicas, se han utilizado con éxito para el diagnóstico no invasivo de cáncer de pulmón [5], enfermedad pulmonar obstructiva crónica [6] y asma [7], abriendo grandes expectativas a su utilización como herramienta diagnóstica no invasiva de otras enfermedades tanto pulmonares como de otro tipo. Por lo tanto, es de interés buscar nuevos sistemas basados en circuitos electrónicos, reduciendo el costo de procesamiento, almacenamiento y transmisión que permitan obtener un pre-diagnóstico en tiempo real e *insitu* con alta sensibilidad para detección de las especies químicas más relevantes que se han estudiado como marcadores de enfermedades en el aire exhalado: acetona (diabetes) [8] y amoníaco (enfermedad renal) [9].

1.1 Dispositivos químicos de ondas acústicas superficiales (SAW)

Un sensor permite la transducción de una propiedad química o física, generando una señal de salida eléctrica, un voltaje analógico o corriente en función de la concentración de la sustancia medida (Fig. 1.1). Un método de transducción muy usado es el acústico.

Los sensores de ondas acústicas superficiales son dispositivos que permiten la transducción entre energías eléctricas y acústicas, llamados así porque usan ondas acústicas como mecanismo de sensado [10],[11]. Las ondas acústicas se propagan a través o sobre la superficie del material y los cambios producidos por la velocidad de propagación y atenuación de la onda determinan la respuesta en frecuencia del sensor (magnitud y fase), que puede ser relacionada con la cantidad física medida. Prácticamente todos los dispositivos y sensores de ondas acústicas usan un material piezoeléctrico para generar la onda acústica. La piezoelectricidad se refiere a la producción de cargas eléctricas al ejercer una tensión mecánica sobre cristales naturales o sintéticos [12]. El efecto es recíproco, cuando se aplica un campo eléctrico resulta en un desplazamiento mecánico.

Los sensores piezoeléctricos de ondas acústicas al ser sometidos a un campo eléctrico oscilante crean una onda mecánica, la cual se propaga a través del material piezoeléctrico y es convertida de regreso en un campo eléctrico para su medición. Hay muchos materiales que pueden ser usados para la generación de ondas acústicas. Los más comunes son el cuarzo (SiO_2) [13], niobato de litio (LiNbO_3), y tantalato de litio (LiTaO_3) [14].

Uno de los dispositivos comúnmente usados para aplicaciones son los de ondas acústicas superficiales, basado en una configuración de oscilador controlado por una línea de retardo, el cual mecánicamente está compuesto por transductores interdigitados (IDTs), siendo usado un IDT como entrada y otro como salida. El sensor es excitado con una señal eléctrica alterna sobre el IDT de entrada, generando ondas acústicas que se propagan a través de la superficie hacia un transductor receptor, donde este recibe las señales acústicas y las convierte nuevamente en una señal eléctrica. La respuesta del sensor es determinada por la amplitud de la señal y el tiempo del desplazamiento de la onda acústica entre los centros de los transductores de entrada y salida, conocido como tiempo de retardo. La sensibilidad de estos sensores se relaciona con el uso de una película delgada sobre la región acústicamente activa, y la respuesta del dispositivo se basa comúnmente en el aumento de la densidad másica de la película debido al incremento de partículas sobre la superficie. Las propiedades elásticas y eléctricas son otras características de la película que pueden tener contribución en esta respuesta.

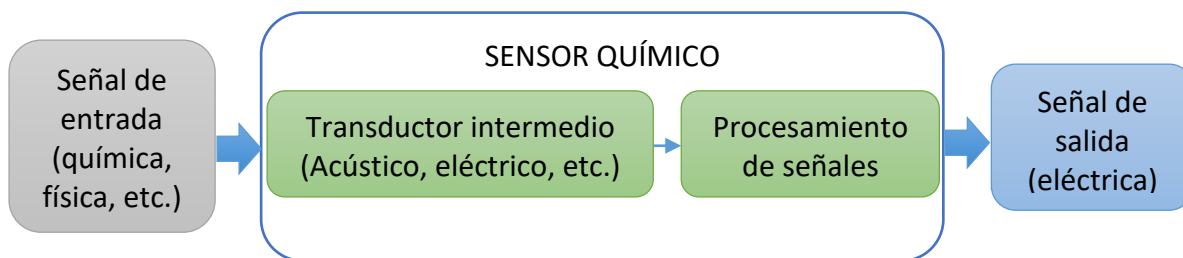


Figura 1.1. Esquema de un sensor con salida eléctrica en respuesta a la presencia de un analito.

1.2 Descripción del contenido

El presente trabajo está distribuido por seis capítulos y un apéndice, empezando por una breve introducción de la temática de investigación y los objetivos trazados para el cumplimiento del trabajo de tesis. Esto se complementa, de una descripción de los sistemas de medición de gases más comunes y actuales usados con las diferentes técnicas de estudio como lo son la espectrometría de masas, espectroscopia Raman, espectroscopia de movilidad de iones y cromatografía de gases con diversos detectores, y los sensores de estado sólido en el segundo capítulo.

En el tercer capítulo se abordan conceptos fundamentales de ondas acústicas en medios elásticos, con diferentes efectos físicos y eléctricos, como los tipos de sensores SAW basados en los diferentes modos de propagación de las ondas acústicas, debido al uso de estos dispositivos en la presente investigación y en el desarrollo de nuevos sistemas de detección de gases. Se explicará la teoría que envuelve la propagación de ondas Love, ya que dentro de la familia de dispositivos SAW, estos son los que utilizaremos para desarrollar una matriz de sensores combinándolos con nanotecnología.

Para el desarrollo del instrumento de medición se muestran en el cuarto capítulo las condiciones de diseño para transmisión de señales RF, principalmente el criterio de Barkhausen para osciladores de RF y los diferentes tipos de osciladores usados comúnmente en los sistemas electrónicos. Además se describen los osciladores utilizados en la medición de gases lo cuales se basan en dispositivos SAW con modo línea de retardo y todos los componentes electrónicos necesarios para el acondicionamiento de las señales de RF provenientes de la matriz de sensores.

En el quinto capítulo se muestra el trabajo experimental, como el diseño y fabricación de las tarjetas electrónicas, piezas mecánicas, ensamble del instrumento de medición y los resultados experimentales de la detección de gases (amoníaco, acetona) con los cuatro

sensores SAW funcionalizados con diferentes capas sensibles mezclados con un sensor SAW de referencia.

En el sexto y último capítulo se mencionan las conclusiones generales, además posibles trabajos futuros y actualizaciones al sistema de medición de gases.

1.3 Objetivos

A. Objetivo general

Desarrollar un sistema basado en sensores de ondas acústicas superficiales (SAW) para detectar marcadores de enfermedades a través del aliento exhalado.

B. Objetivos específicos

- I. Desarrollar una instrumentación reducida que albergue el sistema completo de caracterización de marcadores de enfermedades a través de las matrices de sensores SAW.
- II. Desarrollar una matriz de sensores SAW que permita detectar muy bajas concentraciones de los marcadores de enfermedades.
- III. Diseñar la adquisición y almacenamiento de datos que posteriormente permita el tratamiento de señales para su análisis con reconocimiento de patrones.
- IV. Llevar a cabo una evaluación del sistema caracterizando el mismo con marcadores de enfermedades como son la acetona y el amoníaco.

Capítulo 2

SISTEMAS DE MEDICIÓN DE GASES

Un instrumento ideal en la detección de gases, para discriminar marcadores en el aliento, debe permitir la clasificación y cuantificación en un corto tiempo de respuesta. Además, con el fin de que sea funcional se requiere un esquema simple para que el usuario pueda adquirir toda la información. El reto en instrumentación es buscar en el diseño e implementación del sistema una óptima respuesta en sus variables características como la precisión, sensibilidad y reproducibilidad, entre otras.

2.1. Técnicas de estudio usadas en medición de gases

Existen diferentes técnicas de estudio analíticas en la detección de gases lo que ha conducido al desarrollo de una instrumentación adecuada para su operación. A continuación se muestran las principales técnicas analíticas [15],[16],[17].

2.1.1. Espectrometría de Movilidad de Iones (IMS)

La espectrometría por movilidad iónica (*Ion mobility spectrometry*, IMS) es usada para detectar y caracterizar vapores orgánicos en el aire [15], siendo la mejor opción en detección de narcóticos, agentes químicos, materiales biológicos de guerra, y explosivos, es un instrumento de uso común en aeropuertos y aduanas.

La IMS es una técnica analítica que separa iones en fase gaseosa [18]. Sobre la muestra es aplicada una carga ionizante con una fuente de excitación (lámpara UV), donde las diferentes moléculas forman grupos de iones moleculares. Los iones son acelerados mediante un campo eléctrico que de acuerdo a su tamaño, forma y carga eléctrica se desplazan a diferentes velocidades a través de la cavidad hacia los detectores. Al colisionar cada grupo de iones en los detectores se genera pulsos de corriente, lo cual permite mediante la espectrometría de movilidad de iones discriminar las sustancias presentes en la muestra, siendo clasificados por el tiempo de vuelo desde el obturador hasta el detector, donde se registra el cambio de la intensidad de corriente alcanzada por cada componente a través del tiempo (Fig. 2.1).

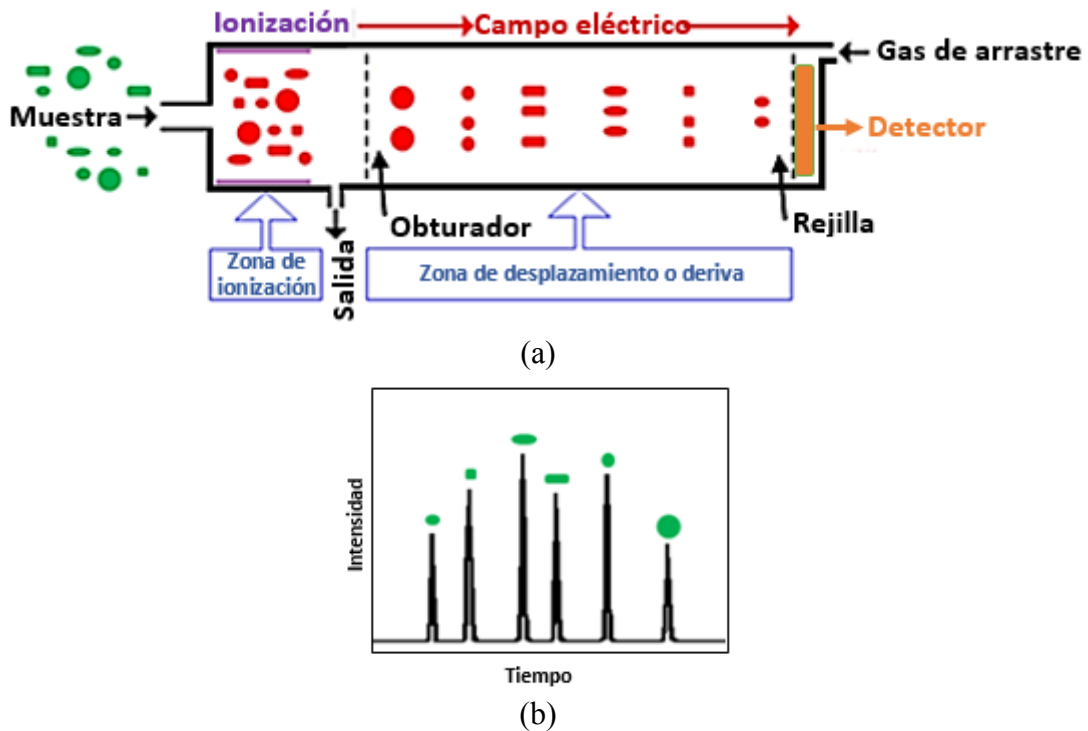


Figura 2.1. (a) Esquema de un espectrómetro por movilidad de iones, (b) respuesta característica sobre el detector intensidad vs tiempo de vuelo

2.1.2. Espectroscopia Raman

El análisis mediante la espectroscopia Raman se basa en hacer incidir sobre la muestra luz monocromática procedente de un láser y la luz dispersada se detecta en otras longitudes de onda. Las diferentes longitudes de onda dispersadas son resultado de la interacción de los fotones con las moléculas de la muestra, las cuales pueden ser elásticas, conocidas como la dispersión Rayleigh, e inelásticas, conocidas como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias Raman son dependientes de la naturaleza química y estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. La espectroscopia Raman es una técnica muy usada en la actualidad, con gran utilidad en la detección y caracterización de diferentes moléculas presentes en las sustancias para aplicaciones en la industria petroquímica, biomédicas, industria alimentaria, medio ambiente entre otras [16],[19], teniendo desventajas importantes como la no detección de mezclas, porque las muestras en pequeñas proporciones son enmascaradas.

En la dispersión Rayleigh y Raman, el fotón excita un electrón de la muestra hasta un nivel de energía superior y posteriormente decrece su nivel de energía a un estado inferior emitiendo un fotón dispersado. La diferencia radica en que en la dispersión Rayleigh el electrón decae al mismo nivel de energía inicial, mientras que la dispersión Raman el electrón decae a un nivel diferente. En la dispersión Raman se presentan dos procesos: que el electrón sea excitado a un nivel superior al inicial o que decaiga en un nivel más

bajo, denominados dispersión Stokes Raman y anti-stokes Raman respectivamente, las cuales en el espectro Raman se ubican simétricamente a ambos lados de la banda central de Rayleigh. La espectroscopia más común es la dispersión Stokes Raman y la diferencia entre la longitud de onda incidente y la dispersada es conocida como desplazamiento Raman, correspondiente al infrarrojo medio (Fig. 2.2) [2].

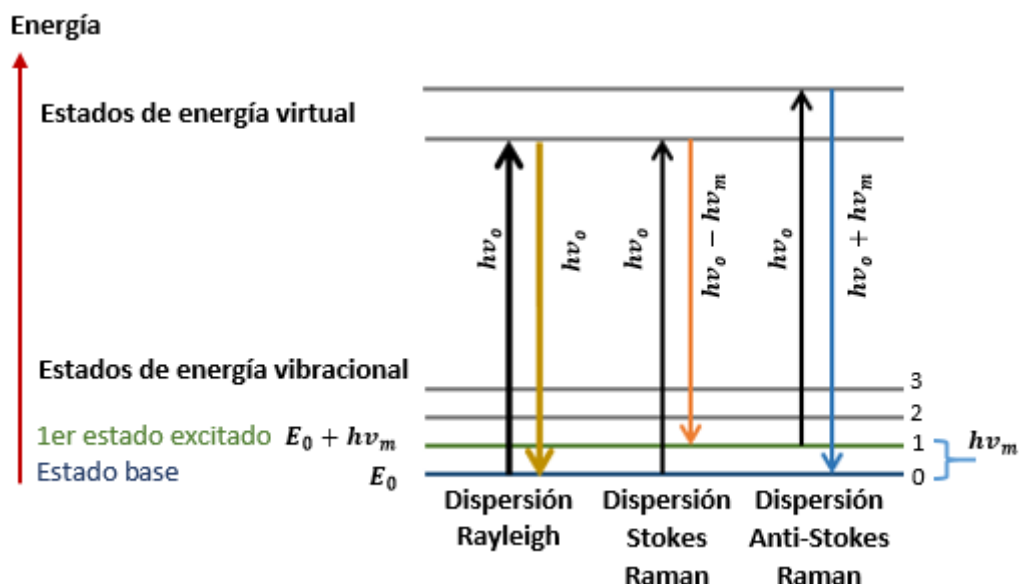


Figura 2.2. Diagrama de modos de dispersión de un electrón, m-estado de energía vibracional.

2.1.3. Espectrometría de masas

Es una técnica basada en la obtención de iones de moléculas orgánicas en fase gaseosa, siendo los iones separados por su cantidad de masa y carga, y posteriormente se detectan a través de un detector. En la industria es una técnica altamente utilizada para cuantificar y/o identificar estructuras orgánicas [20] por si sola o en combinación con otras técnicas como cromatografía de gases (Gas chromatography–mass spectrometry, GC-MS) [17]. Es representada por un parámetro relacionado con la abundancia de diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos.

Un espectrómetro de masas tiene la desventaja que utiliza un proceso de tipo destructivo, siendo vaporizada la muestra para poder identificar los iones presentes en la estructura química de cada compuesto, pero teniendo la ventaja de usar cantidades muy pequeñas de material a analizar.

Este sistema está compuesto por tres componentes principales: la fuente de iones, analizador de masas y sistema de detección, que se describen a continuación (Fig. 2.3), además del sistema de introducción de muestras y adquisición de datos.



Figura 2.3. Esquema de un espectrómetro de masas.

2.1.3.1. Fuente de iones

La fuente produce la ionización de la muestra en estado gaseoso principalmente utilizando el método de impacto electrónico o bombardeo electrónico. La muestra es ionizada a través de un haz de electrones de alta energía.

Los electrones utilizados son provenientes de un filamento incandescente que emite por efecto termoeléctrico y son acelerados debido a variable ente 5 V y 70 V entre el filamento y la fuente de iones, con ello los electrodos adquieren energías entre 5 eV – 70 eV.

2.1.3.2. Analizador

En la ionización de la muestra se tiene una mezcla de varios iones que deben ser separados para identificarse de forma individual. Para esto último se tienen diferentes procedimientos posibles siendo muy utilizado el analizador magnético, donde cada ion obtiene una cierta velocidad que le ha sido suministrada por el campo eléctrico utilizado. Además se tiene un analizador cuadrupolar normalmente combinado con un cromatógrafo de gases compuesto por cuatro varillas: dos usan un potencial constante y las otras dos un potencial alterno que permite una separación lateral de los iones.

2.1.3.3. Detector

Detector es el elemento que registra la carga inducida o la corriente producida por un ion al pasar cerca o colisionar con la superficie con una intensidad muy baja (10^{-8} – 10^{-14} [A]). Entonces, para la detección de esta corriente iónica, los detectores deben ser muy rápidos y precisos. Hay comúnmente dos tipos de detectores [21]:

A. Copa de Faraday

La copa de Faraday consiste en una placa ligeramente inclinada para evitar las reflexiones de los iones. Al colisionar con la placa, los iones toman de esta placa los electrones necesarios para neutralizar la carga y al medir la corriente electrónica a través de una resistencia de alta impedancia, se determina cuantos iones alcanzaron la placa. Este tipo

de detector es utilizado para mediciones cuantitativas, presenta la dificultad de que las corrientes generadas son muy débiles, siendo necesario equipos sofisticados para determinarlas con exactitud.

B. Multiplicador de electrones

El electromultiplicador es un tipo de detector que utiliza la energía cinética de los iones que inciden sobre una placa cubierta en una superficie de tierras raras. Al colisionar los iones se genera una corriente de electrones que son acelerados hasta una segunda placa, amplificándose por efecto cascada en determinado número de placas, generalmente entre 10^{16} , consiguiendo amplificación de corriente iónica con factores de multiplicación similar a la cantidad de placas. Este tipo de medición presenta problemas de proporcionalidad entre la señal inicial y final, por lo que no se pueden hacer determinaciones cuantitativas muy exactas.

2.1.4. Cromatografía de gases

La cromatografía básicamente es una técnica de separación de elementos, su gran capacidad para discriminar muestras muy complejas ha llevado a usarse cada vez más en la detección de diferentes analitos, siendo muy útil en el análisis de compuestos volátiles debido a su alta sensibilidad [22]. Por otro lado, como la separación de la muestra es en fase gaseosa se considera limitaciones en la estabilidad térmica, compuestos con masa molar inferior a 1000 y una temperatura máxima de operación de 400 °C.

El proceso de separación consiste en inyectar una pequeña muestra a analizar sobre el flujo de un gas inerte a elevada temperatura, el cual transporta la muestra hacia la columna cromatográfica para separar los componentes de la mezcla a través de un mecanismo de partición. Estos componentes emergen de la columna en intervalos discretos para ser cuantificados a través de detectores adecuados [23].

La instrumentación fundamental de un cromatógrafo de gases, se compone por una fuente de gas, un sistema de inyección de muestras, la columna cromatográfica y los detectores [24].

2.1.4.1. Gas portador

El gas portador debe ser químicamente inerte. Los gases comúnmente usados incluyen al nitrógeno, helio, argón y dióxido de carbono. La elección del gas depende del tipo de detector que se utiliza. El sistema del gas portador también contiene un tamiz molecular para eliminar el agua y otras impurezas.

2.1.4.2. Sistema de inyección de muestras

La técnica de inyección más común es donde una micro-jeringa es usada para inyectar la muestra a través de un tapón de goma hacia la columna. Para tener una eficiencia óptima en la columna, la muestra debe ser pequeña y colocarse dentro de la columna con un tapón que aislé herméticamente el vapor evitando fugas y contaminación de gases externos. La temperatura del puerto de muestra suele ser aproximadamente 50 °C más alta que el punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra.

2.1.4.3. Columna cromatográfica

Existen dos tipos generales de columna cromatográfica: empaquetada y capilar (tubular abierto). Las columnas empaquetadas contienen un material de soporte sólido inerte, finamente dividido recubierto con fase estacionaria líquida. La mayoría de las columnas empaquetadas tienen entre 1,5 y 10 m de longitud y un diámetro interno de 2 a 4 mm. Las columnas capilares tienen un diámetro interno de algunas décimas de milímetro. Pueden ser de dos tipos; tubular abierto revestido de pared (*wall-coated open tubular*, WCOT) o tubular abierto revestido de soporte (*support-coated open tubular*, SCOT). Las columnas revestidas de pared consisten en un tubo capilar cuyas paredes están recubiertas con fase estacionaria líquida. En las columnas recubiertas de soporte, la pared interna del capilar está revestida con una capa delgada de material de soporte, como tierra de diatomeas, sobre la que se ha adsorbido la fase estacionaria. Las columnas SCOT son generalmente menos eficientes que las columnas WCOT. Sin embargo ambos tipos de columna capilar son más eficientes que las columnas empaquetadas. La temperatura de la columna cromatografía debe tener un control de decimas de grado, donde la temperatura adecuada es ligeramente superior a la temperatura de ebullición promedio de la muestra.

2.1.4.4. Sistemas de detección en cromatografía de gases

Existen diversos detectores que se pueden usar en cromatografía de gases. Estos detectores proporcionarán diferentes tipos de selectividad. Un detector no selectivo responde a todos los compuestos excepto al gas portador, un detector selectivo responde a una gama de compuestos con una propiedad física o química común y un detector específico responde a un solo compuesto químico. Los detectores también pueden ser agrupados en detectores dependientes de la concentración y del flujo másico. La señal de un detector dependiente de la concentración se relaciona con la concentración de soluto en el detector, y no suele destruir la muestra. La dilución con el gas portador reducirá la respuesta de los detectores. Los detectores dependientes del flujo de masa usualmente destruyen la muestra, y la señal se relaciona con la velocidad a la cual las moléculas de soluto ingresan al detector. La respuesta de un detector dependiente del flujo másico no se ve afectada por el gas portador. Entre los detectores más comunes utilizados en cromatografía de gases (*gas chromatography*, GC) se tienen: detector de conductividad

térmica (*thermal conductivity detector*, TCD), detector de ionización de llama (*flame ionization detector*, FID), detector Fotométrico de llama (*flame photometric detector*, FPD).

A. Detector de conductividad térmica (GC-TCD)

El detector de conductividad térmica o hilo caliente como su nombre lo indica mide la magnitud diferencial entre la conductividad térmica del gas portador puro y el mezclado con otra sustancia [25]. Siendo uno de los primeros detectores utilizados para cromatografía de gases (Fig. 2.4), se usa generalmente para el análisis de gases permanentes, hidrocarburos ligeros y otros componentes con poca respuesta a diversos detectores.

El detector tiene dos elementos sensibles a la temperatura, que son los hilos conductores o termistores. El sistema trabaja de forma diferencial, por una cavidad circula el gas portador puro, siendo registrado por el sensor la pérdida de calor y el cual está relacionado con los cambios de temperatura en el medio. Por la otra cavidad circula el gas mezclado con la muestra a detectar, sensando un cambio térmico diferente debido a la variación de conductividad térmica del gas. Como consecuencia los dos sensores detectan temperaturas diferentes, llevando a obtener una diferencia de potencial para ser medida y registrada.

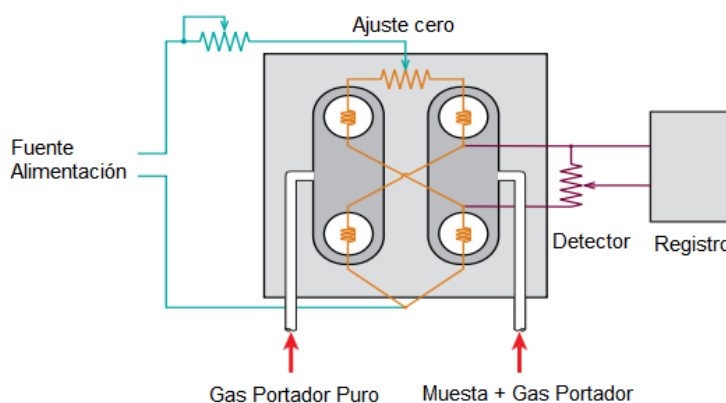


Figura 2.4. Esquema general de un detector de conductividad térmica

B. Detector de ionización de llama (GC-FID)

El detector de ionización de llama tiene una gran utilidad en la cromatografía de gases debido a que responde a todas las estructuras compuestas por moléculas orgánicas formadas por enlaces carbono-hidrógeno [26]. Este detector se basa en el uso de hidrógeno/aire, donde el gas procedente de la columna se mezcla con hidrógeno y se quema en una cámara saturada de aire, la cual rompe las moléculas orgánicas y produce

iones. Los iones se recogen sobre una estructura cilíndrica polarizada eléctricamente, sobre esta estructura se mide la corriente iónica entre electrodo colector y la punta del quemador (Fig. 2.5). Es altamente sensible en un amplio rango dinámico con límite de detección de ~ 100 pg/s, pero con la desventaja de que es un método destructivo y dependiente del flujo de masas.

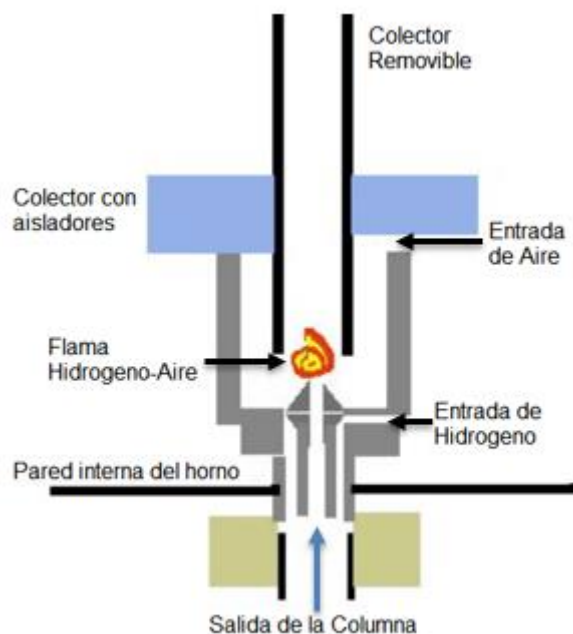


Figura 2.5. Esquema general de un detector de ionización de llama GC-FID.

C. Detector fotométrico de llama (GC-FPD)

El detector fotométrico de llama es uno de los métodos selectivos más usados e implementados con la cromatografía de gases [27]. El FPD es una técnica de espectroscopia atómica que consiste en una llama reductora de hidrógeno y produce especies quimioluminiscentes cuando los átomos cambian a niveles de energía más bajos, liberando fotones a diferentes longitudes de onda que dependen de los componentes presentes en la muestra. Esta luz característica de cada componente es ópticamente filtrada a una longitud de onda deseada y medida por medio de un fotomultiplicador (*Photomultiplier tube*, PMT), en el cual la energía de los fotones se convierte en decaimiento de electrones generando una corriente eléctrica (Fig. 2.6).

Los filtros en la fotometría de llama son diversos dependiendo del componente a detectar, pero normalmente se usan en la detección de compuestos organosulfurados (Filtros a 394 nm para azufre) y organofosforados (Filtros a 526 nm para fósforo). Por ejemplo, se detectan pesticidas y herbicidas.

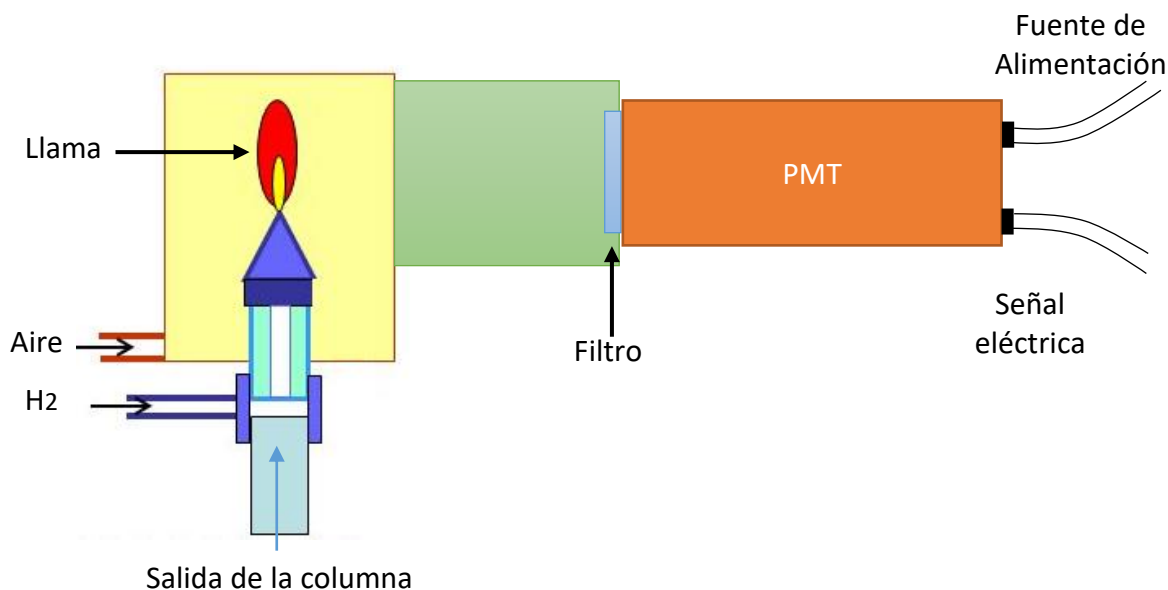


Figura 2.6. Esquema general de un detector fotométrico de llama

2.2. Sensores de estado sólido usados en medición de gases

En la actualidad se requieren sistemas de medición que permitan análisis rápidos, de bajo costo, con instrumentación sencilla y en lo posible portátiles para realizar mediciones in situ en tiempo real, con una alta sensibilidad, para poder monitorear en los sitios de trabajo, en el transporte o al aire libre los diferentes contaminantes presentes.

Para discriminación de gases es necesario usar una matriz de sensores debido a que cada sensor usa un material sensible diferente para reaccionar con mayor intensidad a un gas específico. Esto permite detectar diversos gases, brindando información individual de cada compuesto volátil.

En la detección de gases existen diferentes tipos de sensores químicos. Los más comúnmente usados en esta aplicación son los quimioresistivos, electroquímicos, microcantilevers, micro-balanza de cuarzo, sensores de ondas acústicas y sensores ópticos.

2.2.1. Sensores resistivos

Estos sensores usan un material que presenta cambios en su resistencia eléctrica al estar en contacto con un ambiente químico en su entorno cercano [28]. La interacción directa entre el material sensible y el analito se puede presentar por enlace covalente, enlaces de hidrógeno o reconocimiento molecular, siendo usados particularmente en sensores selectivos para narices o lenguas electrónicas.

Un sensor químico resistivo básico tiene un material sensible en un espacio entre dos electrodos donde es posible medir la resistencia (Fig. 2.7). El material sensible esta inherentemente relacionado con la presencia o no del analito. En la exposición del sensor ante el analito, este interacciona mostrando cambios en sus propiedades eléctricas, dependiendo del tipo de material sensible puede ser una lectura de presencia o no del analito, o una relación proporcional a la cantidad de analito presente. Los electrodos típicamente están hechos de materiales como oro o cromo y pueden ser simples o con arquitectura interdigitada, lo cual incrementa el área sensible del material [29].

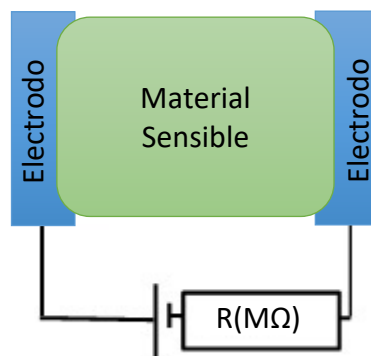


Figura 2.7. Esquema básico de un sensor resistivo

Los materiales utilizados como estructuras sensibles tienen diferentes propiedades químicas-resistivas ideales para la detección de determinados gases, como por ejemplo compuestos volátiles. Los más usados se basan en semiconductores de óxidos metálicos y polímeros conductivos.

2.2.1.1. Semiconductores de óxidos metálicos

Los sensores de gas basados en semiconductores son altamente usados en la industria en el monitoreo de gases inflamables como hidrocarburos y también para detección de gases peligrosos como monóxido de carbono y óxido de nitrógeno.

Estos sensores usan una fina lámina semiconductor o nanoestructurada de óxido metálico, entre los materiales comunes están el WO_3 [30], NiO [31], TiO_2 [32] y ZnO [33]. Una resistencia calefactora (Fig. 2.8) es utilizada para incrementar la temperatura debido a que la operación normal de los óxidos metálicos es a altas temperaturas, en el orden de $200\text{ }^\circ\text{C}$ o más para su adecuado funcionamiento [34]. En la superficie del material se forman especies de oxígeno activo que al interactuar con el gas se agotan, resultando una alteración en la resistencia del dispositivo.

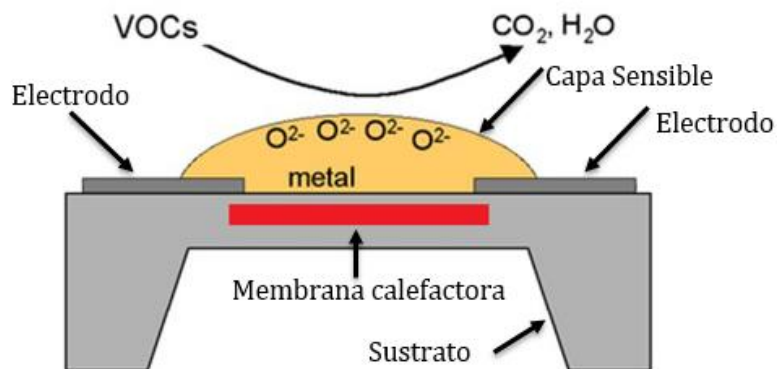


Figura 2.8. Esquema de un sensor resistivo con capa sensible semiconductor de óxido metálico.

2.2.1.2. Polímeros conductivos

La polianilina y el polipirrol son polímeros conductores, se usan como materiales de detección cuando la cadena del polímero interactúa directamente con el analito dando como resultado un cambio en la conductividad del polímero [35], y es medible a través de los electrodos (Fig. 2.9). Debido a esto el polímero presenta variaciones en una alta gama de moléculas careciendo de selectividad. Con el objetivo de mejorar la selectividad, el polímero conductor se diseña con una impresión molecular [36]. Un polímero impreso molecularmente se elabora polimerizando un polímero alrededor de la molécula a analizar y posteriormente se retira esta molécula del polímero [36], [37]. La impresión molecular del polímero permite un aumento en la sensibilidad del sensor por la selección en tamaño y forma del analito al tener mayor interacción con el polímero conductor [36].

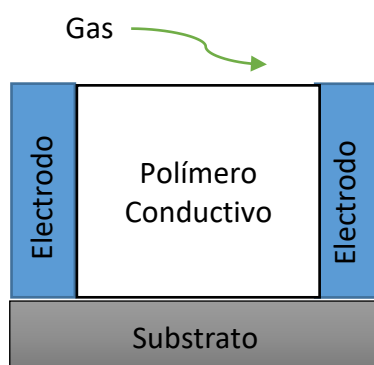


Figura 2.9. Esquema de un sensor resistivo con polímero conductivo

2.2.2. Microcantilevers

Un cantiléver es una estructura mecánica simple, con un extremo fijo y otro libre. El microcantilever se compone de una barra rectangular fabricada mediante microtecnología, con un espesor muy pequeño comparado con el largo y ancho, normalmente con base a partir de silicio (Fig. 2.10) [38]. Para operar como sensor la superficie debe estar cubierta por un material sensible a las moléculas a detectar [39]. Los microcantilevers se pueden utilizar en aire, vacío o en líquidos. Se usan comúnmente dos modos de operación, el primero se presenta por deflexión del cantiléver, inducida por el cambio de masa en la superficie de la misma, al absorber moléculas de su entorno. El otro modo de operación se obtiene por la oscilación del sistema a una cierta frecuencia de resonancia y los cambios son dependiente de las variaciones de masa del sensor.

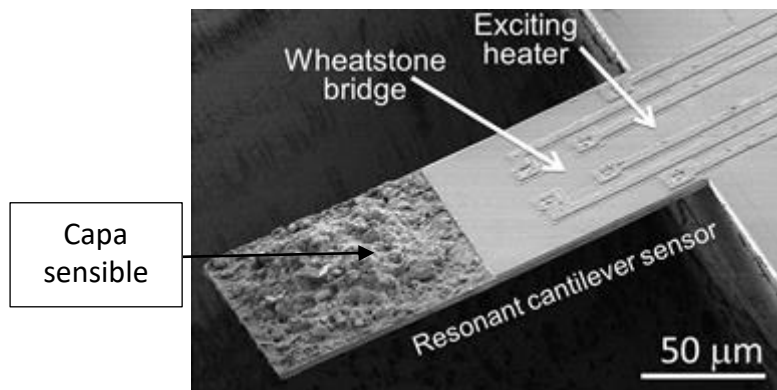


Figura 2.10. Imagen de un cantiléver realizada con un microscopio electrónico (SEM) [38].

2.2.3. Micro balanza de cuarzo (QCM)

La QCM es un dispositivo sensible a cambios de masa, muy utilizado en control de espesor, análisis de gases o mediciones en líquidos [40]. Estos sensores se componen de un disco muy delgado de cuarzo entre los electrodos (Fig. 2.11). Dada las propiedades piezoeléctricas del material al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos se produce variaciones mecánicas y movimiento de las partículas, dando lugar a ondas acústicas con una frecuencia de resonancia que depende de la masa total resonante. La sensibilidad del sensor es proporcional al cuadrado de la frecuencia de resonancia, por lo tanto, para aumentar la sensibilidad se debe incrementar la frecuencia de trabajo. Comúnmente estos oscilan entre 12 MHz a 20MHz en sistemas de detección y clasificación de VOCs [41].

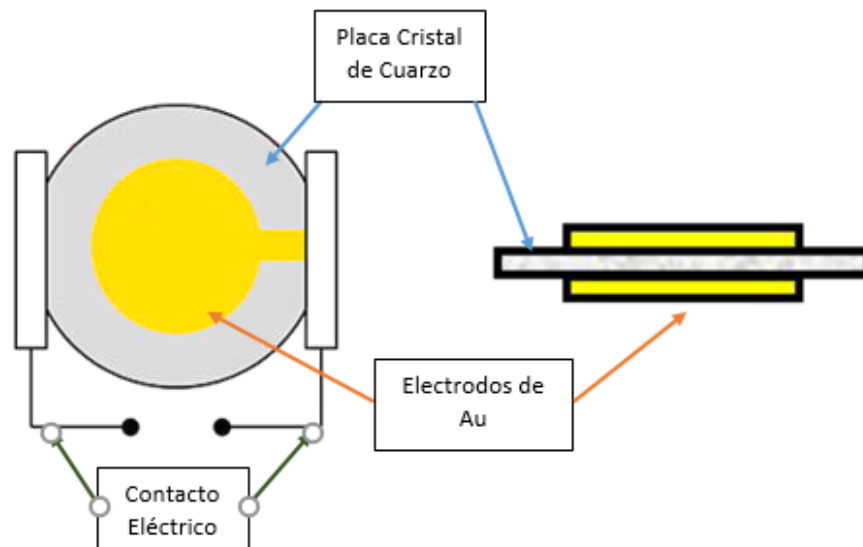


Figura 2.11. Esquema básico de sensor QCM.

2.2.4. Sensores basados en ondas acústicas (AW)

Son dispositivos compuestos de un material piezoeléctrico (normalmente cuarzo) que permiten la propagación de las ondas acústicas a partir de una señal eléctrica [42]. Una de sus aplicaciones es como sensor gravimétrico basado en la detección de cambios de masa, donde para ello se utiliza un material de recubrimiento (polímeros y óxidos metálicos, entre otros) [4], [43], como capa sensible a los componentes volátiles facilitando la interacción de las ondas acústicas con el analito. Al presentarse un incremento de la cantidad de analito en el medio, este es absorbido por el material sensible y como resultado hay un cambio en la frecuencia de propagación de la onda acústica (Fig. 2.12). Entre las ventajas de este tipo de sensor esta su alta sensibilidad y fácil reproducibilidad.

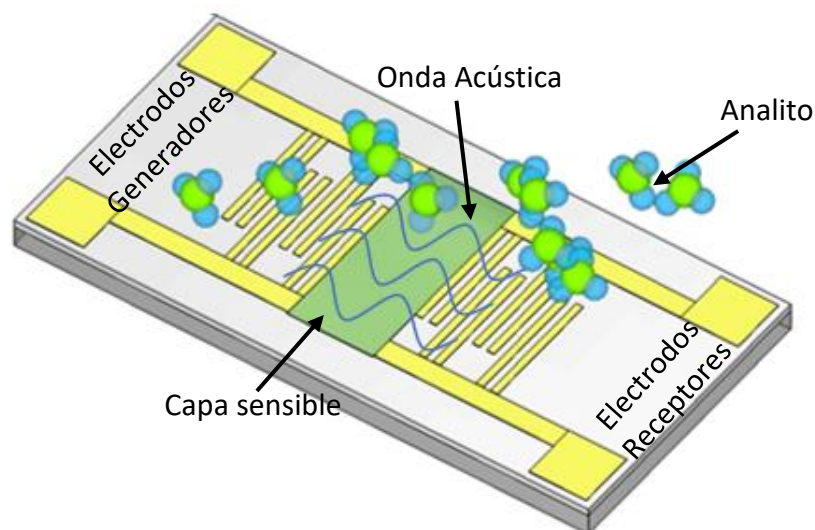


Figura 2.12. Esquema de sensor con propagación de ondas acústicas.

El uso de nanomateriales de óxidos metálicos (Fig. 2.13) en sus diferentes estructuras como nanopartículas [44], nanotubos [45] y nanohilos [46], han sido incorporados como una mejora para los sensores de ondas acústicas superficiales en su capa sensible. La adición de estos materiales permite incrementar la relación área volumen del material, teniendo una mayor interacción con las moléculas presente en su entorno, teniendo como características una gran selectividad y sensibilidad trabajando a temperatura ambiente con corto tiempo de respuesta.

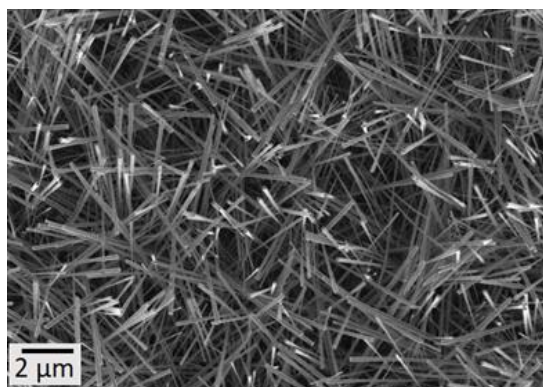


Figura 2.13. Imagen de microscopía de escaneo electrónico (SEM) de nanomateriales de óxidos metálicos.

2.2.5. Sensores electroquímicos

Los sensores electroquímicos están compuestos comúnmente por el electrodo de trabajo (detector), el contraelectrodo y el de referencia, los cuales están en contacto con un líquido electrolítico. Mediante una membrana porosa el gas se desplaza hacia el electrodo detector, donde se presentan reacciones químicas por la interacción de la muestra y el sistema de reconocimiento, brindando información analítica cuantitativa y semicuantitativa [47]. Dependiendo de la propiedad eléctrica que se modifique, los sistemas de detección electroquímica generalmente se pueden clasificar así:

2.2.5.1. Potenciométricos

Este tipo de sensores se basa en el flujo de iones de una membrana desde la zona más concentrada a la menos concentrada, esto conlleva a movimiento de cargas, es decir generando una corriente eléctrica. Pero al ser una membrana selectiva a un tipo de iones, se genera una diferencia de potencial (ley de Nernst) [48]. El sistema tiene un electrodo de referencia a un potencial fijo y otro de trabajo con la membrana, conocido como electrodo selectivo a iones (ISE), siendo un único electrodo el receptor y el transductor (Fig. 2.14). De esta manera el potencial eléctrico entre los electrodos es proporcional a la concentración de iones en la solución medida.

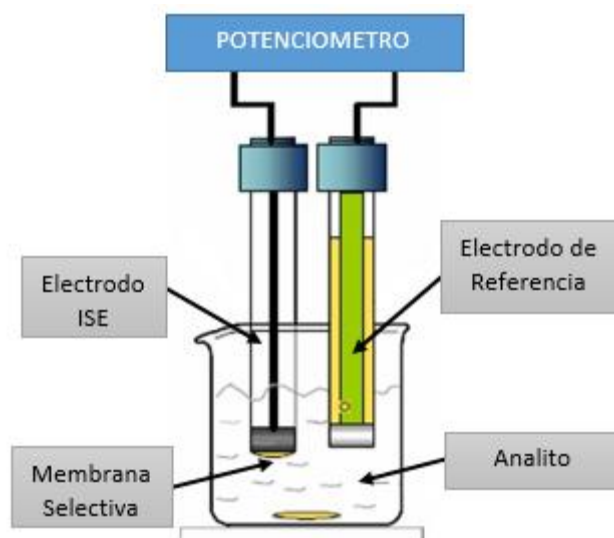


Figura 2.14. Esquema de un sensor electroquímico potenciométrico

2.2.5.2. Amperimétricos

Son diseñados para medir la corriente generada por una reacción electroquímica a un voltaje constante, producto del intercambio de electrones entre el electrodo de trabajo como sistema de reconocimiento y el electrodo de referencia a un potencial fijo [49] (Fig. 2.15). Estos sensores son muy utilizados cuando el elemento de reconocimiento es una enzima, ya que la señal analítica es una corriente de tipo Faraday proporcional a la concentración de analitos en la solución.

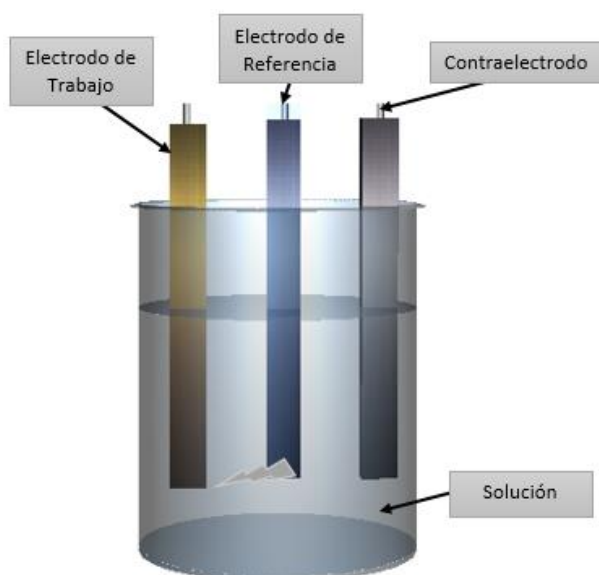


Figura 2.15. Esquema de un sensor electroquímico Amperimétrico.

2.2.5.3. Conductimétricos

Estos dispositivos miden las alteraciones de conductividad de una solución entre dos electrodos, debido a las reacciones bioquímicas que específicamente consumen o producen iones. Además, las variaciones de conductividad se ven reflejadas por la unión del anticuerpo con el antígeno; sin embargo, la alta fuerza iónica de las matrices biológicas limita la detección para cambios de conductividad pequeños [50].

También con el uso de electrodos interdigitados aplicando una diferencia de potencial, se puede obtener la conductividad mediante la medición de impedancia (Fig. 2.16).

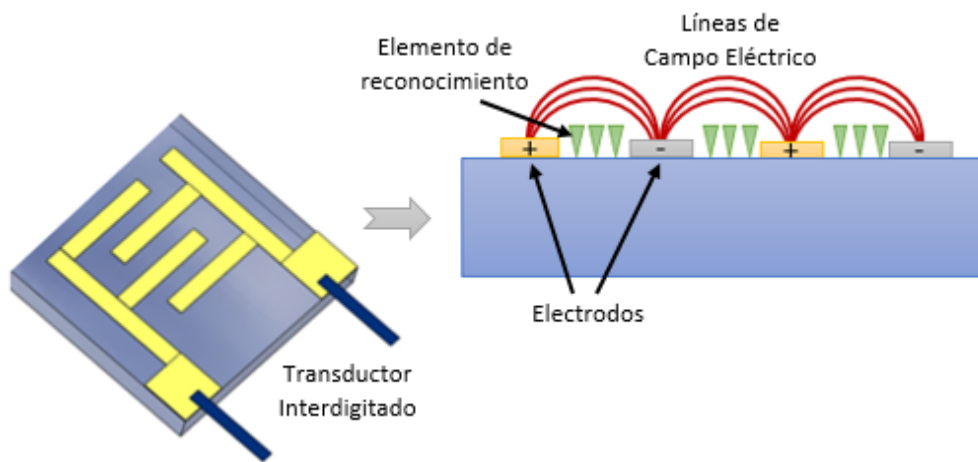


Figura 2.16. Esquema de sensor electroquímico conductivo de electrodos interdigitados.

2.2.6. Sensores ópticos

La medición de gases tóxicos en ambientes corrosivos ha llevado al desarrollo de técnicas de detección menos invasivas y más resistentes. Los sensores de este tipo se basan en la interacción entre el analito y el elemento de reconocimiento del sensor, el cual produce variaciones en las propiedades de la radiación óptica como es la absorción, reflexión, emisión, dispersión, refracción o polarización [51]. Dentro de este tipo de sensores encontramos algunos como:

2.2.6.1. Optrodos

Es un dispositivo de sensado que mide ópticamente una sustancia específica basada en el uso de fibra óptica. Un extremo está compuesto por un polímero para inmovilizar el transductor y en el otro con una sustancia química sensible al analito como sistema de detección, donde estas interacciones se registran a través del detector (Fig. 2.17).

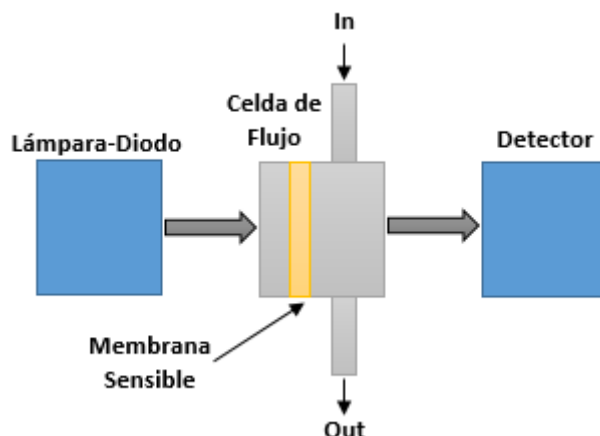


Figura 2.17. Esquema de un optrodo, la presencia del analito modifica la transmitancia y cambia la intensidad sobre el detector.

2.2.6.2. Interferómetros Mach-Zehnder

Es un dispositivo que basa su funcionamiento en determinar las variaciones de cambio de fase relativa de dos haces de luz colimados emitidos desde una misma fuente. Esto se logra usando un divisor de haz donde estos haces recorren una misma distancia pero por diferentes caminos, de tal forma se utiliza un camino como referencia y el otro recorrido pasa a través del elemento sensible al analito. Por ello, para no modificar el camino óptico se utiliza una celda de compensación en el haz de referencia, similar a la celda de prueba que contiene el elemento sensible. Observando la recombinación final de los haces se muestran patrones de interferencia constructivos relacionados con la perturbación del haz al pasar por la zona sensible mostrando la interacción del analito con el receptor [52] (Fig. 2.18).

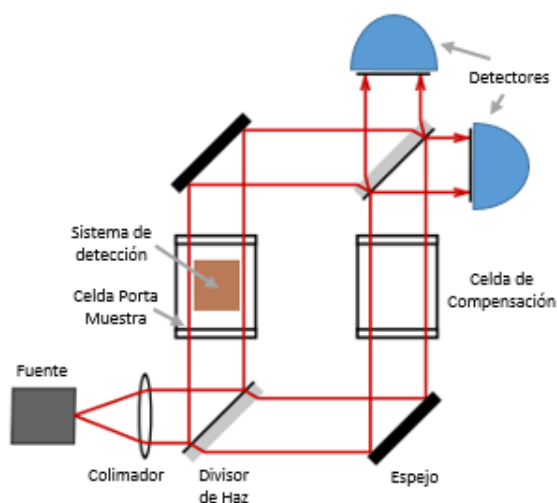


Figura 2.18. Esquema de un interferómetro Mach-Zehnder.

Capítulo 3

FUNDAMENTOS DE ONDAS ACUSTICAS

3.1. Ondas acústicas en un medio elástico

Las ondas acústicas pueden ser transmitidas en diferentes medios como gases, líquidos y sólidos; en el último con una mayor velocidad. Esta perturbación se propaga a lo largo del material donde las ondas transportan energía pero no materia, y las partículas vibran alrededor del punto de menor energía. El comportamiento de un medio elástico se considera con un sistema masa-resorte en el cual el desplazamiento de una partícula individual resulta por la propagación de la perturbación en todo el medio. Existen diferentes tipos de ondas elásticas donde para su clasificación se considera principalmente la velocidad, la forma de desplazamiento en el medio y las fronteras de su contorno [53]. Se encuentran las ondas de cuerpo como; las ondas longitudinales tipo P (Fig. 3.1a) y transversales tipo S (Fig. 3.1b) presentes en un medio hipotético sin fronteras en absoluto, y las ondas superficiales como; las ondas Rayleigh (Fig. 3.1c) y Love (Fig. 3.1d) que al introducir un plano límite forma un sólido semi-infinito, permitiendo las ondas propagarse a lo largo de la frontera libre.

Las ondas elásticas se basan en propiedades fundamentales, como es la excitación y detección en materiales piezoeléctricos basado en el efecto piezoeléctrico que permite generar una onda acústica a partir de una señal eléctrica alterna y viceversa. Entre los materiales cristalinos comúnmente usados están el cuarzo (SiO_2), el niobato de litio (LiNbO_3) y tantalato de litio (LiTaO_3) [54].

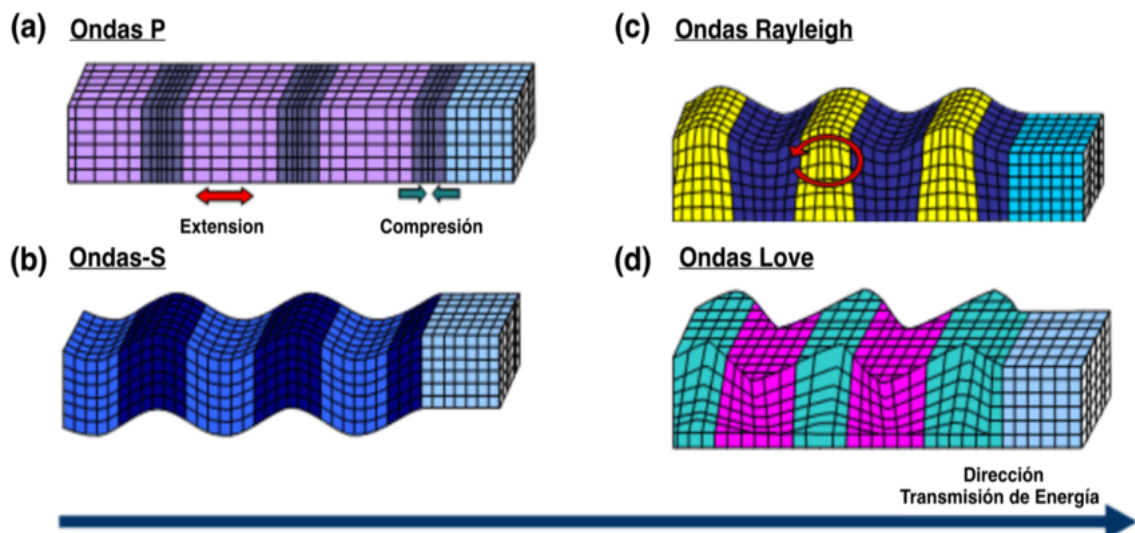


Figura 3.1. Representación de ondas elásticas en sólidos (a) Ondas longitudinales primarias, (b) Ondas secundarias transversales. Ondas superficiales (c) Ondas Rayleigh, (d) Ondas Love [55].

3.2. Piezoelectricidad

La piezoelectricidad es un fenómeno por el cual algunos materiales cristalinos que al ser sometido a esfuerzos mecánicos adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo cargas eléctricas y una diferencia de potencial en su superficie. Este efecto piezoeléctrico también ocurre en sentido inverso, cuando se aplica un campo eléctrico sobre un material generando una deformación por la acción de fuerzas internas. Ambos efectos son reversibles siempre y cuando no supere el límite elástico; es decir, al finalizar la presión sobre el material este volverá a su forma original cesando las cargas eléctricas, y en el efecto inverso cuando cese el potencial eléctrico, finalizará las cargas eléctricas recuperando la forma original el material.

La tensión mecánica y las deformaciones estáticas de un sólido elástico y no piezoeléctrico, según la ley de Hooke, están relacionadas porque cada componente del tensor de tensiones es una combinación lineal del tensor de deformaciones [12]:

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} \quad [3-1]$$

donde T_{ij} representa las componentes del tensor de segundo orden de tensiones mecánicas, c_{ijkl} representa las constantes de rigidez [N/m^2] y S_{kl} representa las componentes del tensor de segundo orden de deformaciones [*adimensional*].

La cantidades de c_{ijkl} corresponden a un tensor de 4° orden, con $3^4 = 81$ componentes. Si se considera la simetría del tensor de tensiones $T_{ij} = T_{ji}$ y la simetría del tensor de deformaciones $S_{ij} = S_{ji}$, el número de constantes elásticas independientes se reduce a 36.

Adicionalmente a partir de la primera ley de la termodinámica se establece la existencia de una función de energía interna por unidad de volumen, que relaciona el cambio de energía interna de un cuerpo (cinética o de deformación) con el trabajo realizado sobre el (mecánico o de calentamiento). Para casos de procesos adiabáticos o isotérmicos, la función de energía de deformación W se establece como:

$$W = \frac{1}{2} c_{ijkl} \cdot S_{kl} \cdot S_{ij} = \frac{1}{2} T_{ij} \cdot S_{ij} \quad [3-2]$$

Esta función posee la propiedad de $\frac{\partial W}{\partial S_{ij}} = T_{ij} = c_{ijpq} \cdot S_{pq}$, lo cual implica la simetría del tensor $c_{ijkl} = c_{klij}$, donde se disminuye a 21 las componentes independientes.

Por la existencia del acoplamiento entre propiedades mecánicas y eléctricas en los materiales piezoeléctricos, la ecuación de tensión mecánica (Ecuación 3-1) se extiende a:

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} - e_{kij} \cdot E_k \quad [3-3]$$

siendo e_{kij} un tensor de tercer orden de las constantes piezoeléctricas [N/m^2] y E_k es la componente k-ésima del campo eléctrico [V/m].

Para los materiales no piezoeléctricos se considera el desplazamiento eléctrico, D [C/m^2], siendo relacionado con el campo eléctrico E y una polarización P provocada por la misma acción del campo eléctrico como:

$$D = \varepsilon_o E + P \quad [3-4]$$

La relación de P y E puede ser muy complicada para ciertos tipos de material, pero en muchos casos la relación es de simple proporcionalidad. Si el material es lineal, isótropo y homogéneo los valores de ambos campos es:

$$P = \varepsilon_o X_e E \quad [3-5]$$

Se reemplaza [3-5] en [3-4]:

$$D = \varepsilon_o (1 + X_e) E = \varepsilon_o \varepsilon_r E \quad [3-6]$$

donde X_e es la susceptibilidad eléctrica del material [adimensional], ε_r es la permitividad eléctrica relativa [adimensional] y ε_o es la permitividad eléctrica en el vacío [F/m]. Existe una variación entre el desplazamiento eléctrico y las tensiones mecánicas en los materiales piezoeléctricos, por lo tanto la ecuación se puede expresar así:

$$D_m = e_{mkl} \cdot S_{kl} + \varepsilon_{mk} \cdot E_k \quad [3-7]$$

siendo ε_{mk} un tensor de segundo orden de las constantes de permitividad.

Por las propiedades de simetría de los tensores elásticos, piezoeléctricos y dieléctricos c_{ijkl} , e_{kij} , ε_{kl} en un material anisótropo se tiene 21, 18 y 6 componentes independientes respectivamente y en general el efecto piezoeléctrico tensorialmente se representa en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ -E_1 \\ -E_2 \\ -E_3 \end{pmatrix} \quad [3-8]$$

Donde,

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} & e_{11} & e_{21} & e_{31} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} & e_{12} & e_{22} & e_{32} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} & e_{13} & e_{23} & e_{33} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & e_{14} & e_{24} & e_{34} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} & e_{15} & e_{25} & e_{35} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} & e_{16} & e_{26} & e_{36} \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} & -\varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} & -\varepsilon_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} & -\varepsilon_{12} & -\varepsilon_{22} & -\varepsilon_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} & -\varepsilon_{13} & -\varepsilon_{23} & -\varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad [3-9]$$

Los materiales elásticos transversalmente isotrópicos son aquellos donde el eje polarización coincide con uno de los ejes de simetría y en todas las direcciones perpendiculares a este eje son equivalentes. Entonces para un sólido transversalmente isotrópico, manteniendo las condiciones de simetría de la ecuación 3-8 mencionadas anteriormente:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{klij}, e_{ijk} = e_{ikj}, \varepsilon_{lk} = \varepsilon_{kl}$$

donde se tiene que el número de componentes independientes para las constantes elásticas, piezoeléctricas y dieléctricas es 5, 3, y 2 respectivamente. Tomando entonces C (ecuación 3-9) la forma de:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{31} \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{32} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & -\varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{11} & 0 \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Siendo $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$

Los coeficientes de elasticidad c_{ijkl} , y constantes dieléctricas ε_{kl} deben ser definidas positivas, siendo restricciones termodinámicas que expresan que la densidad de energía interna debe permanecer positiva, siendo mínima la energía en un estado de equilibrio [54].

3.3. Propagación de ondas acústicas

La generación de ondas acústicas sobre un material sólido como un piezoeléctrico empieza con la aplicación de una fuerza sobre este, el cual lo somete a un esfuerzo y como resultados una deformación, donde las partículas que componen al sólido son desplazadas hacia una zona de menor esfuerzo. Cuando el medio se deforma, hay un desplazamiento de las partículas materiales en el espacio representado por el vector de desplazamiento $\mu(x, y, z)$ en una variación temporal, donde cada componente representa la dirección de desplazamiento en x, y y z . Al ser una onda plana se generan variaciones armónicas en la dirección de propagación. Para una dirección de propagación en x el vector de desplazamiento se expresa así:

$$\mu(x, y, z, t) = (\mu_1\hat{x} + \mu_2\hat{y} + \mu_3\hat{z})e^{-j(\omega t - kx)} \quad [3-10]$$

Siendo, μ_1, μ_2 y μ_3 la variación del desplazamiento de partículas en la dirección x, y y z respectivamente; \hat{x}, \hat{y} y \hat{z} representan vectores unitarios en sus respectivas direcciones; ω es la frecuencia angular de la onda ($\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia), k es el vector de onda ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ es la longitud de onda), donde para una onda plana los contornos de desplazamiento son planos perpendiculares a la dirección de propagación.

Al aplicar ondas compresibles y de corte que se mueven en el eje x sobre una red cristalina sólida como se muestra en la Figura 3.2. En este caso las variaciones de las deformaciones locales son de mayor intensidad que las del sólido entero, por ello se analiza el gradiente de desplazamiento ($\nabla\mu$) siendo un tensor de segundo orden que representa las variaciones de distancia entre partículas y las rotaciones locales producidas por el desplazamiento $(\nabla\mu)_{ij} = \frac{\partial\mu_i}{\partial x_j}$, esto para cada elemento respecto a cada coordenada.

$$\nabla\mu = \begin{pmatrix} \frac{\partial\mu_1}{\partial x} & \frac{\partial\mu_1}{\partial y} & \frac{\partial\mu_1}{\partial z} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial x} & \frac{\partial\mu_2}{\partial y} & \frac{\partial\mu_2}{\partial z} \\ \frac{\partial\mu_3}{\partial x} & \frac{\partial\mu_3}{\partial y} & \frac{\partial\mu_3}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Donde, i representa el i -ésimo desplazamiento del elemento y j representa la j -ésima derivada respecto a las coordenadas espaciales.

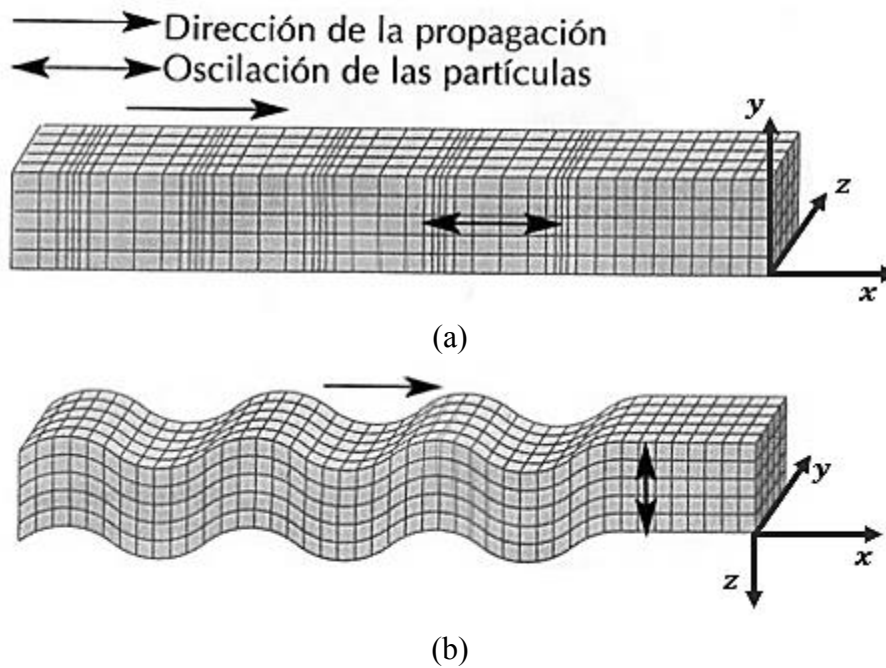


Figura 3.2. Propagación de ondas planas en un sólido: modo (a) compresivo, (b) ondas de cizalla o corte.

La matriz de deformaciones S que describe la expansión local del sólido, se obtiene al agregar el gradiente de desplazamiento a su transposición, con elementos dados por:

$$S_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \mu_j}{\partial x_i} \right) \quad [3-11]$$

De esta manera S resulta ser una deformación el cambio de longitud (entre longitud inicial y longitud deformada) por unidad de longitud del sólido como resultado de una tensión mecánica aplicada, y con el tensor de deformaciones puede ser calculada para cualquier dirección en el sólido.

La representación de la tensión mecánica de cada punto en un sólido requiere usar el tensor de tensiones mecánicas T_{ij} , siendo i la i -ésima componentes de fuerza por área que actúa sobre la j -ésima cara del elemento con volumen infinitesimal. Este tensor permite determinar en cualquier dirección de cualquier plano su tensión mecánica al interior de un sólido, la cual tiene una proporcionalidad con la deformación conocida con la constante de rigidez del material.

3.3.1. Ecuación de movimiento

La ecuación de movimiento en un material piezoeléctrico, al considerarse como un medio perfectamente elástico, homogéneo y anisótropico se basa en las ecuaciones de la elastodinámica para el caso de pequeñas deformaciones y campos cuasi electrostáticos. Cuando se tiene la ausencia de una fuerza externa el movimiento de las ondas acústicas se puede definir así:

$$\rho \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad [3-12]$$

donde μ_i representa el desplazamiento de la i -ésima partícula, x_j denota la j -ésima coordenada representado por las tres direcciones del plano cartesiano ($x_1 \rightarrow x$, $x_2 \rightarrow y$, $x_3 \rightarrow z$), ρ la densidad del material y T_{ij} el tensor de segundo orden de tensiones mecánicas. Donde el desplazamiento mecánico y la deformación se relacionan por:

$$c_{ijkl} \cdot S_{kl} = c_{ijkl} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \quad [3-13]$$

Siendo la longitud de onda de las ondas acústicas mucho más pequeñas que la de las ondas electromagnéticas se puede hacer la siguiente aproximación:

$$E_k = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \quad [3-14]$$

Φ es el potencial eléctrico asociado con la onda acústica.

Al reemplazar las ecuaciones (3-13) y (3-14) en (3-3)

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \quad [3-15]$$

Se tiene que la divergencia del desplazamiento eléctrico es cero para un material piezoeléctrico sin cargas libres, de tal forma que para la ecuación (3-7) es:

$$\frac{\partial D_m}{\partial x_j} = 0 \quad [3-16]$$

Y, por lo tanto:

$$0 = e_{mkl} \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial x_j \partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \quad [3-17]$$

Si se sustituye T_{ij} en (3-12), entonces resulta

$$\rho \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial x_j \partial x_k} + e_{nij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \quad [3-18]$$

Donde, las ecuaciones (3-17) y (3-18) muestran la propagación de las ondas acústicas en piezoeléctricos y se soluciona aplicando condiciones de contorno adecuadas para las cuatro variables ($\mu_1, \mu_2, \mu_3, \Phi$).

3.3.2. Perturbaciones en la propagación de las ondas acústicas

La propagación de la onda por el sustrato piezoeléctrico entre el punto de generación y recepción, es sensible a los cambios presentes en su entorno, lo cual involucra parámetros relacionados con perturbaciones mecánicas y eléctricas, siendo un dispositivo acústico principalmente sensible a parámetros físicos que interactúan con propiedades mecánicas de la onda y/o asociadas al campo eléctrico. También en el uso de una de capa de sensado en aplicaciones químicas o de biosensado para la detección de analitos, genera una perturbación mecánica y eléctrica. Todos estos factores afectan las propiedades de la onda acústica como lo es la velocidad y amplitud. La respuesta del dispositivo en la variación de velocidad de propagación V se describe en la ecuación [3-19].

$$\frac{\Delta V}{V_o} \cong \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial V}{\partial mas} \Delta mas + \frac{\partial V}{\partial elec} \Delta elec + \frac{\partial V}{\partial mec} \Delta mec + \frac{\partial V}{\partial amb} \Delta amb \right) \quad [3-19]$$

Donde $V_o = \lambda_o f_o$, es la velocidad de fase de la onda, λ_o la longitud de onda y f_o frecuencia natural, siendo Δmas los cambios de masa, Δmec los cambios elásticos y $\Delta elec$ los cambios eléctricos relacionados con la conductividad y la constante dieléctrica. Δamb representa los cambios presentados por la temperatura y humedad.

3.4. Sensores de ondas acústicas superficiales

Las ondas acústicas superficiales (*Surface acoustic waves*, SAW) son ondas acústicas que se desplaza a lo largo de un material que presenta elasticidad, con una amplitud que típicamente decae exponencialmente con la profundidad en el sustrato (ej. cuarzo). Las SAW tienen una componente de cizallamiento vertical y longitudinal que pueden acoplarse con cualquier medio en contacto con la superficie. Este acoplamiento afecta fuertemente la amplitud y la velocidad de la onda, lo que permite a los sensores SAW la detección directa de propiedades mecánicas y de masa. Estos sensores se basan en la excitación de ondas acústicas superficiales a través de electrodos metalizados, que dependiendo del diseño se puede tener una onda con un menor ancho de banda y un bajo

número de reflexiones o que en su defecto estén atenuadas. Así mismo, el uso de estos electrodos transductores permite generar una señal acústica y recuperar nuevamente la señal eléctrica para su medición a través de un óptimo acondicionamiento electrónico. Los dispositivos de ondas acústicas superficiales ofrecen una alta sensibilidad, bajo ruido en la fase y una alta estabilidad en la frecuencia fundamental con un rango de operación natural desde 100 MHz hasta 2000 MHz, ofreciendo un reducido costo, tamaño, y consumo de potencia, relativamente de fácil fabricación compatible con los técnicas estándares de procesos microelectrónicos. Dependiendo de la aplicación estos sensores de ondas acústicas superficiales se clasifican generalmente por el modo de propagación en el medio, basados principalmente en la utilización de transductores interdigitados para conversión de una señal eléctrica en acústica y viceversa.

3.4.1. Generación y recepción de ondas acústicas superficiales

Las ondas acústicas superficiales pueden ser excitadas y detectadas a través de electrodos interdigitados. Diseños basados en un patrón litográfico sobre la superficie de un cristal piezoeléctrico ha llevado al uso generalizado de dispositivos SAW en varias aplicaciones de procesamiento de señales, incluyendo filtros de frecuencia, resonadores, líneas de retardo, entre otras [56].

El cuarzo es un material piezoeléctrico comúnmente utilizado para excitar una onda acústica superficial usando el modelo de un transductor interdigitado IDT (Fig. 3.3) desarrollado por White y Voltmer en 1965 [57]. Las propiedades electroacústicas del material piezoeléctrico es un parámetro de diseño para determinar el número de electrodos dobles requeridos.

La aplicación de una diferencia de potencial sobre electrodos conectados alternadamente genera un campo eléctrico periódico que al ser impuesto sobre el cristal piezoeléctrico produce una onda acústica superficial estacionaria. La onda estacionaria da lugar a la propagación de ondas en ambas direcciones, su frente de onda es paralelo a los filamentos del electrodo transductor y una perturbación acústica se propaga a través del sustrato en dirección hacia el IDT receptor cruzando la zona sensible del dispositivo correspondiente entre los dos electrodos con recorrido denotado L_{cc} . Posteriormente se convierte nuevamente la señal acústica en una señal eléctrica para su posterior medición.

La operación más eficiente del transductor es cuando la longitud de onda SAW (λ) coincide con la distancia periódica entre dos electrodos del transductor (d), es decir $\lambda = d/n$, donde $n = 1,2,3,\dots$. Esto se logra excitando el transductor con una frecuencia sincrónica, donde $f_o = v_o/d$ y v_o es la velocidad de propagación SAW.

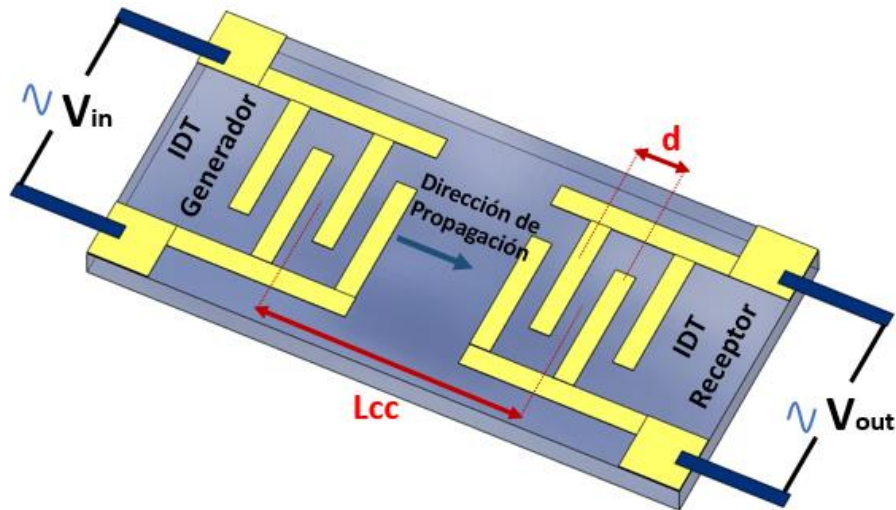


Figura 3.3. Esquema general de un transductor interdigitado sobre un sustrato piezoeléctrico.

3.4.2. Respuesta teórica del transductor interdigitado

El transductor interdigitado está compuesto por una serie de filamentos (dedos) dobles, donde cada uno de ellos se puede considerar como una fuente discreta generadora de ondas superficiales sobre un medio piezoeléctrico, debido a que piezoeléctricamente genera una tensión diferente dependiendo de la posición de cada dedo transductor (Fig. 3.4). Donde el voltaje de la onda está relacionado con el potencial eléctrico para cada microelectrodo con la siguiente expresión:

$$\Phi^{\pm} = \mu_s V_1 \quad [3-20]$$

Siendo, V_1 es el voltaje de la onda continua para cada microelectrodo, μ_s es una constante característica de cada sustrato relacionada con la respuesta en frecuencia por la interferencia entre microelectrodos y Φ^{\pm} el potencial eléctrico vinculado con la propagación de onda en cada dirección [58], como muestra la ecuación [3-20]. Una aproximación típica para analizar la dispersión de la onda, donde la respuesta en frecuencia es mayormente afectada por la interferencia entre los microelectrodos que por cada microelectrodo individualmente.

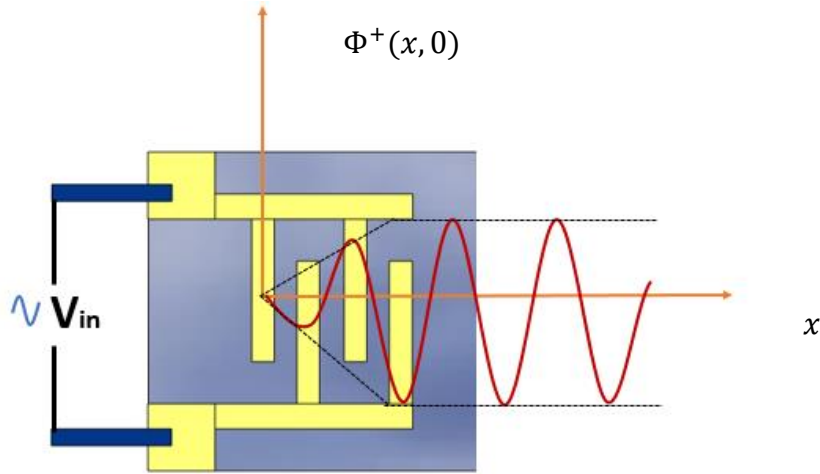


Figura 3.4. Generación de ondas con IDT al aplicar una diferencia de potencial alterno

Teniendo en cuenta que la zona de interés está entre los dos IDTs enfrentados, se analiza la propagación de la onda acústica en una sola dirección. Entonces cuando el transductor interdigitado con un arreglo de microelectrodos es excitado genera un potencial de onda Φ^+ siendo la sumatoria del aporte de cada microelectrodo en la dirección x :

$$\Phi^+(x) = \mu_s \sum_{n=0}^{N_f-1} V_n e^{-ik(x-x_n)} \quad [3-21]$$

donde x_n es la posición enésima de cada microelectrodo excitado con un voltaje V_n y N_f es el número total de microelectrodos. La ecuación [3-21] comprende la respuesta en frecuencia del dispositivo, con una forma de la transformada discreta de Fourier de la secuencia de contribuciones del electrodo transductor; por cada microelectrodo hay una contribución individual que aporta a una adecuada respuesta en frecuencia [56].

Se tiene un total de microelectrodos, N_f , idénticos con distancia periódica (d) entre ellos y son excitados con un voltaje alterno $V_n = (-1)^n V_{in}$, pudiéndose reescribir $x_n = nd/2$. Reemplazando los parámetros anteriores en la ecuación [3-21] para un punto inicial $x = 0$ se obtiene:

$$\Phi^+(0) = \mu_s V_{in} \sum_{n=0}^{N_f-1} (-1)^n e^{-inkd/2} \quad [3-22]$$

donde esta sumatoria presenta una adición constructiva, cuando $\frac{kd}{2} = m\pi$, siendo m un entero impar. Esta condición relaciona la longitud de onda de los SAW con la periodicidad del transductor d , en una adición coherente, como muestra la Figura 3.5. El transductor interdigitado IDT excita armónicos impares en múltiplos impares de la frecuencia síncrona: $f_m = mf_o$.

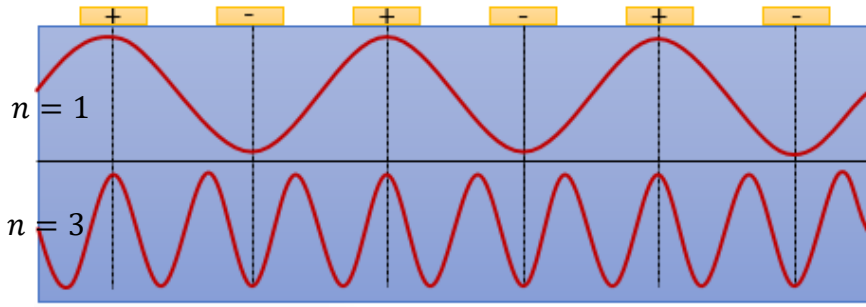


Figura 3.5. Perfil de electrodos polarizados con diferentes perfiles de onda.

Al agregar las variaciones presente por cada microelectrodo individualmente el dispositivo tiene una frecuencia incoherente, debido a los incrementos en la respuesta en frecuencia llevando al potencial eléctrico Φ a tener un comportamiento de la forma:

$$\left| \frac{\sin(X)}{X} \right|$$

$$X = \frac{N_p \pi (f - f_0)}{f_0}$$

donde f_0 es la frecuencia síncrona del transductor, N_p es el número de periodos del transductor interdigitado: $N_p = N_f/2$, y X es el parámetro de desafinación. Los microelectrodos contribuyen a la señal de tal forma que la sumatoria en un valor de X múltiplo de π es cero (Fig. 3.6). Entonces entre los nulos de la frecuencia síncrona se tiene un ancho de banda B que es inversamente proporcional al número de microelectrodos del IDT:

$$B = \frac{2}{N_p}$$

La línea de retardo en los dispositivos SAW están representados por la relación entre la longitud de trayectoria (L_{cc}) entre los centros de los transductores y la velocidad de la onda acústica (v_o).

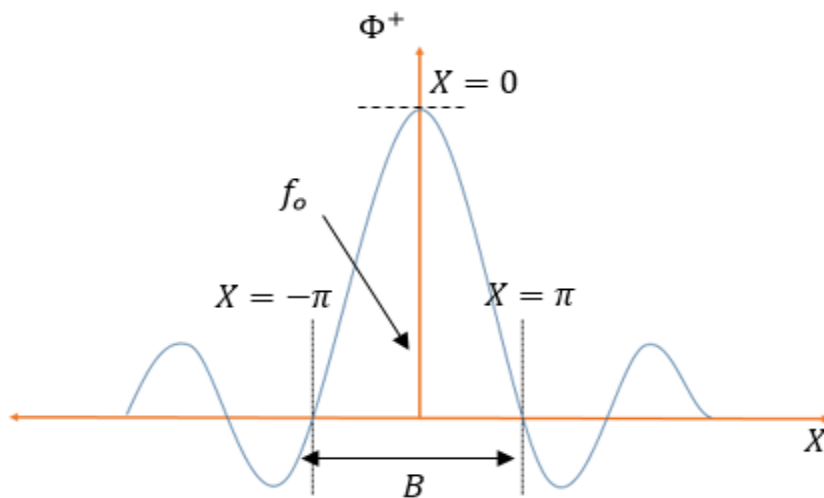


Figura 3.6. Respuesta típica de un transductor IDT, $\frac{\sin(X)}{X}$

3.4.3. Tipos de sensores SAW

Los sensores de ondas acústicas superficiales como se mencionó anteriormente se clasifican por sus características, principalmente se considera la velocidad y forma de propagación en el medio como lo son las ondas de Rayleigh, Ondas SH-SAW, y Ondas Love [59].

3.4.3.1. Ondas de Rayleigh – Sensor de gas

Este modo de propagación de las ondas acústicas superficiales y sus propiedades fueron descubiertos en 1887 por Lord Rayleigh. Estas ondas tienen una componente longitudinal y vertical que puede acoplarse con el medio en contacto con la superficie del dispositivo. En el modo SAW Rayleigh la partícula tiene un desplazamiento en forma elíptica con dos componentes: una en el plano perpendicular y otra en la dirección de propagación de la onda (Fig. 3.7). La velocidad de la onda depende del material usado como sustrato y del eje de corte del cristal. Un ejemplo es el Niobato de litio (LiNaO_3), donde el modo de propagación acústico dominante sobre un corte-Y del sustrato son las ondas Rayleigh, las cuales se propagan en dirección Z en el LiNaO_3 [60]. El uso de sensores con SAW Rayleigh es solo aplicable para gases, porque estas ondas son comúnmente atenuadas para mediciones en líquidos.

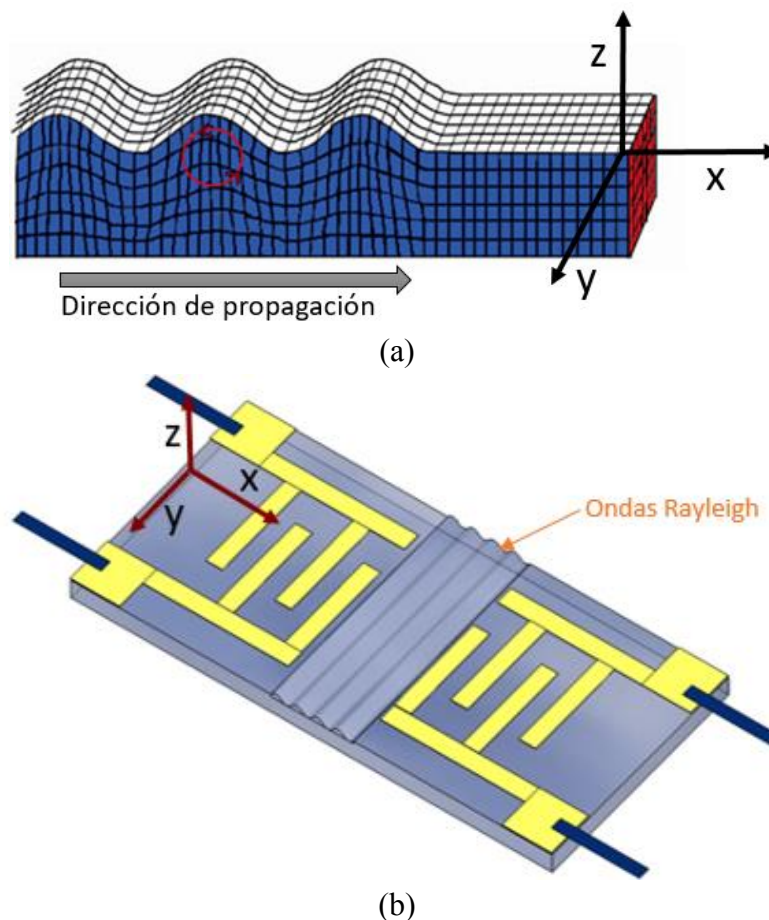


Figura 3.7. (a) Propagación de ondas Rayleigh, (b) SAW Rayleigh en sensor de sustrato piezoeléctrico con IDTs

En este sensor las ondas acústicas se propagan en un medio semi-infinito en el eje X , se considera así, debido a que la perturbación es de mucho menor amplitud que el espesor del sustrato, siendo representado como una superficie libre $Z=0$, la cual define la separación entre aire y el material de profundidad infinita. Basado en esta condición de contorno, los desplazamientos en las ondas de Rayleigh están presentes en μ_1 , μ_3 y para $\mu_2 = 0$:

$$\mu_1 = \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

$$\mu_3 = \frac{\partial \phi}{\partial z} + \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Y las soluciones de la ecuación de onda son de la forma:

$$\phi = A e^{-ikrz - iw(t-x/v_o)}$$

$$\psi = B e^{-iksz - iw(t-x/v_o)}$$

donde, A y B son amplitudes, r y s son ondas imaginarias generadas por la superposición de ondas P y SV [61] expresadas así:

$$r = \sqrt{v_o^2/\alpha^2 - 1}$$

$$s = \sqrt{v_o^2/\beta^2 - 1}$$

Siendo, α la velocidad de la onda P y β la velocidad de la onda SV, con la restricción de que $v_o < \beta < \alpha$, ya que deben ser imaginarios positivos.

En la propagación de las ondas acústicas, las energías están confinadas a pocas longitudes de onda, de profundidad cerca de la zona de superficie y decrece exponencialmente con la profundidad, la atenuación depende del número de onda k y para altas frecuencias la atenuación es mayor.

La relación Wholtjen [62] permite la aplicación de estos sensores en mediciones de gases, teniendo definidas las constantes mecánicas apropiadas del material, se define esta relación de la forma:

$$\Delta f = -\rho_s(k_1 + k_2)f_o^2$$

Donde, ρ_s representa la densidad de masa de la capa, k_1 y k_2 son constantes características de cada sustrato, f_o es la frecuencia característica del dispositivo.

El desarrollo y uso de dispositivos con ondas acústicas superficiales conocidos como sensores SAW tienen una alta sensibilidad para medición de diferentes gases.

3.4.3.2. Ondas SH – BioSensores

Los dispositivos de SH-SAW son muy similares a los dispositivos de ondas acústicas superficiales descrito anteriormente [63]. Sin embargo, la selección de un material piezoeléctrico diferente y apropiado corte del cristal produce ondas horizontales de corte en lugar de ondas Rayleigh. Estas ondas solo se propagan en piezoeléctricos con alta simetría por ejemplo en el Tantalato de Litio (LiTaO_3), donde el modo de propagación acústico dominante sobre un corte rotado 36° YX del sustrato es el modo SH [64]. Para este sustrato con corte especial las partículas de las ondas SH tienen un desplazamiento transversal a la dirección de propagación de la onda y paralela al plano de la superficie (Fig. 3.8). La ventaja sobre la Ondas Rayleigh es que, al no tener una componente perpendicular al sustrato, presenta una atenuación mínima en su energía siendo usados en mediciones sobre medios líquidos y en medios solido-liquido, pero su confinación energética sobre la superficie es menor que en las Rayleigh. Esta energía se confina sobre una capa delgada usada como guía de ondas (capa guía) y tener un máximo aprovechamiento como en los sensores Love.

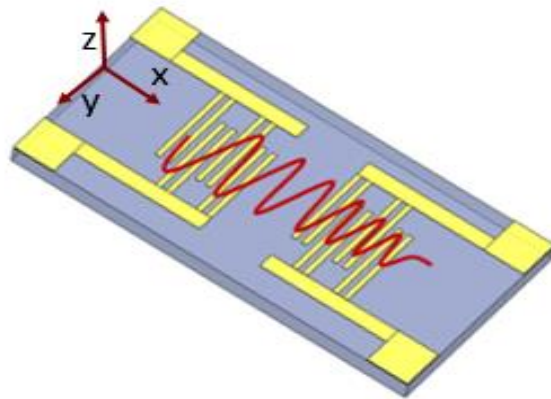


Figura 3.8. Esquema básico de dispositivo de ondas SH-SAW

3.4.3.3. Ondas Love

Las ondas Love son denotadas por L, o LQ si son de periodo muy largo. Fueron descubiertas por el científico británico Edward Love en un estudio matemático del efecto de vibraciones elásticas en una capa superficial en la propagación de ondas sísmicas en 1911, por lo cual lleva su nombre, Love. Esto sucede por la diferencia de densidad entre la corteza y el manto terrestre de la tierra, donde se logra conocer el espesor del manto de terrestre con las características de propagación de las ondas Love.

La existencia de las ondas Love han llevado al desarrollo de diversos sensores con diferentes tipos de aplicaciones dependiendo de la capa sensible [43], [64]. Estas se basan en la excitación de ondas acústicas superficiales SH, y debe cumplir la condición de que la velocidad de propagación en la capa superficial sea menor en comparación a las

formaciones subyacentes como el sustrato donde la velocidad se incrementa con la profundidad. El confinamiento de la energía sobre la capa superficial permite tener mayor sensibilidad en comparación con los dispositivos SH-SAW convencionales, también tiene una funcionalidad de capa guía donde el movimiento de las partículas es de forma perpendicular a la dirección de propagación de la onda (Fig.3.9), con mínima amortiguación y puede ser usada tanto en líquidos como en gases. Adicionalmente esta capa disminuye el deterioro de los transductores interdigitados debido al uso como recubrimiento en ambientes extremos, siendo una superficie aislante química y eléctrica en mediciones con fluidos (Fig. 3.10).

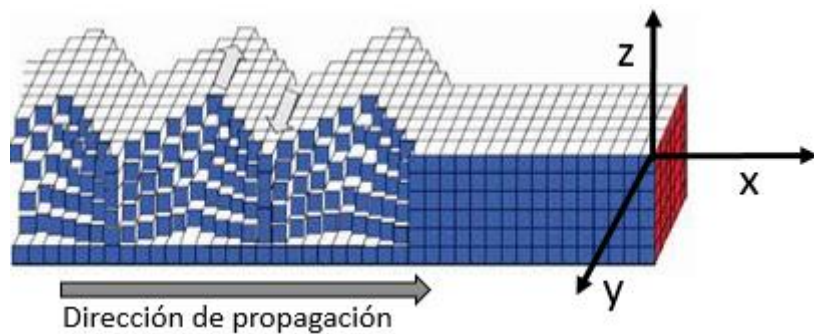


Figura 3.9. Representación de la propagación de ondas Love

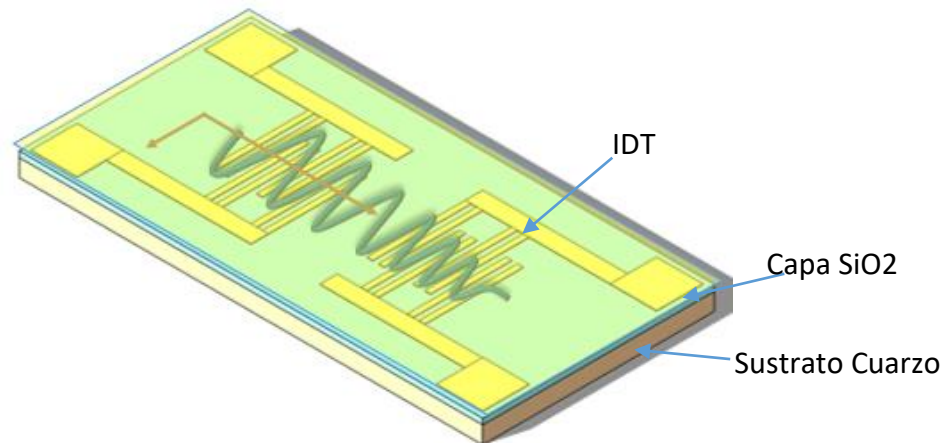


Figura 3.10. Esquema básico de ondas Love con capa guía de SiO₂, Transductor interdigitado IDT, y sustrato de cuarzo

Capítulo 4

FUNDAMENTOS EN CIRCUITOS OSCILADORES RF

El desarrollo de un circuito oscilador RF se basa en importantes criterios de diseños para una adecuada transmisión de las señales sobre la PCB (*printed circuit boards*) con un bajo ruido y evitando grandes pérdidas en la propagación de la señal de RF. Por lo tanto, a continuación, se describen condiciones tenidas en cuenta en la fabricación de una tarjeta electrónica de RF, las características básicas para el funcionamiento de un oscilador RF y algunos osciladores para señales de RF existentes.

Basado en el conocimiento previo, el diseño electrónico se enfoca en un oscilador RF basado en dispositivo SAW, donde se menciona paso a paso la elaboración del circuito electrónico RF con los diferentes componentes utilizados y su respectivo funcionamiento hasta obtener la tarjeta electrónica final utilizada en el instrumento de medición.

4.1. Criterios de diseño en circuitos de señal RF

Los circuitos electrónicos que trabajan con señales de radio frecuencia (RF) requieren cumplir ciertos criterios de diseño para evitar desacoplamiento de la señal, reflexiones y/o generación de armónicos en las líneas de transmisión [65]. Estos criterios aseguran un funcionamiento correcto de los circuitos electrónicos, evitando ruido, interferencias, inestabilidades o directamente que el circuito no funcione.

El primer problema está en la conexión de circuitos integrados, ya que el área cubierta por las líneas conectadas a la entrada y salida de la PCB forman una antena, y los diversos componentes electrónicos deben tener una impedancia común al compartir la misma fuente de alimentación y tierra. La sincronización de muchos dispositivos hace que todos los eventos de conmutación de corriente sucedan al mismo tiempo, generando picos de ruido con energía RF y contribuyen de forma no deseada a la señal [65], [66].

La fuente de alimentación del sistema contribuye al ruido, por lo que se debe incluir en el sistema de regulación de voltaje un capacitor bypass y otro para el microcontrolador dispositivo usado en la adquisición, limitando la propagación de la energía de RF entre los dispositivos.

La principal fuente de ruido en señales RF está en las líneas de transmisión, ya que en muchos casos encontramos que se propaga la señal de interés a una determinada frecuencia, pero también sus armónicos. Por lo tanto se tiene que filtrar la señal, para eliminar de esta la parte no deseada. En los circuitos coplanares, una correcta conexión entre planos de tierra es necesaria para evitar capacitancias parasitas y señales inducidas entre puertos. La conexión de circuitos integrados RF o componentes pasivos debe estar

a través de un inductor en serie con la fuente de voltaje para evitar fugas de las señales RF hacia la misma.

Se debe tener en cuenta las siguientes consideraciones para el diseño del circuito para el uso de señales de radio frecuencia [67], [68].

4.1.1. Dispositivos de montaje superficial y componentes pasantes

Los dispositivos de montaje superficial (*Surface-mount component*, SMD) son componentes electrónicos de tipo pasivo o activo que se soldan directamente sobre la superficie de la PCB con contactos planos, teniendo como principales ventajas su menor tamaño, bajo consumo de energía y disminución de agujeros sobre la placa en comparación con la tecnología pasante. Los dispositivos SMD reducen las interferencias electromagnéticas debido al menor tamaño de los contactos siendo una característica importante al trabajar con altas frecuencias. Además, permiten integrar componentes en una o ambas caras sin agujeros, siendo un criterio importante en el diseño de circuitos coplanares o microstrip line ideales para señales de RF, donde se debe tener un mayor control del ruido.

4.1.2. Bucles básicos

Existen diferentes tipos de bucles en los circuitos electrónicos, entre los más comunes están los bucles de derivación y de señal. Teniendo que cada pulso de la señal que se envía a través de las líneas de transmisión hacia otros dispositivos es un pulso de corriente.

El bucle de derivación se presenta entre la fuente de alimentación y la tierra que consiste en la transmisión de pulsos de corriente hacia dispositivo integrado, retornando por la tierra del mismo hacia la tierra de un capacitor, el cual esta paralelo a la fuente de alimentación evitando la propagación del ruido.

El bucle de la señal se observa en dispositivos activos, donde los pulsos de corrientes son transmitidos a través de la línea o sobre componentes pasivos, pero siempre estos pulsos de corrientes asociados a una señal tienden a volver al punto de origen a través de tierra, utilizando el camino con más baja resistencia a su desplazamiento; es decir, con menor impedancia. Por lo tanto, es importante colocar a la vía de retorno del dispositivo un agujero al plano de tierra. Este es un concepto muy poderoso el cual permite reducir la propagación del ruido, controlando la forma y propagación de la señal hacia el dispositivo de origen por medio de una adecuada ruta de retorno.

4.13. Modo diferencial

La señal de la fuente es transmitida hacia la carga o sistema receptor y posteriormente la misma señal regresa por lo largo de una trayectoria de retorno, teniendo una referencia comun a tierra (Fig. 4.1) y generando un modo diferencial del ruido en la señal de RF. Debido a que la señal tiene un pequeño ruido generado por la línea o la misma fuente y al pasar por el sistema receptor (ej. amplificación de señales RF) el ruido en la señal de retorno es mayor, siendo una de las fuentes importantes de ruido, que se debe tener un adecuado control y filtrado del ruido en el sistema receptor.



Figura 4.1. Conexión en modo diferencial de fuente RF con el sistema receptor.

4.1.4. Masa y Potencia

En los dispositivos electrónicos es importante que la corriente directa (DC) que fluye desde la fuente de alimentación, utilice un capacitor bypass de desacoplamiento, el cual almacena y libera carga eléctrica creando un bucle más pequeño con la electrónica. Con ello disminuye el ruido generado por la fuente y evita los efectos generados por la conmutación de alta velocidad en la salida de estos dispositivos.

La transmisión de señales de RF y otras señales analógicas requieren un adecuado acoplamiento de acuerdo a la aplicación, siendo necesario utilizar un capacitor en serie para eliminar los niveles de DC y además permitir el adecuado acople de impedancia entre dispositivos de alta frecuencia usados.

4.1.4.1. Inductancias

La inductancia está relacionada directamente con el aumento de la longitud y decrece (en menor proporción) con el ancho del conductor. En las líneas de transmisión o potencia, la inductancia produce caídas de tensión sobre la señal RF incrementando la irradiación y propagación en direcciones no deseadas. Por lo tanto es recomendable que ninguna línea irradie energía de RF, para lo cual se requiere tener las inductancias más bajas posible en las líneas de transmisión de señales RF.

4.2. Osciladores RF

Los osciladores son dispositivos electrónicos basados en una señal de alimentación continua que proporciona una señal de salida periódica, ya sea de forma senoidal, cuadrada, triangular o de pulso. Los osciladores funcionan con base a una retroalimentación positiva, entonces parte de la señal de salida se realimenta en fase a la señal de entrada, cumpliendo el criterio de Barkhausen.

Existen diferentes tipos de osciladores para el rango de frecuencias típicas de RF los cuales deben cumplir unas características básicas.

Características deseadas para un oscilador:

- Inicio automático al conectar el dispositivo
- Frecuencia estable a parámetros externos como: vibraciones, cambios de temperatura, cambios en tensión de alimentación entre otros.
- Para frecuencia variable debe ser repetitiva a los parámetros característicos de medición.
- Al conectar carga no cambie la frecuencia de oscilación.
- Bajo nivel de distorsión y ruido en la fase

4.2.1. Criterio de Barkhausen

Al establecer una alimentación inicial al circuito, la onda de salida se generaría cumpliendo la condición de retroalimentación con ganancia igual a 1, requiriéndose que las pérdidas en los dispositivos del circuito sean compensadas con una amplificación, y el ángulo de la fase sea igual a $2\pi n$, siendo $n = 1,2,3, \dots$ [69].

4.2.2. Tipos de Osciladores RF

Los osciladores de radio frecuencia existen de diferentes tipos, depende de su aplicación, estabilidad a factores externos y la sensibilidad del mismo [66], a continuación, se menciona algunos de ellos.

4.2.2.1. Oscilador tipo tanque o LC

Es uno de los osciladores más comunes y simples, que consisten en un intercambio de energía entre un capacitor (C) y un inductor (L), siendo una malla LC paralela. La frecuencia de resonancia del sistema f_o , representada por:

$$f_o \cong 1/2\pi\sqrt{LC}$$

4.2.2.2. Oscilador de puente Wien

El oscilador puente de Wien se utiliza para generar ondas sinusoidales de bajas y medias frecuencias de hasta 1 MHz aproximadamente, mediante un amplificador realimentado por un puente compuesto de cuatro resistencias y dos condensadores. Originalmente desarrollado por el físico alemán Max Wien en 1891, para la medición de impedancias.

Se compone de un amplificador, dos redes resistencia (R) – capacitancia (C) de adelanto de fase en serie (Z_2) y otra de atraso de fase en paralelo (Z_1), donde la atenuación generada por estas redes es compensada con la ganancia del amplificador a través de la retroalimentación positiva en su entrada no inversora (Fig. 4.2). La frecuencia de oscilación f_o se determina por:

$$f_o = 1 / 2\pi \sqrt{R_1 C_1 R_2 C_2}$$

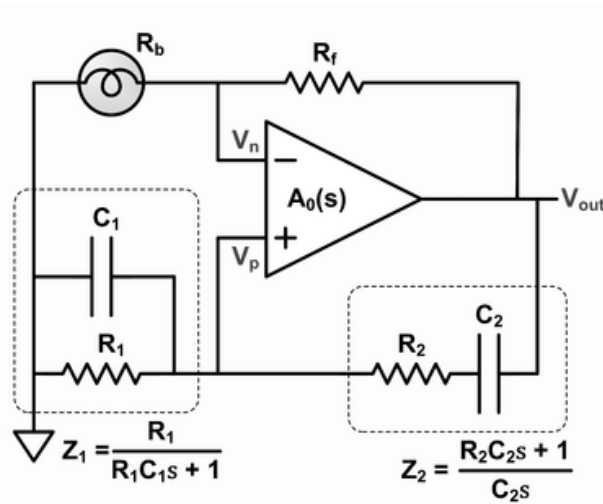


Figura 4.2. Esquema general del oscilador de puente Wien

4.2.2.3. Oscilador Colpitts

Circuito electrónico diseñado por Edwin H. Colpitts que se basa en un oscilador LC con una alta estabilidad en la señal. Se trata de un oscilador de alta frecuencia que debe obtener a su salida una señal de frecuencia determinada sin que exista una entrada, a diferencia de otros circuitos electrónicos, que necesitan de una entrada de señal.

Para poder lograr la oscilación este circuito utiliza un divisor de tensión formado por dos condensadores: C_1 y C_2 , los cuales se encuentran conectados en serie (Fig. 4.3).

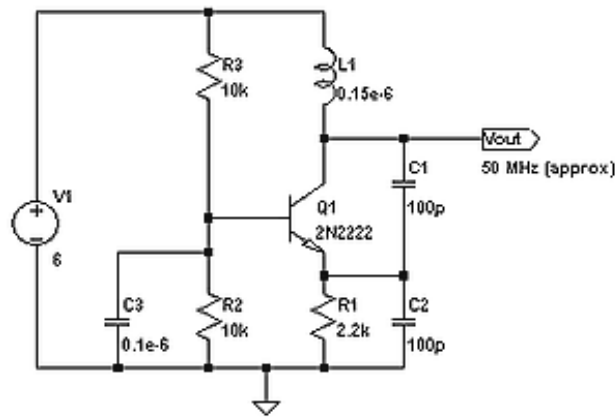


Figura 4.3. Esquema general de un oscilador Colpitts

Este oscilador usa bandas de frecuencias que van desde 30Mhz hasta 300MHz, para obtener estas frecuencias se debe utilizar un inductor L muy pequeño.

La frecuencia de oscilación f_o de este tipo de oscilador está dada por:

$$f_o = \frac{1}{2\pi \sqrt{L \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}}}$$

4.2.2.4. Factor de calidad

El factor de calidad, Q , se utiliza para describir el comportamiento amortiguado de osciladores o resonadores, siendo un parámetro adimensional. Se caracteriza en la relación del ancho de banda $\Delta f = f_2 - f_1$ con la frecuencia central f_o del resonador de la forma $Q = f_o / \Delta f$, siendo f_1 y f_2 las frecuencias cuando la señal tiene una pérdida de potencia en 3 dB respecto a la potencia de la frecuencia central (Fig. 4.4). Se considera un buen factor de calidad cuando $Q > 1/2$ pero para valores muy cercanos no oscilara más allá de un par de ciclos.

Un alto Q representa una baja perdida de energía respecto a la cantidad de energía almacenada en el resonador, por lo que su amortiguamiento es lento y le permite oscilar por un tiempo más largo, teniendo un pico más estrecho y definido, lo cual lo hace más estable para aplicaciones de mayor precisión, como por ejemplo con los dispositivos SAW.

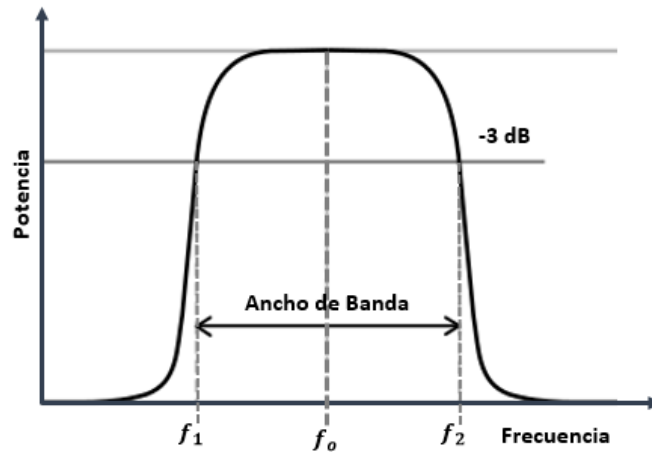


Figura 4.4. Representación del factor de calidad en un oscilador.

4.3. Osciladores RF basado en dispositivos SAW modo línea de retardo

4.3.1. Características generales de dispositivos SAW

Los dispositivos SAW están basados en una configuración particular en modo de línea de retardo, donde la onda acústica generada por el transductor interdigitado se propaga a lo largo de una distancia L_{cc} con una velocidad específica y en un tiempo determinado hasta llegar al transductor interdigitado receptor que convierte la onda nuevamente en una señal eléctrica. Este tiempo es conocido como tiempo de retardo, donde el cambio en la velocidad de propagación de la onda implica un cambio en la frecuencia característica del dispositivo, haciéndolos muy sensibles en el área entre los electrodos IDTs, que se puede funcionalizar para detectar diferentes compuestos orgánicos. La amplitud de la onda acústica está relacionada con la distancia de separación de los electrodos del IDT, los cuales pueden ser ajustados para optimizar el área sensible, que está directamente asociada con la sensibilidad del dispositivo.

Los electrodos están distribuidos espacialmente en una posición específica con periodicidad $\lambda/2$ en el IDT, siendo un parámetro de diseño que determina la longitud de onda de la señal acústica. En los bordes de los electrodos se presentan reflexiones de la onda acústica y para algunas frecuencias estas se suman, siendo interferencias de tipo constructivo. Este fenómeno es llamado eco de triple tránsito (TTE triple transit echo) [70], y consiste en que la onda generada por el IDT se propaga hacia el IDT receptor, pero parte de la onda es reflejada hacia el IDT emisor, siendo nuevamente reflejada y detectada por el IDT receptor, donde la onda realiza un recorrido total de 3 veces L_{cc} , provocando una perturbación a la señal de interés, y modificando la frecuencia de oscilación del dispositivo.

Basado en estas consideraciones se utiliza el mismo sistema de línea de retardo para IDTs con electrodos dobles (Fig. 4.5), donde cada electrodo se convierte en dos, pero sin cambiar la polaridad para cada par, teniendo una distancia de separación $\lambda/4$, obteniendo como resultado la generación de la onda acústica con un ancho de banda más pequeño y la propagación no se ve afectada por las interferencias de las reflexiones, debido a que son de tipo destructivo eliminando el efecto TTE [61],[71] y para atenuar las reflexiones en los bordes se recubren con silicona siendo una forma eficiente y simple.

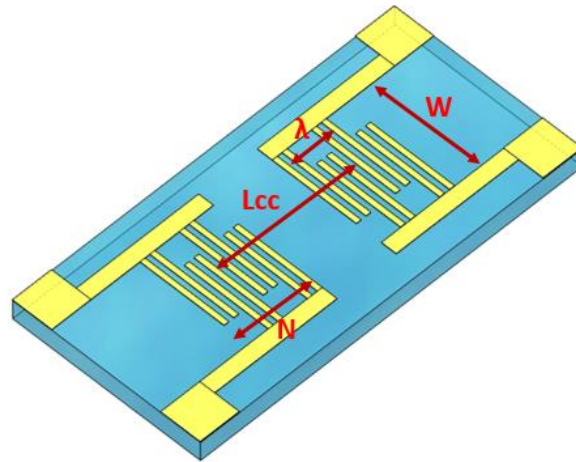


Figura 4.5. Diagrama general de línea de retardo con IDTs de electrodos dobles, λ longitud de onda, W la apertura, L_{cc} distancia entre los centros de los IDTs, y N número de electrodos doble que componen un IDT.

La fabricación del dispositivo se basa principalmente en una técnica aditiva de litografía estándar, siendo un método de creación de estructuras relacionado con el patrón de IDTs sobre un sustrato. Se utiliza el material piezoeléctrico cuarzo como sustrato sobre el cual se deposita una capa uniforme de aluminio (espesor 200 nm) por pulverización catódica (sputtering) y mediante el proceso litográfico se obtienen los IDTs, que consiste en el depósito de una capa de foto-resina, colocando la máscara litográfica sobre la superficie y es expuesta a luz ultravioleta. Posteriormente se realiza un revelado de las zonas no expuestas y por medio de un ataque químico se remueve el material metálico para obtener este patrón de los electrodos sobre el sustrato.

4.3.2. Diseño del circuito oscilador basado en líneas de retardo SAW

Se desarrolla un oscilador para sensores SAW midiendo el cambio de velocidad mediante el desplazamiento en frecuencia de la onda acústica, ocasionado por detecciones en la zona sensible del dispositivo. Esto se basa en la aplicación de una diferencial de potencial

alterno sobre el transductor interdigitado para iniciar la generación y posterior propagación de las ondas en el sustrato piezoeléctrico y así mismo un sistema receptor de la señal eléctrica. El IDT receptor transmite toda la información característica del dispositivo de medición SAW (amplitud, frecuencia, fase, entre otras) hacia un sistema de circuitos integrados (amplificadores, atenuadores, etc) para medir y retroalimentar la señal RF formando un ciclo cerrado con el sensor SAW cumpliendo el criterio de Barkhausen de ganancia igual a 1 con fase $2\pi n$, también teniendo en cuenta los condiciones de diseño en circuitos RF, basado principalmente en el análisis de impedancia para una guía de onda coplanar cumpliendo con el criterio de 50Ω para tener el mejor acoplamiento de la señal y la utilización de componentes electrónicos adecuados para una óptima propagación. Estas consideraciones son explicadas en los siguientes puntos.

4.3.2.1. Análisis de impedancia guía de onda coplanar con plano a tierra

Las señales en frecuencias de micro-ondas para su adecuada transmisión en un circuito impreso se basan en un tipo de línea de transmisión comúnmente implementada conocida como guía de ondas coplanares. Convencionalmente consiste en una vía conductora de la señal impresa sobre la parte superior del sustrato dieléctrico con un par de retornos a tierras en cada lado; los tres conductores están ubicados en el mismo lado del sustrato, por lo tanto, son coplanares. Los conductores de retorno están separados con un pequeño espacio desde la vía conductora central, el cual tiene un ancho invariante a lo largo de la línea, de tal manera que la vía conductora central, los conductores de retorno usualmente se extienden indefinidamente por una larga distancia, siendo analizado como un plano semi-infinito.

La variante más común es la guía de ondas coplanares con un plano a tierra cubriendo toda la parte posterior del sustrato (*Conductor-back coplanar waveguide*, CBCPW), donde el plano a tierra sirve como un tercer retorno de la señal (Fig. 4.6). Los diferentes parámetros de las líneas de transmisión se determinan basado en la fórmula desarrollada por Brian C Wadell, en 1991 [72], las cuales se expresan así:

$$Z_o = \frac{60\pi}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \frac{1}{\frac{K(k)}{K(k')} + \frac{K(kl)}{K(kl')}}}$$

Donde;

$$k = w / (w + 2s)$$

$$kl = \frac{\tanh(w\pi/4h)}{\tanh((w + 2s)\pi/4h)}$$

$$k' = \sqrt{1 - k^2}$$

$$kl' = \sqrt{1 - kl^2}$$

$$\epsilon_{eff} = \frac{1 + \epsilon_r \frac{K(k')}{K(k)} \frac{K(kl)}{K(kl')}}{1 + \frac{K(k')}{K(k)} \frac{K(kl)}{K(kl')}}$$

Siendo w , el ancho de la vía central, s espacio entre la vía central y el retorno a tierra, h el grosor del sustrato y ϵ_r la permeabilidad relativa del sustrato de la PCB.

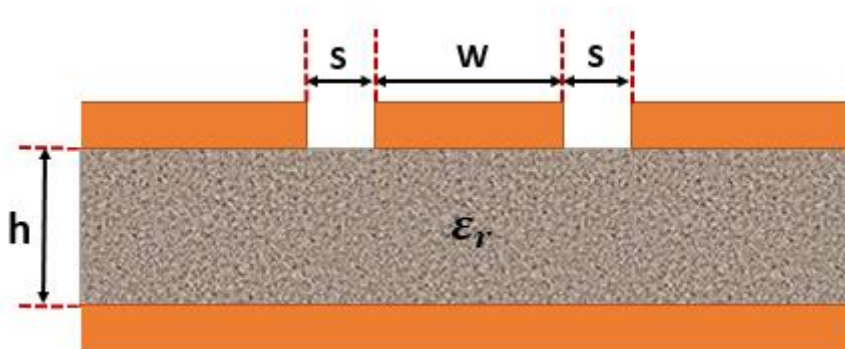


Figura 4.6. Guía de onda coplanar con plano a tierra, para impedancia $Z_o = 50.27$ ohms usando la ecuación 5-1 con los siguientes valores geométricos, siendo $h = 1.5$ mm, $s = 0.25$ mm, $w = 1.5$ mm, y $\epsilon_r = 4.5$.

4.3.2.2. Componentes del circuito oscilador

El diseño del circuito oscilador se basa en las dimensiones determinadas para la línea de transmisión de la señal de micro-ondas, con adecuadas conexiones entre los circuitos integrados y sus retornos a tierra, por lo que se tiene un adecuado acoplamiento de la señal disminuyendo las reflexiones. Para ello se hizo una adecuada selección de los componentes a utilizar.

El circuito oscilador consiste en un sistema de ciclo cerrado ‘retroalimentado’ (Fig. 4.7) que compensa las pérdidas generadas por el cristal piezoeléctrico con el uso de amplificadores en cascada para tener una mayor ganancia, atenuadores en serie para evitar reflexiones entre dispositivos en la línea de transmisión, acopladores direccionales de impedancia para adquirir la señal sin que interfiera en bucle de oscilación, filtros para evitar armónicos de la señal y demás componentes pasivos para su óptimo funcionamiento como se describen a continuación.

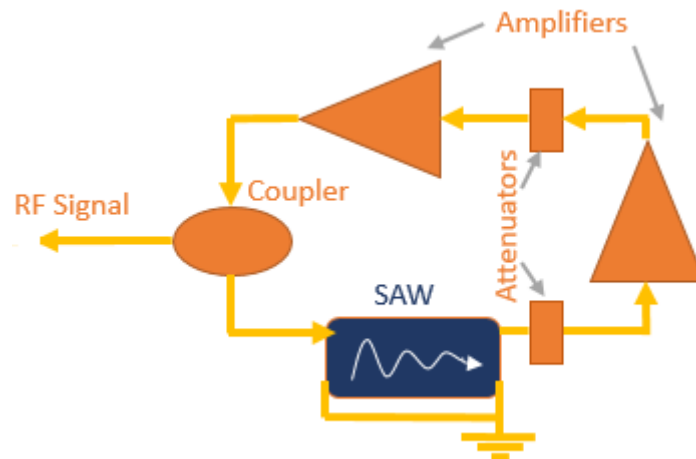


Figura 4.7. Esquema general de circuito oscilador con cristal piezoeléctrico.

A. Amplificadores

El uso de amplificadores es indispensable en sistemas de comunicaciones, filtros, osciladores y mezcladores. En este caso la transmisión de una señal pequeña generada por el dispositivo de sensado, requiere una amplificación superior a las pérdidas derivadas de la propagación de ondas acústicas sobre el cristal de cuarzo, las cuales están alrededor de 16dB. Dependiendo del espesor de la capa sensible y la cantidad de analito que se adhiera a la superficie, las pérdidas se incrementan a 26 dB o más, por lo que el circuito oscilador se diseñó con una ganancia total alrededor de 34 dB, teniendo un margen de tolerancia para otras posibles aplicaciones con mayores pérdidas. Entonces contando con las pérdidas de potencia en la señal generadas por otros circuitos integrados necesarios para su transmisión y medición, la etapa de amplificación requiere una ganancia de 56 dB, que está separada en dos etapas cada una con un amplificador tipo monolítico, MAR-8A (Fig. 4.8) conectados en modo cascada con su debido acondicionamiento (ver Fig. 4.10). Para una frecuencia de operación de 200MHz a temperatura ambiente su máxima ganancia es 31 dB (Fig. 4.9) [73], siendo suficiente y permite ser controlado por corriente a través del potenciómetro $R_{vbias} = 20 \Omega$, seleccionado como para de diseño en nuestra aplicación y depende del requerimiento de cada sensor en la medición.

Entre las características más relevantes del amplificador monolítico MAR-8A+ se encuentran:

- Frecuencia de operación desde DC – 1GHz
- Alta ganancia de 31.5 dB a 0.1 GHz
- Impedancia acoplamiento a 50 Ω
- Máxima Potencia de salida de +12 dBm a 1 GHz
- Rango de temperatura -40 C a +85 C
- Corriente de operación máxima 65 mA
- Bajo ruido

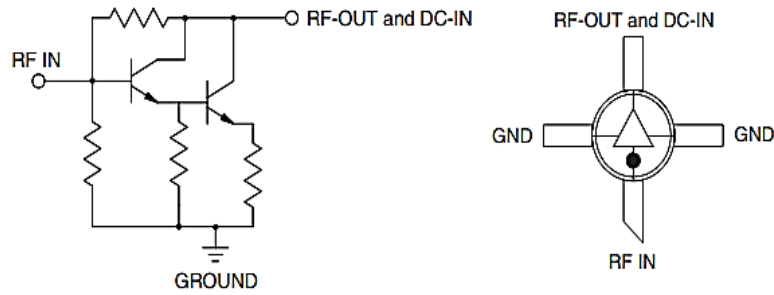


Figura 4.8. Esquema simplificado. *RF_in* es entrada de la señal. *RF_out* & *DC_in*, salida de la señal y fuente de alimentación en serie con un limitador RF. *GND* tierra de la tarjeta electrónica.

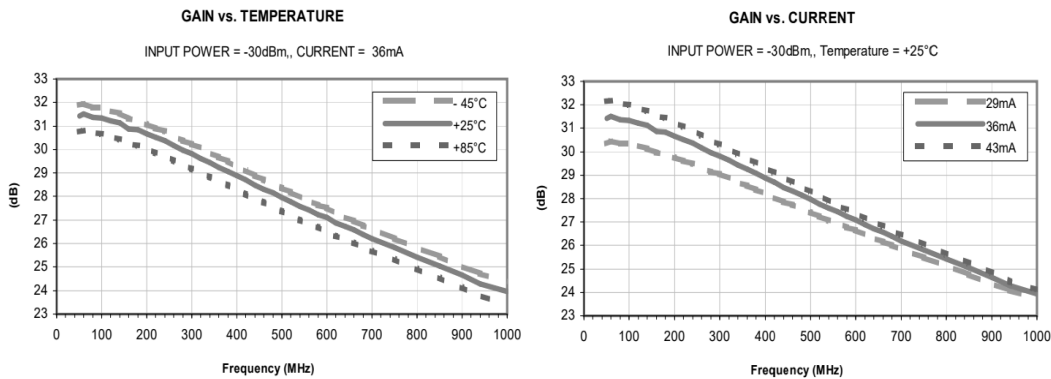


Figura 4.9. Respuesta del MAR8A+: Ganancia vs Frecuencia con cambios en temperatura y corriente.

B. Bobina de choque RF

La bobina de choque es un dispositivo pasivo que permite alimentar los amplificadores con corriente continua e impide el paso de corriente alterna desde circuito oscilador (Fig. 4.10). En la configuración de modo común permite pasar las señales con la misma amplitud con una polaridad opuesta y asfixia las señales que aparecen en la entrada o salida del mismo nivel y polaridad, siendo útil en aplicaciones de transmisión de señales RF. El inductor está diseñado para tener reactancia muy grande para el rango de frecuencias del sistema entre 1 MHz – 1 GHz [Tabla 4.1], esto se logra porque usa un núcleo de ferrita para alcanzar una alta inductancia.

Tabla 4.1. Características eléctricas de bobina de choque RF

Propiedades	Valor	Unidad
Inductancia 100MHz/100mV	1	μH
Impedancia 100MHz	600	Ω
Resistencia DC	0.1	Ω
Corriente Máximo	1200	mA
Voltaje Máximo	60	V

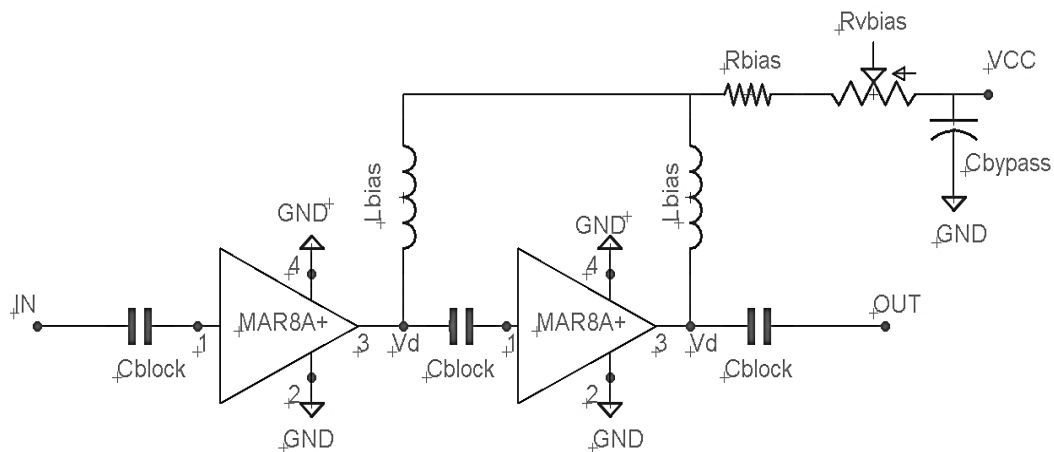


Figura 4.10. Esquema básico de amplificadores en cascada para señales RF, para $C_{block} = 2400pF$, $L_{bias} = 1\mu H$ (Bobina de choque RF), $R_{bias} = 36\Omega$, $C_{bypass} = 0.1\mu F$ con alimentación $V_{cc} = 5V$

C. Atenuadores

El atenuador es un componente importante en la transmisión de RF donde se reduce el nivel de la señal y al mismo tiempo proporciona una adaptación de impedancias, siendo muy preciso con un atenuador de tipo fijo. En este elemento se escoge como parámetro de diseño; una atenuación de 5 dB de potencia y una impedancia de 50Ω que permite el óptimo acople del dispositivo SAW con los circuitos integrados utilizados en un amplio rango de frecuencias, desde DC hasta 10 GHz, siendo ubicados antes de cada amplificador (Fig. 4.11). Además del acoplamiento de impedancias, también se usan estos elementos para evitar o disminuir la potencia de las reflexiones presentadas por los amplificadores en la línea de transmisión.

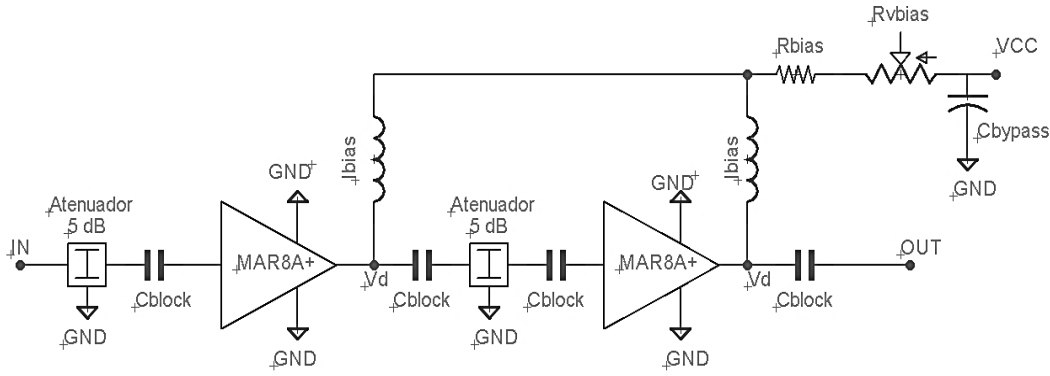


Figura 4.11. Esquema de etapa de amplificación con atenuadores de 5dB en serie para acoplar impedancias y evitar reflexiones.

D. Filtros tipo Pi

En el diseño de circuitos de amplificación de señales RF, hay una compensación entre linealidad y eficiencia, buscando un óptimo desempeño de los amplificadores manteniendo un bajo consumo de potencia del sistema, pero al operar en un rango no lineal se generan distorsiones armónicas de la señal.

El filtro de configuración tipo Pi permite la atenuación de armónicos, el cual consiste en dos capacitores $C/2$ en paralelo y un inductor L en serie (Fig. 4.12) con un alto rendimiento a bajo costo. El filtro usado en un tipo LC pasa bajas de 200MHz, con frecuencia de corte a 3dB, con terminación de impedancia de 50Ω ubicado en serie sobre la línea de transmisión entre la salida del acoplador, y la entrada IDT generadora del sensor SAW (Fig. 4.14), disminuyendo las perturbaciones en las ondas acústicas del dispositivo de sensado creadas por los armónicos de la señal RF en el transductor. Las ecuaciones de diseño para estos filtros se muestran a continuación:

$$w_c \approx w_{RF} \left(\frac{1}{1 - 0.133} \right)$$

Donde $w_c = 2\pi f_c$, con frecuencia de corte f_c , y $w_{RF} = 2\pi f_{RF}$, con frecuencia RF transmitida f_{RF} .

Siendo la frecuencia de corte del filtro LC tipo Pi:

$$f_c = \frac{1}{\pi\sqrt{LC}}$$

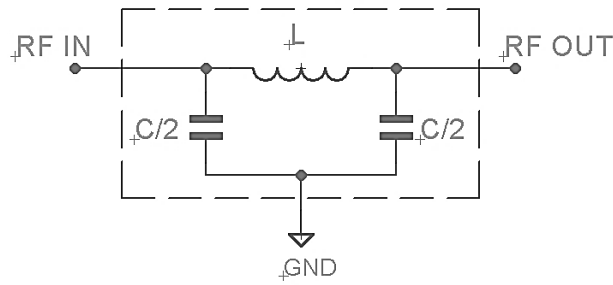


Figura 4.12. Esquema del filtro LC tipo Pi, con inductancia $L = 72 \pm 20\% \text{ nH}$ y $C = 22 \pm 20\% \text{ pF}$

E. Acopladores direccionales

En el sistema de medición se requiere la obtención de la señal RF que se encuentra entre el sistema electrónico con retroalimentación sobre el dispositivo de sensado (Fig. 4.7). Entonces, por medio del uso de acopladores se permite la lectura de la señal analógica con todas sus propiedades (amplitud, frecuencia y fase) sin interrumpir el flujo del sistema. Las pérdidas en la línea principal son menores que en la línea acoplada (Tabla 4.2), requiriendo una alta potencia en la señal a medir para una adecuada adquisición. Entonces se invierten las líneas de transmisión, pasando la señal transmitida del bucle por la línea acoplada generando pérdidas de potencia en el oscilador, por lo que se debe compensar en la etapa de amplificación y la señal de salida se transmite a través del canal principal con un mínima atenuación, la cual muestra al mismo instante todas las variaciones presentadas en las ondas acústicas superficiales del sensor.

Un acoplador direccional es un dispositivo pasivo el cual consta de dos líneas de transmisión cercanas permitiendo la transferencia de energía de una hacia la otra. Teniendo en cuenta que es un dispositivo lineal, cualquiera terminal conectada de las líneas de transmisión puede ser la entrada de la señal, siendo el lado opuesta la salida, el adyacente el acoplado y diagonal el terminal aislado conectado a 50Ω (Fig. 4.13). Basado en esto se busca que la señal medida tenga la mayor amplitud posible para disminuir las etapas de amplificación, por lo tanto se conecta a la salida del acoplador y la señal del sistema de oscilación se transfiere a través del conector acoplado (Fig. 4.14).

Tabla 4.2. Características eléctricas del acoplador direccional para frecuencias de 5-1000 MHz.

Parámetros	Valor	Unidades
Acoplamiento	8.9 ± 0.5	<i>dB</i>
Pérdidas en línea principal	1.3 ± 0.5	<i>dB</i>
Directividad	15 ± 0.5	<i>dB</i>

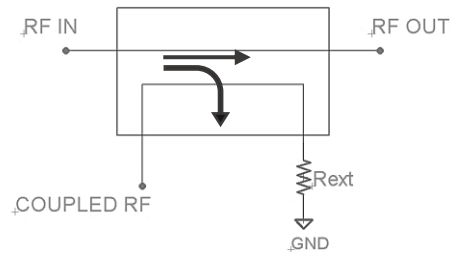


Figura 4.13. Esquema de acoplador direccional, con $R_{ext} = 50 \Omega$

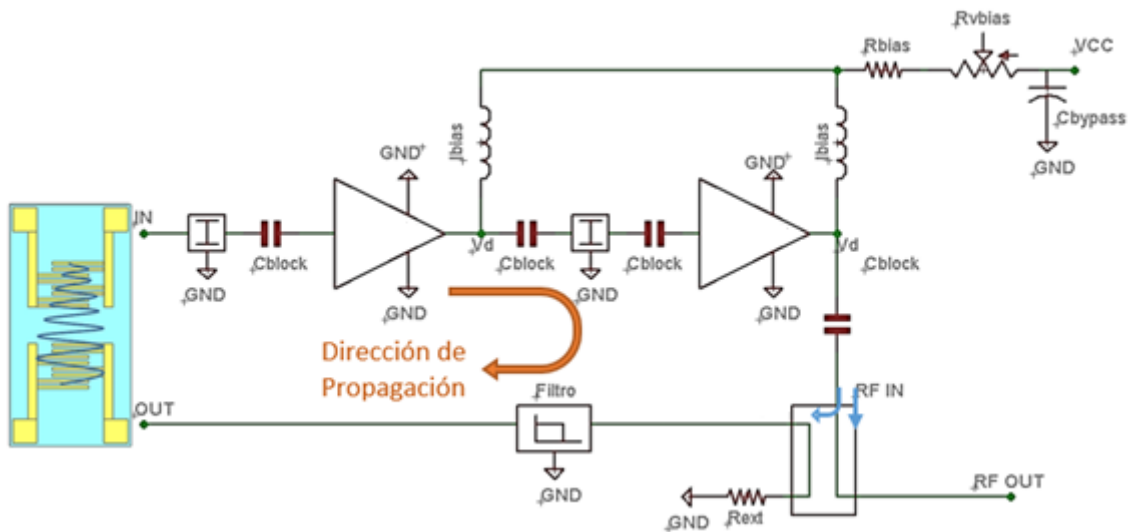


Figura 4.14. Esquema sistema de oscilación con filtro pasa bajas para distorsiones armónicas, y acoplador para lectura de información de la señal.

F. Mezclador

Los dispositivos mezcladores de frecuencias son habitualmente usados en sistemas de transmisión o recepción de señales, a través del proceso conocido como heterodino para convertir la señal de un rango de frecuencias a otro [74], donde se obtiene una señal de menor frecuencia para una conveniente adquisición de las señales.

Su característica principal se basa en el producto de señales, donde se obtienen diferentes frecuencias mediante una combinación lineal de dos señales, basado en las identidades trigonométricas para señales senoidales, dando como resultado una suma y una diferencia entre las dos frecuencias de las señales. Además, también se tienen las frecuencias originales, siendo de interés la parte diferencial de las frecuencias en la aplicación, por lo tanto la suma de frecuencias y las frecuencias bases se consideran como señales parasitas, de tal forma se eliminan a través de filtros.

El mezclador utilizado es de tipo pasivo, usa internamente varios diodos (Fig. 4.15) y dependen de su relación no lineal entre el voltaje y la corriente para proporcionar el elemento multiplicador. Este opera en un rango de 200 – 3000 MHz con baja pérdida de conversión, 4.5 dB, y un alto aislamiento de 35 dB entre las dos entradas. Al ser de tipo pasivo la señal de salida (IF) siempre será de menor potencia que las señales de entrada, adicionalmente para la conexión en el sistema de oscilación se tienen dos osciladores similares (ver Fig. 4.14) uno como detector (LO) y otro como referencia (RO). La potencia de la señal transmitida del oscilador LO a través de la salida del acoplador debe ser mayor a 7 dB a la potencia de la señal del oscilador RF para un adecuado funcionamiento, por lo que se utiliza un atenuador de 8 dB en la salida de la línea de transmisión del oscilador RF. El oscilador RF tiene doble propósito, el primero ya mencionado es bajar la frecuencia, segundo como referencia para tener un sistema diferencial compensando factores externos como la humedad, temperatura, calentamiento en circuitos y entre otros efectos. Por lo tanto, el sistema de medición mezclado con oscilador de referencia es de la siguiente forma (Fig. 4.16):

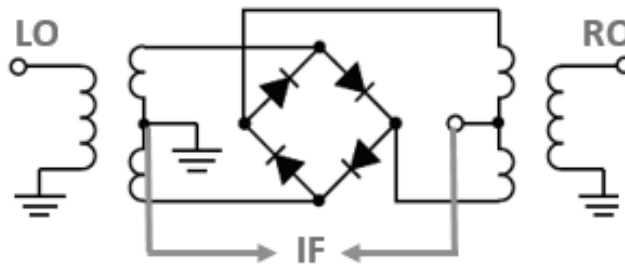


Figura 4.15. Esquema eléctrico del mezclador de frecuencias; entrada de oscilador detector (LO), entrada de oscilador referencia (RO), salida de la señal mezclada (IF).

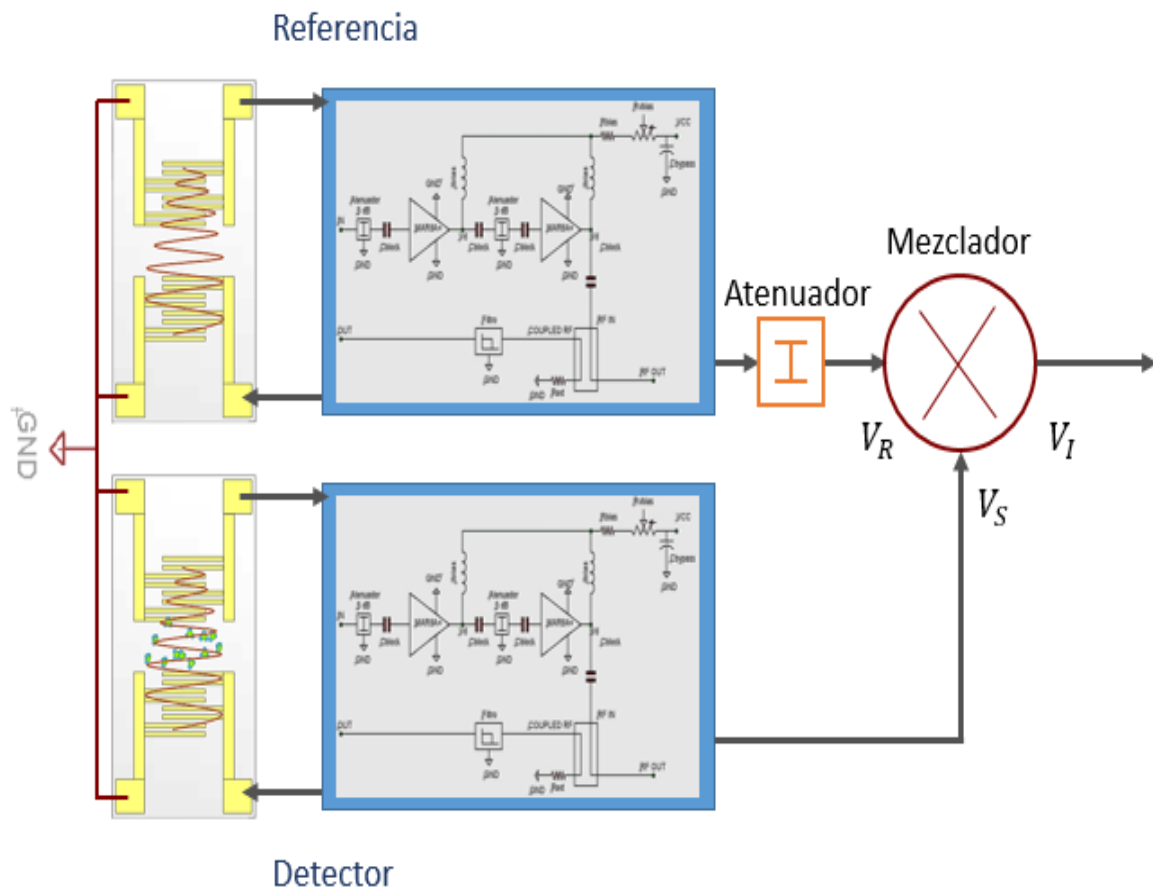


Figura 4.16. Esquema General del circuito mezclador de frecuencias con señal V_R del sensor de referencia, V_S del sensor detector y V_I salida de señal mezclada.

G. Conmutadores RF

Los sistemas conmutados de RF son dispositivos de micro-ondas que encaminan señales de alta frecuencia de RF a través de una ruta de transmisión establecida. El conmutador RF es usado para medir varias señales de RF provenientes de los osciladores con sensores SAW, permitiendo múltiples mediciones sincronizadas en un corto tiempo y utilizando la misma configuración electrónica con un solo canal de adquisición. Además se usa para todos los sensores detectores un único sensor de referencia en el mezclado de señales.

El conmutador RF está basado en tecnología de estado sólido constando de una conexión RF común, dos señales de RF conmutadas, y dos entradas de control las cuales cada una se refiere al estado de las señales RF (Fig. 4.17). Este dispositivo tiene características como:

- No tener partes móviles
- Alta repetibilidad
- Rápido tiempo de respuesta, 100 ns
- Rango de frecuencias de 50 a 3000 MHz

- Bajas pérdidas de inserción de 0.5 dB a 1 GHz
- Cambio de estado voltaje de operación de 3 – 5 V
- Consumo típico activación alto, 20 μ A

El sistema de mediciones de diferentes gases requiere el uso de una matriz de sensores, la cual está compuesta por 5 sensores SAW, 4 usados como detectores de gases y uno como referencia. Entonces se necesitan utilizar para cada sensor un sistema de oscilación como el detallado en la Figura 4.14. Las 4 señales provenientes de los sistemas de medición con sensores detectores pasan a través de 3 conmutadores de RF distribuidos adecuadamente con acciones de control (C_1 , C_2 , C_A y C_B) y cumpliendo la estructura secuencial como se muestra en la Figura 4.18, de tal manera que se transmite una sola señal RF al tiempo para ser mezclada con la señal del sensor de referencia.

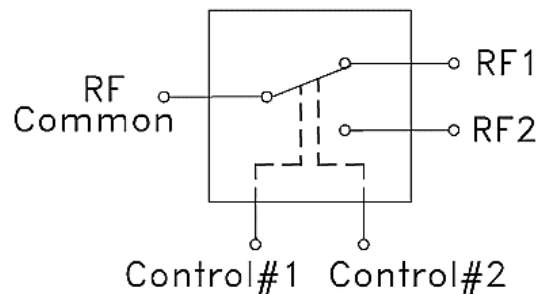


Figura 4.17. Esquema eléctrico de conmutador RF de estado sólido: Control#1 y Control#2 activa RF1 y RF2 respectivamente, para un adecuado funcionamiento el pin de control contrario debe estar polarizado a 0V.

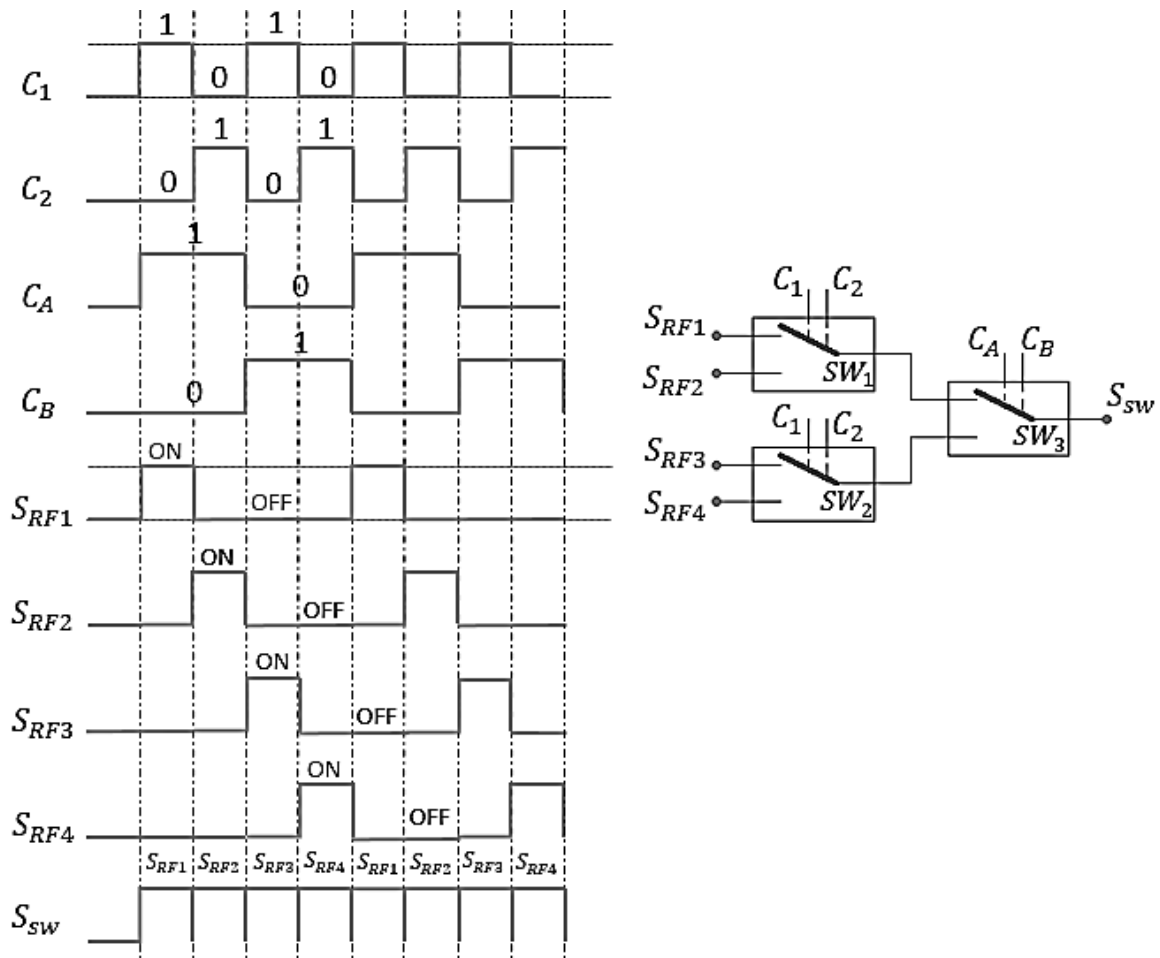


Figura 4.18. Diagrama secuencial de la conmutación de señales RF_1 , RF_2 , RF_3 y RF_4 a través de los dispositivos SW_1 , SW_2 , y SW_3 .

El diseño final del sistema está compuesto por cuatro importantes secciones (tres de tipo electrónico y una de software), como lo es la matriz de sensores, el acondicionamiento electrónico para cada sensor que fue desglosado ampliamente en esta sección. Además, se adiciona una etapa de adquisición y transmisión de las señales con electrónico convencional como lo es microcontrolador donde se desarrolla la estructura secuencial (ver Fig. 4.18) y transmisores inalámbricos. La última etapa consta de la interfaz de usuario desarrollada en una plataforma libre para la visualización y almacenamiento de las señales medidas.

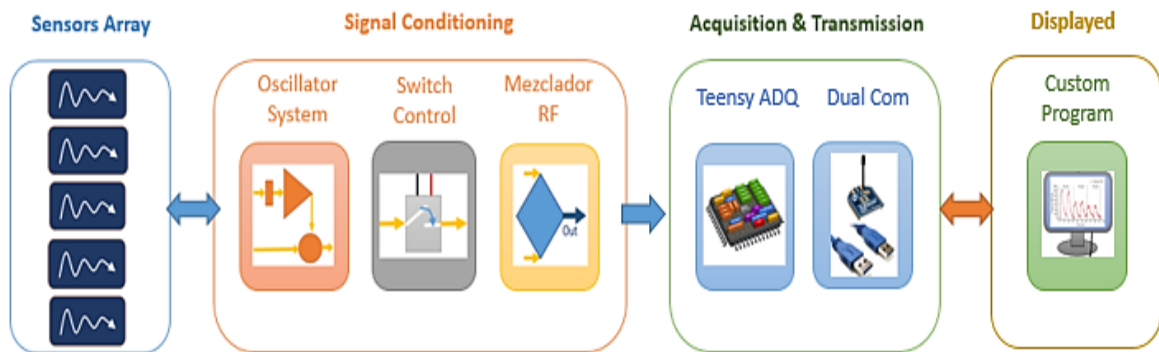


Figura 4.19. Esquema general del acondicionamiento de señales para la matriz de 5 sensores SAW con sus respectivos sistemas de oscilación en el acondicionamiento de señales, adquisición, transmisión y aplicación de visualización de señales.

Capítulo 5

TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

El trabajo experimental consistió en la implementación de un nuevo sistema electrónico basado en sensores químicos SAW para la detección de marcadores biológicos presentes en el aliento (a estos sistemas se les conoce en la literatura eNose). Específicamente dentro de la familia de dispositivos SAW se utilizaron dispositivos de ondas Love combinados con capas sensibles nanoestructuradas y fueron caracterizadas con dos de los marcadores más relevantes en el aliento, que son el amoníaco y la acetona. Los resultados son presentados en este capítulo.

5.1. Instrumento de medición eNose

En la implementación de un instrumento de medición, se unen conceptos básicos en el tratamiento de señales, adquisición y procesamiento, para encontrar un óptimo desempeño. La estrategia que se decidió seguir para obtener un sistema versátil y operacional en diferentes campos consistió en un sistema de sensado modular compuesto por tres partes principales (Fig. 5.10):

- Matriz de sensores SAW
- Electrónica acondicionamiento de señales RF
- Control y adquisición de señales.

La sección de los sensores consta de un dispositivo de referencia y cuatro de medición, los cuales forman una matriz de sensores SAW con diferentes características, logrando ver cambios en cada sensor representados por su afinidad a cierta molécula, identificando la cantidad de ellas presentes en el entorno.

La parte electrónica para el acondicionamiento de señales consta de los osciladores a los que se conectará a los sensores Love, un sistema basado en interruptores RF para leer los osciladores de forma secuencial y un sistema de mezclado de señales RF, el cual permite obtener la diferencia de la frecuencia de cada uno de los sensores menos la del sensor de referencia. Al ser un instrumento de medición con referencia favorece la cancelación de los efectos externos no deseados en este tipo de dispositivos como la temperatura y presión.

Finalmente se utiliza un microcontrolador Teensy 3.2 con procesador Cortex-M4 [75] para el sistema de adquisición y control de los seleccionadores a través de una aplicación desarrollada en software libre en la plataforma QTCreator, donde se visualizan y almacenan los datos de las mediciones de cada sensor.

5.1.1. Diseño, desarrollo y caracterización eléctrica de la matriz de dispositivos Love

Para llevar a cabo el desarrollo de los sensores fue necesaria su caracterización eléctrica, partiendo del sensor base de un dispositivo de ondas Love con capa guía SiO_2 de $3.1\mu\text{m}$ (Fig. 5.1a). Se utilizó un analizador de redes automático (ANA, Wiltron 360B) para adquirir el parámetro S_{21} (transmisión RF), que obtiene el cambio de fase y atenuación de la señal RF respecto a la frecuencia. Esta caracterización se realizó para cada uno de los dispositivos con depósito de diferentes capas sensibles.

Para aumentar la sensibilidad de los dispositivos, se buscó que los materiales nanoestructurados depositados tuvieran una doble funcionalidad: capa guía confinando gran parte de la energía de esta onda en el material y como capa sensible detectando los gases adsorbidos mediante el cambio de densidad producido en la misma.

Para evaluar su respuesta en frecuencia de cada uno de los dispositivos desarrollados se utiliza una celda de caracterización diseñada específicamente con un adecuado acoplamiento, pines cubiertos de oro para una mejor conexión hacia los sensores Love y conectores SMA para la transmisión / recepción de señales desde el ANA (Fig. 5.1b). El analizador de redes genera una señal de radio frecuencia, la cual es llevada por los cables coaxiales hacia el IDT de entrada del sensor, convirtiendo esta señal eléctrica en una señal acústica que se propaga sobre la superficie del cristal de cuarzo, y posteriormente con el IDT receptor se vuelve a obtener una señal eléctrica siendo registrada por el mismo ANA, donde el lóbulo principal representa la frecuencia de resonancia característica del sensor y con el uso de microelectrodos dobles se obtiene un factor de calidad alto $Q > 300$, con un ancho de banda espectral de 1 MHz (Fig. 5.2).

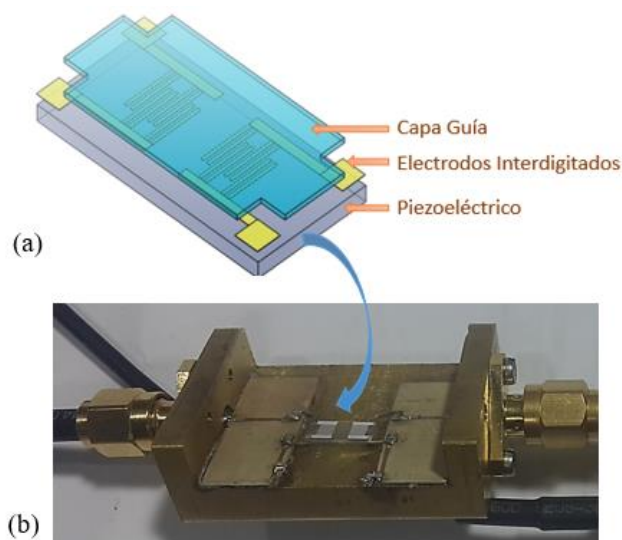


Figura 5.1. (a) Esquema de dispositivo de ondas Love con capa guía SiO_2 de $3.1\mu\text{m}$. (b) Sensor en celda de prueba para caracterización en ANA.

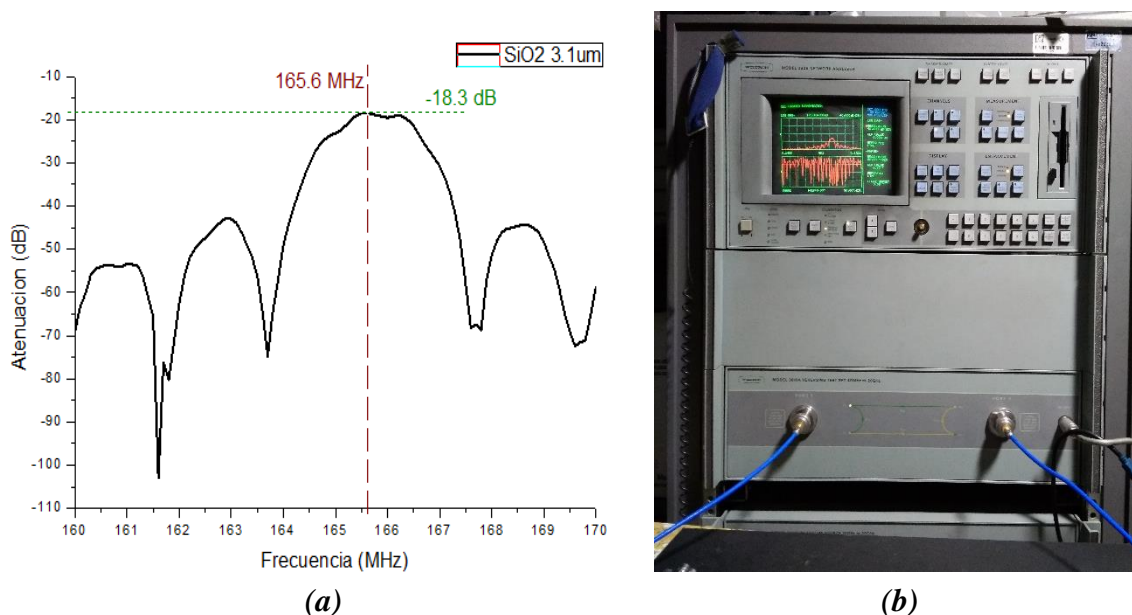


Figura 5.2. (a) Respuesta en frecuencia del sensor con capa guía SiO₂, (b) Analizador de redes automático.

5.1.1.1. Síntesis de ZIF-8 & ZIF-67

Los ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) son estructuras organometálicas que son topológicamente isomorfa con las zeolitas, compuestos por iones metálicos Co & Zn usados en el experimento. La síntesis de los ZIFs se realizó de la siguiente forma. Para el ZIF-8 se disuelven 1.174 g de ZnCl₂ (98%) en 8 ml de H₂O desionizada (DI) y se añaden a otra disolución de 22.7 g de 2-metilimidazol (2MeIM) al 99% en 80 ml de H₂O DI, con agitación constante. A los pocos minutos se forma el precipitado, el cual se separa de la solución precursora por centrifugación a 25000 rpm y se lavan siete veces con H₂O DI (Fig. 5.3), y el ZIF-67 fue sintetizado de la misma forma que el ZIF-8 con la única diferencia es que se utilizó una solución con 1.174 g de CoCl₂•6H₂O (98%), en 8 ml de H₂O desionizada (DI) (Fig. 5.4).

Entre las principales características del ZIF-8 y ZIF-67 son la alta porosidad, hidrofobicidad, resistencia a cambios térmicos y estabilidad química, haciendo de estos materiales sistemas ideales para la fabricación de sensores de gases [76], [77]. La caracterización mediante microscopio de barrido electrónico (SEM) muestra que los cristales del ZIF-8 y ZIF-67 tienen una forma hexagonal bien definida con un tamaño de partícula aproximadamente de 50 nm y 180 nm respectivamente (Fig. 5.5).

La síntesis de las nanopartículas de oro (AuNPs) se llevó a cabo de acuerdo al método de Turkevich mediante una reacción química entre cloruro de oro (III) hidratado y citrato de sodio dihidratado [78].

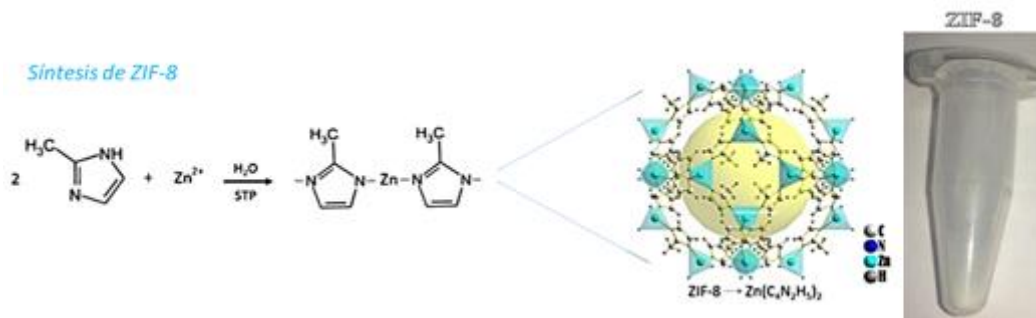


Figura 5.3. Proceso químico de síntesis ZIF-8.

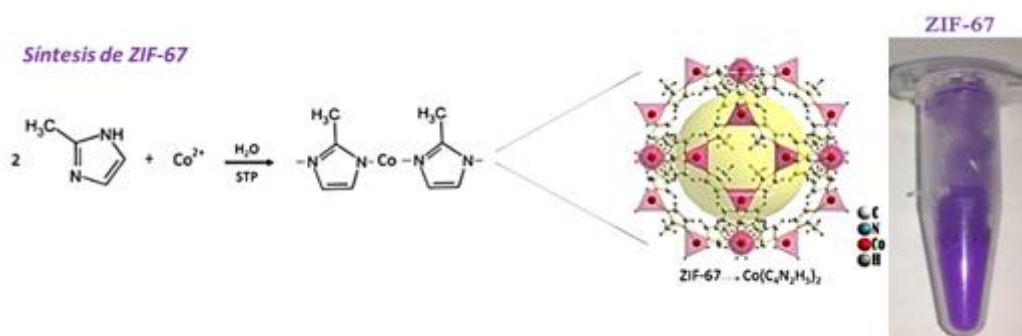


Figura 5.4. Proceso químico de síntesis ZIF-67.

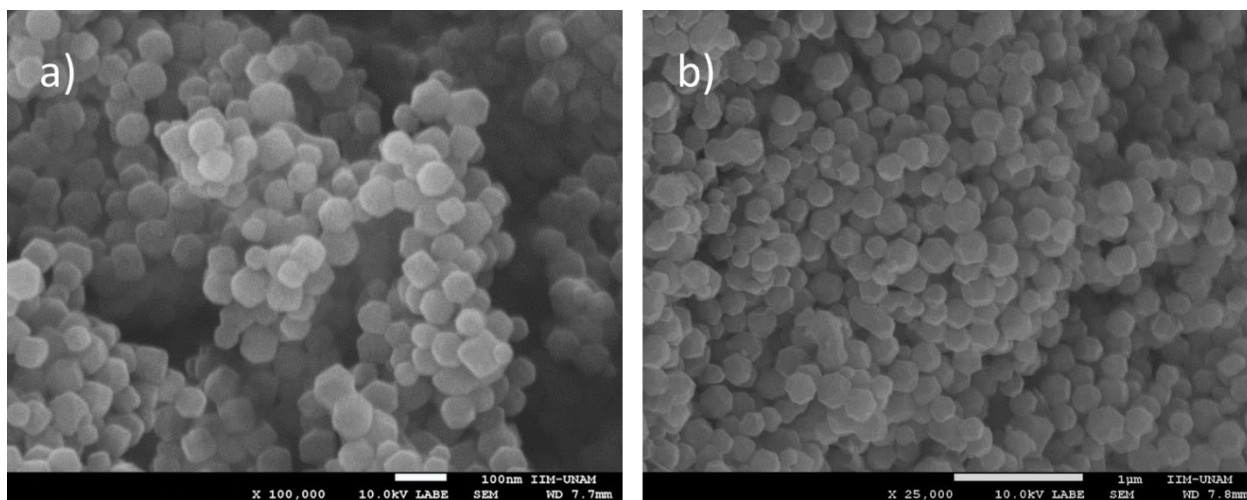


Figura 5.5. Imágenes SEM de las Muestras a) ZIF-8 y b) ZIF-67.

5.1.1.2. Desarrollo de sensores Love combinados con ZIFs

En la preparación de los sensores de ondas Love, con el objetivo de que los sensores que forman la matriz tuvieran diferentes selectividades a los analitos de interés, se realizaron varias muestras a partir de dos soluciones principales de ZIF-8 y ZIF-67, una con agua desionizada ($\text{H}_2\text{O-DI}$) y otras con una disolución de nanoparticulas de oro (Au-NPs), ambas en una proporción volumétrica de 75% de la solución de ZIF y 25 % de $\text{H}_2\text{O-DI}$ o Au-NPs, donde se obtuvieron cuatro diferentes compuestos para utilizarse como material sensible (Tabla 5.1). Para el depósito de las muestras en forma de capa delgada se utilizó

la técnica de *spin coating*. El proceso consistió en colocar gotas de las muestras en volúmenes de 20 μl y seguidamente realizar el depósito de dicha gota con una velocidad de 3000 rpm durante 1 minuto (Fig. 5.6).

El depósito de la capa sensible nanoestructurada se controló mediante el cambio en las respuestas en frecuencia de la atenuación y la fase del sensor con cada material sensible. La capa guía fue una en forma de multicapa de la misma muestra y así poder controlar su espesor hasta obtener las características óptimas en la capa sensible, la cual estuvo entre 4 y 5 capas, buscando llegar a una alta variación en la frecuencia de resonancia por el incremento de masa de estos compuestos en la superficie y bajas pérdidas en la transmisión de la señal acústica. Por lo tanto, al controlar el espesor de la capa sensora, se adquiere una mayor sensibilidad, ya que se incrementa el confinamiento de la energía entre la capa sensible y el sustrato, debido a la menor velocidad de propagación de la onda acústica sobre la película sensible a medida que aumenta su espesor. Además se presenta un aumento de masa por la interacción de los gases con la capa sensible, produciendo un mayor corrimiento de la frecuencia. Teniendo en cuenta las diferentes características de cada muestra se requirió utilizar un número determinado de capas en la elaboración de la capa sensible, para así obtener las condiciones adecuadas para la medición.

Tabla 5.1. Muestras de mezclas con ZIF8 & ZIF67.

MUESTRAS	SOLUCION-1 (750 μL)	SOLUCION-2 (250 μL)
S1	ZIF-67	Au-NPs
S2	ZIF-8	Au-NPs
S3	ZIF-67	H ₂ O-DI
S4	ZIF-8	H ₂ O-DI

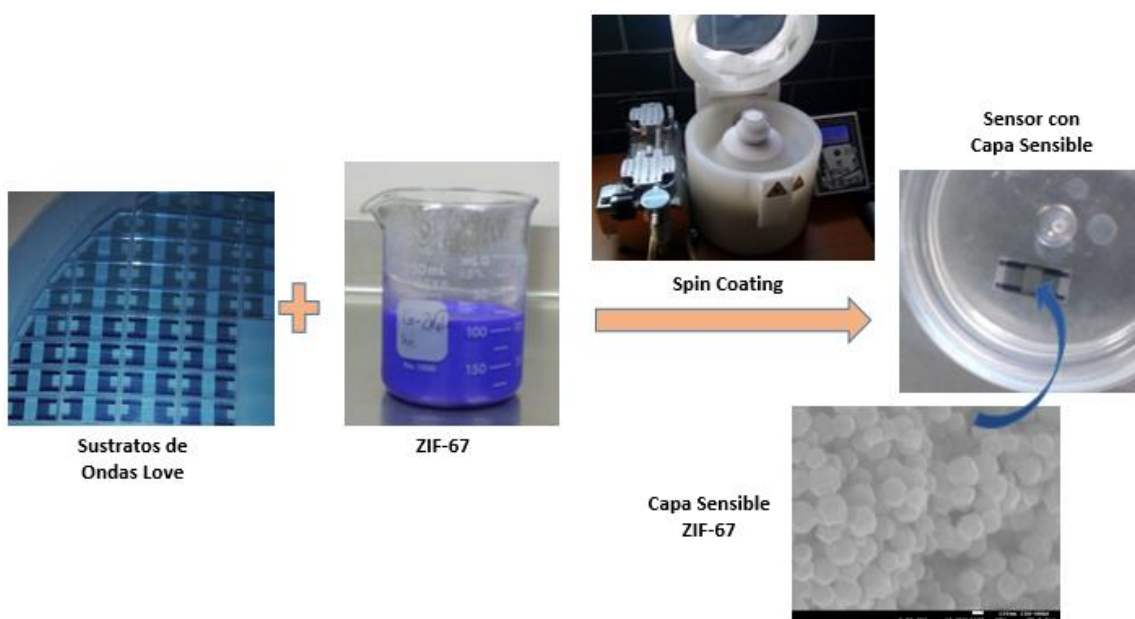


Figura 5.6. Deposición de capa sensible ZIF-67 con técnica de *spin coating* sobre sustratos de ondas Love, mismo procedimiento para ZIF-8.

En medio del proceso de caracterización a los sensores con su respectiva capa sensible se les aplicó durante 4 h un tratamiento térmico a 180 °C y con un flujo de 100 ml/min de nitrógeno usando un horno tubular (Fig. 5.7) para extraer el exceso del solvente 2MeIM en la capa de ZIFs.



Figura 5.7. Termo balanza para el tratamiento térmico de los sensores.

5.1.1.3. Caracterización de sensores Love con ZIFs

Los diferentes dispositivos de ondas Love fueron caracterizados antes y después del tratamiento térmico. Después del tratamiento térmico, mediante el desplazamiento del punto con mínima atenuación hacia frecuencias mayores, se puede observar una pérdida de masa que se relaciona con el exceso de 2MeIM que se desorbe debido al aumento de temperatura (Fig. 5.8). Estas mediciones se realizaron usando transmisión RF y la respuesta en frecuencia fue examinada a través del analizador de redes, donde también se obtuvo una comparación en el barrido de frecuencia contra la atenuación entre los sensores con y sin depósito de las diferentes capas sensibles (Fig. 5.9), estando el cambio de masa relacionado de forma directa al corrimiento en frecuencia. En el estudio de cada sensor se tienen las pérdidas por inserción y el cambio de frecuencia presentado por el depósito de la capa sensible (Tabla 5.2), mostrando que las pérdidas dependen principalmente de la cantidad de masa depositada y también de parámetros intrínsecos de la misma, llevando a un incremento del corrimiento en frecuencia. Esta relación se cumple siempre y cuando se tenga una adecuada uniformidad de la capa guía.

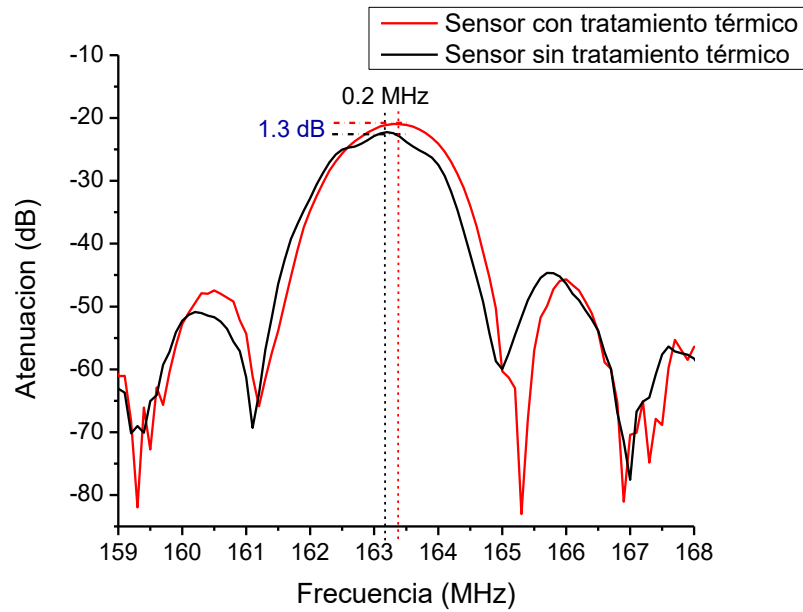


Figura 5.8. Respuesta eléctrica antes y después del tratamiento térmico

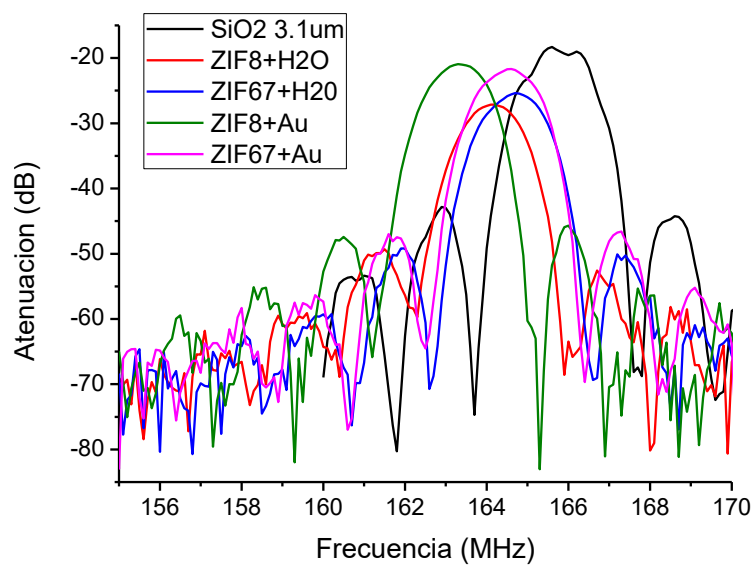


Figura. 5.9. Respuesta espectral obtenida de la caracterización eléctrica de sensores de ondas Love con diferentes capas de materiales depositados.

Tabla 5.2. Perdidas por inserción y cambio de frecuencia, respecto al sensor de referencia (solo capa SiO₂) de frecuencia 165.6 MHz con 18.6 dB de atenuación.

SENSORES	PERDIDAS POR INSERCIÓN (dB)	CAMBIO DE FRECUENCIA (kHz)
S1	21.7	1100
S2	20.9	2400
S3	25.4	900
S4	27	1500

5.1.2. Electrónica de acondicionamiento de señales RF

Basado en los criterios de diseño explicados en el capítulo 4 de este trabajo de investigación, se desarrollaron los diferentes módulos que forman el dispositivo de medición eNose para sensores SAW en modo línea de retardo (Fig. 5.11). Posteriormente con el ANA se realizó una caracterización eléctrica del sistema de oscilación midiendo la transmisión RF para cada sensor que corresponde al parámetro S_{21} (Fig. 5.13). Cada oscilador debe tener alta ganancia (35 dB) en el rango de operación de los sensores alrededor de 160 MHz, y un filtro pasa bajas tipo pi es aplicado para el eliminar el ruido en la señal debido a los armónicos generados en los amplificadores operacionales (Fig. 5.12). Finalmente, se determinó los diferentes parámetros eléctricos de funcionamiento del dispositivo mostrados en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros básicos del sistema de medición eNose.

Parámetros	Min.	Nominal	Max.	Unidades
Fuente de voltaje	4	5.0	5.4	V
Consumo de corriente	-	200	350	mA
Potencia	-	1000	1890	mW
Temperatura de operación	0	25	50	°C
Ganancia	-	30	38	dB
Rango de Operación electrónica sensores	0	160	200	MHz
Rango de Operación en Adquisición	0.1	1	5	MHz
Resolución ADQ	-	2	-	Hz
Precisión ADQ	-	+/-1	-	$\times 10^{-6}$ % Escala Total

El proceso de fabricación electrónico consistió en la elaboración de un esquema de diseño en la aplicación Eagle 6.1 (Fig. 5.10) con todos los requerimientos para la transmisión de señales de RF y adquisición de la señal mezclada.

La tarjeta que alberga los sensores (Fig. 5.11a) consiste en una tarjeta electrónica con secciones separadas para la instalación de cada dispositivo SAW conectados a través de pines con recubrimiento de oro para una óptima transmisión de la señal hacia la electrónica.

El modulo denominado electrónica RF (Fig. 5.11b) tiene una sección independiente para hacer oscilar cada dispositivo de sensado, que básicamente consta de dos etapas de amplificación con filtro y acoplador (ver Fig. 4.14). Para conectar eléctricamente la tarjeta con la que alberga los sensores se utilizan conectores coaxiales tipo IPEX [79], que

permiten el manejo de señales en el rango de RF y mantienen la impedancia fijada para el circuito, evitando así reflexiones y pérdidas de potencia. El acoplador del circuito oscilador permite la salida de una parte de la señal, esta se transmite por los conmutadores RF y es seleccionada a través de la secuencia de control del microcontrolador para ser mezclada con la señal de referencia, la cual está conectada directamente al mezclador. La frecuencia obtenida en la salida del mezclador pasa por una etapa de amplificación adicional para frecuencias inferiores a 10 MHz, debido a que se requiere una señal con una diferencia de potencial superior a 3 V para realizar una óptima adquisición. También la frecuencia medida se puede leer a través de un puerto SMA opcional con un instrumentó externo.

El módulo de adquisición y transmisión de señales (Fig. 5.11c) se encuentra separado del módulo electrónica RF para disminuir la propagación de ruido generado por los niveles DC hacia las señales de medición, separando totalmente la sección de potencia con los osciladores RF. Esta tarjeta de adquisición y transmisión de señales se compone del suministro de potencia a todo el sistema de medición, con un control en la amplificación por medio de corriente para los osciladores SAW, el dispositivo de adquisición y control de conmutadores Teensy 3.2. Además incorpora los módulos de comunicación alámbrica a través del conversor FT232R USB-UART [80] e inalámbrico con el XBEE [81].

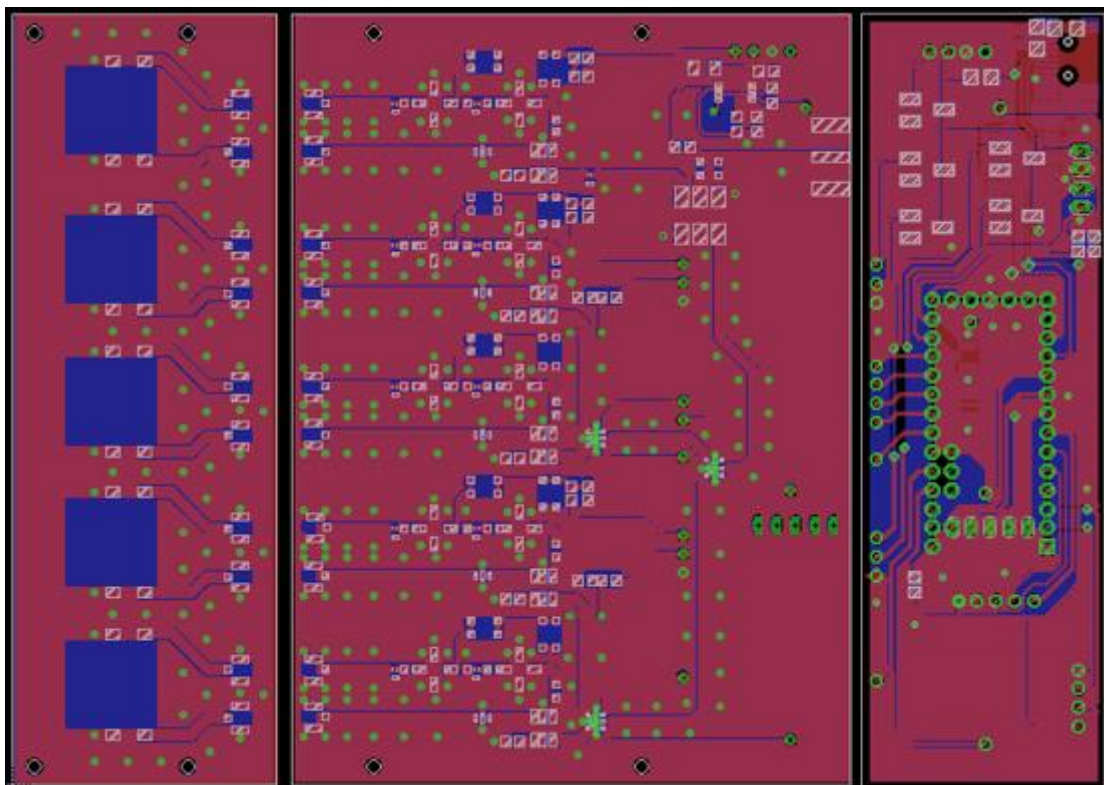


Figura 5.10. Diseño PCB de tarjetas electrónicas del sistema de medición.

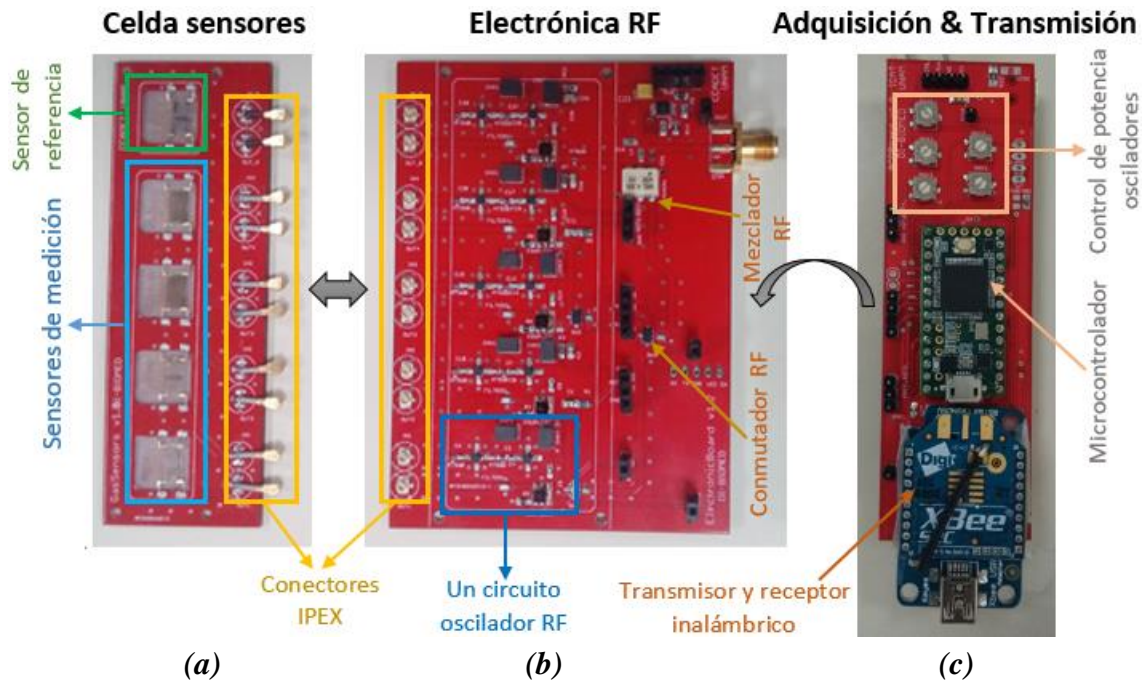


Figura 5.11. Fabricación de tarjetas electrónicas del sistema de medición eNose: (a) Modulo de sensores, (b) Modulo electrónica RF y (c) Modulo de adquisición y transmisión.

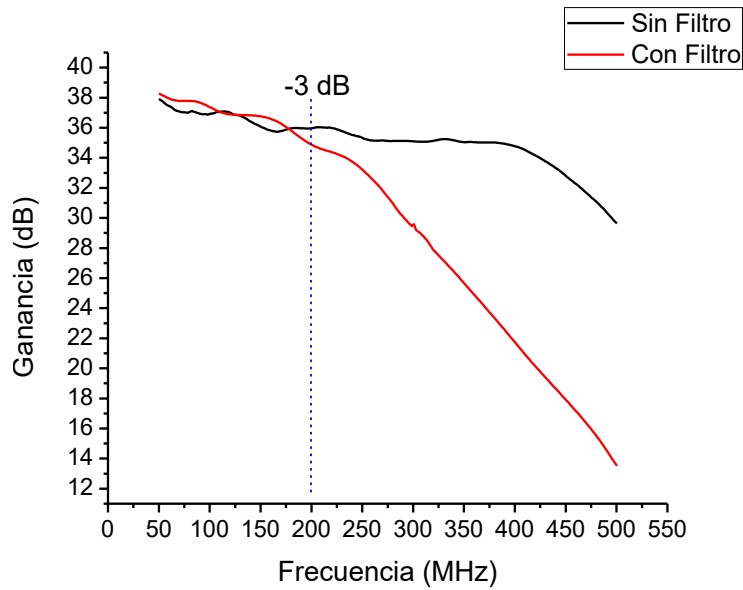


Figura 5.12. Caracterización eléctrica del oscilador RF con y sin FFB tipo Pi, Frecuencia de corte 200 MHz

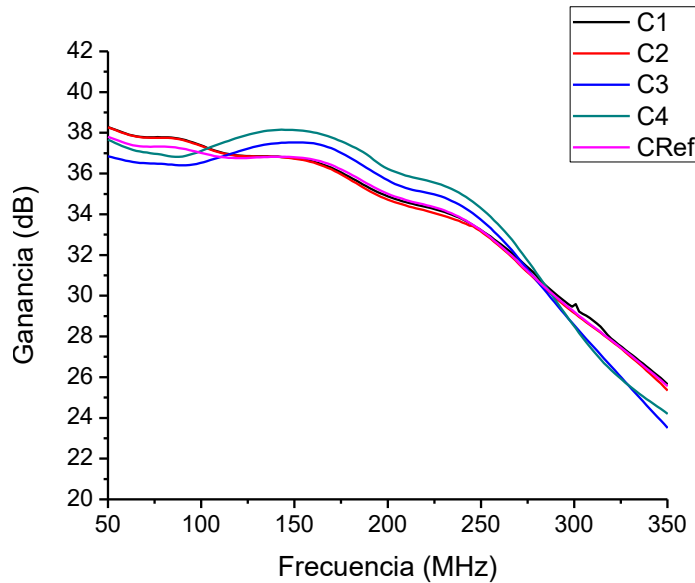


Figura 5.13. Caracterización eléctrica de la ganancia en los osciladores RF.

Para el sistema de medición se requirió elaborar un ensamble mecánico óptimo en cuanto facilidad y estabilidad se refiere. Por lo tanto, en primer lugar la tarjeta electrónica que contiene los sensores fue insertada en una celda estanca para que pasen los gases sin fugarse por lugares no deseados (Fig. 5.14a). Por otro lado se diseñó una celda donde se insertan las tarjetas electrónicas RF y de adquisición de señales (Fig.5.14b). Partiendo de los diseños, se realizó la elaboración de las piezas mecánicas con impresión en 3D con el material PLA que es resistente a la mayor parte de los disolventes como acetona o etanol, obteniendo cuatro secciones dos para cada módulo (Fig.5.15). El ensamble mecánico consistió en colocar la tarjeta electrónica en medio de las piezas (Fig. 5.15a) y (Fig. 5.15b), y la tarjeta de sensores entre las piezas (Fig. 5.15c) y (Fig. 5.15d). Ambos módulos se ajustaron debidamente con tornillos de 2 mm de diámetro con 2 cm de largo, después a través de los imanes se obtiene un completo ensamble mecánico y con la conexión de los conectores IPEX se obtiene un ensamble eléctrico total del sistema de medición (Fig. 5.16). Ambas partes se unen mediante una ensamble magnético de cuatros puntos quedando una conexión rápida y fácil entre los módulos.

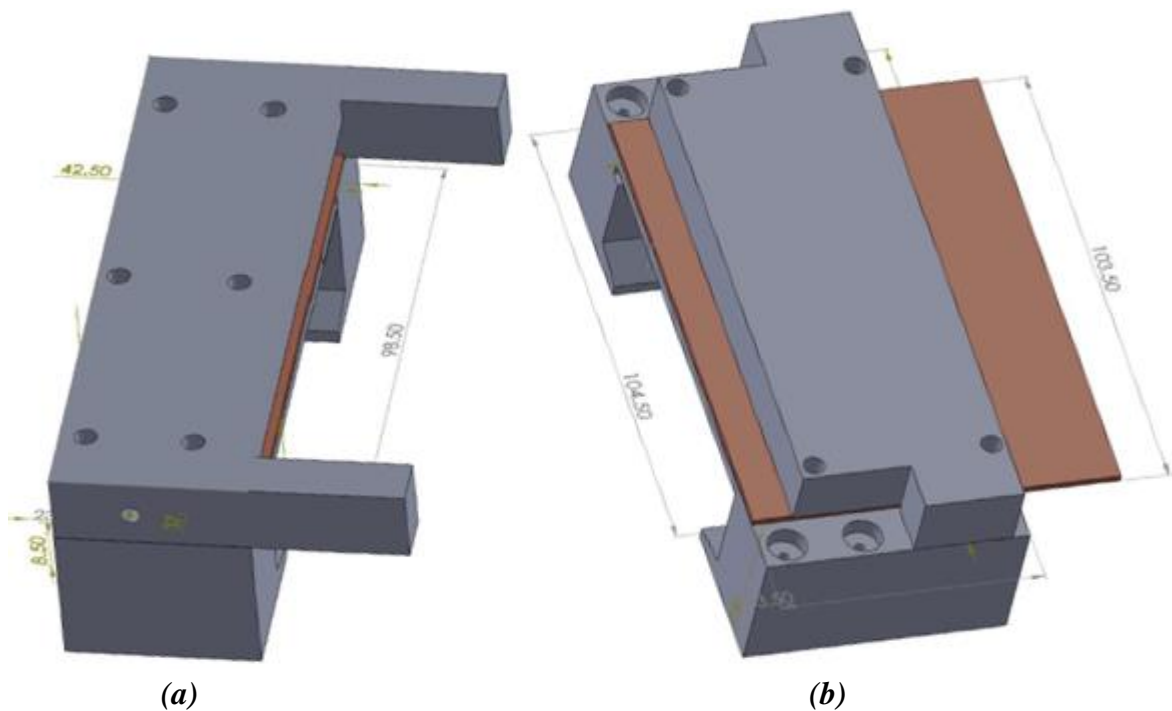


Figura 5.14. Diseño de piezas mecánicas del instrumento de medición eNose: (a) Módulo celda de sensores, (b) módulo electrónica.

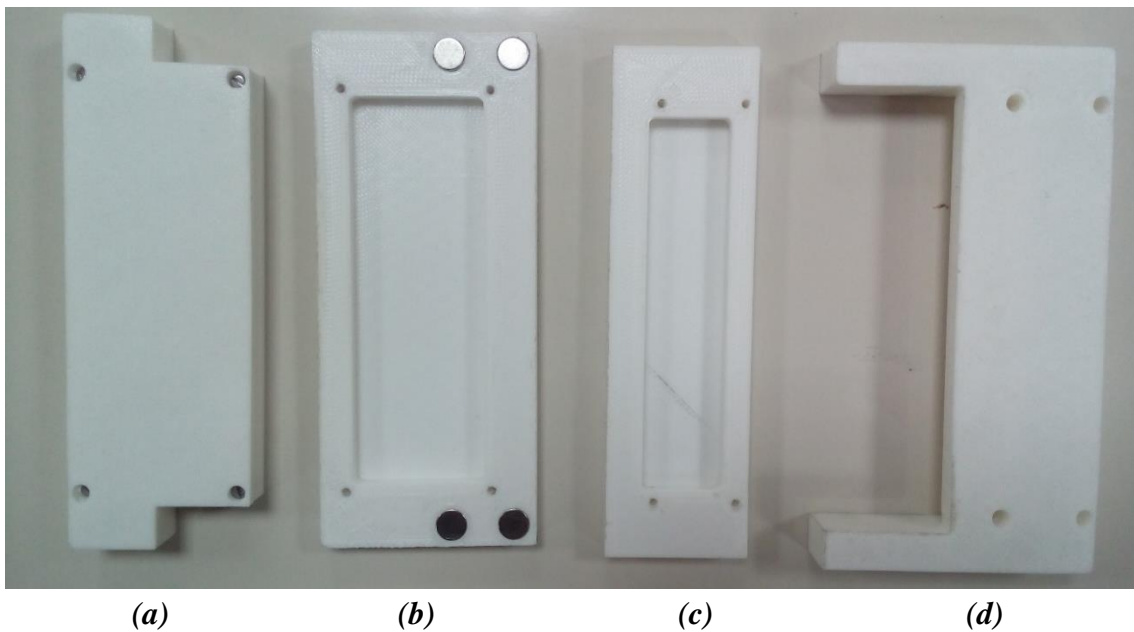


Figura 5.15. Módulos mecánicos del instrumento de medición eNose. (a) parte superior electrónica, (b) parte inferior para electrónica, (c) parte inferior para celda sensores, (d) parte superior para celda sensores.

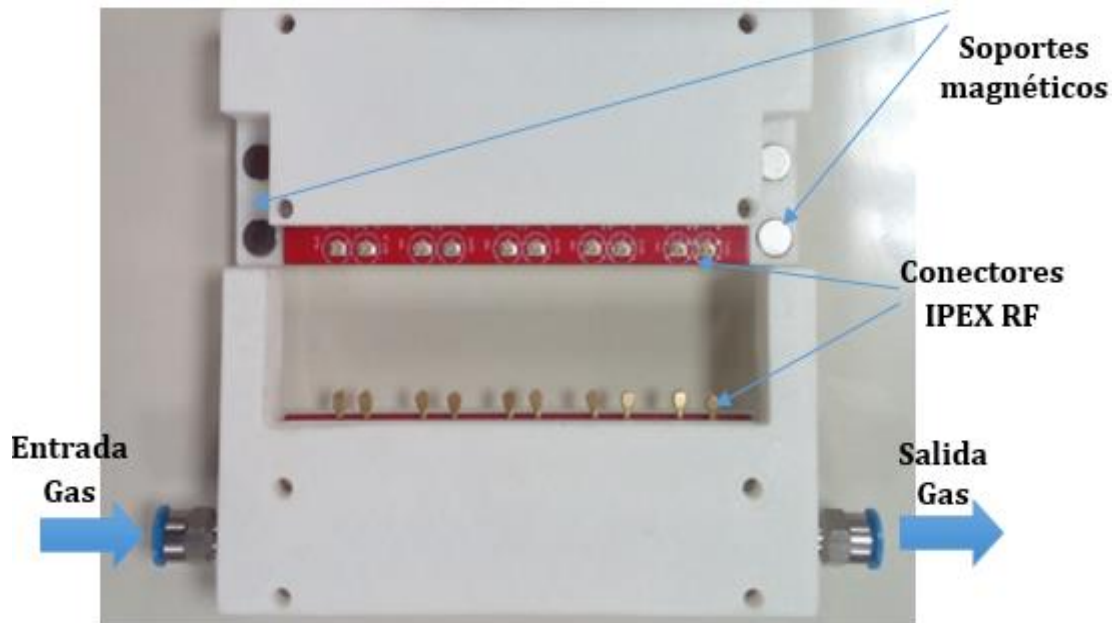


Figura 5.16. Ensamble mecánico y electrónico.

5.1.3. Sistema de control y adquisición

El *firmware* del módulo microcontrolador Teensy en la medición de frecuencia se basa en la activación del contador por medio de una interrupción entre flancos ascendentes consecutivos de la señal. Además realiza las lecturas de señales analógicas de humedad y temperatura por medio del convertidor analógico-digital (ADC) de 10 bits que permite resoluciones de 3.2 mV/bit y tiene un lógica básica de control ON/OFF (Fig. 4.18) implementada como seleccionador de señales RF y comunicación serial en la transmisión de datos (Fig. 5.17). Posterior al ensamblaje mecánico y electrónico se obtiene el sistema de detección de gases completo como se muestra en la figura 5.18.

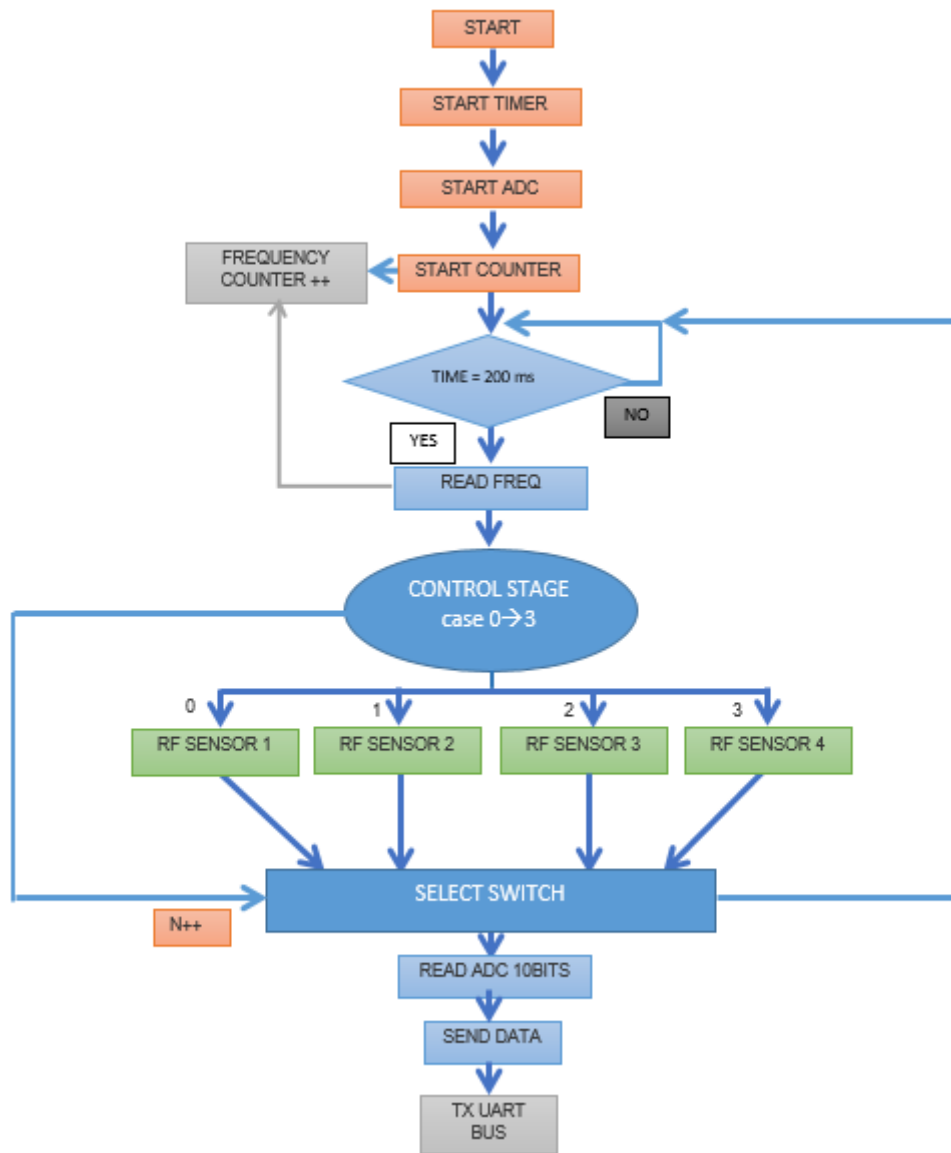


Figura 5.17. Esquema general del código “Firmware” del Teensy.

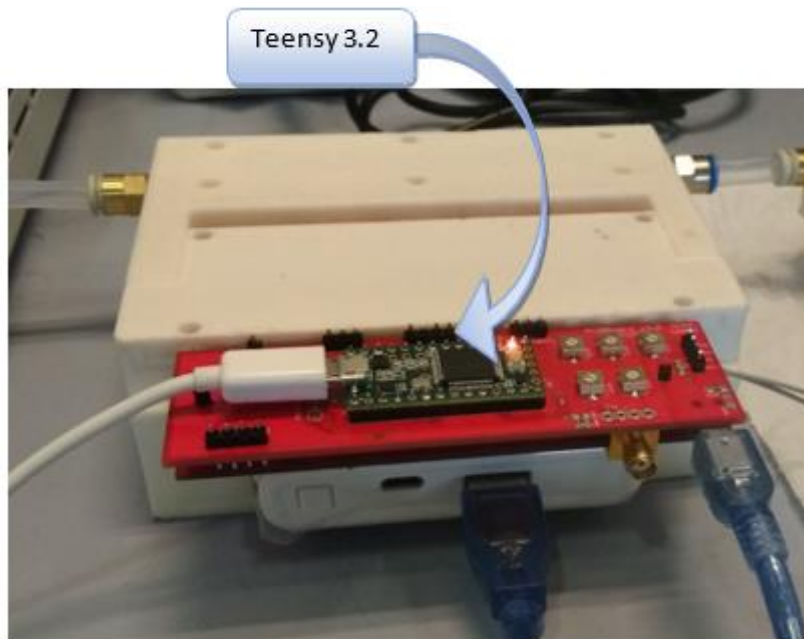


Figura 5.18. Instrumento de medición eNose

5.2. Montaje experimental para la caracterización con gases

El montaje experimental consta de una botella de aire seco y una con la muestra a medir (amoníaco, acetona) diluida en aire seco con concentraciones en el rango de ppm, luego pasan por controladores de flujo másico y después se mezclan para obtener una dilución con la concentración de muestra deseada. La muestra final del gas circula por la cámara de medición con un flujo constante 100 ml/min y la respuesta física de la matriz de sensores Love (Tabla 5.1) son registradas por el sistema de adquisición, siendo esta información transmitida mediante el protocolo de comunicación UART de forma alámbrica o inalámbrica con el sistema XBEE hacia la computadora (Fig. 5.19).

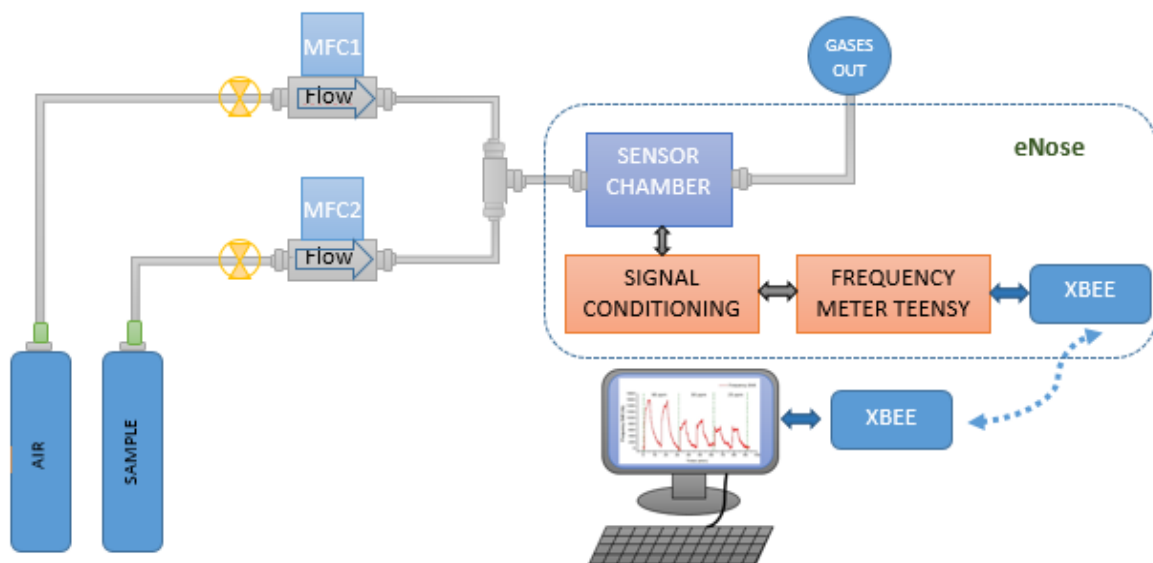


Figura 5.20. Montaje experimental de gases

Se desarrolló una aplicación personalizada para la visualización y almacenamiento de la información de las señales medidas (Fig. 5.20). La interfaz es de fácil manejo para el usuario, consta de un botón para conectar el dispositivo de recepción USB-UART, una sección de control manual para seleccionar a través del conmutador un sensor de gas específico o automático para todos los sensores, una sección de visualizadores que muestra la frecuencia de cada sensor, la temperatura y humedad medida sobre la línea de flujo de gas. Además, posee dos secciones gráficas, donde en una se puede desplegar todas la graficas al mismo tiempo con un ajustador del rango de frecuencia y en la otra tiene la opción de visualizar la respuesta de un sensor a la vez, con un rango de frecuencia automático y cálculo de ruido de la señal. Los archivos de almacenamiento se generan de forma automática con la fecha y hora de inicio de la medición, evitando perdida de la información.

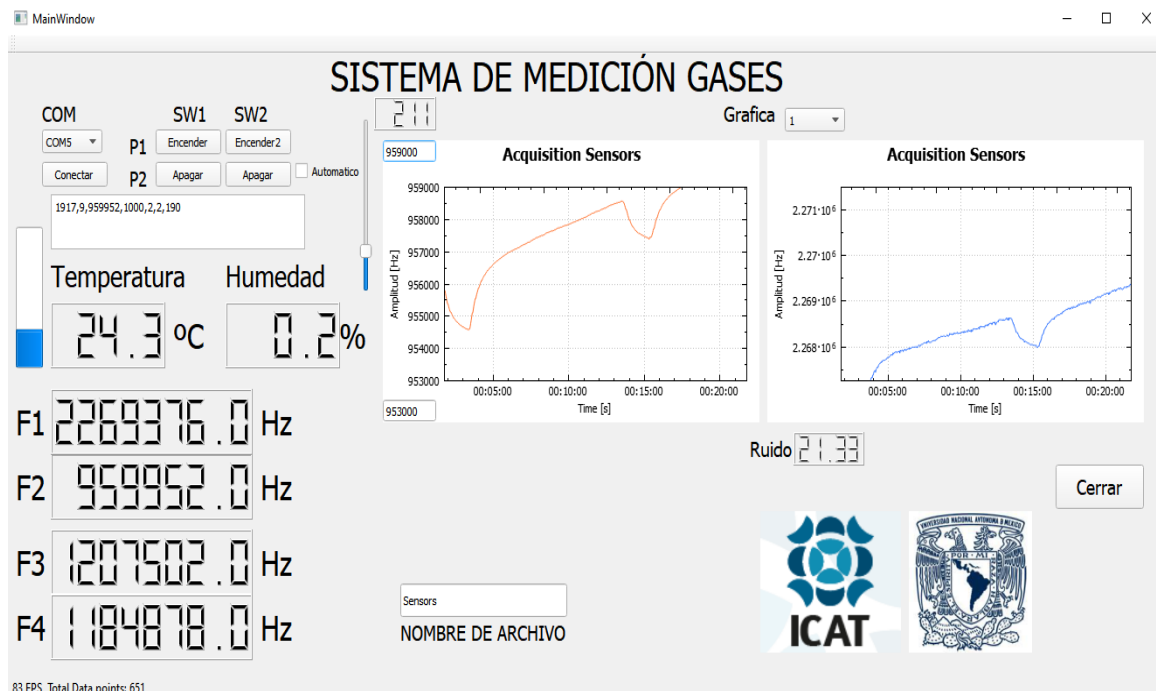


Figura 5.20. Interfaz gráfica de visualización y almacenamiento de mediciones.

5.3. Resultados

El objetivo principal del presente trabajo era diseñar e implementar el instrumento basado en ondas Love. Sin embargo, con la finalidad de mostrar su excelente rendimiento, se quiso llegar un poco más lejos midiendo algunas muestras de marcadores de enfermedades a muy bajas concentraciones (en el rango de ppm) tal y como se muestra en este apartado.

La matriz de sensores de ondas Love combinados con nanoestructuras ZIF fue caracterizados con dos importantes marcadores de enfermedades que se pueden encontrar en el aliento como los son la acetona (para el caso de diabetes) y el amoniaco (en el caso de enfermedades renales). Para caracterizar los sensores, estos fueron expuestos a las concentraciones de los gases durante un periodo de 2 minutos, después una purga de aire sintético seco por 10 minutos, observando una rápida respuesta y recuperación de frecuencia. Este proceso de exposición purga fue repetido tres veces con el objetivo de poder estudiar la repetitividad de las mediciones. La respuesta de los diferentes sensores basados en las capas sensibles de la tabla 5.1, se realizaron para concentraciones de 5, 10 y 25 ppm en gases de amoniaco y acetona.

Se puede observar la variación de los sensores S₁ (Figura 5.21a) y S₂ (Figura 5.21b) para diferentes concentraciones de amoniaco, donde la capa sensible con ZIF-8+Au muestra un mayor cambio de frecuencia que la capa sensible de ZIF-67+Au, debido a que las partículas de ZIF-8 son de menor tamaño, logrando mayor interacción con el gas.

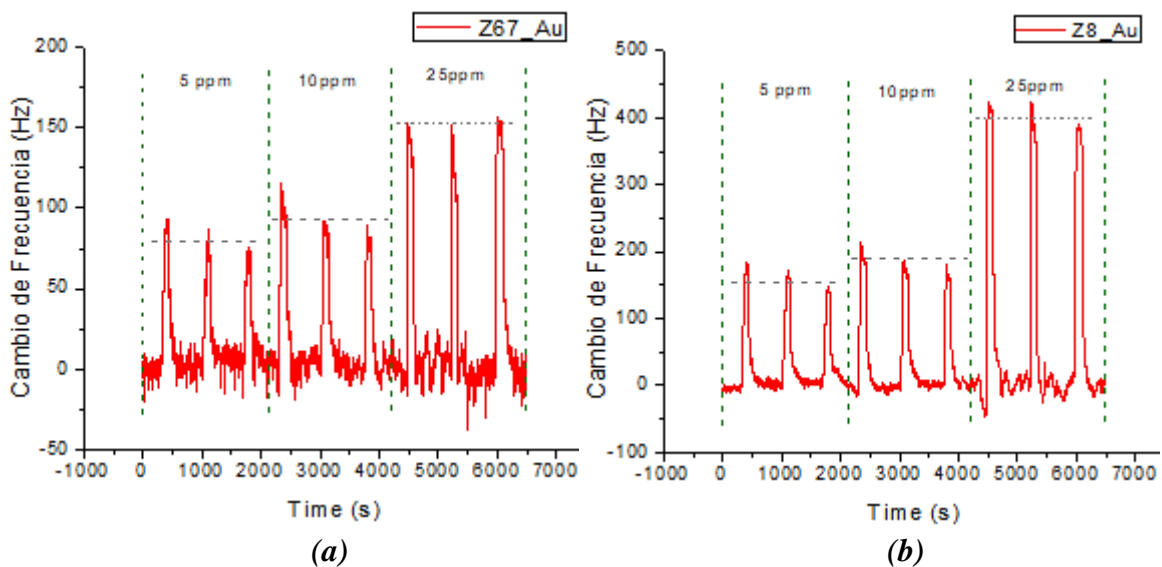


Figura 5.22. Respuesta experimental de sensores para concentraciones de Amoniaco (NH₃): (a) capa sensible S₁ (ZIF-67+Au), (b) capa sensible S₂ (ZIF-8+Au).

Las capas sensibles S₃ (Figura 5.22a) y S₄ (Figura 5.22b) se realizaron en las mismas condiciones anteriores para el gas de amoniaco, pero se observan cambios menores comparados con S₂, sin mostrar diferencias entre estos dos sensores S₃ y S₄, donde la mezcla con agua desionizada disminuye la interacción tanto para el ZIF-67 como para el ZIF-8, teniendo una baja selectividad para el gas de amoniaco.

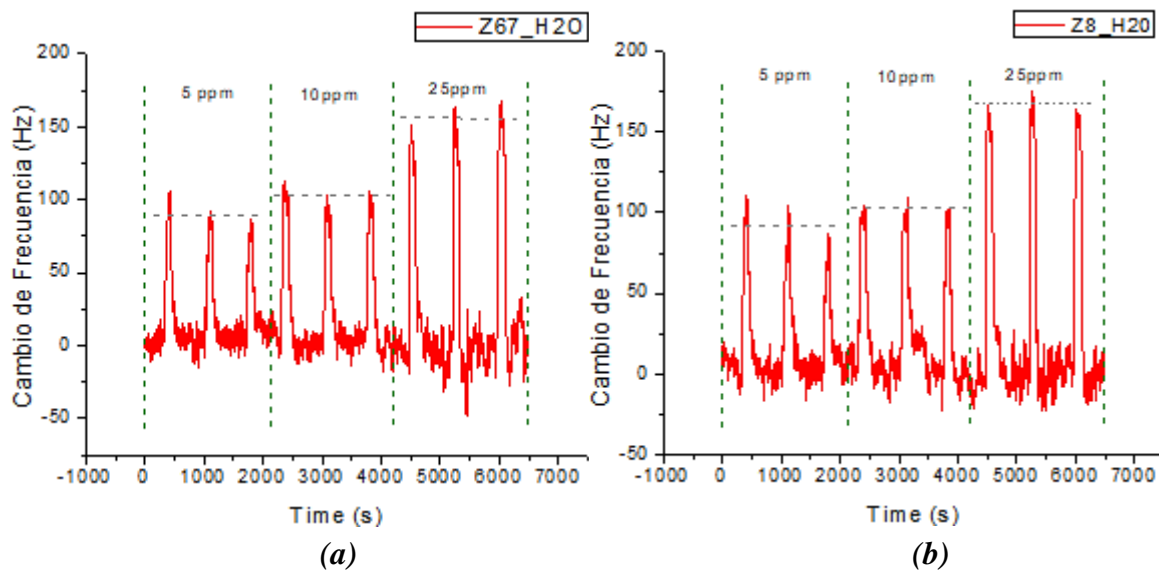


Figura 5.23. Respuesta experimental de sensores para concentraciones de Amoniaco (NH_3): (a) capa sensible S_3 (ZIF-67+ H_2O), (b) capa sensible S_4 (ZIF-8+ H_2O).

La respuesta de los sensores S_1 (Figura 5.24a) y S_2 (Figura 5.24b) a la acetona presenta un cambio de frecuencia bueno, pero el sensor de la capa sensible ZIF-67+Au tiene una menor variación entre las diferentes concentraciones con respecto al sensor de ZIF_8+Au, donde el sensor S_2 continua con mejor cambio de frecuencia debido a la mayor interacción del ZIF-8+Au con los gases. También se observa que para estos sensores a diferentes gases hay una mayor selectividad hacia el gas de amoniaco, siendo el sensor de capa sensible ZIF-8+Au el que mejor variación representa.

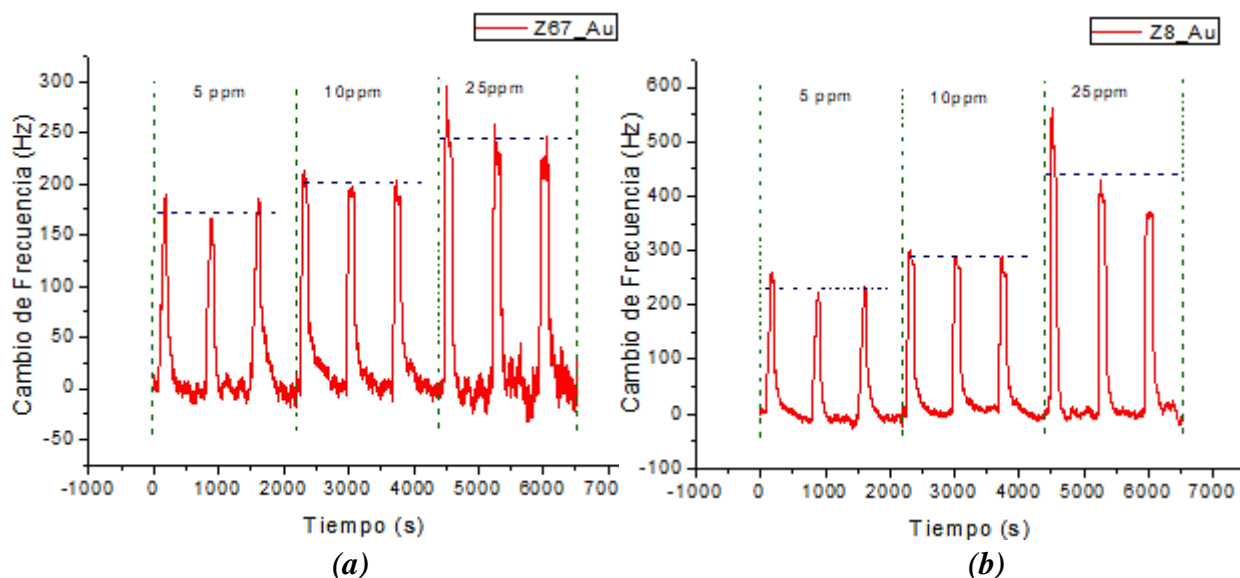


Figura 5.24. Respuesta experimental de sensores para concentraciones de Acetona: (a) capa sensible S_1 (ZIF-67+Au), (b) capa sensible S_2 (ZIF-8+Au).

Se muestran en las respuestas de los sensores S_3 (Figura 5.25a) y S_4 (Figura 5.25b) con pequeños cambios entre concentraciones de acetona, lo cual evidencia que las capas sensibles de ZIF-67+H₂O y ZIF-8+H₂O tienen una muy baja interacción con los gases de amoníaco y acetona. Siendo importante el uso de una matriz de sensores, debido a que todos los sensores no responden de la misma forma a las variaciones de concentración de los gases, dando un factor de selectividad al dispositivo de medición.

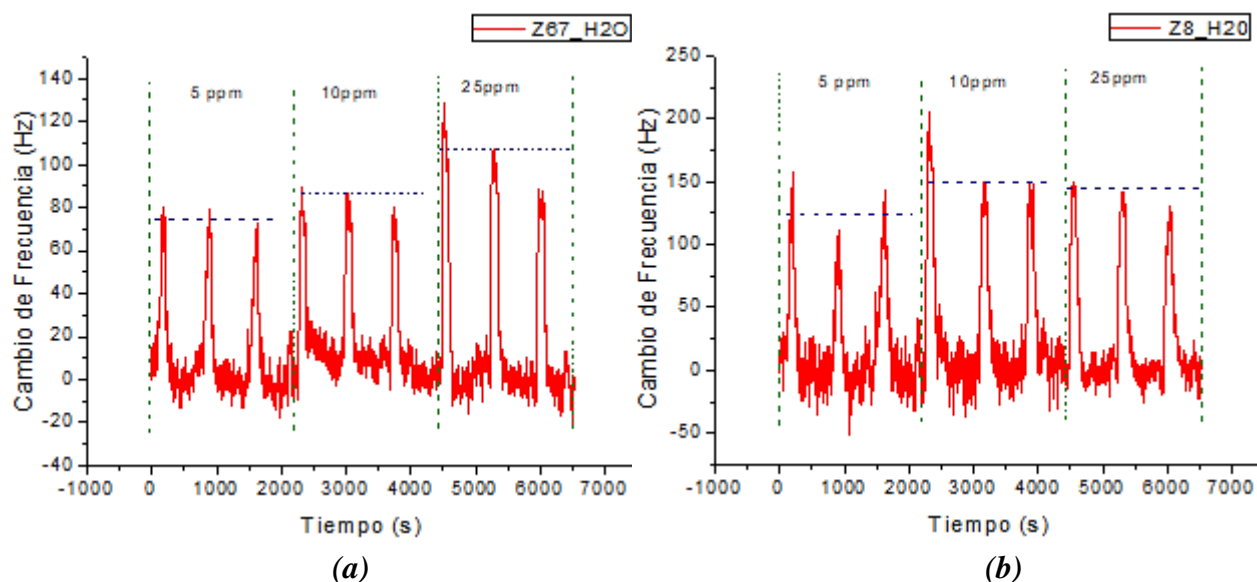


Figura 5.25. Respuesta experimental de sensores para concentraciones de Acetona: (a) capa sensible S_3 (ZIF-67+H₂O), (b) capa sensible S_4 (ZIF-8+ H₂O).

Los sensores tienen diversas respuestas dependiendo del tipo de gas y de capa sensible, por lo tanto el uso de estos compuestos sensibles permiten discriminar amoníaco de acetona, basados en un análisis de superficie radial (Fig. 5.26), que consiste en representar los cambios de los cuatro sensores en valores relativos, uno en cada eje respecto al punto central y se evidencia magnitudes diferentes en cada dirección. Donde esta figura muestra una mayor selectividad del ZIF-8+Au al amoníaco, seguido del ZIF-67+Au que tiene una buena interacción a este gas, pero ambos poseen una baja respuesta al gas de acetona. La mejor afinidad al amoníaco se debe a que estas moléculas tienen un menor tamaño que las moléculas acetona, logrando adherirse más fácilmente sobre las porosidades de la capa superficial. Los sensores con capa sensibles ZIF-67+H₂O y ZIF-8+H₂O presentan una baja interacción a ambos gases por la poca interacción electroquímica y mínima adhesión con la acetona y amoníaco. Por lo tanto, podríamos decir que cada compuesto tiene su propia “huella” en la matriz de sensores y así se determinaría que gas fue medido.

La relación señal ruido (*signal-to-noise ratio*, SNR) presente en el instrumento de medición (ej. 10 ppm amoniaco) fue 29.7, para un señal con cambio de frecuencia de 297 Hz y un ruido cerca de 10 Hz por minuto. El límite de detección para las muestras usadas (Tabla 1) es calculado en 1 ppm considerando que el mínimo de detección es 3 veces mayor que el ruido, además siendo un sistema de celdas de medición intercambiables, el límite de detección puede variar dependiendo de la capa sensible usada en los sensores y teniendo un mínimo ruido del sistema de adquisición en 2 Hz.

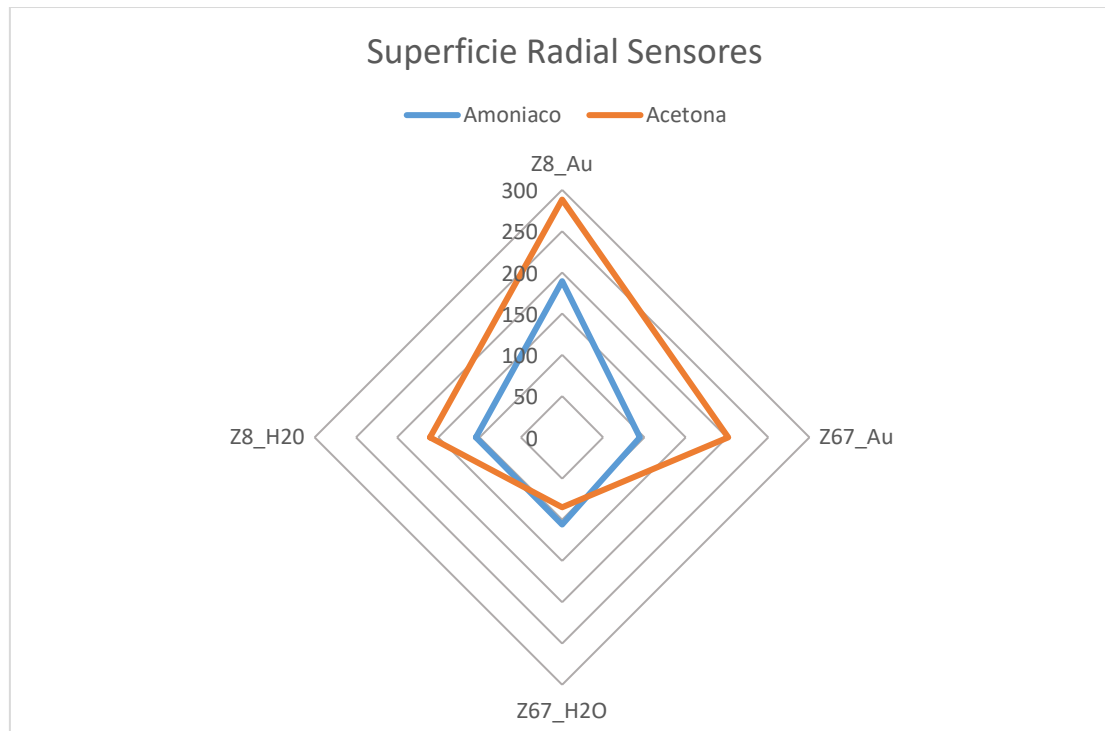


Figura 5.26. Representación en superficie radial para la matriz de sensores para Amoniaco y acetona con concentraciones de 10 ppm.

CONCLUSIONES

Se realizó un diseño y desarrolló un sistema electrónico para poder medir la respuesta de sensores Love. Este sistema fue optimizado para que los sensores Love puedan trabajar a pesar de que tengan altas pérdidas debido a las capas sensibles utilizadas, con pérdidas de inserción sobre el sensor de hasta -32 dB. La mezcla de señales además de medir con sensor de referencia ayudo a disminuir la frecuencia a un rango inferior a 5 MHz para óptima adquisición a través del microcontrolador. Finalmente se obtuvo un dispositivo eNose modular de tamaño compacto de 15 x 15 x 5 cm, que incorpora una batería con autonomía de 20 h, siendo un instrumento portable de fácil operación con una aplicación propia de código libre y teniendo una baja relación costo beneficio.

En primer, lugar el dispositivo se desarrolló una matriz de sensores Love combinados con nanocristales ZIF que funcionaban al mismo tiempo como capa guía y como capa sensible, y se puso a prueba con dos marcadores de enfermedades que podemos encontrar en el aliento acetona (diabetes) y amoniaco (enfermedades renales). Las primeras medidas realizadas muestran una alta respuesta para bajas concentraciones de gases (en el rango de ppm), permitiendo discriminar amoniaco y acetona a temperatura ambiente. Además, la aportación de un sistema modular permite integrar y/o cambiar la matriz con sensores de diversas capas sensibles de materiales nanoestructuradas, mejorando su rendimiento por su gran área superficial con respecto al volumen.

El dispositivo de medición eNose con la utilización de un sensor Love como referencia sin capa sensible, mostró solo cambios relacionados con la concentración del gas, debido a que los materiales sensibles usados son hidrofóbicos y no absorben humedad. Además, las condiciones atmosféricas como la humedad y temperatura son relativamente constantes afectando las partes del sensor por igual, por lo tanto, se obtuvo un bajo nivel de ruido de 10 Hz/min.

En resumen, concretamente con el desarrollo de la tesis se logra un instrumento de mediciones de gases con matrices intercambiables de cuatro sensores Love para aplicación médicas en la detección de biomarcadores biológicos a través de la exhalación de aliento. Este fue caracterizado para un rango de concentraciones de 5 ppm a 25 ppm de gases de amoniaco y acetona, pero puede ser ampliado a otros gases como los compuestos orgánicos volátiles para diferentes aplicaciones, ya sean ambientales o industriales con una alta viabilidad comercial a corto plazo, ya que además el sistema desarrollado es de bajo costo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Tubau Llopart, “Biomarkers of oxidative stress in acute respiratory distress syndrome in exhaled breath measured online by mass spectrometry,” *TDX (Tesis Dr. en Xarxa)*, Jul. 2012.
- [2] I. R. Lewis and H. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*. CRC Press, 2001.
- [3] A. Ribes, G. Carrera, E. Gallego, X. Roca, M. J. Berenguer, and X. Guardino, “Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1140, no. 1, pp. 44–55, 2007.
- [4] D. Matatagui *et al.*, “Propagation of acoustic waves in metal oxide nanoparticle layers with catalytic metals for selective gas detection,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 217, pp. 65–71, 2015.
- [5] G. Peng *et al.*, “Diagnosing lung cancer in exhaled breath using gold nanoparticles,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 669, Aug. 2009.
- [6] M. Bruins, Z. Rahim, A. Bos, W. W. J. van de Sande, H. P. Endtz, and A. van Belkum, “Diagnosis of active tuberculosis by e-nose analysis of exhaled air,” *Tuberculosis*, vol. 93, no. 2, pp. 232–238, 2013.
- [7] S. Dragonieri *et al.*, “An electronic nose in the discrimination of patients with asthma and controls,” *J. Allergy Clin. Immunol.*, vol. 120, no. 4, pp. 856–862, 2007.
- [8] C. Deng, J. Zhang, X. Yu, W. Zhang, and X. Zhang, “Determination of acetone in human breath by gas chromatography–mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization,” *J. Chromatogr. B*, vol. 810, no. 2, pp. 269–275, 2004.
- [9] S. Davies, P. Spanel, and D. Smith, “Quantitative analysis of ammonia on the breath of patients in end-stage renal failure,” *Kidney Int.*, vol. 52, no. 1, pp. 223–228, 1997.
- [10] D. S. Ballantine *et al.*, “Chapter 3 - Acoustic Wave Sensors and Responses,” in *Applications of Modern Acoustics*, D. S. Ballantine, S. J. Martin, A. J. Ricco, G. C. Frye, H. Wohltjen, R. M. White, and E. T. B. T.-A. W. S. Zellers, Eds. Burlington: Academic Press, 1997, pp. 36–149.
- [11] M. Hoummady, A. Campitelli, and W. Wlodarski, “Acoustic wave sensors: design, sensing mechanisms and applications,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 6, no. 6, pp. 647–657, Dec. 1997.
- [12] J. Yang, “An introduction to the theory of piezoelectricity,” in *Advances in Mechanics and Mathematics*, 2005, p. 299.
- [13] C. Barnes, C. D’Silva, J. P. Jones, and T. J. Lewis, “The theory of operation of piezoelectric quartz crystal sensors for biochemical application,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 159–163, 1992.
- [14] V. Y. Shur, “Lithium niobate and lithium tantalate-based piezoelectric materials,” in *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology*, 2010.
- [15] G. Eiceman and Z. Karpas, *Ion mobility spectrometry. Second Edition*. 2005.
- [16] J. G. Grasselli, F. Walder, C. Petty, and G. Kemeny, “Industrial applications of Raman spectroscopy,” *J. Mol. Struct.*, vol. 294, pp. 207–210, 1993.
- [17] P. Kusch, “Application of gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) in failure analysis

- in the automotive industry,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 82, pp. 726–732, 2017.
- [18] R. Cumeras *et al.*, “Modeling vapor detection in a micro ion mobility spectrometer for security applications,” in *Procedia Engineering*, 2010, vol. 5, pp. 1236–1239.
- [19] F. Yan and T. Vo-Dinh, “Surface-enhanced Raman scattering detection of chemical and biological agents using a portable Raman integrated tunable sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 121, no. 1, pp. 61–66, 2007.
- [20] S. Kluge, H. Wiggers, and C. Schulz, “Mass spectrometric analysis of clusters and nanoparticles during the gas-phase synthesis of tungsten oxide,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 1, pp. 1037–1044, 2017.
- [21] W. D. Lehmann, “Jürgen H. Gross: Mass spectrometry—A Textbook, 2nd ed.,” *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011.
- [22] J. Dewulf, H. Van Langenhove, and G. Wittmann, “Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 21, no. 9, pp. 637–646, 2002.
- [23] G. A. Eiceman, “Instrumentation of Gas Chromatography,” in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006.
- [24] J. M. M. Harold M. Mcnair, *Basic Gas Chromatography*, vol. 53, no. 9. 1997.
- [25] L. R. Grob and F. E. Barry, *Modern Practice of Gas Chromatography*. 2004.
- [26] K. Porter and D. H. Volman, “Flame Ionization Detection of Carbon Monoxide for Gas Chromatographic Analysis.,” *Anal. Chem.*, vol. 34, no. 7, pp. 748–749, Jun. 1962.
- [27] T. P. Logan, E. D. Allen, M. R. Way, A. T. Swift, S.-D. Soni, and I. Koplovitz, “A method for the analysis of tabun in multisol using gas chromatographic flame photometric detection,” *Toxicol. Mech. Methods*, vol. 16, no. 7, pp. 359–363, 2006.
- [28] F.-G. Banica, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and applications*. 2012.
- [29] H. Wohltjen, W. R. Barger, A. W. Snow, and N. L. Jarvis, “A vapor-sensitive chemiresistor fabricated with planar microelectrodes and a Langmuir-Blodgett organic semiconductor film,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 32, no. 7, pp. 1170–1174, 1985.
- [30] J. Kukkola *et al.*, “Gas sensors based on anodic tungsten oxide,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 153, no. 2. pp. 293–300, 2011.
- [31] I. Castro-Hurtado, C. Malagù, S. Morandi, N. Pérez, G. G. Mandayo, and E. Castaño, “Properties of NiO sputtered thin films and modeling of their sensing mechanism under formaldehyde atmospheres,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 4, pp. 1146–1153, 2013.
- [32] G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, and C. A. Grimes, “A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 628–634, 2004.
- [33] J. Xu, Q. Pan, an Shun, and Z. Tian, “Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor,” *Sensors Actuators B*, vol. 66, pp. 277–279, 2000.
- [34] V. K. Khanna, *Nanosensors : physical, chemical, and biological*. Taylor & Francis, 2012.
- [35] Y. Liu, S. Antwi-Boampong, J. J. BelBruno, M. A. Crane, and S. E. Tanski, “Detection of secondhand cigarette smoke via nicotine using conductive polymer films,” *Nicotine Tob. Res.*, vol. 15, no. 9, pp. 1511–1518, 2013.
- [36] S. Antwi-Boampong, K. S. Mani, J. Carlan, and J. J. Belbruno, “A selective molecularly imprinted polymer-carbon nanotube sensor for cotinine sensing,” in *Journal of Molecular Recognition*, 2014, vol. 27, no. 1, pp. 57–63.

- [37] J. Huang, Z. Wei, and J. Chen, "Molecular imprinted polypyrrole nanowires for chiral amino acid recognition," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 134, no. 2, pp. 573–578, 2008.
- [38] Y. Lv, H. Yu, P. Xu, J. Xu, and X. Li, "Metal organic framework of MOF-5 with hierarchical nanopores as micro-gravimetric sensing material for aniline detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 256, pp. 639–647, 2018.
- [39] M. Chaudhary and A. Gupta, "Microcantilever-based sensors," *Def. Sci. J.*, vol. 59, no. 6, pp. 634–641, 2009.
- [40] J. Auge, P. Hauptmann, F. Eichelbaum, and S. Rösler, "Quartz crystal microbalance sensor in liquids," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 19, no. 1–3, pp. 518–522, 1994.
- [41] A. L. Casique, S. M. Aguirre, S. A. Iniesta, G. B. Perez, and J. C. Mixcoatl, "Gas sensors based on quartz crystal microbalance for classification of volatile organic compounds," *Sensors (IBERSENSOR), 2014 IEEE 9th Ibero-American Congr.*, pp. 1–3, 2014.
- [42] Y. V. Gulyaev, O. Y. El'meshkin, and N. S. Shevyakhov, "Electroacoustic Surface Waves on Moving Boundaries," *J. Commun. Technol. Electron.*, 2000.
- [43] D. Matatagui *et al.*, "Array of Love-wave sensors based on quartz/Novolac to detect CWA simulants," *Talanta*, 2011.
- [44] M. E. Franke, T. J. Koplin, and U. Simon, "Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter?," *Small*. 2006.
- [45] J. Kong *et al.*, "Nanotube molecular wires as chemical sensors," *Science (80-.)*, 2000.
- [46] C. Déjous, M. Savart, D. Rebière, and J. Pistré, "A shear-horizontal acoustic plate mode (SH-APM) sensor for biological media," *Sensors Actuators B. Chem.*, 1995.
- [47] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, and G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification," *Biosens. Bioelectron.*, 2001.
- [48] D. M. Pantelis, J. Experton, and C. R. Martin, "Rearranging the Nernst equation to make a dosage-controllable membrane delivery system," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 819, pp. 73–77, 2018.
- [49] K. Singh, M. A. Rahman, J. I. Son, K. C. Kim, and Y.-B. Shim, "An amperometric immunosensor for osteoproteogelin based on gold nanoparticles deposited conducting polymer.," *Biosens. Bioelectron.*, 2008.
- [50] V. Escamilla-Gómez, S. Campuzano, M. Pedrero, and J. M. Pingarrón, "Gold screen-printed-based impedimetric immunobiosensors for direct and sensitive *Escherichia coli* quantisation," *Biosens. Bioelectron.*, 2009.
- [51] A. Leung, P. M. Shankar, and R. Mutharasan, "A review of fiber-optic biosensors," *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2007.
- [52] L. M. Lechuga, J. Sánchez del Río, B. Sepúlveda, F. J. Blanco, A. Calle Martín, and C. Domínguez, "BIOMEMS Microsystems based on Silicon Integrated Mach-Zehnder interferometers for biosensing applications," 2005.
- [53] B.A.Auld, *Acoustic fields and waves in solids, volume I*. 1975.
- [54] D. Royer and E. Dieulesaint, "Elastic Waves in Solids," *Spring*, 2000.
- [55] M. Saez, *Correlación cruzada de ruido sísmico para la obtención de perfiles profundos de velocidad de onda de corte en la cuenca de Santiago*. 2016.
- [56] J. D. Maines and E. G. S. Paige, "Surface-Acoustic-Wave Devices for Signal Processing Applications," *Proc. IEEE*, 1976.
- [57] R. M. White and F. W. Voltmer, "Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves," *Appl. Phys. Lett.*, 1965.

- [58] G. S. Kino, *Acoustic Waves: Devices, Imaging, and Analog Signal Processing*. 1987.
- [59] H. C. Robinson, "Types and properties of surface acoustic waves," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 99, no. 4, pp. 2479–2500, Apr. 1996.
- [60] R. Weigel *et al.*, "Microwave acoustic materials, devices, and applications," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2002.
- [61] O. Tamarin *et al.*, "Study of acoustic Love wave devices for real time bacteriophage detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, 2003.
- [62] H. Wohltjen, "Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors," *Sensors and Actuators*, 1984.
- [63] F. Martin, M. I. Newton, G. McHale, K. A. Melzak, and E. Gizeli, "Pulse mode shear horizontal-surface acoustic wave (SH-SAW) system for liquid based sensing applications," *Biosens. Bioelectron.*, 2004.
- [64] D. Matatagui *et al.*, "Discrimination and classification of chemical warfare agent simulants using a Love-wave sensor array," in *Procedia Engineering*, 2011.
- [65] C. Bowick, J. Blyler, and C. Ajluni, "RF Circuit Design," *RF Circuit Des.*, 2008.
- [66] A. W. Davis and K. Agarwal, *Radio Frequency Circuit Design*. 2001.
- [67] M. I. Montrose, *Printed circuit board design techniques for EMC compliance: A handbook for designers, second edition*. 2000.
- [68] A. S. Sedra and K. C. Smith, "Microelectronic Circuits, Seventh Edition," *Oxford Ser. Electr. Comput. Eng.*, 2014.
- [69] R. L. Boylestad and L. Nashelsky, *Electronica: teoria de circuitos y dispositivos electronicos*. 2009.
- [70] J. Fontecha *et al.*, "Fine-tuning of the resonant frequency using a hybrid coupler and fixed components in SAW oscillators for gas detection," in *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2004.
- [71] A. L. and I. O. and U. S. and B. M. and S. Drost, "Surface acoustic wave devices and applications in liquid sensing," *Smart Mater. Struct.*, vol. 6, no. 6, p. 680, 1997.
- [72] B. C. Wadell, *Transmission line design handbook*. 1991.
- [73] MiniCircuits, "Amplifier MAR8+." [Online]. Available: <https://www.minicircuits.com/WebStore/dashboard.html?model=MAR-8A%2B>. [Accessed: 20-Jun-2018].
- [74] P. Horowitz and H. Winfield, "The Art of Electronics," *Am. J. Phys.*, 1990.
- [75] Pjrc, "Teensy 3.2." [Online]. Available: <https://www.pjrc.com/teensy/K20P64M72SF1RM.pdf>. [Accessed: 21-Jun-2018].
- [76] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as chemical sensors," *Chemical Reviews*. 2012.
- [77] E. X. Chen, H. Yang, and J. Zhang, "Zeolitic imidazolate framework as formaldehyde gas sensor," *Inorg. Chem.*, 2014.
- [78] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited," *J. Phys. Chem. B*, 2006.
- [79] I-pex, "IPEX." [Online]. Available: https://www.i-pex.com/img/products/matrix_RF_MHF.pdf. [Accessed: 22-Jun-2018].
- [80] Ftdichip, "FT232R." [Online]. Available: http://www.ftdichip.com/Support/Documents/DataSheets/ICs/DS_FT232R.pdf. [Accessed: 22-Jun-2018].
- [81] Digi, "XBEE." [Online]. Available: <https://www.digi.com/resources/documentation/digidocs/pdfs/90002002.pdf>. [Accessed: 22-Jun-2018].