



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola Superior d'Enginyeries Industrial,
Aeroespacial i Audiovisual de Terrassa

Study of the selectivity of a miniaturized Gas Sensor for Odour Monitoring

Documento:

Memoria

Autor:

Enrique Hurtán Díaz

Directora:

Jasmina Casals Terrè

Enric Perarnau Ollé

Titulació:

Máster en Ingeniería Industrial

Convocatoria:

2022 QP, Prórroga

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

RESUMEN

Este estudio se basa en el uso de la tecnología emergente de sensores basados en microfluídica, por tal de desarrollar una herramienta de detección de VOCs (*Volatile Organic Compounds* o Compuestos Orgánicos Volátiles) económica, portátil, de fácil fabricación y uso, y de bajo mantenimiento. Esta tecnología consiste en la integración de un microcanal a un sensor, por tal de realizar el conjunto sensorial selectivo y de esta manera, poder llegar a diferenciar sustancias en una medida.

Este estudio se centra en este ámbito ya que esta tecnología podría suponer una mejora en el control de la calidad del aire ambiente en diversas industrias y entornos, haciendo viable la detección de diferentes compuestos en espacios interiores en amplios ámbitos, como en vehículos o aulas, entre muchos. Esta tecnología, con respecto a las tecnologías actuales, mejora los tiempos necesarios de medida, reduciendo estos a unos pocos minutos, y haciendo esta, una tecnología mucho más económica y sencilla en cuanto a fabricación y manejo se refiere. Por otra parte pero, esta tecnología no llegará, al menos a corto plazo, a desarrollar respuestas con el grado de exactitud con el que las tecnologías actuales trabajan.

Este trabajo se centra en el estudio del uso de polidimetilsiloxano (PDMS) como material para recubrir el interior de los microcanales, por tal de evaluar el efecto que tiene este en la respuesta sensorial de un sensor del tipo MOS (*Metal Oxide Semiconductor* o Oxido Metálico Semiconductor) comercial, específico para la detección de VOCs. Este tipo de sensores no son selectivos, es decir, no diferencia compuestos propiamente por sí solo. El recubrimiento del microcanal con este material, ayuda a que la respuesta sensorial dependa de la sustancia que se esté evaluando, debido a la interacción de esta con el PDMS, modificando los tiempos en los que en la señal se presentan diferentes fenómenos, y pudiendo llegar a hacer de esta manera, un conjunto selectivo.

Para este estudio, se han desarrollado diferentes ensayos en los cuales se prueba la selectividad que supone el microcanal sin recubrir, frente a microcanales recubiertos con diferentes grosores de PDMS. Para estos, se ha empleado etanol y acetato de etilo como sustancias a ensayar, por tal de evaluar experimentalmente las diferencias en la interacción que estas sustancias presentan con el microcanal.

ABSTRACT

This research aims is based at the use of an emerging technology known as microfluidic-based gas sensors, in order to develop a low-cost, portable, easy to use and fabricate, and easy for maintenance detector of VOC (Volatile Organic Compounds) vapors. This technology consists on the integration of a microfluidic channel on an isolated sensor, to achieve to make all the set distinguish different VOC substances.

The research is focused on this field because the development of this technology could suppose an improvement on the quality control of the ambience in many industries, and in particularly in interior spaces, making viable the detection of this type of substances in multiple ambits, including the interior of the vehicles or an office. The microfluidic-based gas sensors technology, in comparison with the actual technology, requires measure times much lower, reducing these times in to a few minutes, moreover, these are much simpler to fabricate and operate, which reduces the cost significantly. On the other hand, this technology, it could not be able to recreate the measurement with the exactitude of the previous technology that is based off.

This work is focused on the development of polydimethylsiloxane (PDMS) as a coating material for the interior walls of the microchannel, in order to evaluate the effect of this compound into the sensory signal. For the detection, a commercial MOS (Metal Oxide Semiconductor) sensor will be used, specific for the detection of VOCs. These types of sensors are not selective, that means that this sensor is not able to distinguish different substances by itself. The coating of the microchannel with PDMS helps to change the signal of the sensor depending on the substance that is being evaluated, based on interactions of the compound, modifying the time of the signal phenomena and making the whole assembly selective.

For this research, different tests have been developed in which the selectivity of the uncoated microchannel is tested, compared to microchannels coated with different thicknesses of PDMS. For these, ethanol and ethyl acetate have been used as substances to be tested, in order to experimentally evaluate the differences in the interaction that these substances present with the microchannel.

Índice de contenido

RESUMEN.....	2
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Objetivos y alcance	9
1.2. Estado del arte	10
1.2.1. Cromatografía de gases.....	11
1.2.2. Espectrometría de masas	13
1.2.3. Micro-cromatografía de gases.....	14
1.2.4. Narices electrónicas – <i>e-noses</i>	16
1.2.4. Sensores de gases basados en microfluídica	17
2. TEORÍA	23
2.1. Sensor MOS (Metal Oxide Semiconductor o Oxido de Metal Semiconductor)	23
2.2. Interacciones físicas	24
3. EXPERIMENTACIÓN	28
3.1. Substancias empleadas en el estudio	28
3.2. Sensor MOS.....	29
3.3. Diseño experimental.....	33
3.3.1. Microcanales.....	33
3.3.2. Caja	34
3.3.2.1. Diseño de caja 1	35
3.3.2.2. Diseño de caja 2	35
3.3.2.3. Diseño de caja 3	36
3.4. FABRICACIÓN.....	38
3.4.1. Corte:.....	38
3.4.2. Recubrimiento:.....	40
3.4.3. Montaje:.....	42
3.5. Set de medidas	43
3.5.1. Pecera	43
4. METODOLOGIA DE ENSAYO.....	45
5. RESULTADOS	50
5.1. Interpretación y adecuación de los resultados.....	50
5.2. Resultados experimentales	52
6. CONCLUSIONES	58



7. MEJORAS	59
8. SIGUIENTES PASOS	60
9. REFERENCIAS	61

ANEXO I – Planos

ANEXO II – Fichas técnicas

ANEXO III – Resultados

ANEXO IV – Presupuesto

Índice de ilustraciones

Ilustración 1 Esquema de un cromatógrafo de gases [5].....	11
Ilustración 2 Esquema de un espectrómetro de masas [7].....	13
Ilustración 3 Esquema del acoplamiento de GC - MS [7]	14
Ilustración 4 (A) Croquis de la microcolumna [12] (B) Fotografía de la microcolumna [13]	15
Ilustración 5 Microcromatógrafo de gases miniaturizado [13].....	15
Ilustración 6 Diagrama de un sistema de nariz electrónica [15].....	16
Ilustración 7 (A) Representación gráfica de PCA [19] (B) Representación gráfica de k-NN [20]	17
Ilustración 8 Diagrama de un sensor basado en microfluídica	18
Ilustración 9 Diferentes geometrías de microcanal de [22].....	19
Ilustración 10 (A) Dispositivo y (B) resultados del estudio con diferentes microcanales [26]	19
Ilustración 11 Microsistema empleado en el estudio [27]	21
Ilustración 12 (A) Esquema sensor MOS (B) Circuito eléctrico equivalente de un sensor MOS (C) Respuesta tipo de un sensor MOS [26].....	23
Ilustración 13 Funcionamiento sensor MOS [29].....	24
Ilustración 14 (A) Medida directa de un sensor MOS y (B) la respuesta normalizada de dos sustancias [26]	25
Ilustración 15 (A) Medida de un sensor MOS a través de un microcanal y (B) la respuesta normalizada de dos sustancias [26].....	25
Ilustración 16 Diagrama de bloques parte sensor SPG40 de SENSIRION [39].....	30
Ilustración 17 Diagrama de bloques parte controlador del conjunto SVM40 de SENSIRION [40].....	30
Ilustración 18 Pantallazo de DataViwer de Sensirion, ventana VOC	31
Ilustración 19 Pantallazo de DataViwer de Sensirion, ventana RHT	31
Ilustración 20 (A) Funcionamiento del proceso de señal VOC Index (B) Explicación gráfica de la señal VOC Index [40].....	32
Ilustración 21 Croquis del diseño de los microcanales	33
Ilustración 22 Diseño 1	35
Ilustración 23 Diseño 2	35
Ilustración 24 Diseño 3	36
Ilustración 25 Caja del sensor impresa	37
Ilustración 26: BCN3D Ignis, cortadora láser	38
Ilustración 27 Croquis del corte de los adhesivos	39
Ilustración 28 Caja PDMS Sylgard 184	40
Ilustración 29 <i>Spinner</i>	40
Ilustración 30 Placa calefactora	42
Ilustración 31 Esquema y foto de un microcanal montado	42
Ilustración 32 Pecera con modificaciones indicadas	44
Ilustración 33 Pecera sellada	45
Ilustración 34 Caja del sensor con microcanal sin sellar y sellada	46
Ilustración 35 Conjunto caja + sensor en introducido la pecera.....	47
Ilustración 36 Fichero de resultados abierto en Excel sin modificar	50
Ilustración 37 Nomenclatura de los ensayos.....	53

Índice de gráficos

Gráfico 1 Diferentes respuestas del conjunto sensor - microcanal [26].	20
Gráfico 2 Curva grosor recubrimiento PDMS con (A) rpm constantes por 5 min y (B) rpm constantes a tiempos diferentes [43].	41
Gráfico 3 Representación gráfica del ciclo del <i>spinner</i> (no escalado)	41
Gráfico 4 Gráfico del ensayo tipo explicativo	52
Gráfico 5 Señales obtenidas en los ensayos del sensor con etanol.	54
Gráfico 6 Señales obtenidas en los ensayos del sensor con acetato de etilo.	55
Gráfico 7 Señales obtenidas de los microcanales de PMMA sin recubrir	56
Gráfico 8 Señales obtenidas de los microcanales de 5 μ m de PDMS	56
Gráfico 9 Señales obtenidas de los microcanales de 25 μ m de PDMS	57

Índice de tablas

Tabla 1 Propiedades etanol y acetato de etilo	29
Tabla 2 Parámetros máquina cortadora láser BCN3D Ignis [42]	39
Tabla 3 Parámetros ciclo <i>spinner</i> 5 min	41
Tabla 4 Cantidades empleadas de cada sustancia	49
Tabla 5 Control de ensayos	53
Tabla 6 Datos de los resultados de ensayos.	54



1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la monitorización de olores se ha tornado en un tema relevante, ya que se han encontrado múltiples aplicaciones en diferentes ámbitos como en la industria de la salud, alimentación o incluso automovilística, y en la monitorización del ambiente, sobre todo en espacios interiores para medir la calidad de este. Partiendo de esta base, diferentes avances en técnicas de microfabricación junto con la implementación de nanomateriales, han permitido crear nuevas tipologías de dispositivos de monitorización mucho más compactos que los utilizados a día de hoy, portátiles y con un coste más reducido tanto de fabricación como de operación. En este contexto, estudios recientes demuestran que los dispositivos conocidos como **sensores de gases basados en microfluídica** pueden suponer una buena alternativa a los dispositivos macro que se encuentran en los laboratorios, para la detección selectiva de VOCs (*Volatile Organic Compounds* o Compuestos Orgánicos Volátiles) a temperatura ambiente.

Normalmente, para la discretización de mezclas de gases, se acostumbra a usar la cromatografía de gases o la espectrometría de masas, métodos que son muy sensibles, ya que son capaces de detectar una concentración muy pequeña de sustancias, selectivos, ya que pueden distinguir más de 20 componentes diferentes de una muestra en una medida, y ofrecen resultados con un elevado grado de exactitud, pero la creciente demanda en la medición ambiental está haciendo que se investiguen diferentes métodos, construcciones y sensores para poder llegar a realizar mediciones de manera más sencilla y barata, debido a que la miniaturización de estos primeros métodos está resultando muy compleja y problemática a día de hoy. Aunque hoy en día, se está trabajando en el desarrollo de un micro-cromatógrafo de gases, el desarrollo de este resulta muy costoso y complejo, los ensayos son más complicados de realizar, y los resultados extraídos de estos son difíciles de interpretar, por lo que no resulta útil en las aplicaciones que este estudio busca cubrir.

Para la resolución de este problema, también se han probado a usar las llamadas narices electrónicas (*e-noses*) o matrices de sensores, pero la complicación que estas suponen y el hecho de que necesiten emplear múltiples sensores diferentes a la vez, hace que resulten difícilmente viables para estas aplicaciones y necesiten de un mantenimiento y calibración muy complejo.

Es por ello que la investigación de este trabajo se va a centrar en la construcción, ensayo y caracterización de una de estas nuevas tipologías de sensores de gas basados en microfluídica, en este caso, realizando un estudio con microcanales recubiertos de polidimetilsiloxano (PDMS) y empleando un sensor de aire cualitativo comercial, por tal de poder estudiar si con la interposición del microcanal entre el ambiente a medir y el sensor, puede hacer que el conjunto llegue a ser selectivo con diferentes sustancias.



1.1. Objetivos y alcance

Este trabajo va a tratar de demostrar, de forma experimental, si se puede conseguir que un sensor comercial de aire cualitativo pueda llegar a ser selectivo mediante la interposición de un microcanal al ambiente a medir, a definir también en este trabajo, que va a estar recubierto en sus paredes interiores por una capa de diferentes grosores de polidimetilsiloxano (PDMS).

Los objetivos que se quieren conseguir en este estudio son:

- Estudiar y comparar la selectividad de microcanales recubiertos de PDMS respecto a PMMA. Para ello, se prevé apreciar que en los ensayos de los microcanales recubiertos con PDMS, el tiempo de la medida en adquirir el máximo pico de intensidad es mayor que en las medidas de los microcanales sin recubrimientos, y por lo tanto asegurar que son más selectivos.
- Estudiar si existen diferencias entre sustancias en las medidas del sensor con el mismo microcanal. En este caso, se van a estudiar las diferencias en las medidas del sensor tomadas en una atmosfera cargada de etanol en contraposición a esta misma con acetato de etilo. Para este punto se deberán apreciar diferentes pendientes para las diferentes sustancias en los ensayos que se reproduzcan con los microcanales con igual grosor de recubrimiento.
- Estudiar si existen diferencias en las medidas de los microcanales recubiertos con diferentes grosores de PDMS. Para ello, se van a crear microcanales con diferentes grosores de PDMS y se van a ensayar buscando diferencias en las medidas, para poder cuantificar la diferencia de interacción de la sustancia ensayada con respecto al grosor de la capa de PDMS que recubre el interior de los microcanales.

En resumen:

- Comparando medidas realizadas con el mismo grosor de recubrimiento pero diferentes sustancias, se pretende estudiar la diferente interacción de la sustancia con las paredes de los canales microfluídicos debido a su naturaleza, junto con la velocidad de difusión de esta sustancia en el aire.
- Comparando medidas realizadas en una misma atmosfera pero diferentes grosores de recubrimiento en el microcanal, se pretende estudiar diferencias en la respuesta selectiva del sensor debido a la diferente interacción de las sustancias con el PDMS.

Todos estos aspectos se van a analizar comparando el tiempo de respuesta y recuperación del dispositivo en cada una de las casuísticas anteriores. Realizando los ensayos, se podrá definir la curva tipo de cada caso, compararla entre sustancias y grosores, y de esta manera determinar si se puede apreciar diferencias como para que el conjunto pueda llegar a ser selectivo.

Para poder alcanzar los objetivos propuestos, en este trabajo se va a **desarrollar una caja impresa en 3D** que contenga el sensor, para que este siempre esté en la misma posición a

la hora de ensayar y se pueda aislar. También se va a tener que desarrollar todo un **set para poder realizar las medidas**, el cual va a girar en torno a poder crear una atmosfera controlada de la substancia que se vaya a ensayar.

Todo lo anterior va a girar alrededor de lo más importante de este estudio, que es el **diseño y fabricación de los microcanales** que se van a ensayar, los cuales son los elementos del estudio a medir y que más relevancia van a tener.

1.2. Estado del arte

La monitorización de gases tanto en la industria, como en espacios interiores o cerrados, está resultando una fuente de estudio a día de hoy debido a que cada vez más, se están controlando de manera más exhaustiva todos los contaminantes, y aparte, dependiendo de la industria, se puede medir el avance de algún proceso o el estado de algún compuesto gracias a los gases que este desprende.

Para todo esto, hoy en día en el control de la calidad del aire en espacios interiores o cerrados, ya sea en viviendas, edificios industriales, o en vehículos, se está midiendo la presencia de VOCs (Volatile Organic Compounds o Compuestos Orgánicos Volátiles). Estos, son compuestos que contienen carbono y otros elementos químicos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre, etc. y que a temperatura ambiente son gaseosos [1].

Debido a los elementos que los componen, hay una gran cantidad de compuestos que se consideran y se pueden llegar a considerar VOCs, entre ellos se encuentran los hidrocarburos, los formaldehidos, o gran parte de los disolventes cuando se encuentran en fase vapor, de entre muchos.

Por su naturaleza, los VOCs son compuestos con diferentes grados de toxicidad y son considerados contaminantes, algunos de ellos son principales causantes del cambio climático y de ahí que se estén estudiando y se estén controlando en múltiples situaciones, industrias, incluso se está controlando su presencia en espacios interiores por tal de determinar la calidad del aire allí presente, ya que también los seres vivos somos fuentes de VOCs con las emisiones normales de nuestro metabolismo, aunque estas para nosotros no sean nocivas [2].

El estudio de estos compuestos en el aire en interiores hoy en día, pretende conocer las diferentes substancias y su concentración en diferentes situaciones, por tal de poder controlar la calidad del aire que podemos llegar a respirar, buscando mejorar esta en todas las situaciones y así poder saber cuándo es necesario ventilar una estancia o en su defecto el interior de un vehículo.

Para poder conocer los distintos gases por los que está compuesto un ambiente concreto, existen diferentes técnicas que se han desarrollado desde hace bastante tiempo las cuales son:

- **Cromatografía de gases (GC).**
- **Espectrometría de masas (MS).**
- **Microcromatografía de gases.**
- **Narices electrónicas (e-noses).**

Aunque estas no son las únicas, son las más usadas y extendidas debido a que son técnicas muy sensibles, exactas y que mejor desarrolladas están hasta la fecha. En los últimos años pero, han surgido los llamados **sensores de gases basados en microfluídica**, los cuales pueden suponer una ventaja en algunas aplicaciones para poder realizar una discretización en la composición de un ambiente concreto. Aunque estos dispositivos NO lleguen a las capacidades que las técnicas mencionadas anteriormente hoy en día presentan en cuanto a selectividad y sensibilidad, pueden llegar a ser válidos para múltiples aplicaciones y supondrían una clara ventaja en diversos aspectos debido a su tamaño reducido, su portabilidad, su bajo coste y su simplicidad. Además, en estudios recientes, se ha demostrado que esta tipología de dispositivos es capaz de diferenciar más de 5 compuestos en una mezcla de manera precisa [3], [4].

1.2.1. Cromatografía de gases

Esta técnica consiste en la separación de compuestos de una muestra compleja por tal de poder determinarlos. Para realizar esta separación, se inyecta una pequeña cantidad de muestra a una corriente de gas inerte a alta temperatura, la cual pasa a través de una columna cromatográfica, que puede ser de vidrio, teflón o acero entre otros. En esta columna, que a su vez transcurre por dentro de un horno a alta temperatura, controlada y regulada a la décima, es donde se separan los diferentes componentes de la muestra por medio de mecanismos de partición, de adsorción o mixtos, haciendo que los distintos componentes lleguen a los detectores en diferentes intervalos [5], [6].

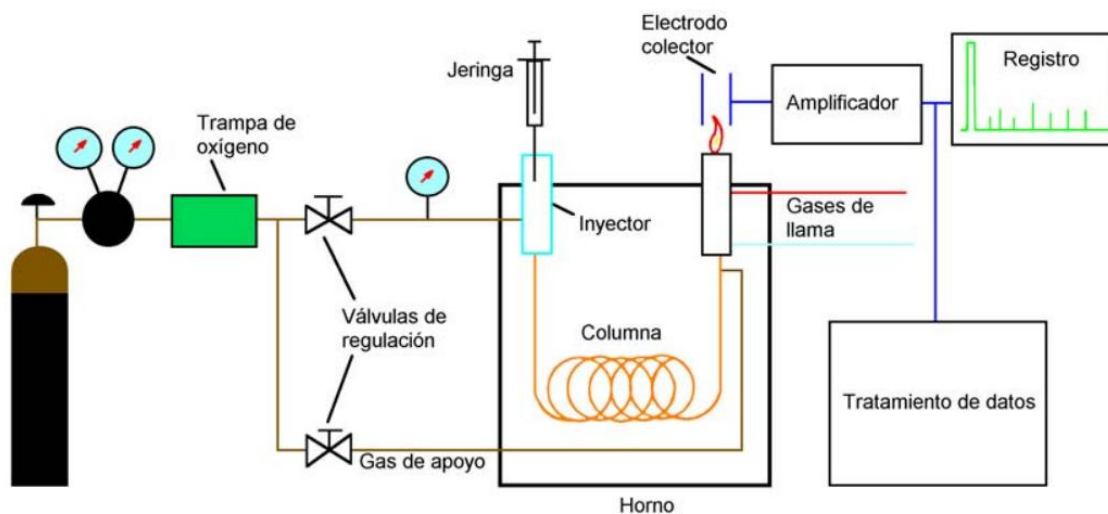


Ilustración 1 Esquema de un cromatógrafo de gases [5]



En este método, la columna cromatográfica es el elemento clave de este sistema, el cual dependiendo del tipo de cromatografía que se hable (de gas líquido o de gas sólido) y del tipo de columna (empaquetada o tubular abierta), puede medir desde 1 o 2 metros hasta los 50 o 60 metros. También tiene como limitaciones que no puede llegar a identificar propiamente los compuestos si estos se han separado en la columna, y si la concentración de uno de los componentes es realmente baja en comparación a otro, ya que este puede llegar a no detectarse. Estos detectores pueden ser electrónicos, siendo este el más sensible, ópticos, de conductividad térmica o de iones, pudiendo mejorar el aspecto de las medidas si se utilizan detectores específicos, que solo reaccionan a ciertos tipos de compuestos.

La complejidad que supone todo el conjunto, juntamente con los quemadores, detectores y los diferentes sistemas existentes de inyección de muestras, hacen que este sea un **sistema casi imposible a replicar a pequeña escala**, que sumado a que es un sistema que no puede medir muestras de aire en continuo a tiempo real, ya que dependiendo de la muestra, una medida puede llegar a tardar 1 hora, hace que no sea útil para las mediciones que la industria de hoy en día está buscando.

1.2.2. Espectrometría de masas

Esta es una técnica de análisis cualitativo y se basa en la relación masa – carga para determinar los diferentes compuestos de una muestra. Para ello, se calienta un haz de material hasta vaporizarlo, ionizando así los átomos. Una vez ionizados los átomos de la muestra, se aceleran y se les aplica un campo magnético desde un lado del compartimento a través de una lámina metálica, lo que atrae a los iones con la misma fuerza igual a la carga y se desvían a un detector. Este detector mide cuanto se han desviado todos y cada uno de los iones de la muestra, dato con el que se calcula el cociente masa por unidad de carga, consiguiendo así determinar cada ion y, por consiguiente, la composición química de la muestra [7].

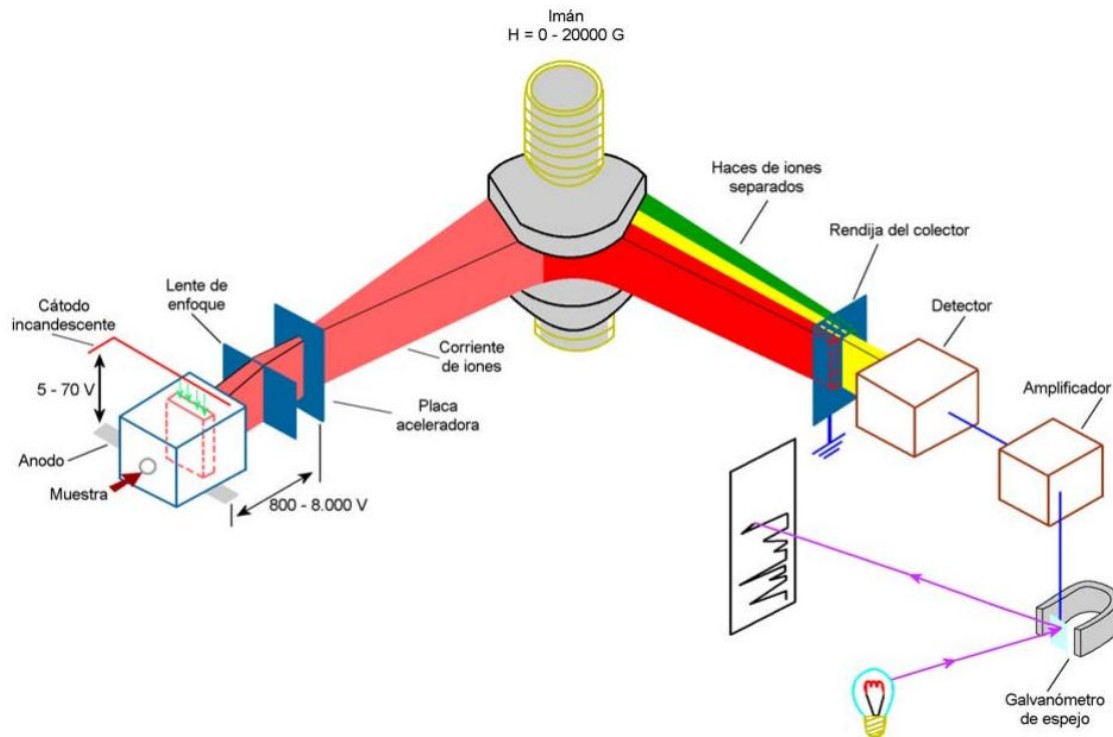


Ilustración 2 Esquema de un espectrómetro de masas [7]

Los procesos que este método emplea son de naturaleza química, y se identifican los compuestos en función de su estructura, lo que da lugar a una gran cantidad información sobre el compuesto analizado.

El principal factor limitante de este método es la capacidad de vaporización de la muestra sin que esta llegue a pirolizar, siendo la presión de vapor mínima requerida por el compuesto de 10^{-6} mmHg.

En este caso, para poder realizar un análisis exhaustivo de la composición de una muestra, esta tipología de ensayo no es del todo correcta, ya que depende de la concentración en la que se encuentren los componentes de la mezcla para poder realmente identificar los que la componen con completa seguridad.

En cuanto a lo que requiere la industria hoy en día, **esta técnica de análisis tampoco es adecuada**, puesto que los datos que esta extrae de una muestra son lo suficientemente

complejos como para poder interpretarlos de manera correcta en caso de concentraciones bajas en las mezclas.

Por tal de poder suplir las deficiencias que tanto la cromatografía de gases como la espectrometría de masas presentan en la detección de diferentes compuestos de una mezcla en algunos casos, se han desarrollado sistemas mixtos acoplando sobre un cromatógrafo de gases, un equipo capaz de identificar los compuestos que se expulsan por la columna cromatográfica, siendo la técnica de mayor aplicación el **acoplamiento de un cromatógrafo junto con un espectrómetro de masas** [7]–[9].

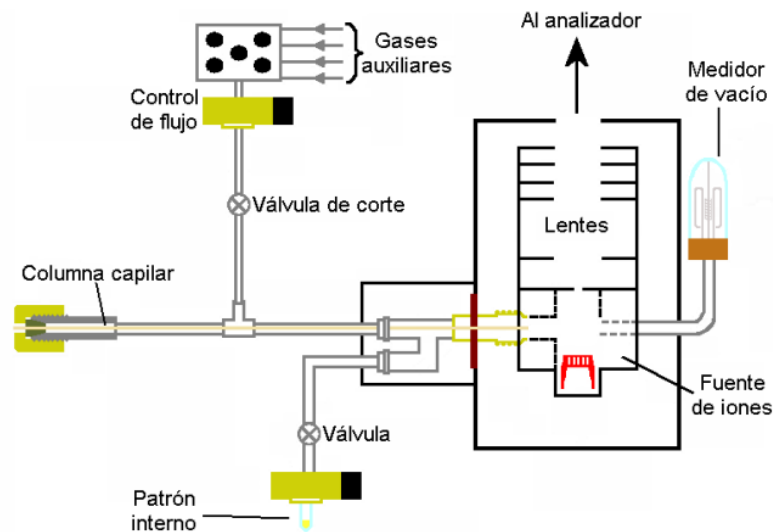


Ilustración 3 Esquema del acoplamiento de GC - MS [7]

Los principales problemas que presenta esta técnica combinada es que se necesita de bastante potencia a nivel informático para poder recoger y tratar los datos que esta técnica mixta produce, junto con la disparidad de presiones a la que se trabaja en cada técnica, haciendo uso del vacío en el espectrómetro y trabajando a presión un poco superior a la atmosférica en la cromatografía. **Este conjunto tampoco resulta útil para poder tomar medidas en tiempo real por tal de poder monitorizar cambios en el ambiente.**

1.2.3. Micro-cromatografía de gases

Basada en el mismo principio de funcionamiento que la cromatografía de gases anteriormente explicada, desde hace varias décadas se está tratando de miniaturizar esta tecnología, la cual se ha demostrado que es si posible, tratando de hacer cada vez más pequeña la columna cromatográfica, llegando hasta escala micro y utilizando elementos cada vez más pequeños, gracias a las técnicas de microfabricación. Hoy en día, se pueden encontrar diferentes empresas que manufacturan cromatógrafos de gases de tamaño de sobremesa [10], pero estos siguen utilizando columnas tubulares de dimensiones no muy reducidas que llegan hasta los 20m de largo y necesitan de aporte externalizado a la propia maquinaria de tamaños normales.

Lo que se está estudiando hoy en día son sistemas integrados micro, tratando de miniaturizar al máximo la columna cromatográfica, y que al final de esta, emplean detectores

de diferentes tipologies dependiendo del gas objetivo que se quiera medir. Existen estudios miniaturizando dicha columna con medidas de hasta $50\mu\text{m}$ de alto y $40\mu\text{m}$ de ancho, contenida en una lamina de silicona de 2cm^2 , que dan lugar a una columna de 2m de largo [11]. Con medidas tan pequeñas, se puede tratar de reducir el tamaño de la microcolumna, siendo más comunes columnas del orden de los 100cm de largo.

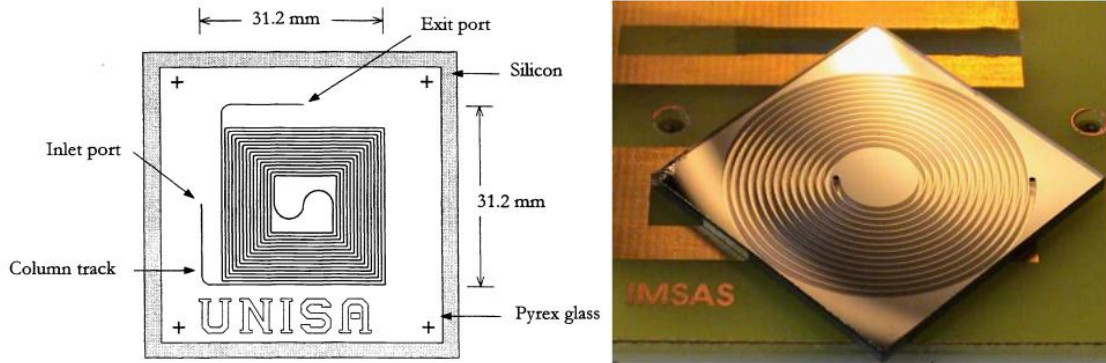


Ilustración 4 (A) Croquis de la microcolumna [12] (B) Fotografía de la microcolumna [13]

Con esta tecnología, se han desarrollado estudios tratando de medir VOCs de una muestra con una columna cromatográfica de la tipología de las mostradas en la ilustración 4. Este estudio utiliza como detector un sensor de tipo MOS (Metal Oxide Semiconductor) formado por una fina capa de SnO_2 creado por ellos mismos y trata de miniaturizar todo el sistema necesario a emplear [13].

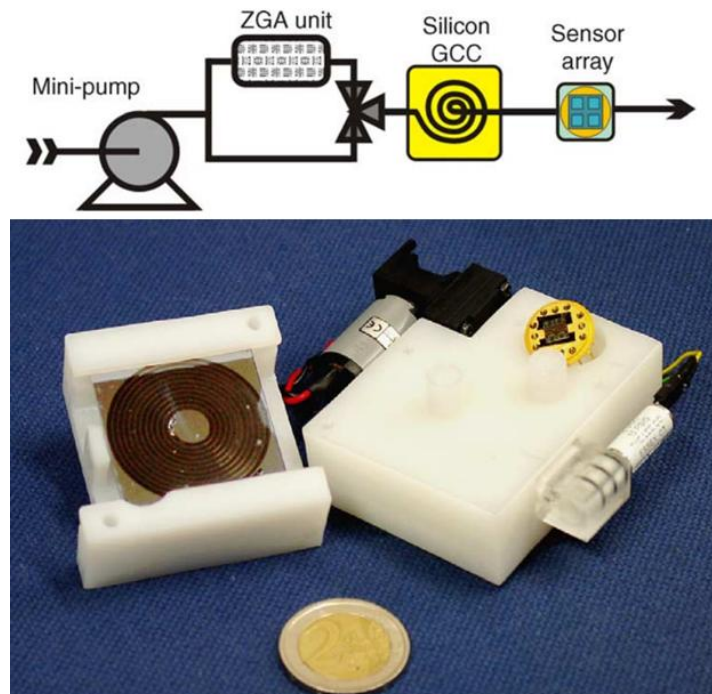


Ilustración 5 Microcromatógrafo de gases miniaturizado [13]

Este estudio concluye dando por válido el método desarrollado, habiendo probado diferentes longitudes de columna y diferentes presiones del gas portador, que en este caso emplea

aire sintètic ($80\% \text{N}_2 - 20\% \text{O}_2$), consiguiendo separar los diferentes VOCs en fase vapor en la microcolumna y detectándolos en diferentes intervalos de tiempo con el sensor.

Esta tecnología aun resulta difícil de desarrollar, aunque cada vez menos gracias a los avances en el campo de la microfabricación. El problema que esta presenta, es que simplemente supone una reducción en el espacio usado y que se puede hacer un sistema de esta tipología portátil, pero no se puede emplear para hacer medidas rápidas ni continuas por tal de controlar la calidad del aire en un ambiente, dado que siguen siendo necesarias medidas de más de 30 minutos por tal de conocer los resultados de una muestra.

1.2.4. Narices electrónicas – e-noses

Las narices electrónicas, conocidas ampliamente como *e-noses*, están siendo un campo de estudio y desarrollo hoy en día ya que pueden llegar a ser una solución a los problemas que tanto la industria, como en este estudio se plantean. Aparte, también tienen un mayor campo de aplicación orientados a otros sectores más puros en cuanto a olores, incluso pudiendo llegar a detectar explosivos o sustancias de contrabando como un perro olfateador, lo que indica que pueden llegar a ser dispositivos muy sensibles en sus medidas y lograr una detección muy buena [14].

Las narices electrónicas, como su nombre bien indica, se empezaron a estudiar y crear para **tratar de simular el funcionamiento de la nariz humana**. Para ello, se emplean múltiples y diferentes sensores químicos, normalmente conformados en una matriz, que tratan de replicar los receptores nasales humanos. Cada uno de estos sensores responde de diferente manera ante el mismo olor, lo que hace que combinando las diferentes respuestas ante las mismas sustancias, se pueda llegar a determinar los compuestos presentes en una medida, siempre con apoyo de un software por tal de reconocer el patrón de las señales.

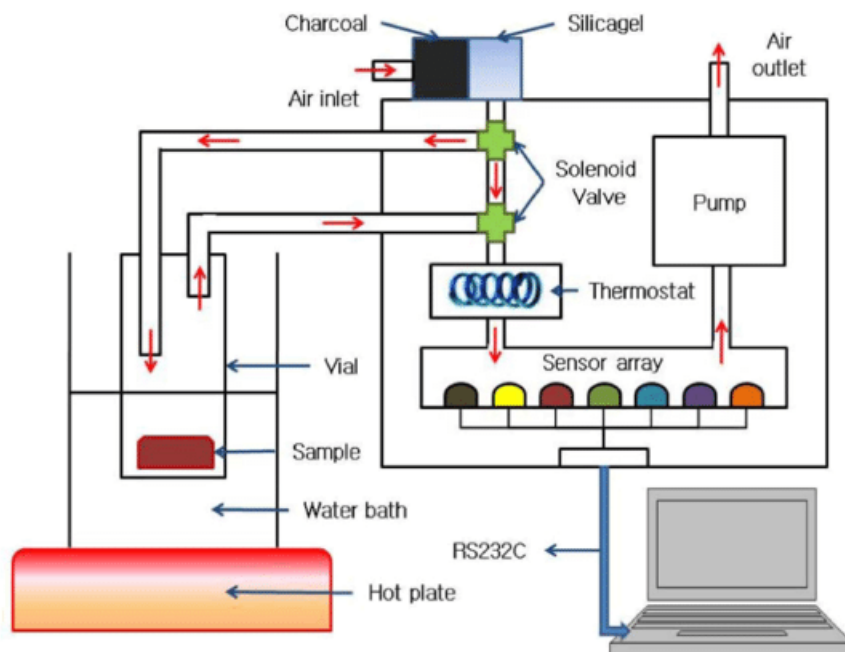


Ilustración 6 Diagrama de un sistema de nariz electrónica [15]

El principal problema que presenta este tipo de tecnología, es que no solo se emplea un sensor, se emplean múltiples sensores que reaccionan de manera diferente a la misma muestra, esto hace que este tipo de tecnología sea más cara en cuanto a electrónica, en cuanto a mantenimiento, hace que tenga más puntos de posibles fallos y se necesite de una calibración precisa y muy compleja.

En cuanto a datos generados, estos dispositivos generan un conjunto de datos mucho mayor en comparación a un solo sensor, lo que hace que se necesite de un sistema informático avanzado para poder recoger y procesar los datos que se toman en cada medida. Estos datos, primero de todo se normalizan y luego se reducen mediante diferentes métodos y a través de diferentes características, por tal de poder obtener una representación de estos en 2D o 3D, la cual servirá para poder comparar visualmente los datos [16].

Los diferentes métodos por los cuales deberán pasar los datos por tal de poder ser procesados, son diferentes técnicas estadísticas que pretenden reducir y reordenar los datos desde un punto de vista matemático. Las técnicas más utilizadas en este tipo de caso es la consecución de dos técnicas. Una vez normalizados los datos, primero se aplica la técnica de Análisis de Componentes Principales (PCA) [17], técnica que consiste en la representación de datos en mínimos cuadrados y que convierte un conjunto de observaciones con variables correlacionadas, en un conjunto de valores de nuevas variables linealmente no correlacionadas nombradas componentes. El aplicar esta técnica, permite a continuación, poder aplicar métodos de clasificación de datos, el más usado en este caso es el conocido como “k vecinos más próximos” (k-NN) [REF], este es un método de aprendizaje supervisado perteneciente al conocido *Machine Learning*. El k-NN es un método de clasificación no paramétrico que estima el valor de la función de densidad de probabilidad de que un elemento pertenezca a una clase a partir de la información proporcionada por el conjunto de prototipos [18].

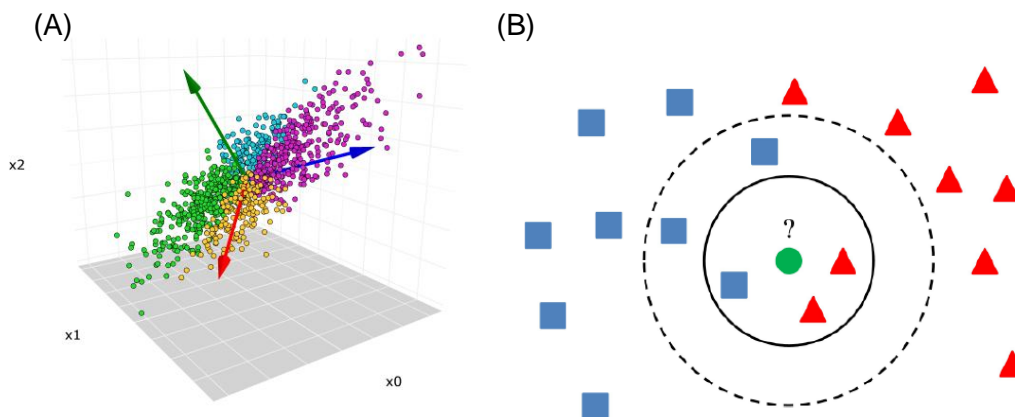


Ilustración 7 (A) Representación gráfica de PCA [19] (B) Representación gráfica de k-NN [20]

1.2.4. Sensores de gases basados en microfluídica

Esta novedosa tipología de sensores, se está estudiando y desarrollado hoy en día como un método alternativo a las técnicas ampliamente conocidas y desarrolladas presentadas

anteriormente. Esta se presenta principalmente como una alternativa del tipo de las *e-noses*, pero más sencilla y barata en cuanto a fabricación, puesta a punto y utilización de la misma [21].

Esta tipología, en la que se basa este estudio, consiste en un solo sensor de aire de tipo cualitativo, normalmente de construcción MOS (Metal Oxide Semiconductor), aislado y colocado al final de un microcanal, el cual sirve como entrada de la muestra a medir, y que puede ir o no recubierto de múltiples materiales, incluso con varias capas de diferentes tipologías. Con este conjunto, se pretende que el sensor de gases cualitativo varíe la respuesta dependiendo del gas que se esté midiendo, incluso pudiendo llegar a detectar diferentes compuestos en una muestra de gases con mezclas. De esta manera, se puede conseguir que el **sensor pueda llegar a ser selectivo** con diferentes sustancias.

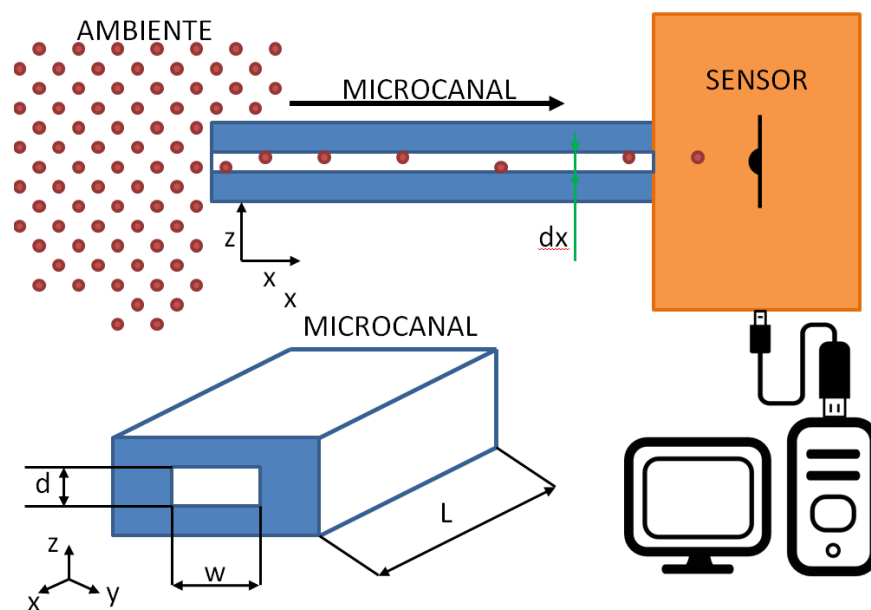


Ilustración 8 Diagrama de un sensor basado en microfluídica

Hoy en día, ya existen diversos estudios impulsados por diferentes universidades, en los que se está estudiando y demostrando la funcionalidad de esta nueva tipología de sensores. Algunos de estos estudios están creando todo el conjunto desde cero, es decir, están fabricando propiamente el sensor junto con una caja que lo contenga, el microcanal, que es la parte principal del estudio, y están también definiendo una metodología de ensayos con la que buscan demostrar, medir y comparar estas diferencias por tal de poder definir una caracterización del conjunto. También, otros estudios están empezando a estudiar el efecto de diferentes geometrías del microcanal [21], [22].

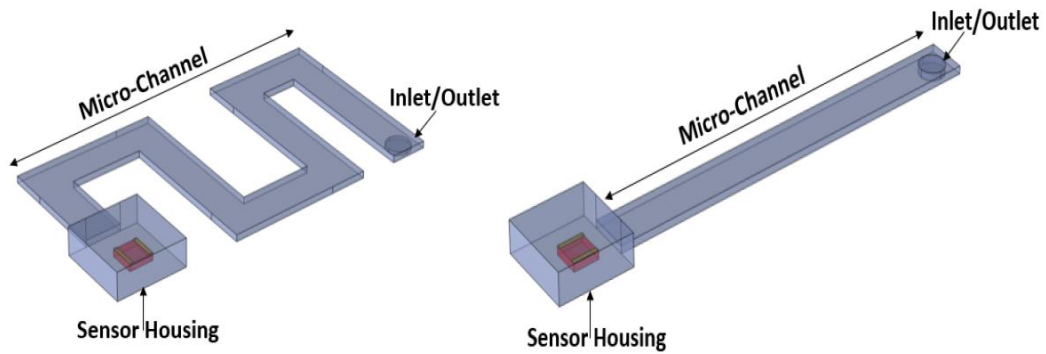


Ilustración 9 Diferentes geometrías de microcanal de [22]

Como ejemplo tenemos diversos estudios [23]–[26], los cuales se basan en esta tipología de sensores y muestran las diferentes señales que se obtienen con un sensor de tipo MOS comercializado, con diferentes tipologías de microcanales con múltiples recubrimientos, bajo muestras de diferentes compuestos, desarrollando para todo ello un sistema de medición y una metodología de ensayo.

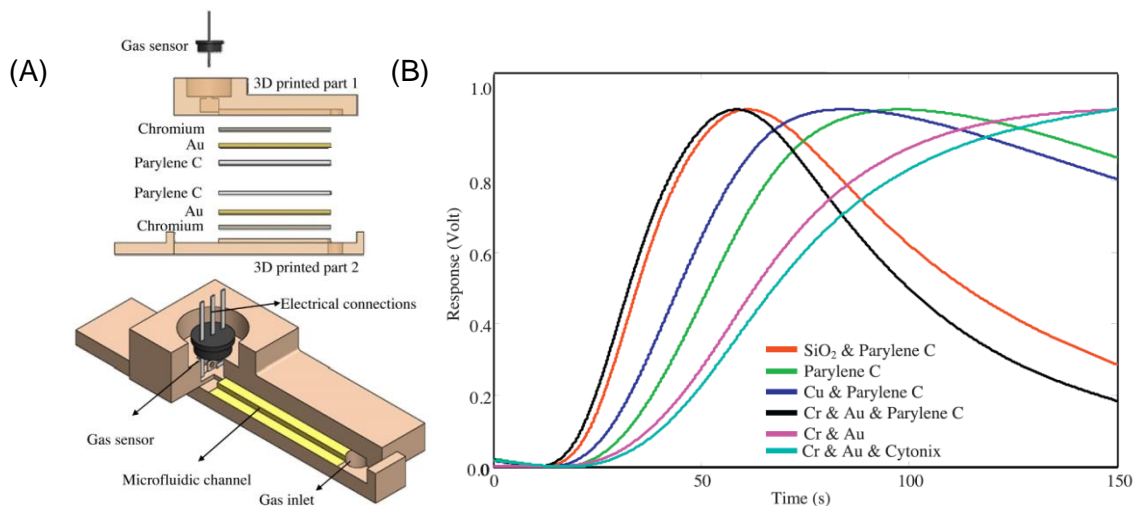


Ilustración 10 (A) Dispositivo y (B) resultados del estudio con diferentes microcanales [26]

Estos resultados están extraídos del estudio [26] anteriormente citado, con los diferentes recubrimientos en los microcanales que se indican en el mismo gráfico, los cuales tienen la misma geometría y ensayados con una concentración de etanol de 2000ppm en todos los casos. En este gráfico se puede observar la **influencia de los diferentes compuestos con los que se recubren o se componen los microcanales**. Esto es debido a que los diferentes materiales tienen una distinta interacción con la sustancia a medir.

En este trabajo no solo se han estudiado diferentes recubrimientos de los microcanales, también se han estudiado **diferentes medidas de microcanal**, para ver cual es más selectivo, llegando a la conclusión de que el alto del microcanal d es la variable que más influye, haciendo que el conjunto sea **más selectivo mientras más bajo, estrecho y largo sea el microcanal**.

En este estudio, una vez definido un microcanal, se ha estudiado la respuesta de esta construcción ante diferentes sustancias y con diferentes concentraciones, por tal de poder definir las curvas tipo que estas sustancias tienen.

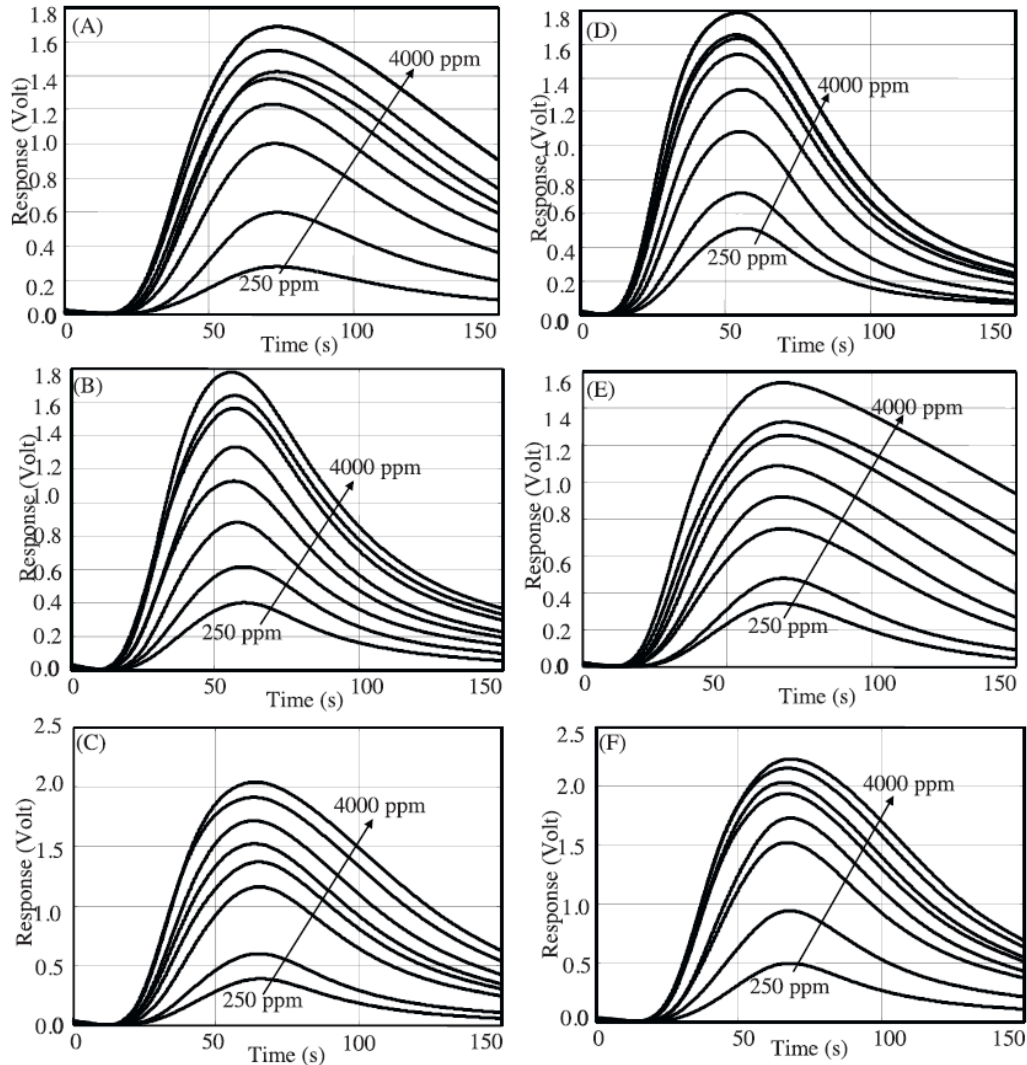


Gráfico 1 Diferentes respuestas del conjunto sensor - microcanal para 8 concentraciones (250ppm – 4000 ppm) de las sustancias (A) 2-Pentanol, (B) Methanol, (C) Ethanol, (D) Acetone, (E) 2-butanone, and (F) 2-pentanone [26].

El estudio [23], finaliza mostrando los resultados según el sistema usado para la diferenciación de sustancias de las medidas, en el cual se consiguen aislar las diferentes sustancias en núcleos claramente diferenciados.

Otro estudio desarrollado en el mismo campo [27], [28] pretende estudiar y cuantificar los efectos de la **interacción** y la **difusión** para poder realizar las diferenciaciones entre sustancias y/o compuestos. Con ello, pretende tratar de mejorar los estudios relacionados con los catalizadores sólidos, proveyendo de una metodología de pruebas de los diferentes materiales a estudiar más barata, simple y que pueda resultar efectiva para poder marcar un rumbo para el posterior desarrollo.

Para ello, este estudio emplea el mismo sensor comercial que en el estudio anterior, pero utiliza microcanales con otros recubrimientos y otras medidas más típicas y semejantes a las de un catalizador.

Los resultados que se obtienen de los ensayos en este segundo estudio, son gráficos del mismo tipo que los mostrados en el Gráfico 1, referentes al estudio presentado con anterioridad. Sin embargo, los datos que estos proporcionan, se van a usar para tratar de resolver las ecuaciones que en el estudio se plantean, y hacen referencia a diferentes coeficientes relacionados con la adsorción y la difusión.

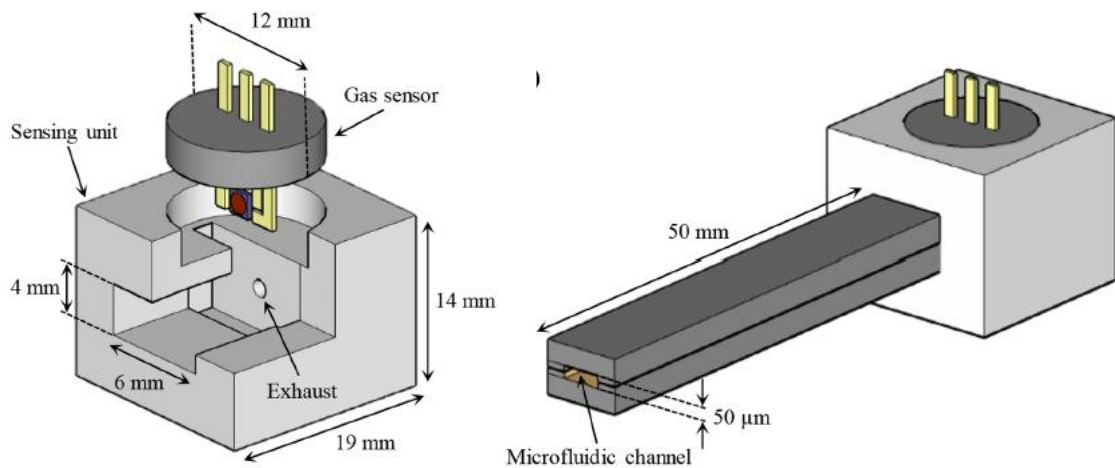


Ilustración 11 Microsistema empleado en el estudio [27]

Un punto que se marca muy a tener en cuenta en este estudio, es que se trabaja a temperatura ambiente, aspecto que hace que no se puedan tener en cuenta los fenómenos que realmente ocurren en los catalizadores. Aun así, los parámetros que se extraen como resultados, son próximos y comparables a parámetros tomados como referencia y recogidos de terceros estudios.

Finalmente este estudio concluye presentando una tabla de datos con los coeficientes de las formulas teóricas que en el mismo se presentan y se hacen referencia, y dando por válido el método, ya que comprueban que este es replicable y reproducible. Todo ello sin olvidar y remarcando que el tipo de sensor empleado no es útil para una recreación fehaciente y propia del sistema que se quiere recrear, dado que este no es sensible a los gases inertes y pasivos como el CO_2 o el N_2 , indicando como alternativa, introducir un sensor de otra tipología, como puede ser un sensor óptico.

Este estudio, se va a centrar en la fabricación de canales microfluídicos rectos, recubiertos con polidimetilsiloxano (PDMS). En este trabajo se quiere estudiar el efecto que tiene el recubrimiento de PDMS en la selectividad del propio microcanal, así como el efecto del grosor de la propia capa polimérica. Para ello, se va a desarrollar una metodología de ensayo semejante a las que emplean los estudios anteriormente mostrados, realizando una configuración de elementos propia.

En este caso, se va a emplear un **sensor de gases comercial**, tal y como se vende en cuanto a la electrónica de control, es decir, sin ningún tipo de modificación en cuanto a la placa de control, por tal de poder visualizar si el PDMS es útil para esta aplicación. Juntamente con este sensor, se va a tener que **diseñar una caja** que lo contenga y aisle, y la cual emplee una manera de conectar o introducir el microcanal en la misma, de igual manera que se ha hecho en los otros estudios. También se han elegido dos sustancias de diferente tipo para poder realizar las medidas y ver como el microcanal y el PDMS afectan a estas, estas sustancias son el **etanol** y el **acetato de etilo**.

Finalmente, se va a tener que **diseñar y crear un método de fabricación de los microcanales**, los cuales son la base principal del estudio. Estos se van a realizar en diferentes medidas por tal de poder buscar la medida óptima con la que obtener una buena selectividad, sin dejar de lado que el tiempo de recuperación no sea muy largo.

2. TEORÍA

En este apartado se van a explicar de manera detallada todos los principios físicos que aparecen y se utilizan en el desarrollo de las medidas de esta técnica, para poder comprender de mejor manera las medidas que se obtienen y poder realizar modificaciones en el sentido que se está buscando.

También se van a exponer las reacciones que aparecen y los métodos matemáticos que se van a emplear, dejando así, todos los principios que se prevén emplear en el desarrollo de este trabajo explicados.

Los principios que aquí se van a explicar son:

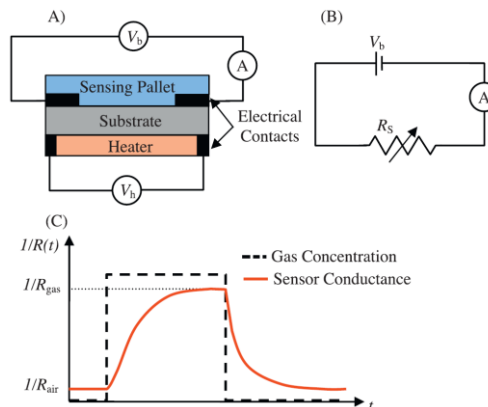
- Sensor MOS.
- Interacciones físicas.

Previo a estos principios, se van a exponer los elementos empleados en el estudio que intervienen en la teoría.

2.1. Sensor MOS (Metal Oxide Semiconductor o Oxido de Metal Semiconductor)

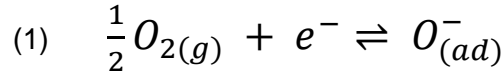
En los estudios de este tipo, en los que se requiere un elemento sensible a los VOCs para poder medirlos, se acostumbra a utilizar sensores de tipo MOS (Metal Oxide Semiconductor o Oxido de Metal Semiconductor). En este estudio en concreto, se utiliza un conjunto sensorial comercializado por SENSIRION que emplea un sensor de esta tipología para poder realizar las mediciones [29].

El sensor tipo MOS, es un sensor quimio-resistivo, formado por una capa de óxido metálico depositado encima de un sustrato cerámico, el cual por la otra cara tiene un micro calentador resistivo, todo ello a escala milimétrica [23], [30].



**Ilustración 12 (A) Esquema sensor MOS (B) Circuito eléctrico equivalente de un sensor MOS (C)
 Respuesta tipo de un sensor MOS [26]**

Este sensor mide la conductancia de la capa de óxido metálico, la cual varía según las condiciones ambientales, como con la concentración de oxígeno, mediante una reacción de equilibrio [30]. Esta reacción es:



En el caso en el que el sensor mide VOCs, las reacciones con el oxígeno, hacen que este incremente la conductividad. Esta reacción ocurre en el momento en el que el sensor está midiendo y una molécula entra en contacto con la superficie metálica, y genera de forma automática una segunda reacción, la cual es despreciable debido a la gran diferencia de concentraciones que esta primera reacción supone sobre la segunda.

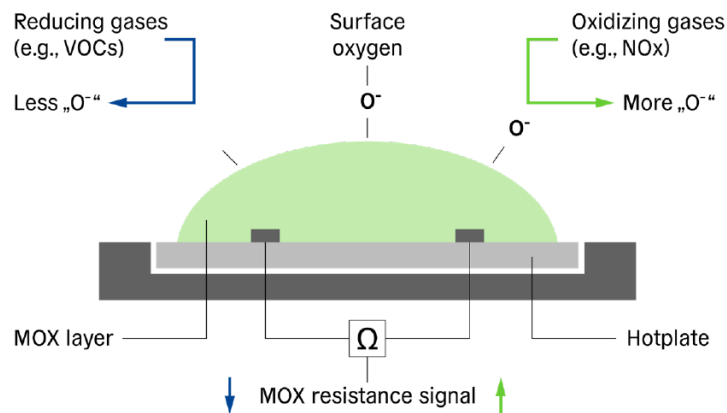


Ilustración 13 Funcionamiento sensor MOS [29]

Como se puede observar en la reacción, es de doble sentido debido a que el óxido superficial siempre trata de estar equilibrado en todo momento, en lo que a carga se refiere. Esto permite poder distinguir entre **reacción de medición** y **reacciones de recuperación**. El total de estas reacciones se puede describir como:

$$(2) \quad \frac{dC_{ss}}{dt} = k_{fs} C_g [C_{ps} - C_{ss}] - k_{bs1} C_{ss} C_{O_2} + k_{bs2} [C_{ps} - C_{ss}]^2$$

Donde C_g es la concentración del gas a medir, C_{ps} es la capacidad molar superficial, C_{ss} es la concentración de sitios vacíos (electrones libres) sobre el sensor, C_{O_2} es la concentración de oxígeno y k_{fs} , k_{bs1} y k_{bs2} son las constantes de velocidad de reacción.

2.2. Interacciones físicas

En este apartado se va a explicar desde un punto de vista físico y matemático los principios que se buscan recrear e intervienen en la experimentación, para así tratar de entender las medidas obtenidas en el desarrollo y poder evaluar el resultado [23], [26], [30].

Las medidas en este estudio se van a obtener a través de un sensor de tipo MOS, explicado anteriormente. En la respuesta de este sensor, no se aprecian diferencias en la medida de

diferentes compuestos, o una mezcla, en el caso de una medida directa, tal y como se muestra en la siguiente ilustración.

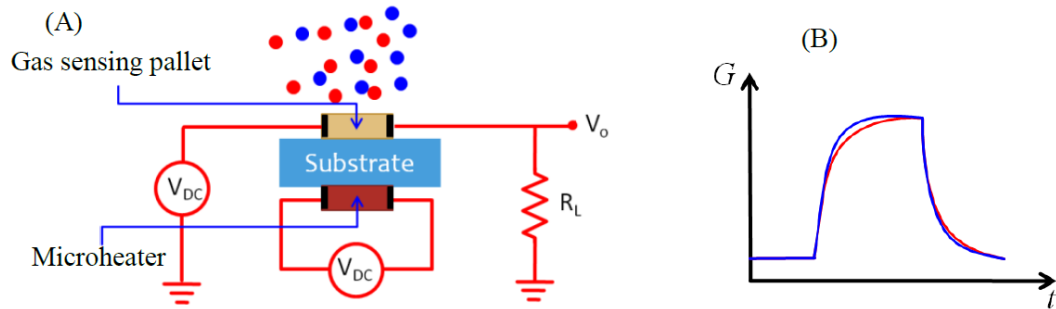


Ilustración 14 (A) Medida directa de un sensor MOS y (B) la respuesta normalizada de dos sustancias
 [26]

El sensor, pero, no va a medir las muestras de manera directa, lo va a hacer haciendo pasar el gas a medir a través de un microcanal. Esto hace que las diferentes sustancias que se quieran medir o que componen una muestra, lleguen con diferentes intervalos de tiempo, mejorando de forma muy notable la selectividad del sensor y haciendo las medidas de diferentes sustancias, diferenciables entre sí.

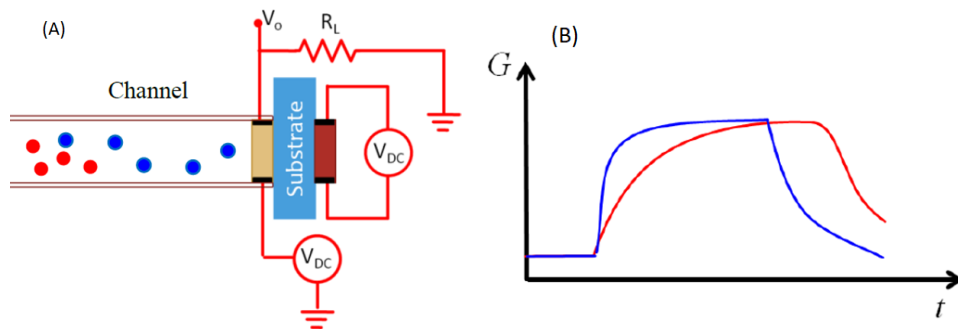


Ilustración 15 (A) Medida de un sensor MOS a través de un microcanal y (B) la respuesta normalizada de dos sustancias
 [26]

Esto ocurre debido a que las sustancias en el microcanal se separan por la **difusión** de cada una a través del microcanal y por la **interacción** que cada sustancia presenta con las paredes de este. Estos principios son dependientes de cada sustancia y hacen que esta llegue antes o después al sensor, lo que modifica la respuesta temporal del mismo.

Desde un punto de vista físico, el principal fenómeno que describe la concentración a lo largo de un canal (de dimensiones de pocos milímetros, pero NO micro), $C(x,t)$, es el de **difusión**. Este consiste en la dispersión de las partículas de una región con alta concentración de una o varias sustancias a una región con menor concentración, tratando de homogeneizar la concentración, hasta tener una distribución uniforme de la sustancia en el total de la región [23], [31]. Esto sucede gracias al movimiento aleatorio de las partículas, autopropulsadas debido a su propia energía térmica. Este fenómeno se explica a través de las **leyes de Flick** y en este estudio se puede representar matemáticamente a través de la siguiente fórmula:

$$(3) \quad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la sustancia en el medio empleado, en este caso, en el aire, la cual depende de manera directa del peso molecular de la sustancia.

Si las dimensiones del canal se reducen a escala micrométrica, el ratio de superficie – volumen del microcanal aumenta de manera considerable, haciendo que otros principios físicos adquieran relevancia, como puede ser la **adsorción** o la **absorción**, fenómenos que se presentan por la interacción de las moléculas de los gases a medir con las paredes del microcanal.

En primera instancia, tendremos la adsorción, en el caso de este estudio, concretamente la nombrada **fisisorción** o **adsorción física**, que aparece cuando una molécula de un compuesto en fase vapor se encuentra a distancias comparables a las atómicas de una superficie, entonces esta se verá atraída por las fuerzas de los dipolos, generalmente, fuerzas de **Van der Waals**[32]. Este fenómeno de adsorción depende, principalmente de la naturaleza de los agentes, clasificando los adsorbentes en tres tipos: que contienen oxígeno, a base de carbono, o a base de polímeros. En el caso de este estudio, se recubrirá el microcanal de PDMS, un polímero, por lo que el adsorbente será de tipo polimérico [33].

El PDMS resulta ser un polímero no polar o hidrofóbico, por lo que presenta una mayor afinidad con cualquier sustancia, en este caso VOCs, no polare. De esta manera, en este estudio, el PDMS debería tener una mayor interacción con el acetato de etilo, sustancia menos polar que el etanol, como así determina la constante dieléctrica presentada en la siguiente sección del documento.

Teniendo en cuenta el fenómeno de fisisorción, juntamente con el de difusión anteriormente visto, la concentración a lo largo de un microcanal se puede representar de la siguiente manera:

$$(4) \quad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_S(x,t)}{\partial t}$$

Donde C_S es la concentración de moléculas adsorbidas por las paredes interiores del microcanal. Si se posiciona el eje longitudinal del microcanal como eje X, poniendo en 0 la entrada de partículas al microcanal y en L el sensor, tal y como se presenta en la ilustración 10, se puede asumir que la concentración perdida por la adsorción $C_S(x,t)$ es:

$$(5) \quad C_S(x,t) dV = \theta(x,t) C_a dA$$

Donde C_a representa la densidad superficial de adsorción y θ hace referencia a la fracción superficial de sitios con adsorción ya ocupados entre la totalidad de estos sitios y se calcula a través de:

$$(6) \quad \theta(x,t) = \frac{\alpha C(x,t)}{1+C(x,t)}$$

Donde α es la constante de adsorción de Langmuir [34], coeficiente modificador que depende de la energía ligada a la absorción y de la temperatura.

Por otra parte, el diferencial de volumen y el de área, se definen como:

$$(7) \quad dV = Wd \, dx$$

$$(8) \quad dA = 2(W + d) \, dx$$

Donde W es el ancho del canal y d el alto, tal y como se define en la ilustración 10.

Realizando las sustituciones de las ecuaciones 4, 5 y 6 presentadas anteriormente en la ecuación 3, y teniendo en consideración que el ancho (w) es mucho mayor al alto (d) del canal, se obtiene:

$$(9) \quad C_S(x, t) = \frac{2C_a}{d} \frac{\alpha C(x, t)}{1 + C(x, t)}$$

Combinando los dos principios físicos, se obtiene la ecuación de difusión – fisisorción, se obtiene la siguiente ecuación que describe la concentración a lo largo de un microcanal en el tiempo.

$$(10) \quad \left(1 + \frac{2C_a}{d} \frac{\alpha}{(1 + C(x, t))} \right) \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

Finalmente, queda por añadir la **absorción**, fenómeno que ocurre debido a que el PDMS es altamente poroso, que unido a la hidrofobicidad del material, hace que pueda absorber moléculas de pequeño tamaño de sustancias volátiles no polares [35]–[37]. En esta cuestión, el acetato de etilo debería ser más absorbido por el PDMS que el etanol, por la afinidad que estos compuestos presentan, lo que debería repercutir en la selectividad del canal.

El efecto de este fenómeno, en todos los estudios semejantes, no se ha tenido en cuenta debido a la baja o nula presencia que a este se le atribuye. Esto es debido a la baja absorción que presentan los recubrimientos que en esos estudios se emplean. También es debido al bajo tiempo de interacción entre la sustancia a ensayar y las paredes de los microcanales. Otra razón es que se le atribuye una velocidad de absorción muy baja en relación a la difusión del gas en el aire, por lo que el efecto es relativamente nulo.

En este trabajo, pero, se van a estudiar los posibles efectos de este principio, generando variantes de microcanales con diferentes grosores de la capa de PDMS, para ver si este tiene algún efecto sobre el tiempo de respuesta en microcanales del mismo tamaño interior.

3. EXPERIMENTACIÓN

Para realizar los experimentos que traten de validar las hipótesis propuestas, en este estudio se va a trabajar la manera de definir toda la parte experimental de la forma más sencilla posible y aprovechando al máximo los recursos ya presentes en la universidad, consiguiendo de esta manera, reutilizar diferentes elementos claves para este estudio, minimizando los gastos de una manera muy notable.

A continuación, se van a explicar y describir los elementos utilizados para poder crear y definir el proceso experimental de este estudio. Estos elementos se van a dividir en los siguientes subgrupos:

- **Substancias a emplear:** Por tal de poder conocer diferentes datos de importancia de estas.
- **Sensor:** Se explican las características del sensor comercial que se utiliza para las medidas, y las medidas que este puede extraer.
- **Diseño:** Se exponen la totalidad de elementos creados y diseñados para poder realizar las medidas requeridas. Estos comportan el canal microfluídico, base principal de este estudio, y la caja impresa en 3D. Junto a ellos se recogen los requisitos e ideas entorno a las que se han realizado estos elementos.
- **Fabricación:** Se explica de manera detallada el proceso seguido para la fabricación de los microcanales a ensayar.
- **Set de medidas:** En el que se definen las diferentes condiciones bajo las que se van a realizar los ensayos.

3.1. Substancias empleadas en el estudio

En este apartado se explican de manera algo más detallada las substancias y compuestos empleados para el desarrollo del estudio de tal forma que la parte teórica se pueda comprender de mejor manera.

Como **substancias a ensayar** se van a utilizar el **etanol** y el **acetato de etilo**. Estas substancias son muy volátiles, con olores bastante intensos y ampliamente empleadas hoy en día en estudios relacionados con gases.

Por una parte, el **etanol**, conocido también como alcohol etílico (C_2H_5OH), se ha escogido debido a que es una substancia altamente conocida, y la más utilizada para los estudios de medidas de vapores de este tipo, llegando a ser usada como referencia para calibraciones de sensores de gases de todo tipo.

Por otra parte, el **acetato de etilo**, o etanoato de etilo ($C_4H_8O_2$), se ha elegido en contraposición al etanol, ya que es un éster con propiedades parecidas al etanol, pero de naturaleza diferente, lo que generará medidas completamente diferentes en el sensor.

Algunos datos de interés de estas substancias son los que se muestran a continuación, extraídos de las fichas técnicas presentes en el **anexo II**:

Característica	Etanol	Acetato de etilo
Formula química	CH ₃ -CH ₂ -OH	CH ₃ -COO-CH ₂ -CH ₃
Densidad [kg/m ³]	789	902
Punto de ebullición [°C]	78.37	77.1
Masa molar [g/mol]	46.07	88.11
Constante dieléctrica	24.5	6.02

Tabla 1 Propiedades etanol y acetato de etilo

Finalmente, otro componente clave que se va a utilizar en el desarrollo de este estudio es el **PDMS**, concretamente el **Sylgard 184**. Este se va a usar para recubrir las paredes interiores de los microcanales con diferentes grosores, por tal de generar una superficie a interactuar con el etanol y el acetato de etilo.

El PDMS, polidimetilsiloxano o dimeticona ((C₂H₆OSi)_n), pertenece a la familia de las siliconas, y es el polímero orgánico basado en silicio más común, utilizado y conocido hoy en día. Este es transparente, inocuo, ignífugo e inerte y se utiliza en aplicaciones tan diversas como aditivos alimenticios, lubricantes, recubrimientos resistentes al calor o lentes de contacto.

Este es un polímero muy utilizado también en aplicaciones de microfluídica para la realización de microcanales gracias a sus propiedades, ya que este es **no polar**, biocompatible, y una vez reticulado este queda con una superficie hidrófoba, haciendo que solo disolventes potentes lleguen a modificar de manera significativa el tamaño de este, siendo la diisopropilamina, la sustancia que hace que este se hinche al máximo [38].

Para más datos de interés, consultar la ficha técnica en el **anexo II**.

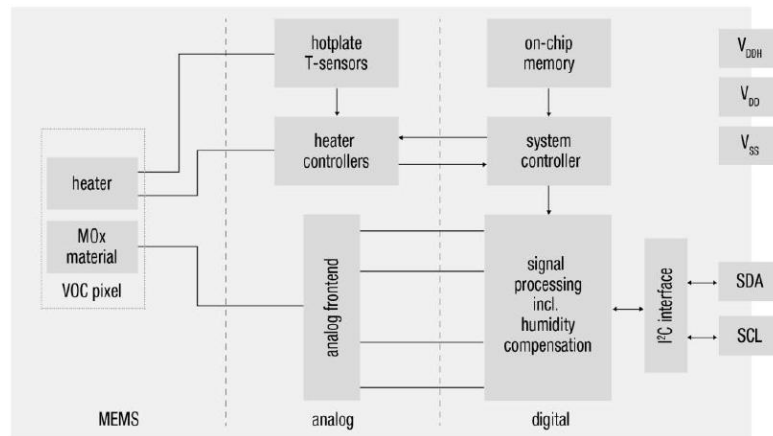
3.2. Sensor MOS

En este apartado se va indicar las características y funcionamiento del sensor utilizado en la experimentación de este estudio. La información referente a las fichas técnicas, se encuentra disponible en el **anexo II**.

Para este estudio se va a usar el conjunto sensor y controlador **SEK-SVM40**, manufacturado por **SENSIRION**. Este está clasificado como un sensor de aire cualitativo de interior para medir VOCs. Este sensor presenta muy buen conjunto de características junto a un software muy sencillo de usar e interpretar, lo que hace que se a una opción muy interesante.

El conjunto del sensor está conformado por los siguientes grupos de piezas:

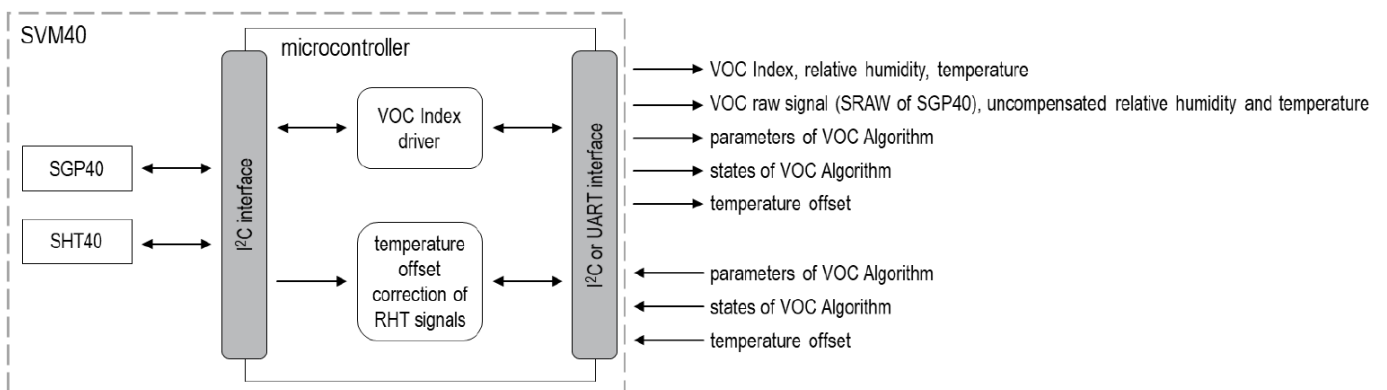
- El propio **sensor de aire** llamado **SPG40**, que es la pieza clave que realiza las mediciones y la cual presenta el siguiente diagrama de bloques:



Il·lustració 16 Diagrama de blocs parte sensor SPG40 de SENSIRION [39]

Este sensor es de tipo MOS y obtiene medidas de la calidad del aire compensadas en humedad y temperatura gracias al sistema de calentador junto con el sensor, lo que permite tener medidas mucho más exactas y menos cambiantes entre diferentes sensores de la misma tipología. Esto hace que esta conjunto sea fácilmente intercambiable en un sistema completo sin que este sufra casi desajustes.

- El **controlador SVM40**, el cual sirve para recoger, adaptar y comunicar al ordenador las medidas que el anterior obtiene. Este tiene el siguiente diagrama de bloques:



Il·lustració 17 Diagrama de blocs parte controlador del conjunto SVM40 de SENSIRION [40]

Toda la parte del controlador ayuda a gestionar y traducir todas las medidas que el sensor obtiene, y realiza la parte de cálculo para poder obtener los resultados.

Los resultados se muestran a través de la pantalla de un ordenador, el cual ha de tener instalado el programa de la marca del sensor, **SENSIRION CONTROL CENTER**. Este programa permite ver las medidas que se están realizando a tiempo real, guardarlas para su posterior visualización y procesado, y modificar parámetros relativos a la parte del controlador, como es la frecuencia de muestreo o las ganancias del sensor.

En este programa se obtienen un total de 6 señales los cuales están distribuidos tal y como se muestra en las siguientes ilustraciones:

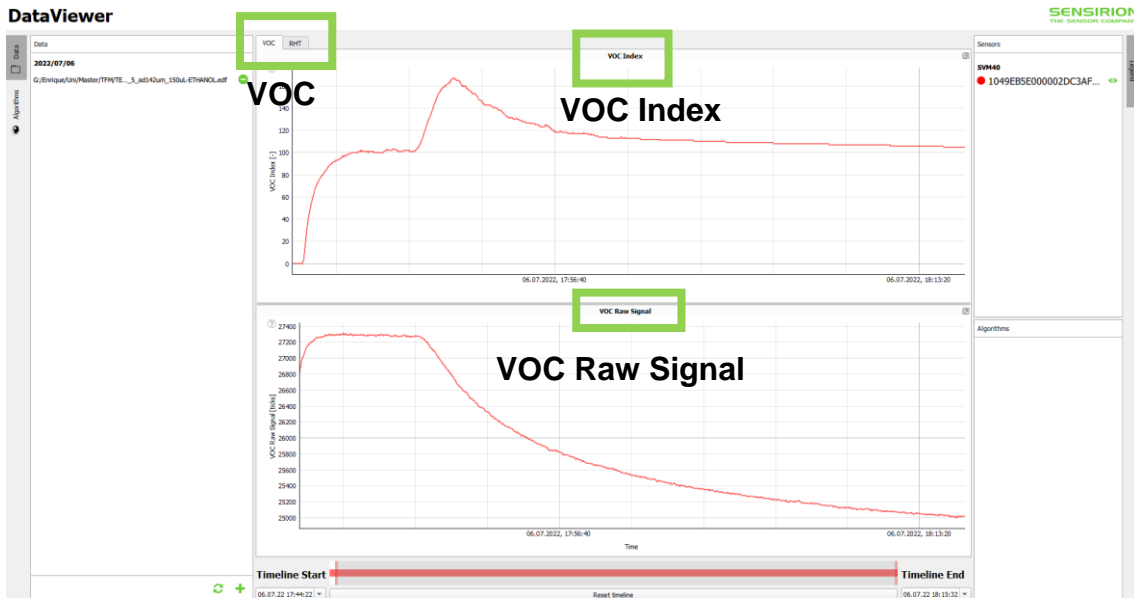


Ilustración 18 Pantallazo de DataVier de Sensirion, ventana VOC

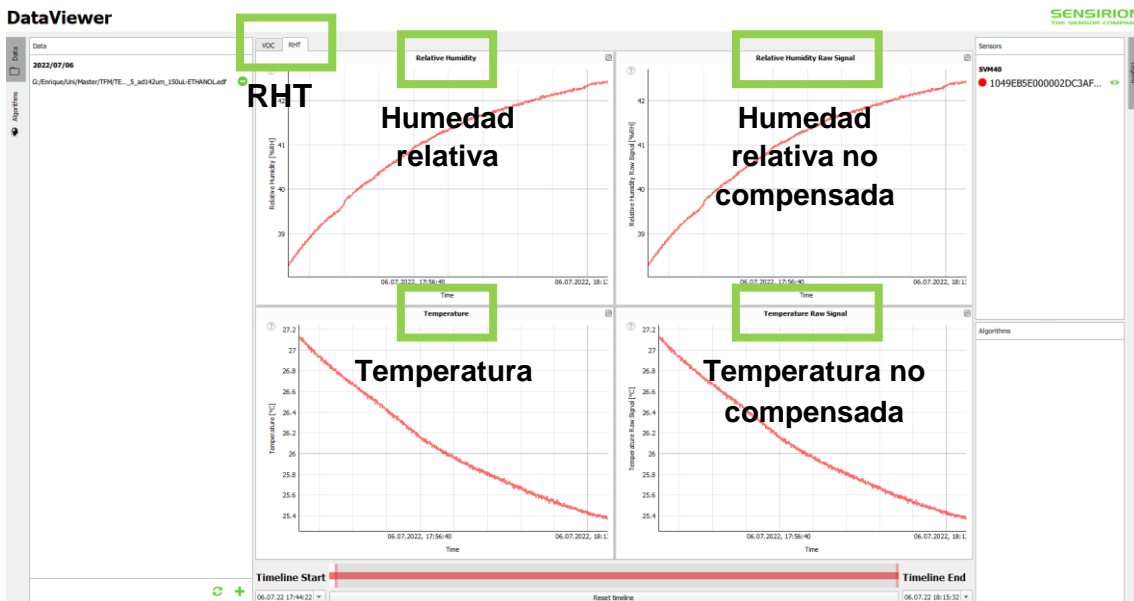


Ilustración 19 Pantallazo de DataVier de Sensirion, ventana RHT

Ordenando estos gráficos por importancia y por toma directa del sensor, representan la siguiente información:

- VOC raw signal**: Escalado en ticks, la información que este gráfico muestra es directamente proporcional a la impedancia del sensor en cada momento de la medida a tiempo real [40]. Este es el dato relevante en lo relativo a este estudio y que muestra el cambio de la impedancia de la capa de óxido metálico del sensor, por tal de buscar el equilibrio electrónico, a través de las reacciones químicas explicadas en el apartado de teoría. De este gráfico, es del cual posteriormente, se extraerán la información de las medidas para comprobar las premisas de este estudio.

- **VOC Index:** Este es un índice creado propiamente por la marca el cual comparan a la nariz humana y funciona de la siguiente manera [41]:

La referencia generada con el historial reciente se utiliza como base comparativa para calcular la medida relativa respecto a las mediciones que se obtienen a tiempo real. De esta manera, se consigue una semejanza con la nariz humana pudiendo cuantificar la intensidad de un cambio, en caso de la nariz diferenciando si se trata de un olor más o menos fuerte o intenso, y en caso del sensor, pudiendo cuantificar la intensidad en una escala de 1-500 en este índice, pero sin poder diferenciar los compuestos.

La medida de este índice está escalada en un rango que va de 1 a 500 puntos, siendo 100 el valor que indica estabilidad, de 101 a 500 una bajada en la calidad del aire respecto a la referencia, y finalmente, de 0 a 99 una mejora en la calidad del aire respecto a la referencia establecida.

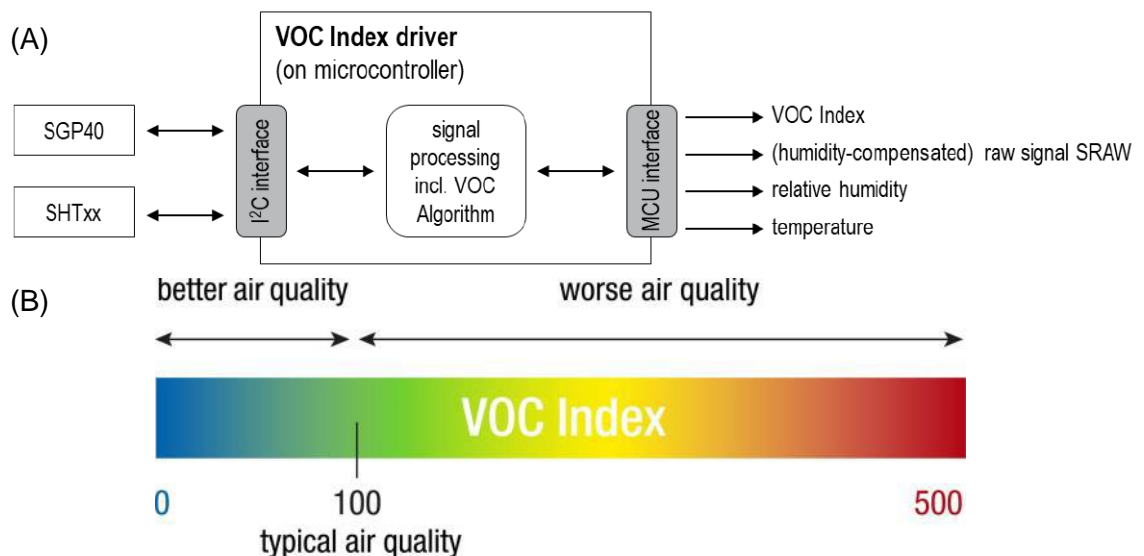


Ilustración 20 (A) Funcionamiento del proceso de señal VOC Index (B) Explicación gráfica de la señal VOC Index [40]

La propia marca indica que este índice podría ser utilizado como parámetro controlador de un sistema de ventilación y/o purificación, por tal de mantener siempre una buena calidad del ambiente en un interior.

- **Temperatura y humedad relativa:** El conjunto de la placa cuenta con un sensor de temperatura y de humedad relativa para poder conocer en todo momento las condiciones en las que este está midiendo, por tal de poderlas tener en cuenta, dado que son dos variables que en las medidas referentes a ambientes o gases, afectan de manera significativa a los resultados. Estos parámetros simplemente se tienen en cuenta por tal de poder comparar medidas.

Para más información acerca del conjunto sensorial manufacturado por SENSIRION, consultar la ficha técnica disponible en el [anexo II](#).

3.3. Diseño experimental

Este estudio tiene la finalidad de crear, diseñar y fabricar un canal microfluídico, el cual va a estar recubierto de PDMS y se va a emplear para la discretización de VOC's usando como elemento de medida un sensor comercial cualitativo. Para poder llevar a cabo las medidas de los microcanales de este estudio junto al sensor, también se va a diseñar y fabricar un receptáculo que contenga el sensor y que sirva de elemento pasivo de interconexión entre el sensor y los microcanales.

En este apartado se detallan los diseños que tienen los microcanales y la caja que contiene el sensor. Esta caja se va a diseñar tomando como referencia las dimensiones de los microcanales y la del sensor a utilizar. De esta manera, en este apartado se detalla un pequeño seguimiento de las ideas que se han tenido en cuenta a la hora de realizar los diseños y las diferentes propuestas que se han barajado como posibles y el porqué de su desestimación.

En los anexos se incluyen los planos de los elementos creados y modificados para dejar constancia de ellos y poder recrearlos en caso de querer repetir el experimento.

3.3.1. Microcanales

Para el diseño de los **microcanales**, se ha buscado un diseño sencillo tanto para fabricar y manipular, como para luego poder ensayar. Este diseño está basado en experiencias anteriores del propio laboratorio de la universidad, junto con lo visto en estudios realizados por otras universidades.

El diseño de estos microcanales es muy simple, consiste en **dos tapas de PMMA** de 20 x 40 mm y 2mm de grosor, unidas mediante un **adhesivo de doble cara** especial y específico, con un **grosor de 84 µm**. El adhesivo tiene un corte en el centro de 4 mm de ancho, lo que resultará, una vez realizado el montaje, en el espacio interior del microcanal para que pueda pasar el aire cargado con las diferentes sustancias de los ensayos. El esquema resultante de la fabricación de este sería:

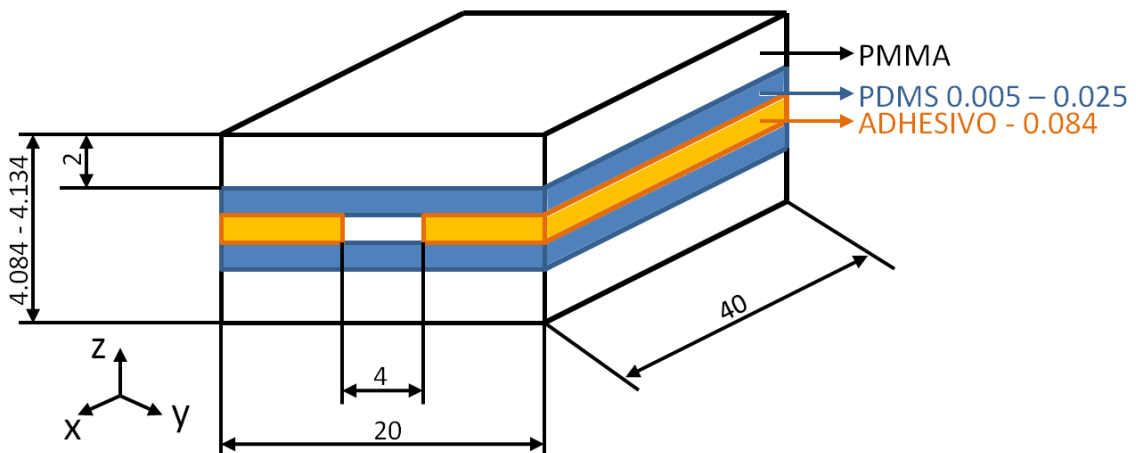


Ilustración 21 Croquis del diseño de los microcanales

Más adelante, en el apartado “**FABRICACIÓN**”, se explica de manera detallada el método de fabricación para poder realizar los microcanales.

3.3.2. Caja

Para poder realizar los ensayos pertinentes del sensor comercial junto con el microcanal, se ha realizado un elemento pasivo para conectarlos. Este consiste en un encapsulado del sensor para poderlo tener siempre en las condiciones más controladas posibles y el mismo posicionamiento en respecto al microcanal y la pecera.

Para poder realizar la caja, esta ha pasado por diferentes etapas de diseño, en las que se ha ido modificando y pensando en diferentes soluciones hasta tener el diseño final a fabricar. Incluso, una vez fabricada, se han propuesto más puntos por tal de poderla mejorar aún más, para que se ajustase a lo que se busca, en este caso, un emplazamiento sencillo para que el sensor siempre esté en las mismas condiciones. Para poder empezar a diseñar la caja, se tomaron medidas del sensor con un pie de rey.

Una vez obtenido el diseño a fabricar, la capsula se va imprimir en 3D en el FABLAB de la universidad. Esta se ha pensado en **fabricar en PLA**, material escogido por su facilidad a la hora de imprimir en 3D, por su buena resistencia, y sobre todo, porque una vez impreso **no desprende olores** punto a remarcar y a tener en cuenta en este estudio.

Los puntos clave que se han tenido en cuenta a la hora de realizar y validar el **diseño** de este componente fueron:

- Fácil montaje de la caja con el sensor y con el microcanal.
- Anclaje del sensor en la caja, a poder ser, sin uso de elementos externos a la misma.
- Entrada de aire directa al sensor, a ser posible, de manera frontal.
- Método de ensayo sencillo. Debido a que la caja iba a estar en contacto con la pecera de ensayo de algún modo, generar con el diseño un método de ensayo sencillo.
- Mayor estanqueidad del conjunto hasta llegar al sensor. Ya que para que pueda evacuar el aire, la caja necesita disponer de alguna perforación. **
- Conjunto robusto. Debido a que el sensor es bastante pequeño en comparación al cable, en estudios anteriores se habían tenido problemas con que el montaje final de estudio fuese poco robusto y las tensiones del cable de datos modificasen la posición del sensor.

** En cuanto a este punto, en los ensayos se pudo apreciar que dichas perforaciones y huecos que tenía diseñada la caja, influían de manera directa y significativa en los resultados de los ensayos y se procedió a taparlos. En caso de fabricar otra caja, esta se debería proceder a realizar con el diseño de la misma pero lo más estanco posible.**

3.3.2.1. Diseño de caja 1

Partiendo de los puntos descritos anteriormente, se empezó a diseñar y definir la caja. Una de las primeras resultantes que se dio fue:

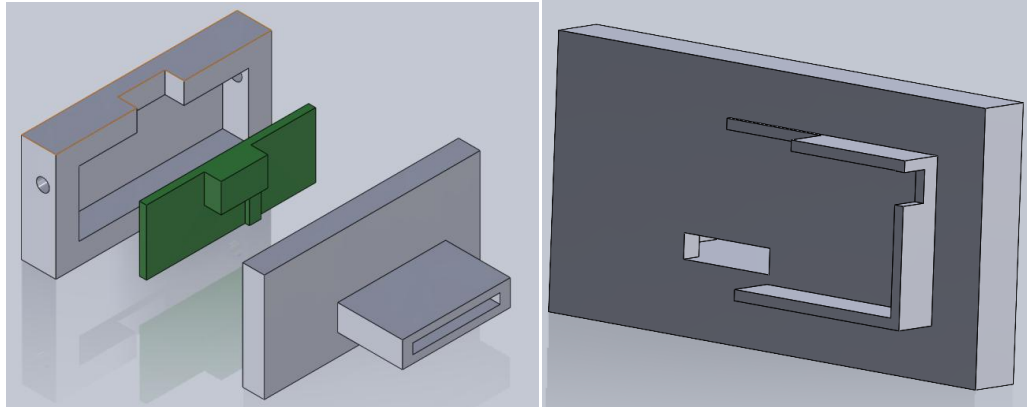


Ilustración 22 Diseño 1

Analizando esta opción, se concluyó que no era viable debido a que era una caja bastante pequeña y minimalista, que podía no llegar a aguantar la repetitividad de poner y quitar los microcanales de la tapa, y también, que podría resultar que el cable hiciese ceder al sensor en el montaje y en la posición final de ensayo. Finalmente, se percibe el problema de que la parte posterior de la tapa, en la que se quería hacer un pisador para el sensor, era demasiado complejo y justo, como para poder imprimirlo con la seguridad de que fuese a quedar bien.

Para el siguiente diseño se propone hacer una caja un poco más grande, buscar un método de cierre y simplificar el pisador interior.

3.3.2.2. Diseño de caja 2

Partiendo de la base del diseño 1 y teniendo en cuenta los puntos a mejorar, se propone el siguiente diseño a analizar:

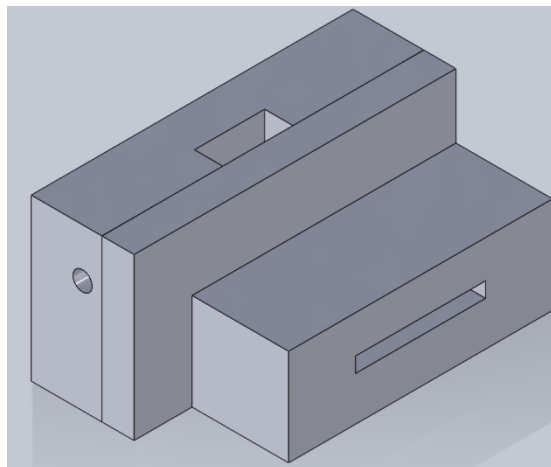


Ilustración 23 Diseño 2

El cual se descartó de manera rápida debido a que por la parte inferior y el lateral derecho no tenía buen apoyo, lo que no podría asegurar una buena estanqueidad en el montaje de la caja con la pecera.

Se empiezan a barajar diferentes maneras de realizar la unión de la tapa con la base de la caja, viendo como una de las más viables la colocación de 4 tornillos con insertos de roscas de latón. Se descartó la idea de usar pegamentos debido a que esto hace que el conjunto no sea desmontable y a demás, puede añadir olores no deseados que pueden falsear las medidas.

3.3.2.3. Diseño de caja 3

Finalmente, se propone el siguiente diseño, el cual queda como definitivo. En él, se ajustan las dimensiones de los encajes y de los alojamientos de los tornillos para poder obtener el resultado deseado.

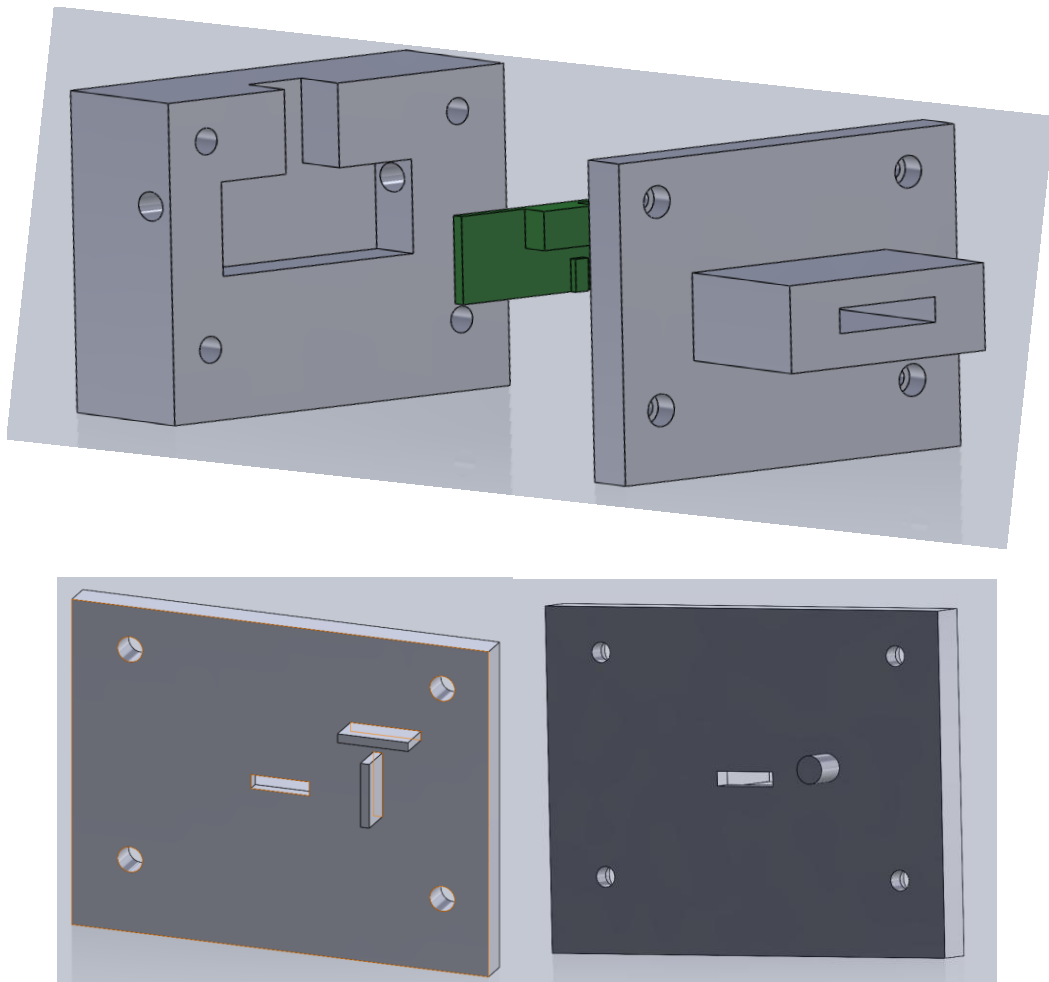


Ilustración 24 Diseño 3

Para aclarar, el alojamiento interior de la caja en el que va ubicado el sensor, no ha sufrido de modificaciones a lo largo de los diseños, por lo que se puede comparar de manera visual el tamaño de la caja entre las diferentes propuestas de diseño. En este caso, podemos apreciar el tamaño exterior de la caja, más grande que cualquier otro diseño. Se definen los alojamientos de los tornillos, que irán roscados a unos insertos de latón colocados en la pieza base de la caja.

También se proponen diferentes simplificaciones para la zona del pisador:

- **Pisador den forma de T:** sigue siendo demasiado pequeño como para poder imprimirlo con la seguridad de que quede bien, por lo que **queda descartado**.
- **Pisador cilíndrico:** Se realiza una huella de este en la tapa para poderlo imprimir como pieza aparte, tratando de simplificar de esta manera la impresión. Este cilindro iría ajustado en la tapa.

Finalmente, se decide por sencillez, el **diseño que contiene el pisador cilíndrico**. Cabe remarcar que una vez impreso, en el montaje del conjunto no se introduce el cilindro debido a que no se considera necesario, ya que usando una pequeña cantidad de cinta de doble cara en el reverso del sensor, el conjunto queda bien asegurado.

En el **anexo I - Planos**, se pueden encontrar los planos referentes a este último diseño de caja y el montaje de todo el conjunto. Como en ellos se puede ver, se utilizan 4 tornillos M3 y 4 insertos roscados de latón a M3 para poder anclar la tapa a la caja.

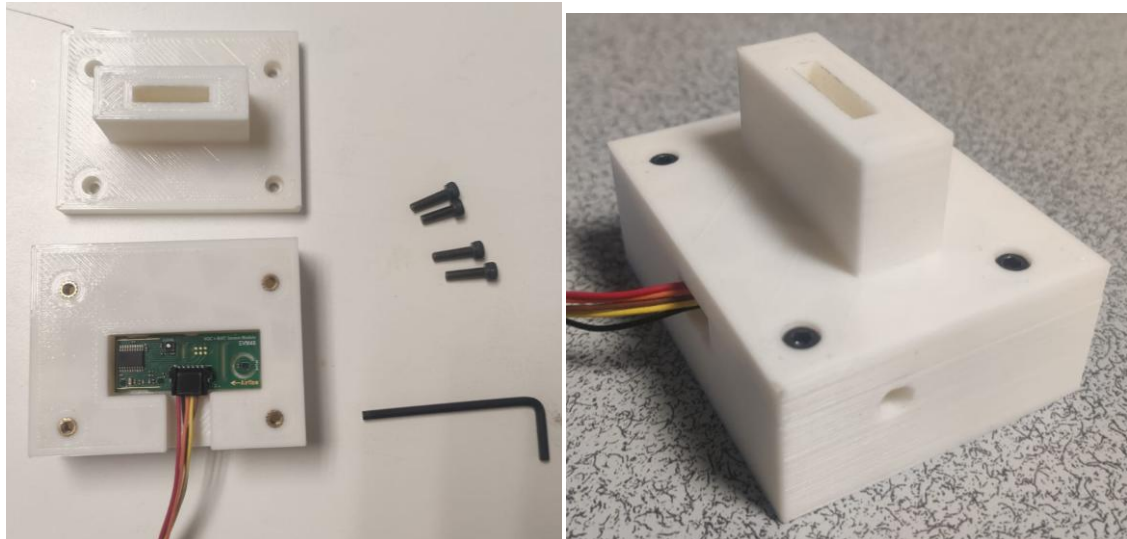


Ilustración 25 Caja del sensor impresa

3.4. FABRICACIÓN

En este apartado se va a exponer el proceso de fabricación realizado para los elementos a ensayar, en este caso, los **microcanales**. Se ha de tener en cuenta que se van a ensayar 3 medidas de microcanales diferentes, pero, esto no va a influir en nada en cuanto a fabricación se refiere, más que un pequeño ajuste en uno de los pasos.

Para poder fabricar los microcanales, se ha dispuesto de la siguiente **materia prima**:

- Pieza de **PMMA** de 2mm de grosor, que se cortará a la medida requerida de 20x40mm.
- Rollo de **adhesivo de doble cara** de 83µm de grosor.
- **PDMS SYLGARD 184**, con los útiles necesarios para poder realizar la mezcla de las partes A (base) y B (agente curador), y el posterior curado.

Como materia prima, no se requiere de más elementos. En cuanto a **maquinaria implicada**, se ha empleado:

- Cortadora laser.
- Spinner.
- Hot plate.
- Báscula.
- Cámara de vacío.

El proceso de fabricación empleado, de forma resumida, es el siguiente:

3.4.1. Corte:

Se utiliza la cortadora laser BCN3D Ignis, disponible en el FABLAB de la universidad ESEIAAT, para realizar los siguientes cortes:



Ilustración 26: BCN3D Ignis, cortadora láser

- a. Se extraen **cortes** de la placa de **PMMA** de **20x40mm**, que se usarán de base para los microcanales. Serán necesarios 2 piezas de estas medidas por microcanal.
- b. Se cortan los **adhesivos** siguiendo el esquema de la foto de abajo. Tantos cortes como microcanales se quieran fabricar.

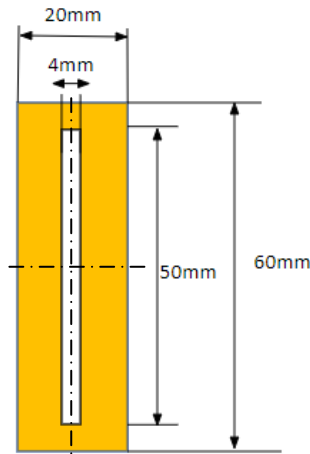


Ilustración 27 Croquis del corte de los adhesivos

Para poder realizar los cortes que arriba se indican, la cortadora láser se ha configurado con los siguientes parámetros según el material a cortar. Estos parámetros dependen del tipo de material que se va a manipular y del grosor del mismo, por lo que se ha de buscar una combinación de parámetros óptima para poder proceder con los cortes.

PARÁMETRO MÁQUINA	PMMA	ADHESIVO
Potencia máxima [%]	65 %	6,5 %
Potencia mínima [%]	65 %	6,5 %
Velocidad [mm/s]	10 mm/s	15 mm/s
Posición Z [mm]	2 mm	1 mm
Tolerancias [µm]	+200 µm	+250 µm

Tabla 2 Parámetros máquina cortadora láser BCN3D Ignis [42]

En cuanto a las **tolerancias**, estas se han tenido en cuenta a la hora de llevar los diseños a cortar, haciendo de las medidas a reseguir por el cabezal de la máquina más grandes por tal de poder compensar el trazo de este. Es por esto que todos los diseños llevados a cortar, se han modificado a mayor, sumando el parámetro indicado de tolerancia, teniendo en cuenta este fenómeno.

Todos estos parámetros y procedimientos a tener en cuenta con respecto a la cortadora láser se han extraído de los documentos que en FABLAB se disponen y se han realizado siguiendo los consejos que el personal del FABLAB nos ha proporcionado para ello.

3.4.2. Recubrimiento:

El siguiente paso consiste en **recubrir las placas de PMMA con una capa de PDMS SYLGARD 184** (consultar anexo II para la ficha técnica). Esta capa variará de grosor dependiendo del microcanal que se esté pretendiendo crear, para poder medir la interacción del grosor de PDMS junto con la sustancia a ensayar.

Para proceder a recubrir las piezas cortadas de la placa de PMMA, primero se ha de crear la mezcla de las dos partes de **PDMS**, con relación **10:1 en peso**. La parte A corresponde a la base y la parte B al agente curador. Para ello se hará uso de una báscula de precisión y una pipeta, y una vez todo esté en un vaso de precipitados, se ha de mezclar con una varilla.



Ilustración 28 Caja PDMS Sylgard 184

Una vez obtenida la mezcla homogénea, blanquecina debido a que tiene muchas burbujas de aire debido a la mezcla, las cuales se han de extraer haciendo uso de una campana de vacío, para poder emplear el PDMS. Desgasado el PDMS, se procede a recubrir las piezas de PMMA anteriormente cortadas con el laser. Para ello se empleará el “**Spinner**”, esta es una máquina que permite crear ciclos de rotación para poder obtener recubrimientos específicos sobre los materiales usados como sustrato.



Ilustración 29 Spinner

Para saber cómo se ha de configurar el *Spinner*, se ha empleado el siguiente gráfico, correspondiente a [43], el gráfico es:

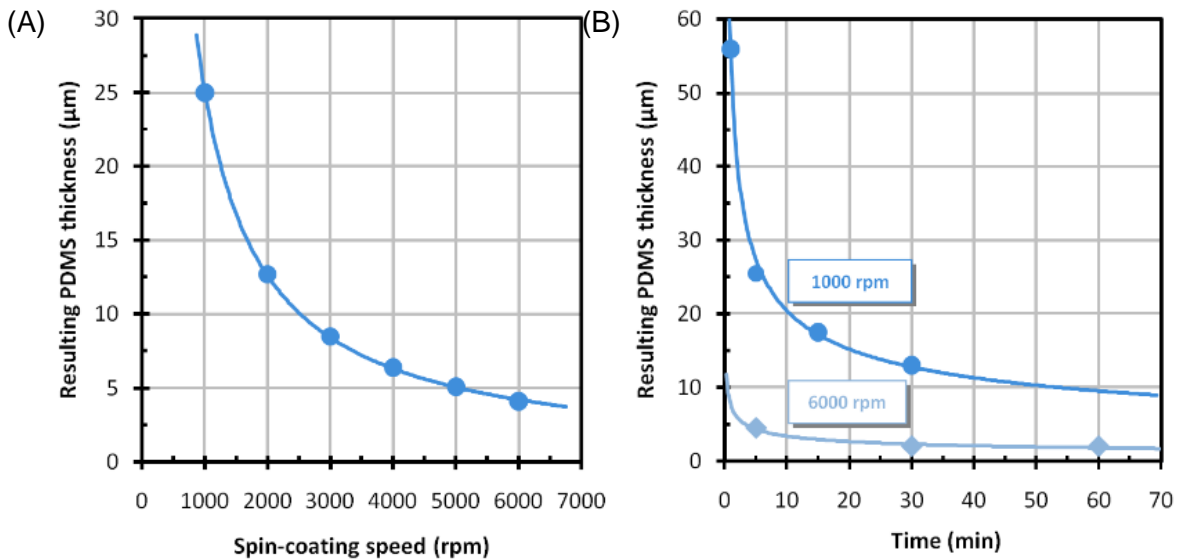


Gráfico 2 Curva grosor recubrimiento PDMS con (A) rpm constantes por 5 min y (B) rpm constantes a tiempos diferentes [43]

En estos gráficos se muestran las curvas experimentales del grosor de la capa de PDMS obtenida fijando el tiempo con diferentes rpm, y fijando los rpm con diferente tiempo. En este estudio se van a fabricar de **2 grosores diferentes**, lo cual lleva a configurar el *spinner* con los siguientes parámetros y siguiendo la curva mostrada en el siguiente grafico para obtener los grosores deseados:

Grosor PDMS[µm]	n [rpm]	t1 [s]	Rampas [rpm/s]	t total ciclo [s]
5	5000	20	250	340
25	1000	10	100	320

Tabla 3 Parámetros ciclo *spinner* 5 min

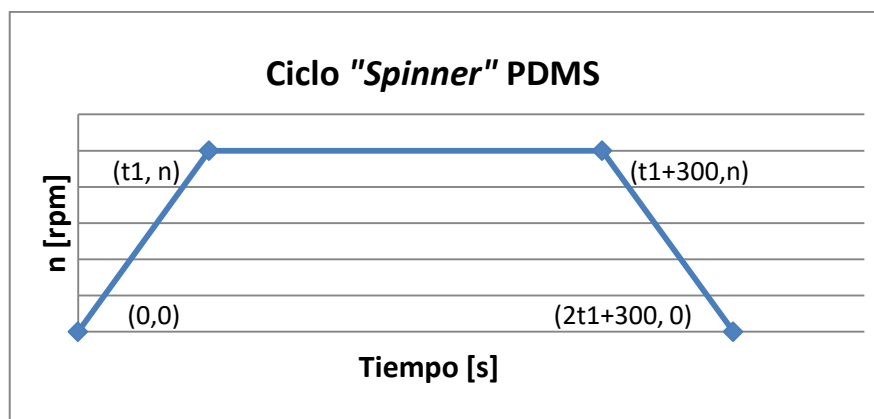


Gráfico 3 Representación gráfica del ciclo del *spinner* (no escalado)

Como se puede apreciar en este gráfico, se realiza el ciclo del *spinner* con rampas de corta duración de arrancada y parada, y este está girando a las rpm constantes indicadas en la tabla 4 de arriba durante 5 minutos, siguiendo los datos extraídos del gráfico 3A.

Una vez recubiertas las piezas de PMMA, se dejarán curar la placa calefactora **durante 2h a 75°C**. Una vez pasado ese tiempo y frías, las placas de PMMA recubiertas de PDMS se pueden manipular para crear los microcanales, junto con los adhesivos cortados previamente.



Ilustración 30 Placa calefactora

3.4.3. Montaje:

Una vez fabricados y cortados todos los elementos enumerados anteriormente, se puede proceder a montar los microcanales. Para cada microcanal se va a emplear:

- 2 piezas de PMMA recubiertas con el mismo grosor de PDMS.
- 1 adhesivo de doble cara cortado.

El montaje es sencillo, pero se ha de ir con **cuidado de no dañar ni ensuciar la superficie de PDMS**, ya que esta es la parte más importantes del ensayo. Este consiste en pegar las dos piezas de PMMA recubiertas PDMS mediante el adhesivo de doble cara, dejando un montaje de tipo sándwich como el que aparece en la siguiente imagen:

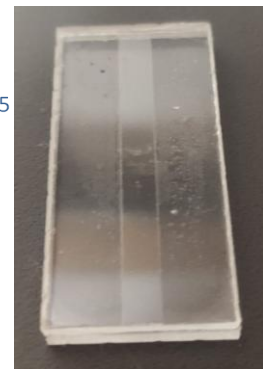
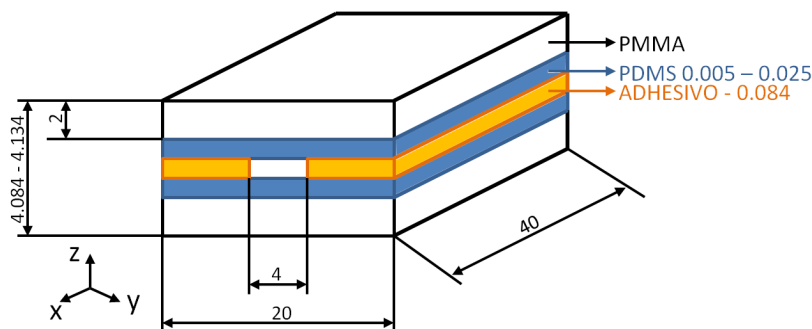


Ilustración 31 Esquema y foto de un microcanal montado

3.5. Set de medidas

Para poder realizar los ensayos primero se han de cumplir unos requisitos y condiciones las cuales se resumen a continuación:

- **Pecera:** Aislada y con modificaciones por tal de adaptarla, contendrá el ambiente controlado a medir.
- **Sala con temperatura y humedad relativa controlada:** a temperatura ambiente de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa de entre 45% – 50%. Esta ha de disponer de un ordenador con el programa **SENSIRION CONTROL CENTER** [44] por tal de poder conectar el sensor y realizar las medidas.
- **Segunda pecera:** Aislada de la primera, contendrá un ambiente normal y neutro por tal de poder acabar la medida.

3.5.1. Pecera

Para mantener un ambiente controlado, en esta experimentación se va a utilizar una pecera de 50L, a la cual se le ha adaptado la tapa para poderla ajustar a los requerimientos y a los ensayos. Para poder llevar a cabo los experimentos con la pecera, se ha tenido en cuenta:

- **Requiere de estanqueidad,** por lo que se realizarán modificaciones y preparativos necesarios a la pecera para los ensayos por tal de asegurar la estanqueidad para que el ambiente interior sea lo más controlado posible.
- **Modificaciones simples:** Por tal de poder realizarlas de una manera rápida y sencilla.
- **Conexión pecera - caja del sensor:** Realizar un método simple para poder realizar los ensayos, de igual manera que se ha tenido en cuenta a la hora de diseñar la caja del sensor del apartado anterior.
- **La caja debe llevar un ventilador en su interior:** Por tal de asegurar una mezcla homogénea del aire en el interior de la pecera, a esta se le va a colocar en una de las paredes interiores un pequeño ventilador de PC de 120mm. Este ayudará también a conseguir una más rápida vaporización de las sustancias introducidas en la pecera. Este ventilador tiene un cable de alimentación que, aprovechando las modificaciones en la tapa, tendrá un agujero propio para poder conectarlo en el exterior de la misma.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha obtenido el siguiente resultado para la tapa, la cual es una plancha de PMMA de 5mm de grosor con las modificaciones indicadas en la ilustración 31.

La **estanqueidad** de la pecera se tratará de conseguir sellando con cinta todas las partes de la pecera que sean susceptibles de fuga, entre ellas, el perfil de la tapa, el agujero del cable del ventilador, y para los agujeros destinados a las muestras, se utilizan unos conectores roscados de tuberías de cobre, los cuales mediante una tapa en el exterior, se encargan de hacer estancos dichos agujeros.

La parte de la **conexión entre la pecera y la caja del sensor**, se solventa con un **recuadro de medidas 41.1x15.1 (+0.1) mm** para poder introducir el pico de la caja que contiene el

microcanal, dejando esta, apoyada sobre la misma tapa y usando la misma caja de tapa para que no salga el aire interior.

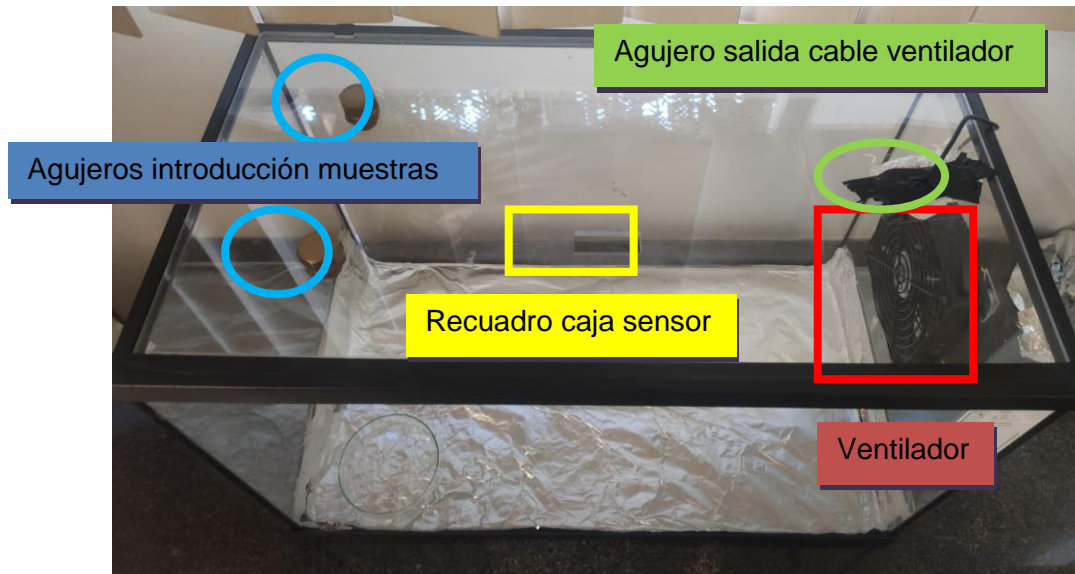


Ilustración 32 Pecera con modificaciones indicadas

4. METODOLOGIA DE ENSAYO

La metodología que se ha seguido para realizar los ensayos se expone a continuación punto por punto, incluyendo todos los materiales necesarios y todos los aspectos a tener en cuenta.

1. Limpiar la pecera de 50L con aire sintético (80% N₂ + 20% O₂). Durante 5 minutos, rociar el interior de esta con aire sintético por tal de conseguir un ambiente interior neutro.
2. Durante estos 5 minutos, colocar la tapa y sellar los perfiles y agujeros de esta, pasando el cable de alimentación del ventilador por el agujero dedicado a ello. Para ello se empleará cinta aislante para los perfiles, una combinación de cinta aislante y teflón para el agujero del cable del ventilador, y un resto metálico disponible en el laboratorio como tapa para sellar la abertura para el sensor.



Ilustración 33 Pecera sellada

3. Una vez aislada por completo la pecera, llevarla a la sala de ensayos y aclimatarla durante 10 minutos. Para ello, la sala ha de tener control de temperatura y humedad y ha de disponer de un ordenador con el programa del sensor. En estos ensayos se ha controlado la **temperatura** y se ha medido siempre con **25°C ±2°C**. en cuanto la **humedad relativa**, es más difícil de controlar en una sala que no esté preparada, pero se ha medido en todo momento ente el **45% y el 50%**.
4. Mientras la pecera reposa, se pasará a preparar el sensor. Para ello limpiaremos el sensor con aire a presión, despacio y sin que dé de manera directa en la zona de medida del mismo procurando así no dañarlo, y procederemos a montar el conjunto de sensor + caja con los tornillos pertenecientes, tal y como se muestra en la anterior ilustración 25.
5. A la caja del sensor, una vez montado el conjunto, se introduce el microcanal por la abertura destinada a ello.

6. Al conjunto se le sellan los perfiles, los agujeros laterales, la salida del cable y el borde de la caja con el microcanal, buscando aislar el sensor lo máximo posible. Para ello se emplea una primera capa de teflón, acompañada de una segunda de cinta aislante, para hacer que todo quede fijo.

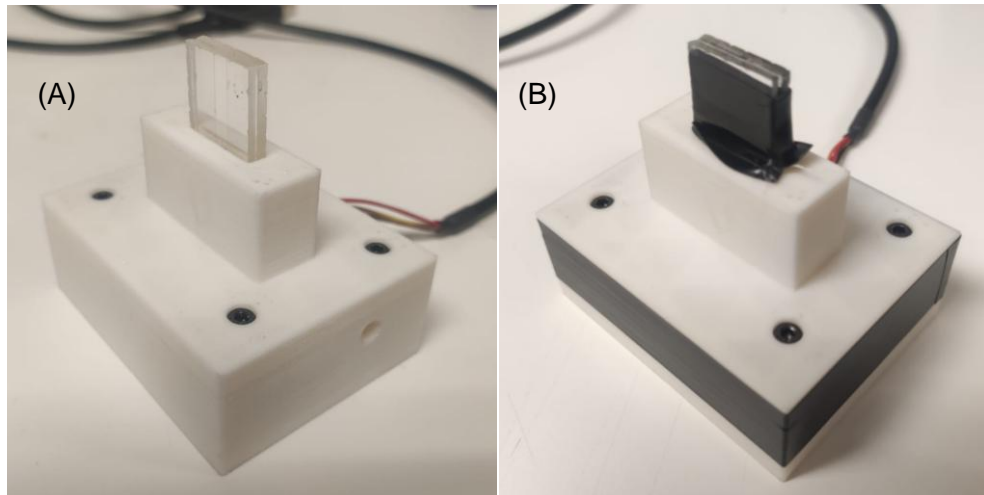


Ilustración 34 Caja del sensor con microcanal sin sellar y sellada

7. Una vez montado el conjunto, se deja reposar este en una pecera secundaria más pequeña, la cual se ha rociado con aire a presión, tratando de dejar una atmosfera neutra semejante al espacio de medida.
8. Volviendo a la pecera principal y una vez pasados el tiempo de reposo por tal de atemperar la pecera, se introduce la cantidad de la muestra que se quiere ensayar, por tal de generar la atmosfera cargada. Para ello se emplea el uso de una pipeta, ya que estamos hablando del orden de pocos cientos de micro-litros, y se introduce de la manera más rápida posible, preparando primero la pipeta con la cantidad de la muestra, abriendo uno de las dos roscas destinadas a la introducción de muestras y sellándola rápidamente una vez introducida. La cantidad de muestra a emplear en cada caso está determinada al final del punto a punto.
9. Una vez introducida la muestra, se enchufa el ventilador a la corriente y se deja evaporar por completo la muestra, consiguiendo así la concentración requerida de la manera más homogénea posible.
10. Con la pecera casi lista para proceder con los ensayos, se pone a medir en el ambiente de la segunda pecera. Esto es para que el sensor tome como referencia un aire normal, y a la hora de introducir todo el conjunto en la pecera con el ambiente cargado, se pueda medir los cambios tomando siempre una misma referencia inicial. Para ello el sensor ha de estar conectado al PC, con el programa de sensirion conectado.
11. Una vez tengamos toda la muestra evaporada en la pecera principal, y el sensor tenga una medida estabilizada, se considerará que todo el material está preparado

para proceder con las medidas. La medida se considera estabilizada cuando el valor del gráfico *VOC Index* es igual a 100 ± 1 , durante un mínimo de 30 segundos. Esto es así debido a que este índice es muy sensible a los cambios y es más visible que el *VOC raw signal*.

12. Antes de introducir el sensor en la pecera, se preparará un cronómetro o una cuenta atrás para contar **1 minuto**. Este es el tiempo de exposición determinado y escogido del sensor para la realización de las medidas en este estudio.
13. Se introduce el pico de la caja con el microcanal en la pecera y se pone en marcha el cronometro o la cuenta atrás. Para ello, retirar la pieza metálica que se está empleando para tapan el agujero destinado a ello.



Ilustración 35 Conjunto caja + sensor en introducido la pecera

14. Pasado el minuto, se retira el sensor de la pecera, tapando el hueco del sensor de la tapa de forma rápida, y se deja reposar en la pecera secundaria por tal de poder medir la recuperación de este. Para ello, se dejará el sensor **5 minutos** más midiendo, por lo cual se deberá poner otro cronometro o cuenta atrás.
15. Finalizados los 5 minutos de reposo del sensor, se corta la medida, obteniendo un fichero el cual **los últimos 6 minutos corresponderán con la medida** en cada caso.
16. Parada la medida, se desconecta el sensor y se desmonta el microcanal de la caja. En ningún momento se quita la cinta aislante al perfil entre la tapa y la base de la caja.
17. Se deja reposar el sensor sin microcanal durante 10 minutos antes de prepararlo para otra medida, volviendo justo al punto 5. Antes de introducir el microcanal en la caja, limpiar la abertura de la caja con aire a presión de manera cuidadosa, por tal de ayudar a eliminar los posibles restos de ensayos anteriores.

18. Una muestra de sustancia a ensayar, es válida para realizar hasta un máximo 4 ensayos diferentes, siempre y cuando se haya mantenido la pecera en las condiciones requeridas y siempre haya estado tapada, ya sea por la pieza metálica o por el sensor.
19. Una vez finalizadas todas las medidas a realizar con la sustancia introducida, se procede a llevar la pecera a una campana de extracción, quitándole toda la cinta de los bordes y agujeros y dejando la tapa abierta con la campana encendida durante 15 minutos, limpiando así la pecera al máximo posible. En cuanto a la caja, se procede a quitar también el adhesivo aislante y el teflón, se desmonta la tapa y se deja ventilar el sensor durante 15 minutos mínimo en un ambiente normal.
20. Si es necesario cambiar de sustancia, realizar los pasos del punto anterior asegurando que tanto la pecera como el sensor no están contaminados de la sustancia anterior, con ayuda del olfato. Hacer uso de la pistola de aire comprimido en caso de ser necesario.
21. Para guardar los elementos empleados se siguen las siguientes recomendaciones: La pecera se dejará en un lugar ventilado con la tapa siempre abierta. En cuanto al sensor, se dejará en la base de la caja, puesto que están unidos, pero el conjunto se guardará en la bolsa estanca en la que venía el propio sensor, dejando este en un lugar con temperatura entre 20°C y 25°C. Los microcanales se guardarán en placas de Petri, bajo las mismas condiciones que el sensor.

La **cantidad de muestra**, se ha definido de la siguiente manera. Se ha optado por crear un ambiente con las **mismas ppm para cada sustancia a medir**. Para ello se ha establecido como **referencia 1500ppm**. Con la siguiente fórmula, se puede realizar el cálculo de la cantidad para saber cuánto se ha de introducir en la pecera.

$$(9) \quad C [\text{ppm}] = \left(\frac{d \cdot V_a \cdot p \cdot R \cdot T}{M_a \cdot P \cdot V_c} \right) \cdot 10^6$$

En la fórmula:

- **C**: Concentración en partículas por millón de **1500 ppm**.
- **d**: densidad [g/ml].
- **V_a**: **Volumen de la muestra [ml]** (dato a calcular).
- **p**: pureza de la muestra [tanto por 1].
- **R**: constante de los gases ideales, establecida en 0,08205746 atm·L/mol·K.
- **T**: temperatura, establecida en 293.15 K.
- **M_a**: peso molecular de la sustancia [g/mol].
- **P**: presión, 1 atm.
- **V_c**: Volumen de control, que son los 50 L de la pecera.

Las cantidades se han calculado con los siguientes datos, extraídos de las etiquetas y fichas técnicas de las propias sustancias, disponibles en el anexo II.



Característica	Etanol	Acetato de etilo
d [g/ml]	0.7915	0.903
p	0.998	0.99
Ma [g/mol]	46.07	88.1
Va [μl]	178.8	302.1

Tabla 4 Cantidades empleadas de cada sustancia

El sensor en el programa de Sensirion Control Center, está configurado por defecto, tal y como indica el fabricante, con una **frecuencia de muestreo de 1 Hz**. Los datos obtenidos de la medida se resumen en un listado con todos los puntos recogidos por el propio programa, los cuales se muestran en este de la misma manera que en las ilustraciones 18 y 19.

5. RESULTADOS

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos de la experimentación, para ello, pero, primero se han de adaptar por tal de poder agruparlos y compararlos.

En el **anexo III** se muestra la tipología de datos obtenida, con ejemplos de medidas completas y reales.

5.1. Interpretación y adecuación de los resultados

Los resultados obtenidos se resumen en un fichero el cuales muestra todos los gráficos indicados en las ilustraciones 18 y 19. Por tal de poder manejar los mismos, los ficheros obtenidos se van a trasladar a Excel modificando la extensión del archivo, por tal de poder realizar las adaptaciones necesarias y mostrarlos, agruparlos y compararlos entre sí.

1. Los resultados, una vez en Excel se muestran de la siguiente manera:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	# EdfVersion=4.0								
2	# Date=2022-09-08T10:41:52.369666+02:00								
3	# ApplicationName=ControlCenter								
4	# ApplicationVersion=1.32.1								
5	# FilePath=C:\Users\UPC_quimicalab\data_logging\2022-09-08_10-41-32-SVM40_1049EB5E000002DC3AF13220.edf								
6	# HostName=DESKTOP-JUA0J38								
7	# OperatingSystem=Windows-10-10.0.17763-SP0								
8	# SensorId=1049EB5E000002DC3AF13220								
9	# T-offset=0.0 °C								
10	# voc_algorithm_parameters={"format": 1, "algorithm_version": "2.0.0", "index_offset": 100, "learning_time_hours": 12, "gating_max_duration_minutes": 18}								
11	# Type=float64,Forr Type=string,Format=	Device=6275	Device=6275	Device=6275	Device=6275	Device=6275	Device=6275	Device=62750907,	Device_Serial_Nur
12	Epoch UTC	Local Date Time	RH_SVM40	T_SVM40	Index_VO	RH_RAW	T_RAW	S_SRAW	VOC_SVM40_1049EB
13	1662626493.4	2022-09-08T10:41:33.400000+02:00	46.690.000	23.880.000	0.000000	46.690.000	23.880.000		65.488.000.000
14	1662626494.4	2022-09-08T10:41:34.400000+02:00	46.690.000	23.875.000	0.000000	46.690.000	23.875.000		26.823.000.000
15	1662626495.4	2022-09-08T10:41:35.400000+02:00	46.700.000	23.905.000	0.000000	46.700.000	23.905.000		27.509.000.000
16	1662626496.4	2022-09-08T10:41:36.400000+02:00	46.680.000	23.870.000	0.000000	46.680.000	23.870.000		27.872.000.000
17	1662626497.4	2022-09-08T10:41:37.400000+02:00	46.740.000	23.875.000	0.000000	46.740.000	23.875.000		28.169.000.000
18	1662626498.4	2022-09-08T10:41:38.400000+02:00	46.760.000	23.860.000	0.000000	46.760.000	23.860.000		28.246.000.000
19	1662626499.4	2022-09-08T10:41:39.400000+02:00	46.710.000	23.870.000	0.000000	46.710.000	23.870.000		28.533.000.000

Ilustración 36 Fichero de resultados abierto en Excel sin modificar

Donde las primeras 11 filas muestran información como la fecha y hora de medida, la ubicación donde se guarda el archivo, y demás información de posible interés con respecto a la aplicación y el equipo empleado para ello. En la fila 12 del Excel se disponen los títulos de las columnas de datos, que empiezan a partir de la fila 13. En orden de la A a la H, los títulos hacen referencia a:

- **A – Epoch UTC:** Formato de representación de fecha y hora en programación. Son los segundos que han pasado desde el 1/1/1970 a las 0:00.
- **B – Local Date Time:** Fecha y hora en formato normal de cada punto de medida, como esta está tomada a 1Hz, cada fila representa 1s.
- **C – RH_SVM40:** Humedad relativa compensada.
- **D – T_SVM40:** Temperatura compensada.
- **E – Index_VO:** Medida del sensor modificada con el cálculo del *VOC Index*.
- **F – RH_RAW:** Humedad relativa no compensada. En estos casos es igual a la compensada.

- **G – T_RAW:** Temperatura compensada. En estos casos es igual a la compensada.
 - **H – SRAW_VOC:** Medida del sensor en tics. Recordar que esta está modificada por la electrónica de la placa.
2. De todas estas columnas se van a modificar:
- A o B para el tiempo, modificando el valor que aparece en estas por una cuenta simple unitaria, empezando por 1 segundo hasta el último valor de la medida.
 - Se va a dividir la columna F por 10^6 para que coincida el valor en el Excel con el mostrado por el programa y hacer los valores más manejables.
3. Con estos cambios se realiza una **normalización** de la respuesta del sensor (H - SRAW_VOC) para pasarla de escala en 'ticks', del orden de entre 25.000 a 30.000 'ticks', a escala unitaria. Para esto, se empleará el siguiente proceso:
- Se eliminan los primeros 30s de medias, es decir, los primeros 30 puntos. Esto es así dado que el sensor tiene una pequeña curva de encendido en la cual marca diferentes picos que pueden afectar a la normalización. Debido a que los primeros minutos de la medida hacen referencia a la estabilización del sensor en un ambiente normal, no afecta a la zona útil de la medida.
 - Del resto de la medida, se extrae el valor máximo $SRAW_VOC_{MAX}$ y el mínimo $SRAW_VOC_{MIN}$ de 'ticks' marcados por el sensor.
 - En una columna aparte, se aplicará la fórmula de la normalización para toda la medida de la columna H, la cual consiste en:
- $$(11) \quad N_x = \frac{SRAW_VOC_x - SRAW_VOC_{min}}{SRAW_VOC_{max} - SRAW_VOC_{min}}$$
- Donde $SRAW_VOC_x$ es el valor medido a normalizar en el punto requerido en 'ticks' y N_x es el valor normalizado en escala unitaria.
4. Por tal de poder representar el ensayo de manera gráfica, se recortará la medida desde el primer punto que marque 0.95 en la respuesta del sensor **contando desde el final de la medida**. Acto seguido se modificarán todos los valores de la columna de tiempo empezando a contar desde el punto 0.95 anteriormente indicado. Esto dará lugar una medida algo superior a 360s, tiempo total empleado en los ensayos (6 minutos). Se realiza de esta manera por tal de dejar un margen del 5% en la señal del sensor para asegurar que la medida ha empezado.

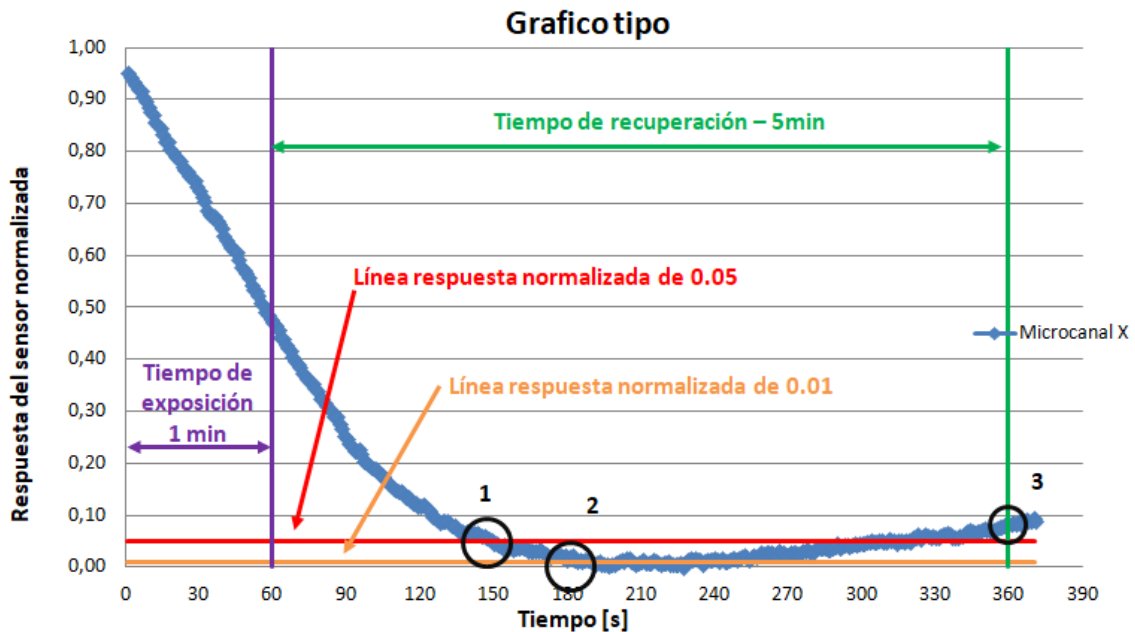


Gráfico 4 Gráfico del ensayo tipo explicativo

La señal obtenida es inversa a los mostradas en el estado del arte pero contiene la misma información, esto es debido a como maneja los datos el propio controlador. En el gráfico 4 están marcados los tiempos y concentraciones de interés con líneas y los tres puntos que se van a tener en cuenta para evaluar y comparar los resultados. Estos puntos hacen referencia a:

1. **tr_0.05**: Tiempo [min] en llegar a una respuesta normalizada de 0.05.
2. **tr_0.01**: Tiempo [min] en llegar a una respuesta normalizada de 0.01.
3. **Cf**: Concentración final del ensayo, a $t = 360s$.

5. Se realizarán estos pasos en todos los ensayos realizados por tal de poderlos comparar entre sí, buscando las diferencias que las variables generadas presentan.

En el **anexo III – Resultados**, se presenta una medida sin modificar, directamente extraída del programa, y una medida adaptada tal y como se ha expuesto anteriormente.

5.2. Resultados experimentales

En este apartado se presentarán los principales resultados y las conclusiones extraídas de los ensayos realizados, de los diferentes formatos creados por tal de poder visualizar las diferencias que las variables de microcanales y sustancias generan en la señal del sensor, por tal de evaluar el efecto y poder definir la combinación de microcanal que mejores resultados presenta en cuanto a la selectividad que este ofrece.

En la siguiente tabla se exponen todos los diferentes ensayos realizados por tal de poder tener un control sobre ellos, con la codificación empleada.

Microcanal	Etanol	Acetato de etilo
PMMA (sin recubrimiento)	PE	PA
5µm - PDMS	5E	5A
25µm - PDMS	25E	25A

Tabla 5 Control de ensayos

La codificación de estos se ha efectuado mediante la siguiente nomenclatura:

XXY-Z

XX – Recubrimiento:

- P: PMMA – Sin recubrimiento.
- 5: 5µm – PDMS.
- 25: 25µm – PDMS.

Y – Substancia ensayada:

- E: Etanol.
- A: Acetato de etilo.

Z – Número de ensayo

1, 2, 3, etc.

Ilustración 37 Nomenclatura de los ensayos

Indicar, que **mínimo se han realizado dos ensayos de cada configuración**, por tal de poder ver que las señales siguen un patrón por cada configuración y poder evaluar la variabilidad que contienen y que viene dada por las condiciones ambientales, y por las pequeñas diferencias del proceso, debido a que este es manual y por tanto dispone de error humano, el cual acostumbra ser significativo.

Todos los ensayos presentados se van a comparar entre sí, con la intención de evaluar las diferencias que estos presentan:

- Estudiar y comparar el **microcanal sin recubrimiento contra el microcanal recubierto de PDMS con 5µm**; por tal de evaluar el uso de PDMS como recubrimiento que mejore la selectividad del conjunto.
- Estudiar y comparar el **grosor del recubrimiento** del microcanal (**5µm vs 25µm**); por tal de evaluar el efecto del grosor de la capa polimérica que recubre el microcanal, probando así, si este tiene algún efecto significativo en la selectividad del conjunto.
- Estudiar y comparar la respuesta de los distintos microcanales en presencia de **etanol y acetato de etilo**, por tal de ver si supone una mejora en la diferenciación entre sustancias o, dicho de otra manera, la selectividad que estos ofrecen.

Los resultados de los ensayos se resumen en la siguiente tabla, la cual dispone de las dos medidas escogidas en cada caso, y de la media de estas para que resulte más sencilla su comparación:

Etanol							MEDIAS Etanol		
	PE-1	PE-2	5E-1	5E-2	25E-1	25E-2	PE	5E	25E
tr_0.05	2,43	2,15	2,12	2,27	2,03	2,52	2,29	2,19	2,28
tr_0.01	3,03	2,55	2,73	3,07	2,47	3,27	2,79	2,90	2,87
Cf	0,0806	0,0487	0,0878	0,0612	0,0794	0,0523	0,0646	0,0745	0,0659
Acetato de Etilo							MEDIAS Acetato de etilo		
	PA-1	PA-2	5A-1	5A-2	25A-1	25A-2	PA	5A	25A
tr_0.05	2,40	2,52	3,35	3,15	4,87	4,10	2,46	3,25	4,48
tr_0.01	3,25	3,28	4,92	4,25	5,53	5,00	3,27	4,58	5,27
Cf	0,0211	0,0228	0,0200	0,0199	0,0042	0,0161	0,0220	0,0199	0,0101

Tabla 6 Datos de los resultados de ensayos

Tal y como se ha comentado anteriormente, en el **anexo III** se dispone de diversas medidas completas. A continuación, se presentan las comparaciones de las señales obtenidas de forma gráfica. Para esta representación gráfica se ha hecho uso, en todo momento, de las señales medias obtenidas de los ensayos presentados en la tabla anterior.

- Comparación de señales obtenidas con **etanol** de todos los microcanales:

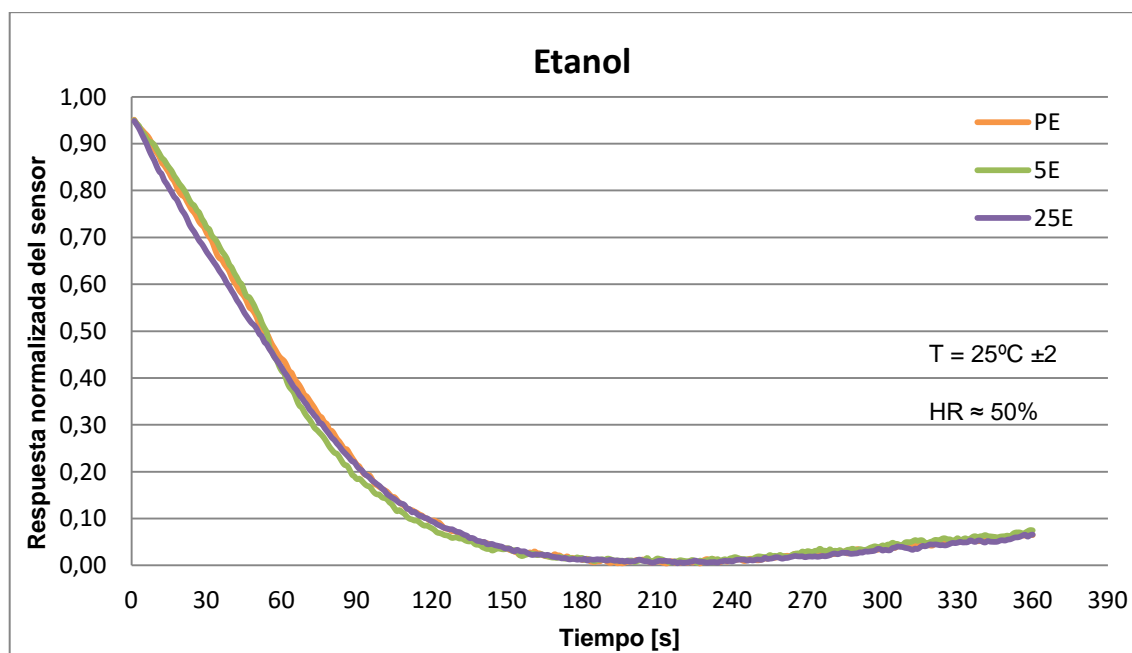


Gráfico 5 Señales obtenidas en los ensayos del sensor con etanol

Como se puede apreciar en el gráfico anterior, así como en la tabla 6, **no se aprecian diferencias en los ensayos entre los diferentes microcanales en el caso del etanol**. Esto puede ser debido a la baja interacción que este presenta con el PDMS debido a su naturaleza, ya que el etanol es una sustancia muy polar y el PDMS se caracteriza por ser altamente hidrofóbico y, por lo tanto, interactúa mejor con especies no polares. Es por ello que en este caso se considera que el microcanal de PDMS NO mejora de forma significativa la selectividad del microcanal de PMMA original en presencia de esta sustancia.

- Comparación de señales obtenidas con **acetato de etilo** de todos los microcanales:

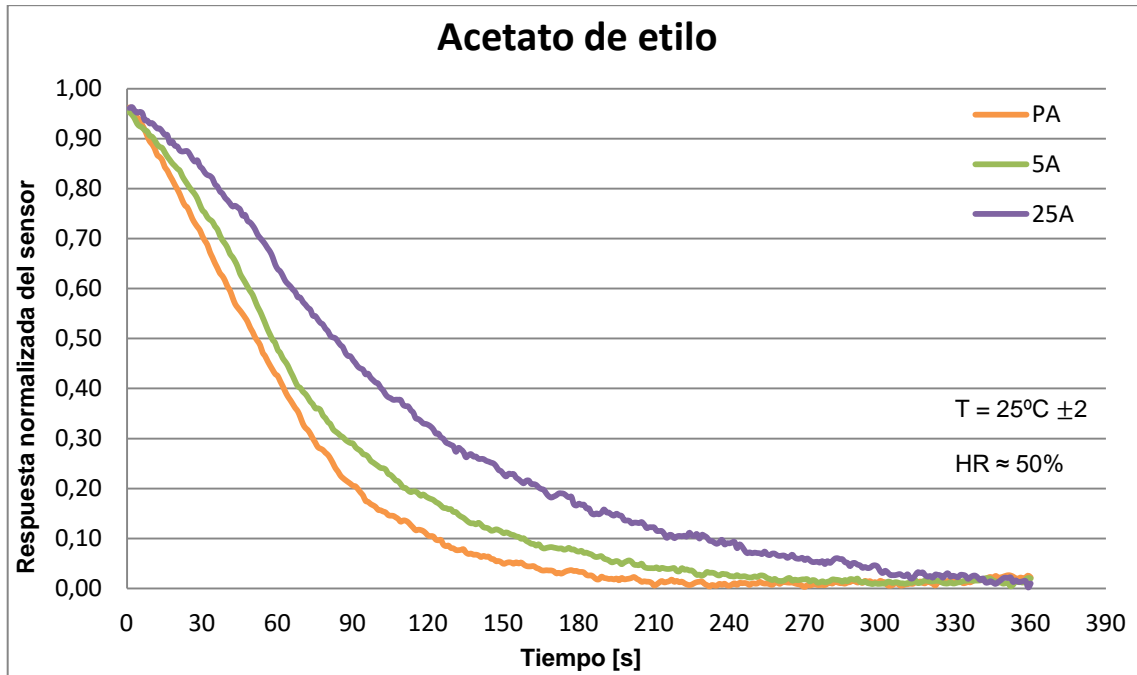


Gráfico 6 Señales obtenidas en los ensayos del sensor con acetato de etilo

En este caso, se pueden apreciar diferencias notables entre los tres microcanales testeados, de la forma en que se esperaba:

- Si se compara la señal obtenida del caso del microcanal sin recubrimiento con el de 5 μm de PDMS (PA vs 5A), se puede observar la diferencia que supone en la respuesta el recubrimiento empleado. Esto es debido a la **interacción existente entre el acetato de etilo y el PDMS** en el interior del microcanal (adsorción y absorción), haciendo que se vea reducida de manera notable la velocidad del acetato de etilo en el microcanal y aumentando así el tiempo de respuesta del sensor.
- Si se compara la señal obtenida de los microcanales de 5 μm de PDMS con los de 25 μm de PDMS (5A vs 25A), se puede observar el efecto que tiene la **absorción de la capa de PDMS**, puesto que la adsorción es un fenómeno superficial y esta es igual en todos los casos, haciendo que en el caso de mayor grosor de recubrimiento se potencie la interacción entre la capa polimérica y el compuesto.

Se concluyen las comparaciones en el caso del acetato de etilo, considerando al PDMS como recubrimiento válido para esta sustancia, ya que al modificar el tiempo de respuesta del sensor, mejora la selectividad de forma directamente proporcional al grosor de la capa del recubrimiento.

- Comparación de señales obtenidas entre **diferentes sustancias**:

En este caso, puesto que no existen diferencias notables en las curvas obtenidas en los ensayos de etanol, se utiliza la señal indicada en el gráfico como base para la comparación entre sustancias.

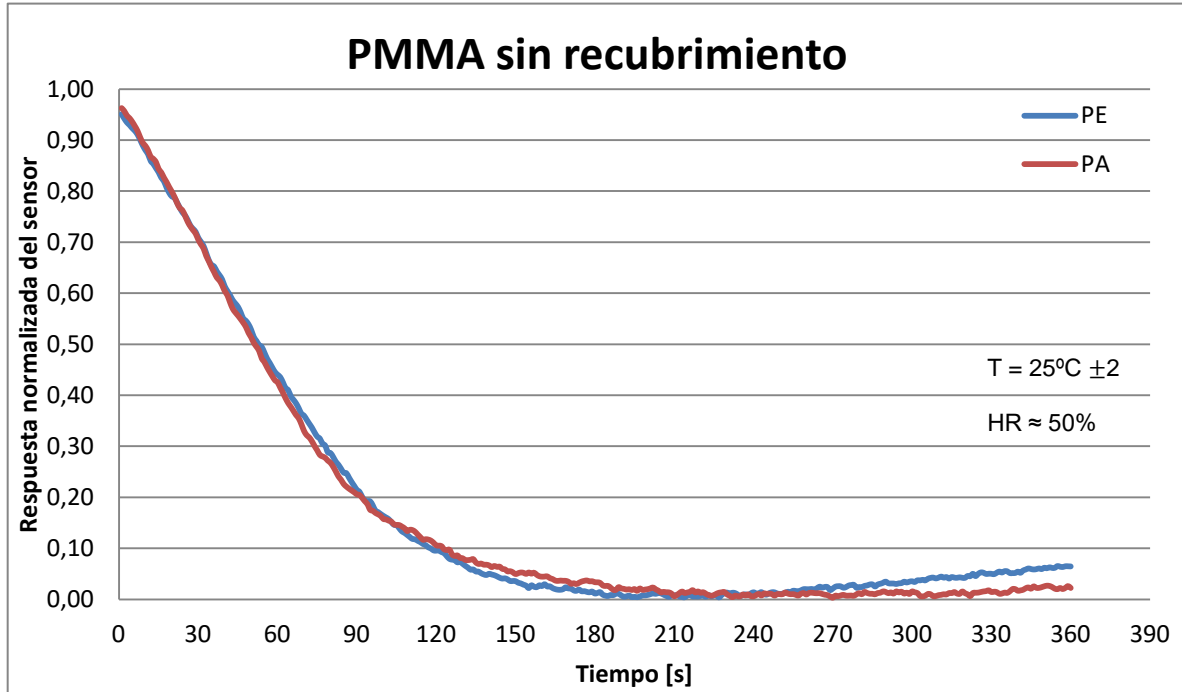


Gráfico 7 Señales obtenidas de los microcanales de PMMA sin recubrir

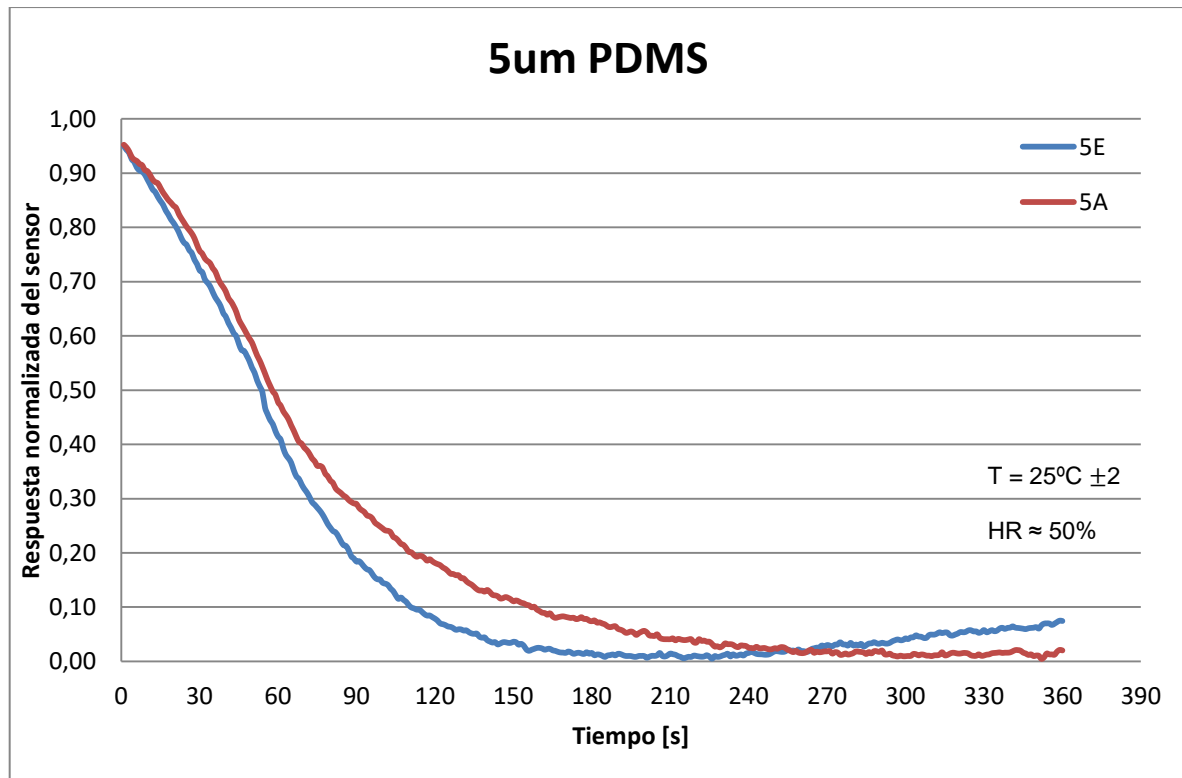


Gráfico 8 Señales obtenidas de los microcanales de 5µm de PDMS

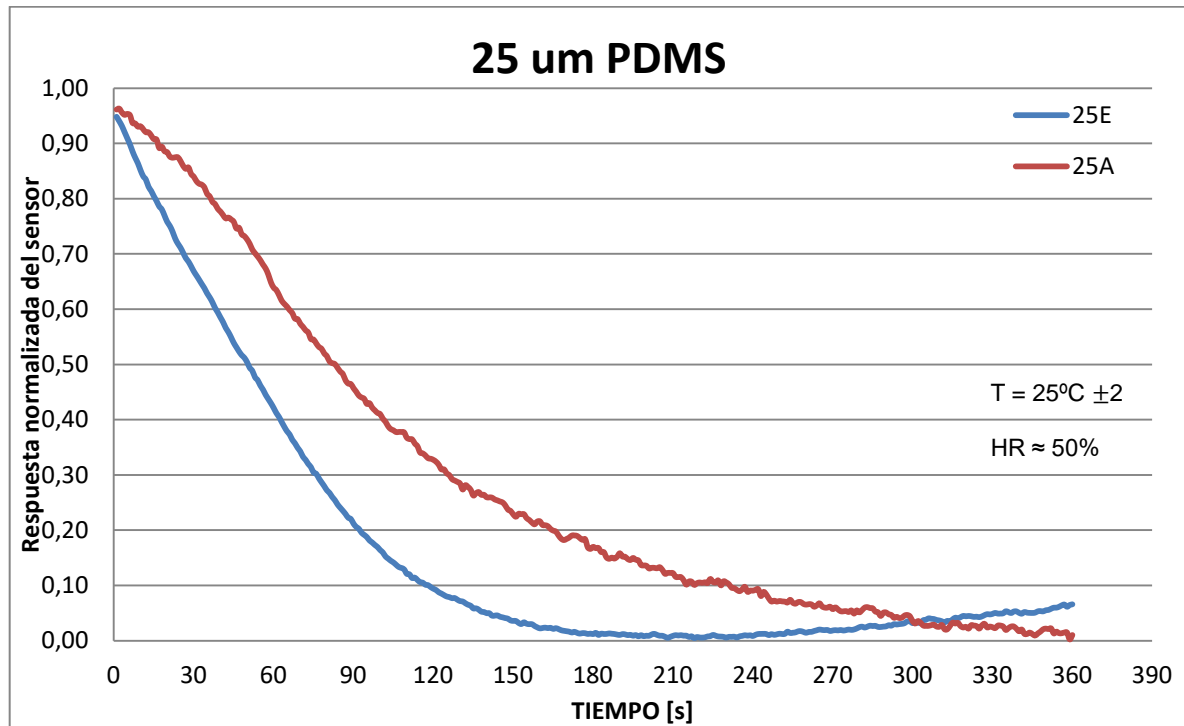


Gráfico 9 Señales obtenidas de los microcanales de 25 µm de PDMS

En el caso de comparar las señales de etanol y de acetato de etilo, se pueden ver las diferencias que estas tienen entre sí:

- En el caso de comparar las señales de **etanol y de acetato de etilo** realizadas con los **microcanales sin recubrimiento** (PE vs PA), se pueden apreciar pequeñas diferencias. Se puede evaluar que el acetato de etilo tarda un poco más en llegar a los puntos de normalización de la señal tomados como referencia. Esto es debido a que este presenta una velocidad de difusión menor que la del etanol. También se pueden evaluar diferencias en las concentración al final del ensayo, debido al mismo fenómeno.
- En el caso de comparar las medidas de **etanol y acetato de etilo con recubrimiento de PDMS** (5E vs 5A y 25E vs 25A), se puede evaluar que el acetato de etilo presenta mayores tiempos de respuesta en función del grosor de la capa de PDMS de manera directa. Se extrae de esta comparación que el PDMS ayuda a la mejora de la selectividad en los casos en los que se estén ensayando compuestos con mayor afinidad (acetato de etilo), en comparación con los microcanales sin recubrimiento (PA).

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado de forma empírica el efecto del recubrimiento de las paredes interiores de los microcanales con diferentes grosores de PDMS, por tal de evaluar la interacción de este con múltiples VOCs, enfocando el uso de este recubrimiento a la mejora de la selectividad de los conjuntos utilizados en los sensores basados en microfluídica.

Después de evaluar los resultados del estudio en el que se han fabricado los microcanales, la caja que contiene el sensor y se ha desarrollado una metodología de ensayo propia, se determina:

- El **PDMS puede ser un recubrimiento válido**, económico y práctico para la fabricación de canales microfluídicos para la detección selectiva de VOCs. En concreto, este estudio ha comprobado que el PDMS es una buena alternativa para dar una mayor selectividad a los microcanales en presencia de sustancias no polares, debido a que estas tienen una mayor interacción con la capa polimérica.
- Este polímero ha demostrado **tener poco efecto sobre el etanol**, y podría tener este mismo efecto en sustancias de la misma naturaleza y polaridad, haciéndolo poco viable dependiendo del entorno en el que se desenvuelva la medida. Este bajo efecto del PDMS sobre el etanol, puede ser debido a la poca afinidad que estos presentan, sin descartar que estos resultados podrían estar afectados por pequeñas filtraciones en la caja a la hora de realizar la medida.
- Por otro lado, se ha demostrado que en sustancias que sí son afines, es decir no polares como es el caso del **acetato de etilo**, el recubrimiento del microcanal con PDMS ha demostrado tener el efecto buscado haciendo más selectivo el conjunto. En este caso, llega a influir de manera significativa el grosor del recubrimiento, manteniendo una relación directamente proporcional con la absorción de este tipo de sustancias y, por tanto, potenciando con ello la selectividad del microcanal.

Finalmente, este estudio concluye indicando que se debería realizar una mayor y mejorada batería de pruebas, por tal de poder evaluar mejor el efecto del PDMS en los microcanales como recubrimiento ante diferentes sustancias. Vistos los resultados extraídos de los ensayos, puede haber un amplio grupo de sustancias en las cuales el PDMS no sea el material óptimo para dar una mayor respuesta selectiva, especialmente entre sustancias polares o hidrofílicas. En estos casos, se podría emplear otro polímero que fuera más afín a estas sustancias, para garantizar una mayor discretización. En conclusión, este estudio ha comprobado que el PDMS se puede usar como recubrimiento selectivo para sustancias en fase vapor que son más afines a su naturaleza, pudiéndose usar este recubrimiento para el estudio de las mismas.

7. MEJORAS

En el desarrollo de este estudio se han cometido diferentes errores y fallos, los cuales no estaban previstos, y que no se deberían de volver a replicar. Algunos de estos errores estaban envueltos en las diferentes premisas del desarrollo, y se han intentado solventar una vez se han detectado, intentando utilizar material disponible.

Estos errores se centran en la caja del sensor. Debido a que este tiene una sensibilidad muy alta, la mínima filtración se puede visualizar y estropear la medida. En el desarrollo del estudio no se previó de una caja completamente estanca, de hecho, esta tiene agujeros para la ventilación. Durante el desarrollo de las medidas se pudo concluir que esta premisa no era correcta y se improvisó y probó una forma sencilla de suplir este error con material simple, como es cinta de teflón y cinta aislante, material que ya se estaba empleando en el estudio. Por tal de no replicar este error, se debería modificar el diseño de la caja y realizar una completamente estanca por tal de no tener problemas por posibles filtraciones.

Otra mejora muy notable se debe centrar en el set de ensayos. Los ensayos se deberían realizar en una sala con completo control sobre la temperatura y la humedad por tal de asegurar las mejores condiciones posibles. Junto con esto, una mejora en el método de medida sería necesaria por tal de eliminar al máximo el error humano. Esta última debería centrarse en el cómo introducir el conjunto sensorial en la pecera por tal de realizar el ensayo, realizando una mejora sustancial si se pudiese crear un sistema completamente estático en lo que al conjunto se refiere, es decir, que no se tuviese mover ningún elemento directamente implicado en el ensayo (pecera y caja del sensor).

8. SIGUIENTES PASOS

Como en este trabajo se concluye, el PDMS es un compuesto válido para el recubrimiento de los microcanales en esta nueva tecnología de sensores basados en microfluídica. Es cierto que esta se encuentra aún en una fase experimental, la cual se ha de desarrollar mucho más por tal de ver los efectos de este y otros recubrimientos con múltiples sustancias aisladas y mezcladas.

A raíz de este trabajo, un estudio que se debería realizar, es comprobar y validar la relevancia de la naturaleza del polímero empleado en el recubrimiento del microcanal. Para ello, se debería repetir este estudio pero empleando otros polímeros de naturaleza más polar. De esta forma se podrá determinar la utilización de un polímero concreto en función de la aplicación.

Otra línea de estudio, la cual se está explorando hoy en día, consiste en modificar la forma del microcanal por tal de poder hacer que este tenga una mayor eficiencia en cuanto a superficie útil - volumen empleado. Esto se consigue enroscando el microcanal sobre sí mismo o empleando una forma de zigzag.

También, otros estudios recientes aumentan la rugosidad del recubrimiento, comprobando el efecto positivo que esta modificación tiene sobre la selectividad del microcanal. Aplicado a este estudio, esto se podría conseguir mezclando nanopartículas en la capa polimérica, logrando incrementar al máximo la interacción de las sustancias con las paredes del microcanal.

Estas, son las ideas principales de las líneas de investigación que se están empezando a explorar por tal de poder hacer esta tecnología lo más eficaz y eficiente posible. Por tal de acabar de desarrollar esta tecnología de manera completa, es necesaria una amplia biblioteca de respuestas del sensor para cada tipo de condición, sensor, sustancia y microcanal (medidas y recubrimientos). Una vez obtenidas las medidas de forma unitaria, se deberán realizar el estudio de mezclas controladas de sustancias, por tal de conocer la respuesta del sensor, compararla con las unitarias y ver si el conjunto es realmente capaz de diferenciar diferentes componentes a partir de una medida. De esta manera, se puede crear un sistema robusto que, en el caso que los resultados experimentales sean positivos, llegaría a ser una tecnología viable.

9. REFERENCIAS

- [1] Soler y Palau S.A., "VOC: Los compuestos orgánicos volátiles," *VOC: Los compuestos orgánicos volátiles*. [Online]. Available: <https://www.solerpalau.com/es-es/blog/voc-los-compuestos-organicos-volatiles/>. [Accessed: 23-Sep-2022].
- [2] EPA, "Volatile-Organic-Compounds-Impact-Indoor-Air-Quality," *Volatile-Organic-Compounds-Impact-Indoor-Air-Quality*. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>. [Accessed: 23-Sep-2022].
- [3] F. Hossein-Babaei, A. Hooshyar Zare, V. Ghafarinia, and S. Erfantalab, "Identifying volatile organic compounds by determining their diffusion and surface adsorption parameters in microfluidic channels," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 220, pp. 607–613, Jun. 2015.
- [4] M. Paknahad, A. Ahmadi, J. Rousseau, H. R. Nejad, and M. Hoorfar, "On-Chip Electronic Nose For Wine Tasting: A Digital Microfluidic Approach," *IEEE Sens. J.*, vol. 17, no. 14, pp. 4322–4329, 2017.
- [5] CSIC, "Cromatografía de gases."
- [6] G. V. Yagües, "Cromatografía de gases," *Cromatografía*, pp. 1–19, 2008.
- [7] CSIC, "Espectrometría de masas."
- [8] S. K. Jha, N. Marina, C. Liu, and K. Hayashi, "Human body odor discrimination by GC-MS spectra data mining," *Anal. Methods*, vol. 7, no. 22, pp. 9549–9561, 2015.
- [9] S. K. Jha and K. Hayashi, "Body odor classification by selecting optimal peaks of chemical compounds in GC-MS spectra using filtering approaches," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 415, pp. 92–102, 2017.
- [10] A. Technologies, "Agilent 490 Microcromatógrafo de gases Manual del usuario," *Agilent*.
- [11] J. B. Sanchez, F. Berger, M. Fromm, and M. H. Nadal, "A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 119, no. 1, pp. 227–233, 2006.
- [12] G. Wiranto, M. R. Haskard, D. E. Mulcahy, D. E. Davey, and E. F. Dawes, "Microengineered open tubular columns for GC analysis," *Electron. Struct. MEMS*, vol. 3891, no. October, pp. 168–177, 1999.
- [13] S. Zampolli, I. Elmi, J. Stürmann, S. Nicoletti, L. Dori, and G. C. Cardinali, "Selectivity enhancement of metal oxide gas sensors using a micromachined gas chromatographic column," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 105, no. 2, pp. 400–406, 2005.
- [14] J. Harper, "THE STRENGTHS AND WEAKNESSES OF THE ELECTRONIC NOSE."
- [15] H. Lee, C. H. Chung, K. B. Kim, and B. K. Cho, "Evaluation of freshness of chicken meat during cold storage using a portable electronic nose," *Korean J. Food Sci. Anim. Resour.*, vol. 30, no. 2, pp. 313–320, 2010.

- [16] J. S. Kauer and J. White, "Electronic Nose," *Encycl. Neurosci.*, pp. 871–877, 2009.
- [17] C. Di Natale *et al.*, "Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 64, no. 1–3, pp. 15–21, 2000.
- [18] S. Güney and A. Atasoy, "Multiclass classification of n-butanol concentrations with k-nearest neighbor algorithm and support vector machine in an electronic nose," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 166–167, pp. 721–725, 2012.
- [19] Casey Cheng, "Principal Component Analysis (PCA) Explained Visually with Zero Math," *Towards Data Science*, 2022. [Online]. Available: <https://towardsdatascience.com/principal-component-analysis-pca-explained-visually-with-zero-math-1cbf392b9e7d>. [Accessed: 23-Sep-2022].
- [20] J. C. Tovar, "Algoritmo K-Nearest Neighbors," *forum.huawei.com*, 2022. [Online]. Available: <https://forum.huawei.com/enterprise/es/forum.php?mod=viewthread&tid=873283&page=1&authorid=3990179>.
- [21] E. P. Ollé, J. Farré-Lladós, and J. Casals-Terré, "Advancements in microfabricated gas sensors and microanalytical tools for the sensitive and selective detection of odors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 19. MDPI AG, pp. 1–39, 01-Oct-2020.
- [22] M. Aghaseyedi, A. Salehi, and S. Valijam, "Gas Selectivity Enhancement Using Serpentine Microchannel Shaped with Optimum Dimensions in Microfluidic-Based Gas Sensor," 2022.
- [23] Mohammad Paknahad, "DEVELOPMENT OF HIGHLY SELECTIVE SINGLE SENSOR MICROFLUIDIC-BASED GAS DETECTOR," K. N. Toosi University of Technology (KNTU), Iran, 2011.
- [24] M. Paknahad, C. Mcintosh, and M. Hoorfar, "Selective detection of volatile organic compounds in microfluidic gas detectors based on 'like dissolves like,'" *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019.
- [25] F. Hossein-Babaei, M. Paknahad, and V. Ghafarinia, "A miniature gas analyzer made by integrating a chemoresistor with a microchannel," *Lab Chip*, vol. 12, no. 10, pp. 1874–1880, Apr. 2012.
- [26] M. Paknahad, J. S. Bachhal, A. Ahmadi, and M. Hoorfar, "Characterization of channel coating and dimensions of microfluidic-based gas detectors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 241, pp. 55–64, Mar. 2017.
- [27] F. Hossein-Babaei, A. Hooshyar Zare, and M. Gharesi, "Quantitative Assessment of Vapor Molecules Adsorption to Solid Surfaces by Flow Rate Monitoring in Microfluidic Channels," *Anal. Chem.*, Jun. 2019.
- [28] F. Hossein-Babaei, A. H. Zare, and M. Gharesi, "Supporting Information Quantitative Assessment of Vapor Molecule Adsorption to Solid Surfaces by Flow Rate Monitoring in Microfluidic Channels."
- [29] Sensirion AG, "Info_Note_MOX_sensor." Sensirion AG, Switzerland.
- [30] M. Mohaghegh Montazeri, A. O'Brien, and M. Hoorfar, "Understanding microfluidic-based gas detectors: A numerical model to investigate fundamental sensor operation,

- influencing phenomena and optimum geometries,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 300, Dec. 2019.
- [31] “Difusión,” *quimica.es*. [Online]. Available: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Difusión.html>. [Accessed: 23-Sep-2022].
- [32] “Fisisorción,” *quimica.es*. [Online]. Available: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Fisisorción.html>. [Accessed: 23-Sep-2022].
- [33] “Adsorción,” *quimica.es*. [Online]. Available: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Adsorción.html>. [Accessed: 23-Sep-2022].
- [34] F. D. Sandoval-Ibarra, J. L. López-Cervantes, and J. Gracia-Fadrique, “Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos,” *Educ. Quim.*, vol. 26, no. 4, pp. 307–313, 2015.
- [35] J. D. Wang, N. J. Douville, S. Takayama, and M. Elsayed, “Quantitative analysis of molecular absorption into PDMS microfluidic channels,” *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 40, no. 9, pp. 1862–1873, 2012.
- [36] P. Rodrigues, M. Xavier, V. Calero, L. Pastrana, and C. Gonçalves, “Critical Analysis of the Absorption/Adsorption of Small Molecules by Polydimethylsiloxane in Microfluidic Analytical Devices,” *SSRN Electron. J.*, 2022.
- [37] M. W. Toepke and D. J. Beebe, “PDMS absorption of small molecules and consequences in microfluidic applications,” *Lab Chip*, vol. 6, no. 12, pp. 1484–1486, 2006.
- [38] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, “Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices,” *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–6554, 2003.
- [39] Sensirion AG, “Preliminary Datasheet SGP40.”
- [40] Sensirion AG, “Technical Description SEK-SVM40.”
- [41] Sensirion AG, “Info_Note_VOC_Index.”
- [42] FABLAB, “Guia Tall Làser.”
- [43] “How to make a spin-coated PDMS layer?,” *Elveflow*. [Online]. Available: <https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/soft-lithography-microfabrication/pdms-membrane-thickness-of-a-spin-coated-pdms-layer/>. [Accessed: 23-Sep-2022].
- [44] Sensirion AG, “Download SENSIRION CONTROL CENTER.” [Online]. Available: <https://sensirion.com/products/downloads/>.