

Los sensores químicos y su utilidad en el control de gases contaminantes

Luís Escalona^a, Lisbeth Manganiello^{*,c}, Martha López – Fonseca^a, Cristóbal Vega^b

^a*Departamento de Diseño Mecánico y Automatización, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería.*

^b*Instituto de Matemáticas y Cálculo Aplicado – IMYCA, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia*

^c*Centro de Investigaciones Químicas – CIQ, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

Resumen.-

En el presente trabajo se presenta una extensa revisión de las principales investigaciones desarrolladas en el área de los sensores Químicos y su aplicación en el control de gases en ambientes sensibles a la contaminación. Los gases considerados en este estudio como contaminantes de referencia [1] son : monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y dióxido de azufre (SO₂), así como otros compuestos de impacto como CO₂, los compuestos orgánicos volátiles (COV), hidrocarburos (HC), óxidos de nitrógeno y de azufre en general (NO_x y SO_x). La existencia de regulaciones han impulsado el desarrollo de tecnología para el monitoreo de las condiciones en las cuales son liberadas al ambiente las sustancias contaminantes para su control mediante el aporte información imprescindible para una toma de decisiones asertiva. Se han desarrollado equipos de medición de contaminantes basados en diversos tipos de sensores y sistemas de monitoreo necesarios para que puedan utilizarse en el control y la evaluación de la contaminación [1]–[3]. Entre estos equipos se encuentran los sensores químicos basados en transductores piezoeléctricos, electroquímicos y ópticos, los cuales, a diferencia de los métodos analíticos tradicionales, estos permiten medir de modo continuo y en el lugar donde se producen las emisiones atmosféricas los agentes contaminantes que se encuentran asociados a estas [4]–[8].

Palabras clave: Sensores químicos, gases contaminantes de referencia, control de la contaminación

The chemical sensors and their utility in the monitoring of polluting gases

Abstract.-

This paper presents an extensive review of major research carried out in the area of chemical sensors and its application in the control of gases in sensitive environments to pollution. The gases considered in this study as contaminants of reference [1] are: carbon monoxide (CO), nitrogen dioxide (NO₂), ozone (O₃) and sulphur dioxide (SO₂), as well as other compounds of impact as CO₂, volatile organic compounds (VOCs), hydrocarbons (HC), oxides of nitrogen and sulphur in general (NO_x and SO_x). The existence of regulations have promoted the development of technology for the monitoring of the conditions in which are released to the environment pollutants to their control by providing essential information for an assertive decision-making. Then developed measuring equipment from contaminants based on different types of sensors and systems for monitoring necessary so that they can use in the monitoring and evaluation of the contamination [1]–[3]. These systems include chemical sensors based on electrochemical and optical, piezoelectric transducers which, unlike the analytical methods, measure permanently and the place which produce atmospheric emissions and pollutants [4]–[8].

Keywords: tools of quality, effectiveness, dosage.

Recibido: septiembre 2011

Aceptado: enero 2012

* Autor para correspondencia

Correo-e: lmanganiello@uc.edu.ve (Lisbeth Manganiello)

1. Introducción

La comprensión de la problemática ambiental a nivel global ha generado cambios en el desarrollo tecnológico, haciendo que los ingenieros se esfuercen en mejorar los procesos con miras a disminuir el impacto ambiental que se ha originado en el ecosistema por consecuencia de las emisiones de gases contaminante, el objetivo es controlar las condiciones en las que son liberadas al ambiente las sustancias contaminantes, mediante dispositivos que proporcionen información precisa, que permitan la toma de decisiones enfocadas a diseñar métodos preventivos y correctivos. En su mayoría, los efectos globales de la contaminación (efecto invernadero, disminución de la capa de ozono, lluvia ácida, entre otros) están relacionados con las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Los motores de combustión interna, las centrales térmicas, los sistemas de acondicionamiento de ambiente y los procesos de fundición de metales son las actividades antropogénicas sobre las cuales se han establecido actualmente regulaciones más estrictas, con el fin de disminuir las elevadas concentraciones en la atmósfera de gases considerados como contaminantes de referencia entre los que se encuentran el monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y dióxido de azufre (SO₂), así como otros compuestos de impacto como CO₂, los compuestos orgánicos volátiles (COV), hidrocarburos (HC), óxidos de nitrógeno y de azufre en general (NO_x y SO_x) [1]. Los sensores químicos se presentan como una herramienta de alta utilidad en el diseño de sistemas de control y monitoreo, ya que pueden ser colocados en el sitio donde se está produciendo la contaminación generando lecturas a tiempo real permitiendo de esta manera una evaluación inmediata de la problemática existente [9]. Los sensores químicos basados en transductores piezoeléctricos, electroquímicos y ópticos que se describen a continuación, permiten interesantes arreglos analíticos para el desarrollo de soluciones efectivas en el ámbito de la ingeniería ambiental.

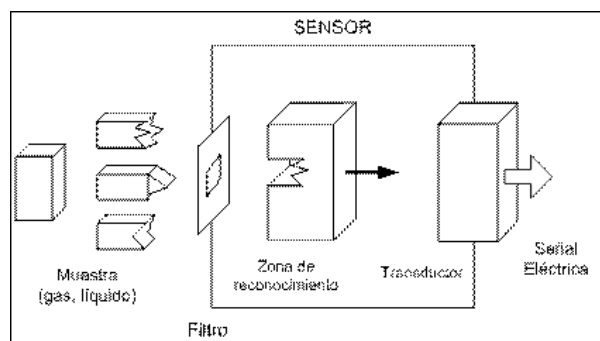


Figura 1: Estructura básica de funcionamiento de un sensor.

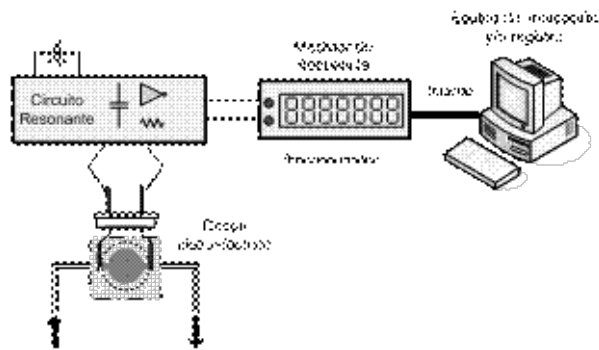
2. Tipos de sensores – fundamentos

Un sensor es un dispositivo analítico capaz de detectar determinadas especies químicas de manera continua y reversible, el cual consta de un transductor acoplado a una fase de reconocimiento o químicamente selectiva [10]–[12]. En la zona de reconocimiento del sensor, la información química se transforma en una forma de energía medible por el transductor. Este dispositivo es capaz de transformar la energía que lleva la información química de la muestra en una señal analítica utilizable. La Figura 1 muestra la estructura básica de funcionamiento de un sensor.

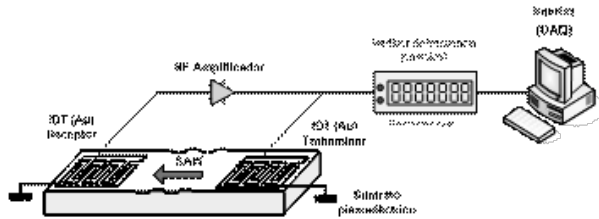
Considerando el origen de la información química que se genera en el sensor y las características del transductor que lo conforma, es posible establecer una clasificación de los sensores químicos en electroquímicos, piezoeléctricos y ópticos. Siendo estos tres grupos los que han sido desarrollados más ampliamente en los últimos años.

3. Sensores piezoeléctricos

Este tipo de sensores se fundamentan en microgravimetría, es decir, la medición de cambios de masa que ocurren como una característica de la interacción de las especies químicas con el sensor. Su diseño consta de un material piezoeléctrico sometido a oscilación [13]. La respuesta de estos dispositivos se presenta como cambios en su frecuencia de resonancia o frecuencia base que dependen de las variaciones de masa de la especie química a detectar con el recubrimiento presente en la fase detectora (o de reconocimiento) del



(a)



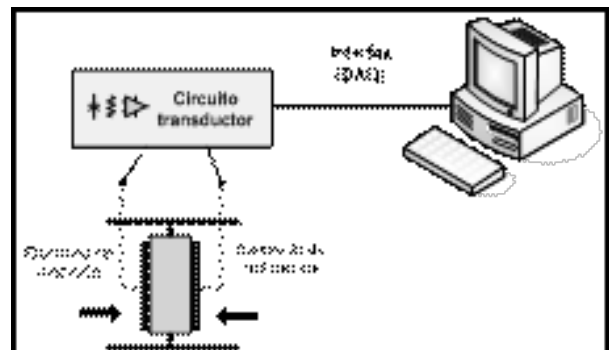
(b)

Figura 2: Sensores Piezoeléctricos. (a) Esquema de medición para microbalanzas de cristal de cuarzo (b) Esquema de medición para sensores de onda acústica superficial.

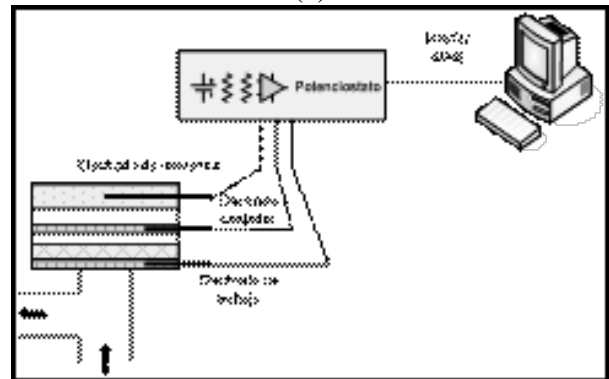
sensor. La frecuencia de resonancia depende principalmente del espesor del cristal piezoeléctrico, del recubrimiento de la fase detectora y de las propiedades visco-elásticas del cristal [14]. De acuerdo con el modo de vibración al que se ve sometido el material, se han desarrollado sensores piezoeléctricos clasificados en: microbalanzas de cristal de cuarzo o QCM (siglas en inglés: Quartz Crystal Microbalance, ver Figura 2 a) y sensores de onda acústica superficial o SAW (siglas en inglés: surface acoustic wave, ver Figura 2 b).

3.1. Sensores electroquímicos

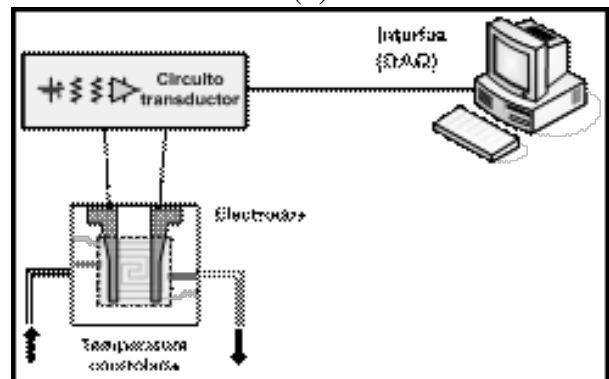
Los sensores electroquímicos se clasifican en potenciométricos, voltimétricos y conductimétricos. El mecanismo de funcionamiento depende principalmente del principio físico que los gobierna de acuerdo a su clasificación, presentándose algunas semejanzas en lo que respecta a la señal medida. Los sensores potenciométricos: obtienen su información útil de una relación explícita entre el potencial de un electrodo indicador o contador y la concentración de la especie de interés (que puede ser vapor o líquido). Debido



(a)



(b)



(c)

Figura 3: Sensores electroquímicos, esquema de medición: (a) sensores Potenciométricos, (b) sensores amperométricos, (c) sensores conductimétricos.

a que no se puede medir el potencial de una sola fase se introduce un segundo electrodo, también conocido como electrodo de referencia, con el cual se medirá una diferencia de potencial entre el electrodo indicador y el de referencia. Es posible establecer una clasificación de los sensores de este tipo en: sensores basados en electrodos selectivos de iones conocidos como ISE (por sus siglas en inglés de Ion Selective Electrodes) y sensores basados en transistores

de efecto de campo [15]. El esquema general de un sensor potenciométrico se muestra en la Figura 3 a). Sensores voltimétricos: se basan en la medición de la relación corriente-voltaje, donde se aplica un potencial al sensor y se mide una corriente proporcional a la especie electroactiva de interés [16]; un caso especial de este tipo de sensor es el amperométrico, en el cual el voltaje aplicado se mantiene constante. Los sensores amperométricos para gas, en general, poseen la configuración presentada en la Figura 3 b).

Este tipo de sensores funciona al reaccionar con el compuesto que se desea determinar (en este caso gas) produciendo una señal eléctrica proporcional a la concentración de gas [17]. Sensores conductimétricos: están relacionados con la medición de la conductividad a una serie de frecuencias ver Figura 3 c). Dependen de los cambios de la conductividad eléctrica de una capa o la mayor parte de un material, ocasionados por la presencia del compuesto de interés. Entre los tipos de sensores conductimétricos mayormente utilizados, se encuentran aquellos basados en polímeros y óxidos metálicos. Son comúnmente empleados dados los cambios de conductividad que se presenta en los materiales poliméricos ante vapores orgánicos y la respuesta de los óxidos metálicos hacia ciertos gases, en especial aquellos con propiedades reductoras [15]–[17].

3.2. Sensores ópticos

Los sensores ópticos se basan en la detección de un haz de luz u otras ondas electromagnéticas durante la interacción con las especies químicas que se desean determinar [18]. La Figura 4 muestra un esquema de medición para este tipo de sensores.

Los principios físicos y arreglos desarrollados en el área de los sensores ópticos para la detección de gases son numerosos, como son por lo tanto los distintos métodos de detección de señal, por ejemplo: detectores infrarrojos (que trabajan con señales en el espectro infrarrojo) y por fotoionización (señales ubicadas en el espectro ultravioleta).

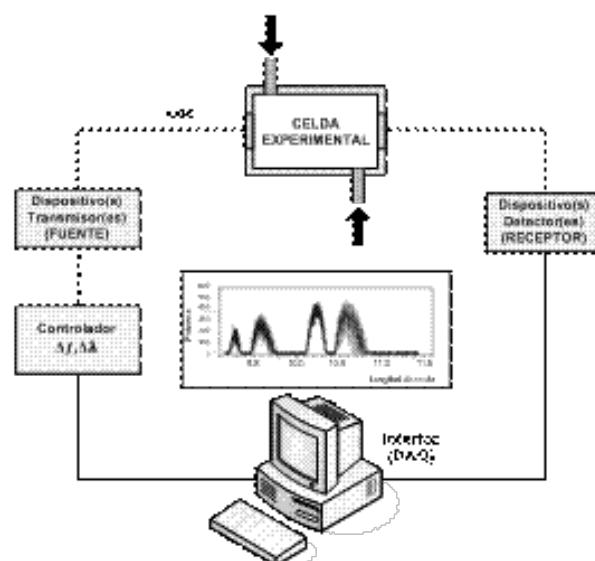


Figura 4: Sensores ópticos, esquema general de medición.

4. Sensores para el monitoreo de gases

4.1. Aplicaciones de los Sensores Piezoeléctricos

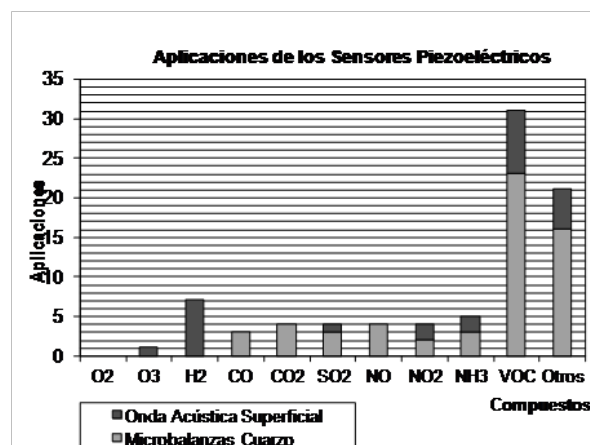


Figura 5: Aplicaciones de los Sensores Piezoeléctricos.

En la Figura 5 se muestra el destacado incremento de aplicaciones de las microbalanzas de cuarzo a la determinación de los compuestos orgánicos volátiles (VOC ó COV, siglas en inglés), seguido de la categoría “otros” de donde debe destacarse que algunos trabajos están relacionadas con la detección de compuestos orgánicos. Esto quiere decir que las investigaciones, de acuerdo con la revisión realizada, están enfocadas hacia los compuestos orgánicos, sin olvidar gases como CO,

CO₂, SO₂, NO y NO₂, mostrados en el gráfico, donde también se registran aplicaciones.

4.1.1. *Determinaciones de compuestos orgánicos volátiles*

Presentan un amplio rango de aplicaciones en la determinación de COV, donde se han empleados recubrimientos del cristal de cuarzo basados en lípidos para la detección de etanol, metanol, tolueno, hexano ciclohexano, cloroformo, benceno, alcohol etílico e isopropílico [19]–[23]. También se han desarrollado recubrimientos poliméricos para la detección de n-octano, tolueno, n-butanol y cloroformo [24]–[29], así como también para la detección alcoholes terciarios para la clasificación de olores [30]–[32]. En los últimos años los polímeros de poliacrilamida y tiofeno junto con sus derivados han sido empleados para la determinación de vapores provenientes de sustancias polares y no polares, destacándose la detección de vapores de ácido clorhídrico [33, 34]. La aplicación de óxidos metálicos en los substratos de los recubrimientos de los cristales de cuarzo ha mejorado la detección en las QCM el emplear Al₂O₃ para la detección de metil mercaptano [35, 36] y también el empleo de TiO₂ para compuestos orgánicos como metanol y o-xileno [37]. Los arreglos de varios sensores piezoeléctricos en serie se denominan narices electrónicas y se han empleado para el reconocimiento de vapores de compuestos orgánicos en desagües petroleros [38], en la detección de olores provenientes de alcoholes, cetonas, aromáticos y amidas presentes en tapicería de automóviles nuevos [39], y en la detección de vapores de alcohol y moléculas aromáticas en general [40]–[42]. En el campo de los biosensores se han empleado para la detección de olores en la naturaleza, en alimentos y reconocimiento de etanol y metanol [43]. Para la identificación confiable de los COV presentes en mezclas de vapores se han empleados herramientas de análisis basadas en redes neuronales [29, 44].

4.1.2. *Determinaciones de CO y CO₂*

Los sensores piezoeléctricos se han empleado para la detección de gases como CO y CO₂, donde se destacan los trabajos de Fung y Wong [45]

y Kuo y sus colaboradores [46], en el área de medición del CO mediante el uso de microbalanzas de cuarzo (QCM), donde se emplearon recubrimientos basados en acetamida de paladio (II) para el primero y hasta 20 complejos metálicos en el segundo, en ambos casos los sensores mostraron buena sensibilidad y buenos niveles para sus límites de detección, donde vale destacar que para el caso de los cristales con recubrimientos de acetamida de paladio (II), el comportamiento del sensor fue irreversible lo que representa un tiempo de vida limitado en el arreglo [47]. La determinación de CO en aire también se describe en los trabajos de Ho y Huyberechts [48, 49]. De igual forma, para la determinación de CO₂ se han desarrollado diferentes diseños que incluyen entre otras aplicaciones empleando líquidos iónicos [50]–[54].

4.1.3. *Determinaciones de SO₂, NH₃ NO₂ y NO*

Los cristales de cuarzo recubiertos con tres tipos de zeolitas permitir la determinación de SO₂ y NO [31] y el uso de compuestos de diaminas permiten también la detección de SO₂ [32]. Gomes estudio las QCM para la determinación de SO₂ total en cristales sin recubrimiento [55]. Para el amoníaco (NH₃), Boeker y colaboradores [56] desarrollaron un sistema de bajo costo basado en un arreglo de sensores piezoeléctricos para la detección de gases provenientes de lechados de cerdos, observándose una respuesta lineal dentro del rango de concentraciones comúnmente manejadas en la agricultura y en la detección de gases irritantes ha resultado también de gran utilidad los trabajos de Chang y Shih [57]. Entre los desarrollos en el área de gases de NO_x, puede destacarse el trabajo de Zhang y sus colaboradores [58], quienes investigaron el uso de un resonador de cuarzo con una capa depositada de óxido de estaño, para la detección de óxido nítrico (NO) en aire, obteniéndose linealidad en la respuesta para el rango evaluado y buena sensibilidad. Matsuguchi y colaboradores [59] desarrollaron un sistema de monitoreo de gas de NO₂ en aire basado en microbalanzas de cuarzo, se empleó un recubrimiento polimérico (poli estireno-co-clorometil estireno), observándose como aspecto relevante,

la irreversibilidad en la respuesta del sensor en los decrementos de frecuencia, así como también recubrimientos polimérico en la determinación de NO_2 [39] y mediante la inmovilización de Talocianina de cobalto en una matriz de silica mesoporosa depositada en la microbalanza de cuarzo [40].

4.1.4. Uso de los SAW al ámbito del monitoreo de gases contaminantes

Dentro del área de los sensores piezoeléctricos, además de las microbalanzas de cuarzo (QCM), también es interesante destacar los sensores de onda acústica superficial (SAW), los cuales han tenido un modesto desarrollo en ciertas aplicaciones. Entre sus aplicaciones se encuentran mediciones de SO_2 [60], mediciones de gases como hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono [61]. Varghese y sus colaboradores [62] evaluaron el uso de películas de alumina nanoporosa, en conjunción con sensores SAW recubiertos con óxidos cerámicos, para la detección de NH_3 . Yamanaka y sus colaboradores [63] propusieron un sensor SAW para la determinación H_2 basados en nanotubos de carbono; además Hoang y colaboradores [64] propusieron una nueva técnica de caracterización de sensores SAW, empleando un dispositivo para mediciones electrónicas y espectromicroscópicas en las mismas condiciones y ambiente del SAW con la posibilidad de obtener mediciones altamente sensibles (en el rango de pocas ppb). Las determinaciones de COV también han sido reportadas por Horrillo [65], Li [66], Bender [67], con sus respectivos colaboradores.

4.2. Aplicaciones de los Sensores Electroquímicos

En los sensores electroquímicos, es pertinente destacar las investigaciones agrupándolas dentro de los tres tipos de sensores: amperométricos, potenciométricos y conductimétricos, las diferentes aplicaciones de los sensores electroquímicos para la determinación de gases contaminantes de referencia y otros gases han sido representadas en la Figura 6, mediante gráficos de barra que discriminan el número de investigaciones por

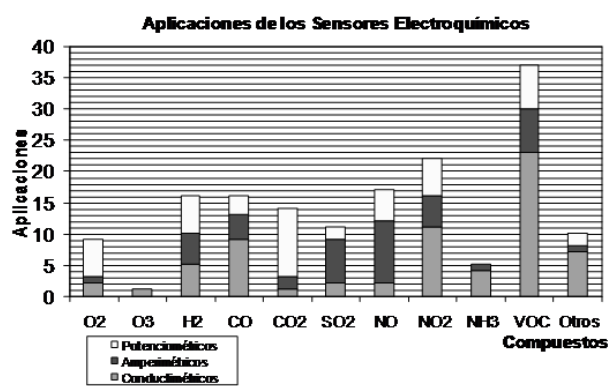


Figura 6: Aplicaciones de los Sensores Electroquímicos.

tipo de sensor electroquímico empleado y gases contaminantes.

4.2.1. Sensores amperométricos

En determinaciones de CO_2 y CO [68]–[71] se observan diferentes desarrollos: tipo Schottky, basado en el uso de polímeros, empleando una celda de Pt y disco de Pt modificado. Las determinaciones de SO_2 y NO_x se reportan con el mayor número de aplicaciones [72]–[86]. Para la medición de SO_2 se han realizado cambios en los materiales de los electrodos de medición y en los electrolitos que conforman los sensores amperométricos: membranas de Nafion, PVP, paladio y óxido de iridio. También se reporta el uso de metales preciosos (Pt, Pd y Au). En la medición de NO_x también se han desarrollado trabajos orientados a evaluar variaciones en los electrodos y electrolitos que conforman el diseño de este tipo de sensores. Otras aplicaciones para otro tipo de gases contaminantes tales como H_2 y COV también son descritas en la bibliografía citada [87]–[89].

4.2.2. Sensores conductimétricos.

De acuerdo con la Figura 6 el mayor número de investigaciones basada en sensores electroquímicos se observan en su modalidad de sensores conductimétricos aplicados a la detección de COV. Para la detección de COV, se ha desarrollado una importante variedad de sensores, basados en óxidos metálicos tales como óxido de estaño, óxido de magnesio y nanopartículas de TiO_2 [90]–[97]. También se han empleado dispositivos basa-

dos en el uso de polímeros y grafito [99]–[107]. Diseños de alto interés en materia del control de los componentes del aire lo constituye el desarrollo de narices electrónicas que pueden detectar estos componentes simultáneamente [108, 109]. Compuestos tales como CO_2 , CO , NO_x , H_2 , SO_2 , NH_3 [110]–[118] también reportan investigaciones de interés pero en más baja proporción que los COV.

4.2.3. Sensores potenciométricos.

Las principales aplicaciones de este tipo de sensores se centran en las determinaciones de CO_2 , NO y NO_2 . Para la medición de CO_2 , se han realizado combinaciones de materiales para la construcción de los electrodos, así como el empleo de nuevos compuestos en la fabricación de los electrolitos [119]–[124]. Respecto a la medición de los NO_x , Shimiza y Maeda [125] obtuvieron mediciones casi proporcionales a las concentraciones de NO y NO_2 mediante el uso de electrodos basados en conductores superiónicos de sodio (NASICON) y óxido de tipo pirocloro. Así también, Huerland y colaboradores [126] presentaron un sensor potenciométrico de NO basado en β'' -alúmina conductora de cationes. Zhuiykor y colaboradores [127] fabricaron sensores electroquímicos de circonio estabilizado con itrio para la detección de NO_x . La detección de los COV mediante este tipo de sensor se presenta en baja proporción [128, 129]. También se reportan algunas aplicaciones para SO_2 y CO [130, 131].

4.3. Aplicaciones de los sensores ópticos

Los trabajos realizados en el área de los sensores ópticos serán agrupados de acuerdo a los compuestos detectados, haciéndose una breve mención sobre los arreglos y técnicas utilizadas en cada caso. La distribución de las aplicaciones se muestra en la Figura 7.

4.3.1. Determinaciones de O_2 , CH_4 , CO_2 , NH_3 , H_2S , NO_x y H_2O

Este sensor puede ser aplicado con propósitos de control activo de la combustión y para asegurar un procedimiento de ignición seguro en sistemas de combustión a gas con múltiples quemadores;

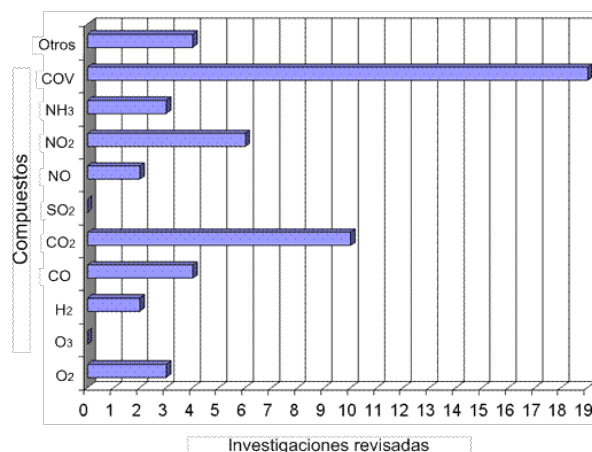


Figura 7: Aplicación de los sensores ópticos (fibra óptica).

de esta manera se logró la detección de O_2 , CH_4 y CO_2 [132]. Milhalcea y sus colaboradores [133] también desarrollaron un sistema de diodo láser basado en técnicas de espectroscopía de absorción atómica, con el fin de obtener concentraciones de CO_2 , H_2O y temperatura de forma no intrusiva en ambientes de combustión de altas temperaturas. Sandström y colaboradores [134] realizaron mediciones NH_3 y CO_2 usando un láser como semiconductor, determinando la intensidad en las bandas de absorción para estas sustancias. Nikkari y colaboradores [135] emplearon un sensor óptico en la región del infrarrojo cercano para el control de la contaminación y la eficiencia energética en hornos de arco eléctrico, el cual realiza mediciones de forma no intrusiva para obtener el valor de la temperatura y las concentraciones de CO y H_2O con una exactitud aceptable para la aplicación de control del horno. Willer y sus colaboradores [136] llevaron a cabo el desarrollo de un sensor de fibra óptica basado en campo evanescente para la detección de especies gaseosas en ambientes hostiles, tales como fumarolas de volcanes o combustión industrial de hornos de vidrio. Al emplear este sensor en las localidades volcánicas de Solfatara, se logró la detección simultánea de H_2S , CO_2 y H_2O en la corriente de gases del volcán. Werle y sus colaboradores [137] emplearon la espectroscopia láser en el infrarrojo cercano e infrarrojo medio, para la determinación de CO_2 a temperatura ambiente.

Kosterev y sus colaboradores [138] diseñaron y

caracterizaron un sensor de gases de fibra óptica basado en detección fotoacústica de cuarzo para el monitoreo de trazas de NH_3 . Moreno y sus colaboradores [139] fabricaron sensores de fibra óptica para la detección de NH_3 , en el cual se utilizó una resina termoplástica de poliuretano. Por otro lado, Malins y sus colaboradores [140] sintetizaron dos materiales que presentan bandas en el infrarrojo cercano y los aplicaron exitosamente en la detección óptica de vapor de NH_3 . Wolff y Harde [141] trabajaron con un espectrómetro fotoacústico basado en un radiador Planckiano de rápida respuesta, resultando en un detector simple, compacto y robusto para el monitoreo de gases como CO_2 . Le Barbu y sus colaboradores [142] propusieron la medición in situ de vapor de agua, CO_2 , CO , CH_4 y N_2O mediante espectroscopia de absorción, para lo cual se empleó un espectrómetro de diodo láser ajustable operando en el infrarrojo cercano, recomendándose adaptar este dispositivo para ser aplicado en la atmósfera de Marte. Siebert y Müller [143, 144], presentaron y desarrollaron una guía de onda óptica integrada en silicio de un cristal para un sensor analizador de gas óptico integrado, que permite la medición de contaminantes como CO , CO_2 , NO , y NO_2 emitidos en procesos de combustión. Grant y sus colaboradores [145] utilizaron un sensor de fibra óptica basado en sol-gel para monitorear NO_2 . Worsfold y sus colaboradores [146] elaboraron un sensor óptico para gases basado en un sustituto de porfirin contenido en un cristal de sol-gel, utilizándolo en la detección de NO_2 . Cole y colaboradores [147] emplearon la técnica de unión de cuatro ondas por degeneración para monitorear un amplio rango de concentraciones de humo en celdas de muestras, que incluyeron gases como NO_2 y humo. Mechery y Singh [148] desarrollaron un sensor de fibra óptica para la detección selectiva de NO_2 , el mecanismo de transducción se basó en los cambios espectroscópicos en los nanoporos de un elemento sol-gel. los resultados indican el uso potencial del sensor de fibra óptica para detección en tiempo real de NO_2 en muestras de aire.

4.3.2. Determinaciones de COV

Entre los tipos de sensores de fibra óptica empleados para la detección de COV se encuentran dispositivos basados en materiales vapocrómicos presentados en forma de polvos de color rojo y verde, como se presenta en los trabajos de Elosúa y sus colaboradores [149], y Bariain y sus colaboradores [150]. Esta clase de sensores se destacan su bajo costo, facilidad de implementación así como reproducibilidad en la respuesta. Li y colaboradores [151] desarrollaron un espectrómetro fotoacústico el cual fue aplicado en la detección de acetileno (C_2H_2). Zéninari y sus colaboradores [152] demostraron la posibilidad de detectar CH_4 en una corriente de aire a presión atmosférica Stewart y sus colaboradores [153] también determinaron CH_4 mediante una fuente láser de retroalimentación distribuida con una red de fibras y celdas micro-ópticas. Whitenett y sus colaboradores [154] describen el funcionamiento de un sensor instalado en campo (in situ) para la detección de CH_4 empleando 64 puntos de fibra óptica. Naessens y Tran-Minh [155] emplearon membranas de algas en un electrodo de oxígeno para la determinación de vapores de solventes como metanol. Para este arreglo se transmitió luz modulada mediante fibra óptica hacia la celda, en la cual se midieron las concentraciones de oxígeno, siendo estas celdas potencialmente utilizables para la detección continua de vapores de solventes tóxicos.

5. Estimación de la señal

Estimar la señal del ruido consiste en el procedimiento de separación de la señal obtenida (Y_t) en sus dos componentes, la propia señal del analito (S_t) y el ruido aleatorio que afecta a la señal (ϵ_t). Destacan en este sentido las publicaciones de Vega *et al* [156], Manganiello *et al* [157], Palacios [158], Gledson [159], Vega [160] y Liu *et al* [161] en el uso de ondículas para la estimación de la señal, y Jha y Yadava [162] en estudio comparado de los métodos de análisis de componentes principales, filtrado de mediana y descomposición en vectores singulares.

6. Discusión de resultados

Se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva con la finalidad de estudiar la evolución en cuanto al desarrollo de los Sensores Piezoelectricos en sus modalidades QCM y SAW, Sensores Electroquímicos en sus modalidades amperometricos, conductimetricos y potenciométricos y Finalmente Sensores Ópticos (fibra óptica). Para esto se han considerado investigaciones incluidas en un período de comprendido desde el año 1996 a la actualidad. De acuerdo con los trabajos estudiados se pudo evidenciar la aplicabilidad de los sensores en sistemas de medición in situ para los gases contaminantes denominados gases de referencia. El desarrollo de los sensores piezoeléctricos presenta especial interés, por tratarse de sensores de relativa facilidad de fabricación y tamaño compacto, empleados en aplicaciones para la medición cualitativa o semi-cuantitativa de especies químicas como son los compuestos orgánicos volátiles (COV) en su mayor medida y gases de COx con una alta sensibilidad en la respuesta y tal como se muestra en la Figura 5. Estos tipos de dispositivos, presentan una oportunidad para el desarrollo de futuras investigaciones que permitan mejorar su funcionamiento en aspectos como la selectividad y la reversibilidad de su respuesta, y puede decirse que todavía hay mucho camino por recorrer, dejándose ver el desarrollo de sistemas multi-sensores, formados por arreglos que conformen narices electrónicas. Para el caso de los sensores electroquímicos de acuerdo con la revisión realizada y tal como se muestra en la Figura 6 se puede estimar que las aplicaciones de los sensores amperométricos para la detección de SO₂ y NO es considerablemente mayor que para los otros dos tipos de sensores. En este sentido, los sensores conductimétricos tienen un mayor número de aplicaciones para los COV, NO₂ y otros tipos de gases (gases tóxicos). Y los sensores potenciométricos se ha aplicado mayormente en la detección de CO₂. En la Figura 7 se muestran las aplicaciones revisadas de los sensores ópticos en la medición de gases. En este gráfico se destaca el uso de estos sensores en la medición CO₂, NO₂ y COV. Observandose un incremento en el

desarrollo de sensores ópticos para la detección de COV.

7. Conclusiones

En la presente revisión bibliográfica se reportan un totalidad de 162 citas, las cuales presentan en una primera entrega de citas (1-18) aspectos básicos de la teoría de Sensores. La segunda entrega (19 – 155) presentan aplicaciones para los tres tipos de sensores estudiados el 35 % corresponden a aplicaciones de Sensores Piezoelectricos, el 47 % a Sensores Electroquímicos y finalmente los Sensores de Fibra Optica con el 18 %, estos resultados muestran que los desarrollos de diseños basados en Sensores Electroquímicos lideran las aplicaciones en el campo de las determinaciones de gases contaminantes no obstante también se debe tomar en cuenta las aplicaciones más adecuadas cuando de emisiones en gases contaminantes “In Situ” se trata, tomando en cuenta todas las variables en términos de diseño del sistema de detección, materiales a utilizar, tiempos de respuesta y capacidad de re-uso del sensor seleccionado. Las últimas siete citas están referidas al filtrado de las señales de los sensores.

Referencias

- [1] Mierzwinski y Z. Witkiewicz. (1989). Piezoelectric detectors and their applications. II. Application on piezoelectric detectors to studying environmental pollution. *Chemia Analityczna* 34, 171.
- [2] I.Shmulevich, R. Ben-Arie, N. Sendler y Y. Carmi. (2003). Sensing Technology for quality assesment in controlled atmospheres. *Postharvest Biology & Technology*. Vol. 29, Issue 2, 145.
- [3] R. Battaglia, E. Palomba, P. Palumbo, L. Colangeli, V. Della Corte. (2004) Development of a micro-balance system for dust and water vapour detection in the Mars atmosphere. *Advances in Space Research*, Vol. 3 (12), 2258.
- [4] L.Manganiello, A. Ríos, M. Valcárcel. (2002). A method for screening total mercury in water using flow injection system with piezoelectric detection. *Analytical Chemistry* Vol. 74, 921-925.
- [5] J. Handley. (2001) Quartz Crystal Microbalance. *Analytical Chemistry*. 225.
- [6] R. Vaughan, E. Geary, M. Pravda, G. Guilbault. (2003). Piezoelectric Immunosensors for Environmental Monitoring. *Internacional Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 83, (7 – 8), 555.

- [7] Gutiérrez José. (2001). Introducción al impacto medioambiental de la energía. En CIEMAT (Comp.), Tecnologías energéticas e impacto ambiental. (457-463) Mc Graw Hill, España.
- [8] Artíñano Begoña, Pujadas M. y Plaza J. (2001). Caracterización de procesos físico-químicos en contaminación atmosférica. En CIEMAT (Comp.), Tecnologías energéticas e impacto ambiental. 487-505, Mc Graw Hill, España.
- [9] Kiely, Gerard. (1999). Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías sistemas de gestión. Vol I,II,III. España. Editorial Mc Graw Hill.
- [10] Ho, C; Itamura, M; Kelley, M y Hughes, R. (2001). Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants. Sandia National Laboratories. California E.E.U.U.
- [11] Skoog, D; Holler, J; Nieman, T. (2001). Principios de Análisis Instrumental. Madrid España. Editorial Mc Graw Hill.
- [12] Janata, J. (1989). Principles of Chemical Sensors. Plenum Press, 55-81.
- [13] Manganiello, L.; Ríos, A.; Valcárcel, M. (2011) Screening de Muestras Basado en Sensores Piezoeléctricos. EAE Editorial Academia Española.
- [14] Buck, R; Lindner, E; Kutner, W; Inzelt, G. (2004) Piezoelectric Chemical Sensors (IUPAC Technical Report). IUPAC, Pure and Applied Chemistry. Vol. 76. (6),1139-1160.
- [15] Stetter, J; Penrose, W; Yao, S. (2003). Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors and ECS. Journal of Electrochemical Society. 11-16.
- [16] Stradiotto, N; Yamanaka, H; Valnice, M. (2003). Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. J. Braz. Chem. Soc. Vol.14, (2), 159-173.
- [17] Nam, K; Cha, G; Strong, T; Ha, J; Sim, J; Hower, R; Martin, S; Brown, R. (2003). Micropotentiometric Sensors. Proceedings of the IEEE, Vol. 91, (6), 870-880.
- [18] Yappert, Y. (1996). A tutorial on fiber-optic chemical sensors. The Chemical Educator. Vol.1, (6), 1-10.
- [19] Yano, K; Yoshitake, H; Bornscheuer, U; Schmid, R; Ikebukuro, K; Yokoyama, K; Masuda, Y; Karube, I. (1997). Development of a chemical vapor sensor using piezoelectric quartz crystals with coated unusual lipids. Analytica Chimica Acta, 340, 41-48.
- [20] Barkó, G., & Labia, J. (1997). Application of an artificial neural network (ANN) and piezoelectric chemical sensor array for identification of volatile organic compounds. Talanta, 44, 2237-2245.
- [21] Bello, A., Bianchi, F., Careri, M., Giannetto, M., Mastria, V., Mori, G., & Musci, M. (2007). Potentialities of a modified QCM sensor for the detection of analytes interacting via H-bonding and application to the determination of ethanol in bread. Sensors and Actuators B, 125, 321-325.
- [22] Ichinohe, S., Tanaka, H., & Kanno, Y. (2007). Gas sensing by AT-cut quartz crystal oscillator coated with mixed-lipid film. Sensors and Actuators B, 123, 306-312.
- [23] Latif, U.; Rohrer, A.; Lieberzeit, P.; Dickert, F. (2011) QCM gas phase detection with ceramic materials—VOCs and oil vapors. Analytical and Bioanalytical Chemistry 400, 12457-2462.
- [24] Maute, M; Raible, S; Prins, F; Kern, D; Ulmer, H; Weimar, U; Göpel, W. (1999). Detection of volatile organic compounds (VOC) with polymer-coated cantilevers. Sensors and Actuators B, 58, 505-511.
- [25] Abbas, M; Moustafa, G; Mitrovics, J; Gopel, W. (1999). Multicomponent gas analysis of a mixture of chloroform, octane and toluene using a piezoelectric quartz crystal sensor array. Analytica Chimica Acta, 393, 67-76.
- [28] Giannetto, M., Mastria, V., Mori, G., Arduini, A., & Secchi, A. (2006). New selective gas sensor based on piezoelectric quartz crystal modified by electropolymerization of a molecular receptor functionalised with 2,2-bithiophene. Sensors and Actuators B, 115, 62-68.
- [29] Ji, H., McNiven, S., Ikebukuro, K., & Karube, I. (1999). Selective piezoelectric odor sensors using molecularly imprinted polymers. Analytica Chimica Acta, 390, 93-100.
- [28] Di Francesco, F., & Serrano, M. (2003). A Measurement System for Odor Classification Based on the Dynamic Response of QCM Sensors. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 52, 4.
- [29] Gulbag, A., Temurtas, F., & Yusubov, I. (2008). Quantitative discrimination of the binary gas mixtures using a combinational structure of the probabilistic and multilayer neural networks. Sensors and Actuator B-chemical, vol. 131, 196-204 - 204
- [30] Hwang, B., Yang J., & Lin, C. (2001). Recognition of alcohol molecules by simultaneous measurements of resistance changes on polypyrrole-based composite thin films and mass changes on a piezoelectric crystal. Sensors and Actuators B, 75, 67-75.
- [31] Ji, H., McNiven, S., Ikebukuro, K., & Karube, I. (1999). Selective piezoelectric odor sensors using molecularly imprinted polymers. Analytica Chimica Acta, 390, 93-100.
- [32] Ji, H., McNiven, S., Lee, K., Saito, T., Ikebukuro, K., & Karube, I. (2000). Increasing the sensitivity of piezoelectric odour sensors based on molecularly imprinted polymers. Biosensors & Bioelectronics, 15, 403-409.
- [33] Matsuguchi, M., & Kadowaki, Y. (2008). Poly(acrylamide) derivatives for QCM-based HCl gas sensor applications. Sensors and Actuators B, 130(2), 842-847.
- [34] Karunagaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S., Velumani, S., & Suh, E. (2007). TiO₂ thin film gas sensor for

- monitoring ammonia. *Materials Characterization*, 58, 680–684.
- [35] Kikuchi, M; Shiratori, S. (2005). Quartz crystal microbalance (QCM) sensor for CH₃SH gas by using polyelectrolyte-coated sol–gel film. *Sensors and Actuators B*, 108, 564–571.
- [36] Matsuguchi, M; Uno, T. (2006). Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing. *Sensors and Actuators B*, 113, 94–99.
- [37] Si, S; Fung, Y; Zhu, D. (2005). Improvement of piezoelectric crystal sensor for the detection of organic vapors using nanocrystalline TiO₂ films. *Sensors and Actuators B*, 108, 165–171.
- [38] Bystrom, E. (2003). Construction of a Portable Piezoelectric Quartz Crystal Sensor Array for Determination of Petroleum Compounds in Contaminated Soil. Master Thesis in Environmental Analytical Chemistry.
- [39] Garrigues, S; Talou, T; Nesa, D. (2004). Comparative study between gas sensors arrays device, sensory evaluation and GC/MS analysis for QC in automotive industry. *Sensors and Actuators B*, 103, 55–68.
- [40] Di Nucci, C; Fort, A; Rocchi, S; Tondi, L; Vignoli, V; Di Francesco, F; and Serrano, M. (2003). A Measurement System for Odor Classification Based on the Dynamic Response of QCM Sensors. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 52, (4).
- [41] Yuwono, A; Hamacher, T; Nie, J; Boeker, P; Lammers, P. (2003). Implementation of a quartz microbalance (QMB) sensor array – based instrument and olfactometer for monitoring the performance of an odour biofilter. 2nd IWA International Workshop & Conference on Odour&VOC's. Singapore.
- [42] Seyama, M; Nakamura, M; Tate, A. (2004). Odor-sensor Technology Based on an Array of Quartz Crystal Resonators Coated with Plasma-deposited Organic Film. *NTT Technical Review*. Vol. 2, (2)
- [43] Yuwono, A., Hamacher, T., Nie, J., Boeker, P., & Lammers, P. (2003). Implementation of a quartz microbalance (QMB) sensor array – based instrument and olfactometer for monitoring the performance of an odour biofilter. 2nd IWA International Workshop & Conference on Odour&VOC's. Singapore.
- [44] Gulbaga, A.; Temurtasa, F.; Yusubova, I.; (2008) Quantitative discrimination of the binary gas mixtures using a combinational structure of the probabilistic and multilayer neural networks. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131, 196–204.
- [45] Fung, Y; Wong, C. (2002). Determination of carbon monoxide in ambient air using piezoelectric crystal sorption detection. *Analytica Chimica. Acta* 456, 227-239.
- [46] Kuo, C; Shih, J. (2005). Cryptand/metal ion coated piezoelectric quartz crystal sensors with artificial back propagation neural network analysis for nitrogen dioxide and carbon monoxide. *Sensors and Actuators B*, 106, 468–476.
- [47] Gomes, M; Duarte, A; Oliveira, J. (1999). Critical assesment of the parameters that affect the selection of coating compounds for piezoelectric quartz crystal microbalances. *Talanta*, 48, 81-89.
- [48] Ho, M. H., Guilbault, G. G., & Scheide, E. P. (1982). Detection of carbon monoxide in ambient air with a piezoelectric crystal. *Analytical Chemistry*, 54(12), 1998-2002.
- [49] Huyberechts, G.; Szczówka, P.; Roggen, J.; Licznarski, B.W. (1997). Simultaneous quantification of carbon monoxide and methane in humid air using a sensor array and an artificial neural network, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 45, 123-130.
- [50] Kim, D., Yoon, J., Park, H., & Kim, K. (2001). Fabrication and characteristics of CO₂–gas sensor using Li₂CO₃–Li₃PO₄–Al₂O₃ electrolyte and LiMn₂O₄ reference electrode. *Sensors and Actuators B*, 76, 594-599.
- [51] Gomes, M; Duarte, A; Oliveira, J. (1996). The utilisation of a piezoelectric quartz crystal for measuring carbon dioxide in wine. *Analytica Chimica Acta*, 327, 95-100.
- [52] Gomes, M; Rocha, T; Duarte, A; Oliveira, J. (1996). Performance of a tetramethylammonium fluoride tetrahydrate coated piezoelectric crystal for carbon dioxide detection. *Analytica Chimica Acta*, 335, 235-238.
- [53] Wu, Y. T., Akoto-Ampaw, P. J., Elbaccouch, M., Hurrey, M. L., Wallen, S. L., & Grant, C. S. (2004). Quartz crystal microbalance (QCM) in high-pressure carbon dioxide (CO₂): Experimental aspects of QCM theory and CO₂ adsorption. *Langmuir*, 20(9), 3665-3673.
- [54] Mineo, P. G., Livoti, L., Lo Schiavo, S., & Cardiano, P. (2012). Fast and reversible CO₂ quartz crystal microbalance response of vinylimidazolium–based poly (ionic liquid) s. *Polymers for Advanced Technologies*, 23 (11), 1511-1519.
- [55] Gomes, M; Rocha, T; Duarte, A; Oliveira, J. (1996). Determination of Sulfur Dioxide in Wine Using a Quartz Crystal Microbalance. *Analytical Chemistry*, 68, 1561-1564.
- [56] Boeker, P; Horner, G; Rechenbach, T; Schramm, U; Nie, J; Bargon, Lammers, S. (1999). Low cost Multi Gas Sensor for Biological Emissions.
- [57] Chang, P; Shih, J. (2000). Multi-channel piezoelectric quartz crystal sensor for organic vapours. *Analytica Chimica Acta*, 403, 39–48.
- [58] Zhang, J; Hu, J; Zhu, F; Gong, H; O'Shea, S. (2002). ITO thin films coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NO detection. *Sensors and Actuators B*, 87, 159–167.
- [59] Matsuguchi, M; Kadowaki, Y; Tanaka, M. A (2005) QCM-based NO₂ gas detector using morpholine-functional cross-linked copolymer coatings. *Sensors*

- and Actuators B, 108, 572–575.
- [60] Lee, Y; Kim, H; Roh, Y; Cho, H; Baik, S. (1998). Development of a SAW gas sensor for monitoring SO₂ gas. *Sensors and Actuators A*, 64, 173–178.
 - [61] Giriūnienė, R; Garška, E. (2000). Acoustoelectric gas sensor with cassiterite film. *Ultragarsas*, 2 (35).
 - [62] Varghese, O; Gong, D; Dreschel, W; Ong, K; Grimes, C. (2003). Ammonia detection using nanoporous alumina resistive and surface acoustic wave sensors. *Sensors and Actuators B*, 94, 27–35.
 - [63] Yamanaka, K; Ishikawa, S; Nakaso, N; Takeda, N; Mihara, T; Tsukahara, Y. (2003). Ball SAW device for hydrogen gas sensor. *IEEE Ultrasonic Symposium*, 299–302.
 - [64] Hoang, S; Horng, G; Chiang, C; Ko1, C; Lo, Y; Chen, C; Chang, C. (2004). A Novel Measurement Device for SAW Chemical Sensors with FT-IR Spectromicroscopic Analytical Capability. *Tamkang Journal of Science and Engineering*, 7, (2), 99–102.
 - [65] Horrillo, M; Fernández, M; Fontecha, J; Sayago, I; García, M; Aleixandre, M; Santos, J; Arés, L; Gutiérrez, J; I. Gràcia, Cané, C. (2004). Detection of volatile organic compounds using surface acoustic wave sensors with different polymer coatings. *Thin Solid Films*, 467, 234–238.
 - [66] Lin, H; Shih, J. (2003) Fullerene C60-cryptand coated surface acoustic wave quartz crystal sensor for organic vapors. *Sensors and Actuators B*, 92, 243–254.
 - [67] Bender, S; Dickert, F; Mokwa, W; Pachatz, P. (2003). Investigations on temperature controlled monolithic integrated surface acoustic wave (SAW) gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 93, 164–168.
 - [68] Zhao, G; Sutton, W; Pavlidis, D; Piner, E; Schwank, J; Hubbard, S. (2003). A Novel Pt-AlGa_N/Ga_N Heterostructure Schottky Diode Gas Sensor on Si. *IEICE Trans. Electron.* Vol. E86–C, (10)
 - [69] Zhou, Z; FENA, L; Zhou, Y. (2004) Microamperometric solid-electrolyte CO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 84, 600–604.
 - [70] Lee, Ji; Lee, Jong; Hong S. (2003). NASICON-based amperometric CO₂ sensor using Na₂CO₃–BaCO₃: 3 auxiliary phase. *Sensors and Actuators B*, 96, 663–668.
 - [71] Chen, C; He, J; Xu, D; Tan, X; Zhou, X; Wang, X. (2005). Study of nano-Au-assembled amperometric CO gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 107, 866–871.
 - [72] Hodgson, A; Jacquinet, P; Jordan, L; Hauser, P. (1999). Amperometric gas sensors with detection limits in the low ppb range. *Analytica Chimica Acta*, 393, 43–48.
 - [73] Chachulski, B; Gebicki, J. (2006). Influence of aprotic solvent on a signal of an amperometric sensor with Nafion membrane. *Sensors and Actuators B*.
 - [74] Shi, G; Luo, M; Xue, J; Xian, Y; Jin, L; Jin, J. (2001). The study of PVP/Pd/IrO₂ modified sensor for amperometric determination of sulfur dioxide. *Talanta*, 55, 241–247.
 - [75] Chiou, C; Chou, T. (2002). Amperometric SO₂ gas sensors based on solid polymer electrolytes. *Sensors and Actuators B*, 87, 1–7.
 - [76] Li, H; Wang, Q; Xu, J; Zhang, W; Jin, L. (2002). A novel nano-Au-assembled amperometric SO₂ gas sensor: preparation, characterization and sensing behaviour. *Sensors and Actuators B*, 87, 18–24.
 - [77] Hart, J; Abass, A; Cowell, D. (2002). Development of disposable amperometric sulfur dioxide biosensors based on screen printed electrodes. *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 389–394.
 - [78] Maseeh, F; Tierney, M; Chu, W; Joseph, J; Kim, H; Otagawa, T. (1991). A Novel Silicon Micro Amperometric Gas Sensor. *IEEE*.
 - [79] Zhang, X; Lin, J; Cardoso, L; Broderick, M; Darley-Usmar, V. (2002). A Novel Microchip Nitric Oxide Sensor with sub-nM Detection Limit. *Electroanalysis*. Vol.14, (10), 697–703.
 - [80] Hibino, T; Kuwahara, Y; Otsuka, T; Ishida, N; Oshima, T. (1998). NO_x detection using the electrolysis of water vapour in a YSZ cell. Part I. NO_x detection. *Solid State Ionics*. Vol.107, 213–216.
 - [81] Do, J; Wu, K; Tsai, M. (2002). Amperometric NO gas sensor in the presence of diffusion barrier: selectivity, mass transfer of NO and effect of temperature. *Sensors and Actuators B*, 86, 98–105.
 - [82] Magori, E; Reinhardt, G; Fleischer, M; Mayer, R; Meixner, H. (2003). Thick film device for the detection of NO and oxygen in exhaust gases. *Sensors and Actuators B*, 95, 162–169.
 - [83] Dutta, A; Ishihara, T. (2005). Amperometric NO_x sensor based on oxygen pumping current by using LaGaO₃-based solid electrolyte for monitoring exhaust gas. *Sensors and Actuators B*, 108, 309–313.
 - [84] Schmidt-Zhang, P; Zhang, W; Gerlach, F; Ahlborn, K; Guth, U. (2005). Electrochemical investigations on multi-metallic electrodes for amperometric NO gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 108, 797–802.
 - [85] Do, J; Chang, W. (2004). Amperometric nitrogen dioxide gas sensor based on PAN/Au/Nafion prepared by constant current and cyclic voltammetry methods. *Sensors and Actuators B*, 101, 97–106.
 - [86] Mizutani, Y; Matsuda, H; Ishiji, T; Furuya, N; Takahashi, K. (2005). Improvement of electrochemical NO₂ sensor by use of carbon-fluorocarbon gas permeable electrode. *Sensors and Actuators B*, 108, 815–819.
 - [87] Lu, X; Wu, S; Wang, L; Su, Z. (2005). Solid-state amperometric hydrogen sensor based on polymer electrolyte membrane fuel cell. *Sensors and Actuators B*, 107, 812–817.
 - [88] Sakthivel, M; Weppner, W. (2006). Development of a hydrogen sensor based on solid polymer electrolyte membranes. *Sensors and Actuators B*, 113, 998–1004.
 - [89] Jacquinet, P; Hodgson, A; Müller, B; Wehrli, B; Hauser, P. (1999). Amperometric detection of gaseous ethanol and acetaldehyde at low concentrations on an Au-Nafion electrode. *Analyst*. Vol.124, 871–876.

- [90] Horrillo, M; Getino, J; Gutiérrez, J; L. Arés, Robla, J; García, C; Sayazo, I. (1997). Measurements of VOCs in soils through a tin oxide multisensor system. *Sensors and Actuators B*, 43,193–199.
- [91] Sun, L; Qiu, F; Quan, B. (2000). Investigation of a new catalytic combustion-type CH gas sensor with low power consumption. *Sensors and Actuators B*, 66, 289–292.
- [92] Szczurek, A; Szczówka, P; Licznarski, B. (1999). Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air. *Sensors and Actuators B*, 58, 427–432.
- [93] Srivastava, A. (2003). Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO₂ gas-sensor array and artificial neural network. *Sensors and Actuators B*, 96, 24–37.
- [94] Baratto, C; Faglia, G; Pardo, M; Vezzoli, M; Boarino, L; Maffei, M; Bossi, S; Sberveglieri, G. (2005). Monitoring plants health in greenhouse for space missions. *Sensors and Actuators B*, 108, 278–284.
- [95] Benkstein, K; Semancik, S. (2006). Mesoporous nanoparticle TiO₂ thin films for conductometric gas sensing on microhotplate platforms. *Sensors and Actuators B*, 113, 445–453.
- [96] Choi, N; Lee, Y; Kwak, J; Park, J; Park, K; Shin, K; Park, H; Kim, J; Huh, J; Lee, D. (2005). Chemical warfare agent sensor using MEMS structure and thick film fabrication method. *Sensors and Actuators B*, 108,177–183.
- [97] Tomchenko, A; Harmer, G; Marquis, B. (2005). Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors. *Sensors and Actuators B*, 108, 41–55.
- [99] Utriainen, M; Kärpänoja, E; Paakkanen, H. (2003). Combining miniaturized ion mobility spectrometer and metal oxide gas sensor for the fast detection of toxic chemical vapors. *Sensors and Actuators B*, 93, 17–24.
- [99] Debéda, H; Rebière, D; Pistré, J; Ménil, F. (1995). Thick film pellistor array with a neural network post-treatment. *Sensors and Actuators B*, 26-27, 297–300.
- [100] Ozawa, T; Ishiguro, Y; Toyoda, K; Nishimura, M; Sasahara, T; Doi, T. (2005). Detection of decomposed compounds from an early stage fire by an adsorption/combustion-type sensor. *Sensors and Actuators B*, 108, 473–477.
- [101] Zee, F; Judy, J. (1999). MEMS chemical gas sensor using a polymer-based array. *Transducers '99. The 10th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*. Japan.
- [102] Matthews, B; Li, J; Sunshine, S; Lerner, Judy, J. (2002). Effects of Electrode Configuration on Polymer Carbon-Black Composite Chemical Vapor Sensor Performance. *IEEE Sensors Journal*. Vol. 2, (3).
- [103] Kim, Y.S; Ha, S; Yang, Y; Kim, Y.J; Cho, S; Yang, H; Kim, Y.T. (2005). Portable electronic nose system based on the carbon black-polymer composite sensor array. *Sensors and Actuators B*, 108, 285–291.
- [104] Ha, S; Yang, Y; Kim, Y; Kim, S; Kim, Y; Cho, S. (2005). Environmental temperature-independent gas sensor array based on polymer composite. *Sensors and Actuators B*, 108,258–264.
- [105] De Souza, J; Dos Santos, F; Neto, B; Dos Santos, C; Dos Santos, M; De Melo, C. (2003). Free-grown polypyrrole thin films as aroma sensors. *Sensors and Actuators B*, 88, 246-259.
- [106] Li, G; Martinez, C; Janata, J; Smith, J; Josowicz, M; Semancik, S. (2004). Effect of Morphology on the Response of Polyaniline-based Conductometric Gas Sensors: Nanofibers vs. Thin Films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (10). H44-H47.
- [107] Ho, C; Hughes, R. (2002). In-Situ Chemiresistor Sensor Package for Real-Time Detection of Volatile Organic Compounds in Soil and Groundwater. *Sensors*, 23-34.
- [108] Ryan, M; Buehler, M; Manatt, K; Lau, B; Karmon, D; Jackson, S. (1998). Monitoring Space Shuttle Air for Selected Contaminants Using an Electronic Nose. *Proceedings of the 28th International Conference on Environmental Systems*. Danvers MA.
- [109] Ryan, M; Buehler, M; Homer, M; Manatt, K; Lau, B; Jackson, S; Zhou, H. (1995). Results from the Space Shuttle STS-95 Electronic Nose Experiment.
- [110] Getino, J; Gutiérrez, J; Arés, L; Robla, J; Horrillo, M; I. Sayago, I; Agapito, J. (1996). Integrated sensor array for gas analysis in combustion atmospheres. *Sensors and Actuators B*, 33,128-133.
- [111] Takada, T; Fukunaga, T; Maekawa, T. (2000). New method for gas identification using a single semiconductor sensor. *Sensors and Actuators B*, 66, 22–24.
- [112] Comino, E; Faglia, G; Sberveglieri, G. (2001). CO and NO₂ response of tin oxide silicon doped thin films. *Sensors and Actuators B*, 7, 270-274.
- [113] Zampolli, S; Elmi, I; Ahmed, F; Passini, M; Cardinali, G; Nicoletti, S; Dori, L. (2004). An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications. *Sensors and Actuators B*, 101, 39–46.
- [114] Misra, S; Mathur, P; Srivastava, B. (2004). Vacuum-deposited nanocrystalline polyaniline thin film sensors for detection of carbon monoxide. *Sensors and Actuators A*, 114, 30–35.
- [115] Lewis, S; DeBoer, J; Gole, J; Hesketh, P. (2005). Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 110, 54–65.
- [116] Ippolito, S; Kandasamy, S; Kalantar-zadeh, K; Wlodarski, W. (2005). Hydrogen sensing characteristics of WO₃ thin film conductometric sensors activated by Pt and Au catalysts. *Sensors and Actuators B*, 108, 154–158.
- [117] Getino, J; Arés, L; Robla, J; Horrillo, M; Sayago,

- I; Fernández, M; Rodrigo, J; Gutiérrez, J. (1999). Environmental applications of gas sensor arrays: combustion atmospheres and contaminated soils. *Sensors and Actuators B*, 59, 249–254.
- [118] Tomoda, M; Okano, S; Itagaki, Y; Aono, H; Sadaoka, Y. (2004). Air quality prediction by using semiconducting gas sensor with newly fabricated SmFeO_3 film. *Sensors and Actuators B*, 97, 190–197.
- [119] Holzinger, M; Maiera, J; Sitte, W. (1996). Fast CO_2 selective potentiometric sensor with open reference electrode. *Solid State Ionics*, 86-88, 1055-1062.
- [120] Pasierb, P; Komornicki, S; Gajerski, R; Kozinski, S, Rekas M. (2003). The performance and long-time stability of potentiometric CO_2 gas sensors based on the $(\text{Li-Ba})\text{CO}_3\|\text{NASICON}\|(\text{Na-Ti-O})$ electrochemical cells. *Solid State Ionics*, 157, 357– 363.
- [121] Näfe, H; Aldinger, F. (2000). CO_2 sensor based on a solid state oxygen concentration cell. *Sensors and Actuators B*, 69, 46–50.
- [122] Hanstein, S; de Beer, D; Felle, H. (2001). Miniaturised carbon dioxide sensor designed for measurements within plant leaves. *Sensors and Actuators B*, 81, 107-114.
- [123] Kim, D; Yoon, J; Park, H; Kim K. (2001). Fabrication and characteristics of CO_2 –gas sensor using Li_2CO_3 – Li_3PO_4 – Al_2O_3 electrolyte and LiMn_2O_4 reference electrode. *Sensors and Actuators B*, 76, 594-599.
- [124] Mason, L; Oh, S; Joseph, J. (1995). Development and testing of a solid-state CO_2 gas sensor for use in reduced-pressure environments. *Sensors and Actuators B*, 24-25, 407-411.
- [125] Shimizu, Y; Maeda, K. (1998). Solid electrolyte NO_x sensor using pyrochlore-type oxide electrode. *Sensors and Actuators B*, 52, 84–89.
- [126] Huerland, A; Moos, R; Mueller, R; Plog, C; Simon, U. (2001). A new potentiometric NO sensor based on a NO^+ cation conducting ceramic membrane. *Sensors and Actuators B*, 77, 287-292.
- [127] Zhuiykov, S; Ono, T; Yamazoe, N; Miura, N. (2002). High-temperature NO_x sensors using zirconia solid electrolyte and zinc-family oxide sensing electrode. *Solid State Ionics*, 152– 153, 801– 807.
- [128] Hibino, T; Wang, S; Kakimoto, S; Sano, M. (1998). Detection of propylene under oxidizing conditions using zirconia-based potentiometric sensor. *Sensors and Actuators B*, 50, 149–155.
- [129] Kalman, E; Löfvendahl, A; Winquist, F; Lundström, I. (2000). Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose. *Analytica Chimica Acta*, 403, 31–38.
- [130] Zhuiykov, S. (2000). Development of dual sulfur oxides and oxygen solid state sensor for “in situ” measurements. *Fuel*, 79, 1255–1265.
- [131] Guillet, N; Lalauze, R; Viricelle, J; Pijolat, C; Montanaro, L. (2002). Development of a gas sensor by thick film technology for automotive applications: choice of materials—realization of a prototype. *Materials Science and Engineering C*, 21, 97– 103.
- [132] Ebert, V; Fernholz, T; Giesemann, C; Pitz, H; Teichert, H; Wolfrum, J. (2000). Simultaneous Diode-Laser-Based In-situ-Detection of Multiple Species and Temperature in a Gas-fired Power-Plant. 28th International Symposium on Combustion. Scotland.
- [133] Mihalcea, R; Baer, D; Hanson, R. (1998). Advanced diode laser absorption sensor for in situ combustion measurements of CO_2 , H_2O , and gas temperature. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, 95-101.
- [134] Sandström, L; Bäckström, S; Ahlberg, H; Höjer, S; Larsson, A. (1998). Gas monitoring using semiconductor lasers operating in the $2\ \mu\text{m}$ wavelength region. *Infrared Physics & Technology*, 39, 69-75.
- [135] Nikkari, J; Di Iorio, J; Thomson, M. (2002). In situ combustion measurements of CO , H_2O , and temperature with a $1.58\ \mu\text{m}$ diode laser and two-tone frequency modulation. *Applied Optics*. Vol. 41. (3).
- [136] Willer, U; Scheel, D; Kostjucenko, I; Bohling, C; Schade, W; Faber, E. (2002). Fiber-optic evanescent-field laser sensor for in-situ gas diagnostics. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 2427–2432.
- [137] Werle, P; Slemr, F; Maurer, K; Kormann, R; Mücke, R; Jänker, B. (2002). Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis. *Optics and Lasers in Engineering*, 37, 101–114.
- [138] Kosterev, A; Tittel, F. (2004). Ammonia detection by use of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser. *Applied Optics*, 43, (33)
- [139] Moreno, J; Arregui, F; Matias, I. (2005). Fiber optic ammonia sensing employing novel thermoplastic polyurethane membranes. *Sensors and Actuators B*, 105, 419–424.
- [140] Malins, C; Landl, M; Simon, P; MacCraith, B. Fibre optic ammonia sensing employing novel near infrared dyes. *Sensors and Actuators B*, 51, 359–367.
- [141] Wolff, M; Harde, H. (2003). Photoacoustic spectrometer based on a Planckian radiator with fast time response. *Infrared Physics & Technology*, 44, 51–55.
- [142] Le Barbu, T; Vinogradov, I; Durr, G; Korablev, O; Chassefière, E; Bertaux, J. (2005). TDLAS a laser diode sensor for the in situ monitoring of H_2O , CO_2 and their isotopes in the Martian atmosphere. *Advances in Space Research*.
- [143] Siebert, R; Müller, J. (2005). Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis. Part I. System design. *Sensors and Actuators A*, 119, 138-149.
- [144] Siebert, R; Müller, J. (2005). Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis. Part II. Fabrication. *Sensors and Actuators A*, 119, 584–592.
- [145] Grant, S; Satcher Jr., J; Bettencourt, K. (2000). Development of sol-gel-based fiber optic nitrogen

- dioxide gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 69, 132–137.
- [146] Worsfold, O; Dooling, C; Richardson, T; Vysotsky, M; Tregonning, R; Hunter, C; Malins, C. (2001). Nitrogen dioxide sensing characteristics at elevated temperature of sol-gel glass thin films containing substituted porphyrin dyes. *J. Mater. Chem.*, 11, 399-403.
- [147] Cole, T; Cole, W; Brown, T; Pitz, R. (2002). Measurement of smoke concentration using degenerate four-wave mixing. *Meas. Sci. Technol.*, 13, 464–470.
- [148] Mechery, S; Singh, J. (2006). Fiber optic based gas sensor with nanoporous structure for the selective detection of NO₂ in air samples. *Analytica Chimica Acta*, 557, 123–129.
- [149] Elosúa, C; Bariáin, C; Matías, I; Arregui, F; Luquin, A; Laguna, M. (2005). Volatile alcoholic compounds fibre optic nanosensor. *Sensors and Actuators B*, 115, 444-449.
- [150] Bariáin, C; Matías, I; Fdez-Valdivielso, Carlos; Elosúa, C; Luquin, A; Garrido, J; Laguna, M. (2005). Optical fibre sensors based on vapochromic gold complexes for environmental applications. *Sensors and Actuators B*, 108, 535–541.
- [151] Li, J; Gao, X; Li, W; Cao, Z; Deng, L; Zhao, W; Huang, M; Zhang, W. (2005). Near-infrared diode laser wavelength modulation-based photoacoustic spectrometer. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 338–342.
- [152] Zéninari, V; Parvitte, B; Courtois, D; Kapitanov, V; Ponomarev, Y. (2003). Methane detection on the sub-ppm level with a near-infrared diode laser photoacoustic sensor. *Infrared Physics & Technology*, 44, 253–261.
- [153] Stewart, G; Tandy, C; Moodie, D; Morante, M; Dong, F. (1998). Design of a fibre optic multi-point sensor for gas detection. *Sensors and Actuators B*, 51, 227–232.
- [154] Whitenett, G; Stewart, G; Atherton, K; Culshaw, B; Johnstone, W. (2003). Optical fibre instrumentation for environmental monitoring applications. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. Vol. 5, S140–S145.
- [155] Naessens, M; Tran-Minh, C. (1998). Whole-cell biosensor for direct determination of solvent vapours. *Biosensors & Bioelectronics* Vol. 13. No. 3-4, 341-346.
- [156] C. Vega, Manganiello, L. y Ocaña F., (2002), Denoising of microbalance signals via wavelet transform, XV Jornadas Venezolanas de Matemáticas, p 157, Asociación Matemática Venezolana, Maracaibo, Venezuela.
- [157] L. Manganiello, Vega, C., Ríos, A., y Valcárcel, M., (2002), Use of wavelet transform to enhance piezoelectric signals for analytical purposes, *Analytical Chimica Acta*, 218, (7): 1–11.
- [158] José María Palacios, (2003), Aplicación de técnicas quimiométricas a la resolución de señales electroquímicas solapadas, Tesis Doctoral, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Modena, Italia.
- [159] Emidio Gledson, (2008), Uso do método MDL para filtragem de ruído instrumental empregando a Transformada Wavelet, Disertación de maestría, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.
- [160] Cristóbal Vega, (2009), Un método automático para la elección de la base de ondícula y la selección del umbral para la estimación de señales, *Revista IngenieríaUC*, 16 (1), 22–39.
- [161] Q. Liu, W. Ye, H. Yu, N. Hu, L. Du y P. Wang, (2010), Neurochip based on light-addressable potentiometric sensor with wavelet transform de-noising, *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 11, (5), 323-331.
- [162] S. K. JHA y R. D. S. YADAVA, (2011), Performance Assessment of PCA, MF and SVD Methods for Denoising in Chemical Sensor Array Based Electronic Nose System, *Sensors & Transducers Journal*, 129, (6), 57–68.

Breve Reseña de los Autores

Profesores Luis Escalona Ms, Candidato a Doctor, Adscrito al Departamento de Departamento de Diseño Mecánico y Automatización, Escuela de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo.

Profesora Lisbeth Manganiello, Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Cordoba - España, Investigadora Adscrita al Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo y Actualmente Directora de Investigación.

Profesor Cristóbal Vega, Doctor en Estadísticas Matemáticas por la Universidad de Granada – España, Investigador Adscrito al Instituto de Matemáticas y Cálculo Aplicado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo.

Profesora Martha Lopez – Foseca (actualmente retirada de la Universidad de Carabobo y residente en Canada).