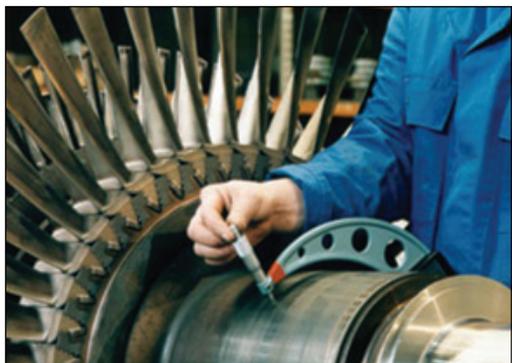


Monitorización de la degradación de aceites con sensores químicos y polímeros de impronta molecular



José Luis Calvo-Rolle*

María del Carmen Meizoso-López*

María Victoria González-Rodríguez**

José Manuel López-Vilariño***

María Concepción Cela-Pérez***

Ingeniero Industrial

Ingeniera de Telecomunicaciones

Doctora en Farmacia

Doctor en Química

Licenciada en Química

* Dpto. de Ingeniería Industrial y ** Dpto. de Química Analítica. E.U. Politécnica. Universidad de la Coruña. Campus de Ferrol, Avda. 19 de Febrero s/n – 15405 Ferrol. Tfno: +34 981 337400. jlcalvo@cdf.udc.es, mmeizoso@cdf.udc.es, victoria@udc.es

*** Laboratorio de Química. Centro de Investigaciones Tecnológicas. Universidad de la Coruña. Campus de Ferrol - Esteiro – 15403 Ferrol. Tfno: +34 981 337400. iquimica@cdf.udc.es

Recibido: 16/06/2010 • Aceptado: 18/10/2010

Oil degradation monitoring with chemical sensors and molecular imprinted polymer

ABSTRACT

• The engine operation state can be reported by real-time monitoring programs. Detecting early signs of equipment failure is the aim of these maintenance programs. Chemical sensors are devices that can perform this function in predictive maintenance. The monitoring of the degradation of automotive engine oils has been achieved by chemical sensors coated with synthetic recognition elements. Following, the elements that make up the QCM device, MIPs, organic-inorganic hybrid materials obtained by sol-gel and electronic packaging are described.

• **KEYWORDS:** predictive maintenance, real-time monitoring, QCM, MIPs

RESUMEN

El estado de operación de un equipo se puede conocer mediante la monitorización en tiempo real, con el objetivo de realizar las tareas preventivas antes de que se produzca un fallo.

Los sensores químicos son dispositivos que pueden realizar esta función en el *mantenimiento predictivo*.

La monitorización de la degradación de aceites para coches se ha conseguido mediante sensores químicos recubiertos con elementos de reconocimiento de síntesis. A continuación se resume su interés, se describen los elementos que integran el dispositivo QCM, MIPs, materiales híbridos orgánicos-inorgánicos obtenidos por sol-gel y acondicionamiento electrónico.

Palabras clave: mantenimiento predictivo, monitorización en tiempo real, QCM, MIPs

1. INTRODUCCIÓN

El mantenimiento predictivo básicamente consiste en conocer el estado de operación de un equipo o sistema, con el fin de realizar tareas preventivas

en el momento apropiado, antes de que se produzca un fallo [1, 2]. Su objetivo es prolongar al máximo la vida útil de los equipos y sus componentes. Este tipo de mantenimiento se lleva a cabo mediante la monitorización de parámetros significativos (parámetros diagnóstico, analizados con exactitud y precisión) seguido del análisis de los datos obtenidos y posterior diagnóstico con el objetivo de obtener la información necesaria para predecir fallos inminentes [3].

El mantenimiento predictivo presenta ciertas ventajas frente al mantenimiento sistemático. En el primero las medidas se realizan de forma continua en tiempo real y en el momento en que el valor medido del parámetro diagnóstico entra en el rango indicador de peligrosidad se efectúa la acción correctora prevista (Figura 1). Mientras que en el mantenimiento sistemático las intervenciones se planifican en base a una periodicidad, no se garantiza que los fallos se detecten en el momento que se producen y da lugar a una demora en el tiempo desde que el sistema empieza a trabajar en condiciones desfavorables hasta que se ponen en marcha las acciones correctoras [4].

Este hecho pone de manifiesto el interés de sustituir el mantenimiento

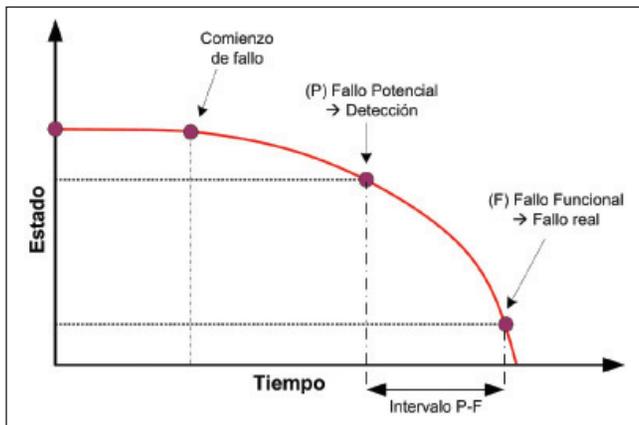


Figura 1: curva P-F Adaptada de González Fernandez, 2003 [4]

sistemático por el mantenimiento predictivo, pero existen dos razones fundamentales que dificultan su implantación: la selección del parámetro diagnóstico, encontrar una variable medible que cumpla la condición de presentar unos niveles correlativos al estado real de funcionamiento del equipo o sistema a controlar y disponer de un dispositivo que pueda efectuar la medida de este parámetro de forma continua en tiempo real [4].

Algunos autores consideran que el estudio de los lubricantes proporciona esta información sobre el estado de los componentes del equipo, gracias al tránsito que realizan a través de los conductos internos del sistema. Del estado del aceite depende que las funciones para las que se incorpora se desarrollen correctamente (reducción del rozamiento, reducción del desgaste, reducción del consumo de energía, eliminación del calor, protección contra la corrosión, eliminación de contaminantes, aislamiento eléctrico, correcta transmisión de potencia y adecuada transferencia de calor en sistemas térmicos) [1-5]. En este sentido, inicialmente se relacionaron las variaciones en el valor de los niveles de metales traza en el aceite y la probabilidad de que se produzca un fallo inminente del equipo [1]. Posteriormente también se ha empezado a utilizar programas de monitorización de lubricantes para conocer el estado de envejecimiento del aceite y, en base a éste, detectar las primeras señales indicativas de un fallo del equipo (turbinas, compresores, engranajes...) [5]. La degradación del aceite se manifiesta en modificaciones en parámetros medibles como viscosidad, densidad, TAN (*Total Acid Number*), TBN (*Total Base Number*)... [1 - 6].

Por su alto grado de acierto en el diagnóstico temprano de fallos, cada vez son más los sistemas de gestión de mantenimiento basados en el análisis de lubricantes, pese a que no son tan sencillos como otras técnicas de predicción (p.e. estudio de vibraciones). Sin embargo es necesario corregir los problemas derivados del tiempo que transcurre entre la toma de muestras y la obtención de resultados, cuando los análisis de lubricantes se realizan en laboratorios especializados y en función de la carga de trabajo de estos

se producen retrasos en el tiempo de entrega de resultados, perdiendo éstos su validez porque las condiciones habrán cambiado sustancialmente y, puede que se haya producido la avería que se intentaba detectar.

La tendencia actual de cara a incrementar la validez de los métodos de diagnóstico basados en el análisis de lubricantes se encausa en dos direcciones paralelas: la primera consiste en que los laboratorios reduzcan su tiempo de entrega de resultados de los análisis de control de calidad y la segunda en el desarrollo y uso de métodos de análisis *in-situ*, mediante la instalación de dispositivos que monitoricen en tiempo real el estado del lubricante [6 - 11].

Una de estas propuestas es la monitorización en tiempo real de los procesos de degradación del aceite de motores de vehículos [12], introduciendo el uso de elementos de reconocimiento sintéticos para complementar la sensibilidad del transductor con la selectividad de estos receptores que se pueden formar directamente sobre el transductor [10, 13].

Los aceites son mezclas complejas formadas por un aceite base y distintas sustancias que mejoran las propiedades de engrase de la mezcla, aditivos. Durante el uso tienen lugar principalmente dos procesos: el consumo de los aditivos y la oxidación de los compuestos base del aceite. Como consecuencia de la oxidación de compuestos base del aceite se forman ácidos, aldehídos y cetonas [10, 14, 15].

Se han desarrollado *sensores piezoeléctricos* (QCM, 10 MHz) en los que el transductor se recubre con *polímeros de impronta molecular* (MIPs) como elementos de reconocimiento [14]. Los compuestos con grupos funcionales ácidos, que se forman durante el uso del aceite, interactúan y se unen a los puntos activos del MIP, y el dispositivo tiene capacidad para diferenciar entre aceites envejecidos y aceites nuevos al detectar cambios químicos en la matriz, consiguiendo monitorizar el proceso de degradación en tiempo real [14].

Este dispositivo se ha modificado proponiendo como elemento de reconocimiento el uso de materiales de TiO_2 sol-gel (polímeros híbridos inorgánicos-orgánicos obtenidos por sol-gel) con capacidad para formar capas rígidas sobre la superficie del electrodo, mejorando las posibilidades para cumplir los prerequisites impuestos por la *ecuación de Sauerbrey* en la que se basan las aplicaciones cuantitativas de los sensores QCM [10, 13].

Otro avance en estudio es formar un alto número de interacciones en el material de reconocimiento y/o aumentar la accesibilidad a los puntos de interacción, mediante combinación de elementos de reconocimiento de síntesis con nanopartículas, incrementando de forma importante el área de interacción [12].

2. MICROBALANZAS DE CRISTAL DE CUARZO (QCM)

Las *microbalanzas de cristal de cuarzo* resultan una aplicación de los cristales de cuarzo, utilizados habitualmente en circuitos electrónicos para proporcionar una señal de reloj

altamente exacta basada en su frecuencia de oscilación. Su uso como microbalanzas fue posible, cuando **Saurbrey** en 1959, demostró que existe una relación lineal entre la masa adsorbida a su superficie y la frecuencia de resonancia del cristal, en el aire o en el vacío [16].

Como se puede ver en la Figura 2, están constituidos por un fino disco de cristal de cuarzo de corte AT, situado entre dos electrodos circulares metálicos, colocados sobre cada una de las caras paralelas del cristal.

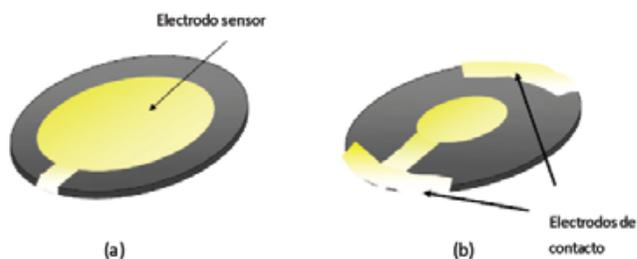


Figura 2: Anverso (a) y reverso (b) de un QCM con electrodos de oro. (Adaptada de q-sense.com)

Debido a las propiedades piezoeléctricas del cristal de cuarzo, la aplicación de un campo eléctrico alterno de alta frecuencia entre los electrodos, provoca una vibración en el cristal, que da lugar a ondas acústicas que se propagan a través del mismo en dirección perpendicular a la superficie. Si la longitud de onda de estas ondas es un múltiplo impar del doble del espesor del disco de cuarzo, la condición de oscilación se mantiene, entrando el cristal en resonancia [17].

La frecuencia de resonancia de los cristales utilizados como QCM, se encuentra entre 5 y 30 MHz, dicha frecuencia depende de la velocidad de propagación (v_q) de la onda acústica a través del cuarzo y del espesor (h_q) del cristal, y puede expresarse como: $f = n \times (v_q/2h_q)$, donde n es el número de armónico. La frecuencia fundamental de resonancia (f_0) se obtiene para $n=1$ y la ecuación de propagación de onda predice que solo son posibles los armónicos impares ($n=1, 3, 5, \dots$) [18].

Puesto que la frecuencia depende exclusivamente de propiedades físicas intrínsecas del cristal y de su espesor, si consideramos que las propiedades físicas del material son constantes, entonces, la frecuencia vendrá determinada por su espesor, y se puede escribir como: $f_0 = K/h_q$, donde K es la constante de frecuencia y depende de las propiedades del cuarzo y de la geometría del corte.

Por tanto, un cambio en el espesor del cristal, supone una variación en la frecuencia de resonancia del sistema, así, si depositamos una película fina, uniforme y rígida, de cualquier material sobre la superficie del cristal, como para que pueda considerarse como una extensión de su espesor, se puede estimar el efecto de carga que produce a partir del desplazamiento que sufre la frecuencia de resonancia. La

ecuación desarrollada por Saurbrey refleja matemáticamente este principio:

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{\rho v} \frac{\Delta m}{A_s} = - \frac{2f_0^2}{\sqrt{c_q \rho_q}} \frac{\Delta m}{A_s} \quad (1)$$

A_s : Área de la superficie sobre la que se deposita la masa

c_q : Módulo de cortadura del cuarzo

ρ_q : Densidad del cuarzo

Se ha observado que las vibraciones del cristal se concentran en el centro del disco, perdiendo amplitud más allá de las dimensiones de los electrodos, por lo que A_s se limita a la superficie de solapamiento de los dos electrodos y se le suele denominar área activa [19 – 21].

La ecuación (1) es válida para capas finas y rígidas depositadas sobre el resonador de cuarzo, se utiliza en sistemas de deposición en vacío, y detección en fase gaseosa (humedad, etc.); sin embargo, fue a mediados de los 80, con la contribución de **Kanazawa**, que amplía el modelo para aplicaciones en líquidos Newtonianos (ecuación (2)), cuando se abrieron nuevos campos de aplicación para el QCM (sensores químicos, biosensores).

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{\pi c_q \rho_q}} \quad (2)$$

ρ_L : Densidad del líquido

η_L : Viscosidad del líquido

Las ecuaciones (1) y (2) muestran la capacidad del resonador de cristal de cuarzo como sensor, ambas se aplican para calcular la masa adsorbida en aplicaciones de sensores químicos o para determinar la densidad/viscosidad de líquidos [17]. En la Figura 3 se muestra la respuesta en frecuencia de un sensor QCM de 5 MHz ante distintas concentraciones de glicerol en agua, las medidas se realizaron a 20°C y se puede apreciar que la respuesta del sensor se ajusta con gran precisión al comportamiento predicho en la ecuación (2).

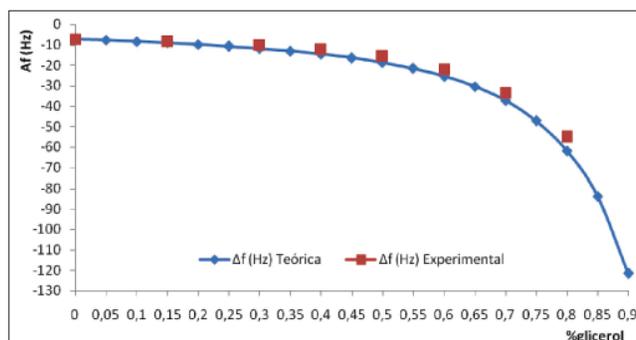


Figura 3: Curvas de respuesta del desplazamiento de la frecuencia de resonancia en un QCM sumergido en agua con diferentes concentraciones de glicerol. La curva experimental (roja) se ajusta a la teórica (azul).

Esta capacidad para detectar las propiedades viscoelásticas de un fluido Newtoniano, es el fundamento para la aplicación de estos dispositivos para caracterizar la degradación del aceite de un motor [10]. Los autores miden desplazamientos de la frecuencia de resonancia de 14-15 kHz al sumergir un QCM de 10 MHz en aceite fresco y posteriormente en aceite usado, variación que atribuyen a los cambios en la viscosidad de las dos muestras.

Por otra parte, la tecnología disponible hoy en día, permite modificar la superficie del QCM con recubrimientos específicos, MIPs, con los que se logra selectividad química [10], los autores indican que al interaccionar los MIPs con los productos de degradación del aceite provocan un efecto de carga con un desplazamiento adicional de 7kHz de la frecuencia de resonancia.

En un sistema de dos capas como el descrito (sensor recubierto con una capa sensible y sumergido un medio líquido), se puede utilizar la ecuación de [19], que indica que el desplazamiento de la frecuencia de resonancia resulta de sumar las contribuciones de la masa y del líquido, tal como se expresa en la ecuación (3), siempre bajo el supuesto de masa rígida sobre la superficie y sensor sumergido en líquido Newtoniano.

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_L = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{c_q \rho_q}} \left[\frac{\Delta m}{A_s} + \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{4\pi f_0}} \right] \quad (3)$$

3. ELEMENTO DE RECONOCIMIENTO

3.1. POLÍMEROS DE IMPRONTA MOLECULAR (MIPS)

Los MIPs son materiales poliméricos de síntesis con cavidades diseñados para una molécula plantilla (*template*). Se caracterizan por su capacidad de reconocimiento selectiva de compuestos concretos (moléculas plantilla). La molécula plantilla, por su forma y tamaño, tiene acceso a las cavidades del material polimérico (huellas) uniéndose a los puntos activos mediante interacciones específicas y estables.

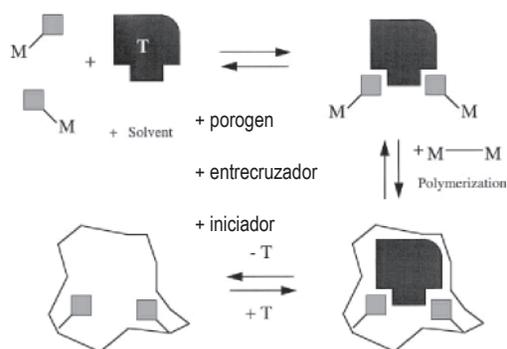


Figura 4: adaptada [24]. T: *template*; M: monómero funcional; porogen: disolvente.

La polimerización tiene lugar en presencia de la molécula plantilla (Fig. 4), que después es extraída, dejando libres las cavidades molde complementarias al *template* [22, 23].

Entre los monómeros funcionales y el *template* debe establecerse una interacción fuerte para conseguir un alto número de puntos de unión para que se produzca el reconocimiento molecular. Además la matriz polimérica debe proporcionar la porosidad adecuada que facilite el acceso del *template* a todos los puntos de enlace [25].

Como se ha indicado las propiedades de reconocimiento del MIP se relacionan con las variables que intervienen en el proceso de síntesis [22, 23, 26 – 29]:

- Tipo y cantidad de monómero funcional, responsable de las interacciones reversibles con el *template*. Los monómeros funcionales se agrupan de acuerdo con su grupo funcional en electrostáticos (ácidos, bases) o neutros. El comportamiento del monómero funcional ácido o básico dependerá de su grado de ionización en las condiciones de síntesis que afecta a su capacidad de interacción con el *template*.
- Naturaleza del entrecruzador (*crosslinker*). Se relaciona con la estabilidad mecánica del polímero y la accesibilidad de los puntos de enlace. Un polímero de estructura muy rígida dificulta la capacidad de reconocimiento.
- Naturaleza del disolvente (*porogen*), responsable de la formación de poros, actúa como agente formador de poros que permiten la difusión del *template* hasta los puntos de reconocimiento, el efecto de las cantidades relativas de porogen se indica en las estrategias de polimerización. Un factor clave que tiene que considerarse en la elección del disolvente que se utiliza como porogen es que no interfiera en la unión entre *template* y monómero funcional.
- Estrategias de polimerización. La polimerización por *bulk*, muy utilizada inicialmente, se está sustituyendo por otros procedimientos de síntesis que se caracterizan por aumentar la cantidad relativa disolvente (porogen) para el desarrollo de la reacción, favoreciéndose características más adecuadas en relación a tamaño de partícula, porosidad, volumen de poro y área superficial [22, 30 – 32].
- Temperatura. El control de la temperatura durante el desarrollo de las reacciones de polimerización exotérmicas se relaciona con la morfología del MIP sintetizado. Variaciones importantes en las primeras etapas de la reacción afectan a los equilibrios que regulan la formación de los enlaces y aumenta la heterogeneidad del material sintetizado [30, 33].

En relación a las cantidades relativas de reactivos para su optimización pueden utilizarse programas informáticos especializados o seguir la metodología de mini-MIPs [22, 32].

Se han descrito interacciones MIP-*template* mediante enlace covalente, no covalente o semi-covalente, siendo la opción no covalente la más generalizada [22, 34].

En la actualidad una de las aplicaciones en desarrollo de los MIPs es su uso como receptores sintéticos en sensores. La respuesta de estos dispositivos de análisis mejora cuando al transductor, responsable de transmitir la información de una interacción como señal eléctrica medible, se le une un receptor para reconocimiento molecular (Fig. 5), procesando el transductor la señal producida por la interacción entre el elemento de reconocimiento y el *template* [35]. Entre los distintos tipos de transductores, los piezoeléctricos (QCM) miden cambios directos de masa [35, 36].

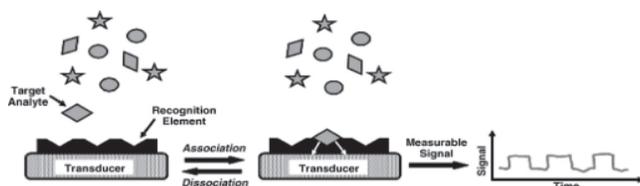


Figura 5: Figura adaptada de [37]

La evolución de estos dispositivos se va produciendo de forma paralela al avance en la integración del MIP en el sensor, la reproducibilidad del proceso de inmovilización influye en la reproducibilidad de la respuesta del sensor piezoeléctrico [29, 38].

3.2. MATERIALES HÍBRIDOS INORGÁNICOS-ORGÁNICOS OBTENIDOS POR SOL-GEL

Un esquema similar al utilizado en la preparación de MIPs puede aplicarse a la preparación de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos por sol-gel. Un precursor inorgánico, se mezcla con un monómero orgánico funcional y la molécula plantilla (*template*) para formar un polímero impreso híbrido orgánico-inorgánico. Se consigue la funcionalidad química en una matriz porosa a través de la polimerización y la hidrólisis-condensación del sol-gel. A continuación, la molécula plantilla se elimina dejando libres las cavidades complementarias en forma y tamaño y orientación de grupos funcionales [39].

4. ACONDICIONAMIENTO ELECTRÓNICO

El elemento sensor piezoeléctrico necesita de un acondicionamiento electrónico apropiado, para que sea posible detectar variaciones de la magnitud o parámetro que se pretenda medir en el medio en el que se encuentre. Desde un punto de vista electrónico el sensor formará parte del circuito y tendrá un modelo equivalente con unas características concretas. Dichas características dependen de lo siguiente:

- Medio en el que se encuentre
- Tratamiento que se le haya realizado (MIP, NIP...)
- Existencia de deposición de masa sobre él.

El circuito electrónico ofrecerá una salida concreta para el

diseño implementado, en el que se incluye el elemento sensor. En el momento que cambie alguna de las características de las que depende el modelo del QCM, el esquema eléctrico se verá modificado y la respuesta del circuito variará en relación a él. Midiendo la desviación que tiene lugar será posible detectar y medir los cambios mencionados.

Existen varios tipos de esquemas electrónicos para mostrar cambios sobre los QCM, pero los más estudiados y empleados hasta el momento son los osciladores. En ellos la frecuencia de oscilación, fijada por el cristal, depende de la masa depositada sobre él y/o de las propiedades del medio en que se encuentre. Por este motivo en este trabajo se describe su funcionamiento de forma abreviada, tras enunciar la descripción del modelo eléctrico del cristal, con una orientación clara a este tipo de circuitos.

4.1. MODELO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DEL QCM

Se plantea la explicación del modelo a partir del fenómeno de vibración de sistemas piezoeléctricos (QCM). Desde este punto de vista, mencionar que estos dispositivos son comúnmente analizados usando el circuito equivalente electro-mecánico o modelo de **Butterworth Van-Dyke** (BVD) [18]. En su forma más simple, dicho modelo (Fig. 6) posee dos ramas en paralelo, una incluye una capacidad C_0 y la otra posee una red RLC en serie compuesta por una bobina L_1 , una capacidad C_1 y una resistencia R_1 .

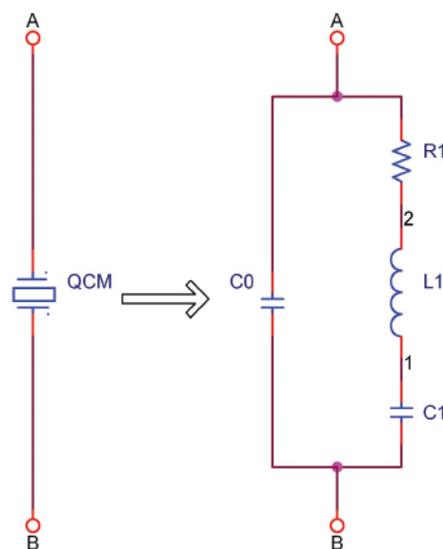


Figura 6: Modelo eléctrico simple del QCM

La capacidad paralelo C_0 corresponde a la capacidad estática que depende de la geometría del cristal y la red RLC que no tiene significado eléctrico alguno, corresponde al modelado de los fenómenos mecánicos que describen su funcionamiento.

Como características generales que favorecen el empleo de cristales de cuarzo como dispositivos idóneos para implementar osciladores electrónicos, es necesario

mencionar que los componentes del modelo equivalente de cualquier cristal son:

- El valor de la capacidad de la rama serie C1 es muy pequeño, y siempre mucho menor que la capacidad paralelo C0
- El valor de la inductancia L1 es elevado
- La resistencia R1 posee también un bajo valor óhmico.

Todo ello contribuye a que el factor de calidad del cristal (Q), parámetro crucial en la estabilidad de los osciladores, cuya expresión es la mostrada en la ecuación 4, sea muy elevado.

$$Q = \frac{2\pi f_0 L_1}{R_1} \tag{4}$$

En la expresión del factor de calidad se tiene el término f_0 que es su frecuencia de oscilación, que viene definida por la expresión 5:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_1 C_1}} \tag{5}$$

Si se estudia la variación de la impedancia del cristal en función de la frecuencia a partir del modelo eléctrico mostrado se obtiene una respuesta como la mostrada en la Figura 7:

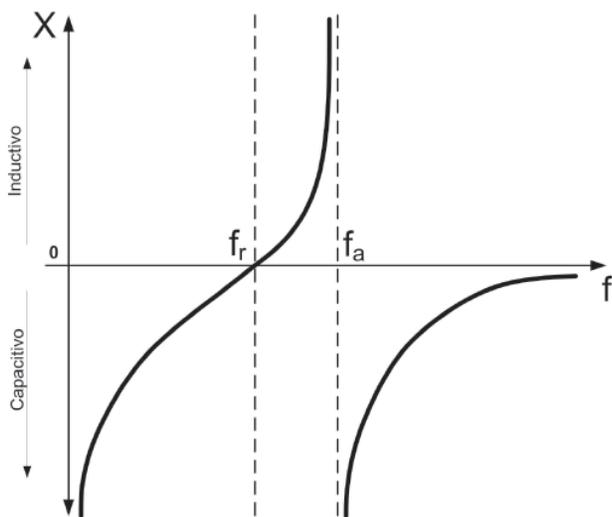


Figura 7: Impedancia en función de la frecuencia del QCM

donde f_r es la frecuencia de resonancia o frecuencia de resonancia serie (coincide con la frecuencia de oscilación f_0 de la Expresión 5) y, f_a es la frecuencia de antiresonancia o la frecuencia de resonancia paralelo, cuyo valor se puede obtener a partir de los parámetros del modelo eléctrico mediante la expresión 6. Cabe destacar que estas dos frecuencias están muy próximas.

$$f_a = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_1 \frac{C_0 C_1}{C_0 + C_1}}} \tag{6}$$

Cuando se pretende emplear un cristal de cuarzo en un medio diferente al aire (p.ej. agua) y además se desea que funcione como una microbalanza (QCM), es decir, que permita medir una masa de un compuesto concreto en ese medio, el modelo equivalente del cristal de cuarzo mostrado en la Figura 6 deja de ser válido. **Martin and Granstaff** [19] modifican el modelo de cristal BVD para tener en cuenta la contribución que realizan los aspectos citados, y llegan a un modelo equivalente eléctrico mostrado en la Figura 8.

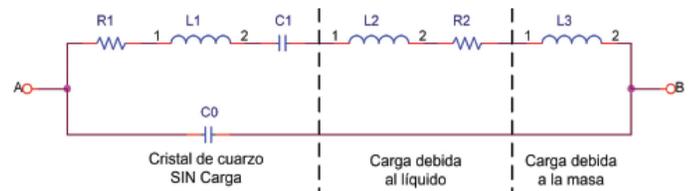


Figura 8: Modelo de cristal BVD

El hecho de introducir el cristal de cuarzo en un medio líquido así como la deposición de una masa modifica la impedancia total del cristal. Como consecuencia se reduce sustancialmente el factor de calidad del cristal en relación a su valor sin dichos efectos, debido en gran medida al cambio de viscosidad del medio [40]. Es obvio también que se va a producir una variación en la frecuencia de resonancia cuyo valor se muestra en la expresión 7 [19].

$$\frac{\Delta f_r}{f_r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{L_2 + L_3}{L_1 + L_2 + L_3} \tag{7}$$

4.2. OSCILADORES BASADOS EN CRISTAL

Un circuito oscilador se puede definir como un circuito electrónico que debidamente alimentado proporciona a su salida una tensión alterna con oscilación sostenida (frecuencia y amplitud constantes). Existen numerosas configuraciones de osciladores desarrolladas por diferentes autores con prestaciones diferentes. Muchas de ellas se caracterizan por poseer un elemento activo y una serie de impedancias que conforman una red con el fin de fijar la frecuencia de oscilación. Dicha red está formada por resistencias, condensadores, bobinas, cristales de cuarzo, etc. Para el tema que aborda el documento se hará especial hincapié en los osciladores basados en cristal de cuarzo.

En los apartados anteriores se han indicado los modelos eléctricos para un cristal de cuarzo aislado, y para uno introducido en un medio y sometido a una carga. Teniendo en cuenta que la red de componentes pasivos coherentemente dispuesta es la que fija una frecuencia determinada, si esa red se ve modificada la frecuencia variará. Parte de la variación será debida al medio y la otra parte será debida a la masa aportada. Se muestra la Figura 9 para aclarar esta explicación.

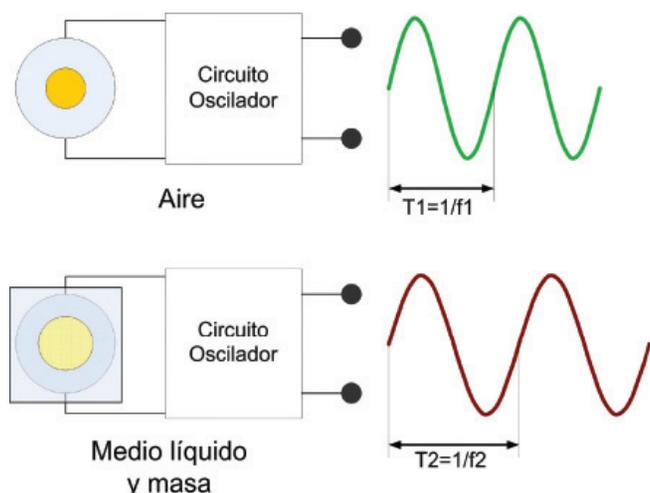


Figura 9: Comparativa de respuesta en frecuencia de circuito con cristal sólo y en medio líquido y masa

En la figura se tienen dos casos, si se comparan los parámetros de ambas ondas, el periodo de la segunda es mayor que el de la primera, y en consecuencia su frecuencia menor.

En ambos casos la frecuencia de la onda de salida será la frecuencia de oscilación del cristal, que - como se ha indicado previamente - depende fundamentalmente del valor de los componentes de la rama serie del modelo eléctrico. Por este motivo, si el cristal está aislado, la frecuencia dependerá de $L1$ y $C1$. Sin embargo, si el cristal se encuentra por ejemplo en un medio líquido, es preciso tener en cuenta los valores de $L2$ y $R2$ con los que contribuye en la frecuencia ese medio concreto. Si además se dispone un MIP en ese cristal con una masa determinada será necesario tener en cuenta en la frecuencia de oscilación $L3$. Para el caso en que se adhieran al MIP partículas para las cuales haya sido diseñado, la masa del MIP-”molécula” será diferente y por tanto la frecuencia también lo será.

5. CONCLUSIONES

Es indiscutible que el análisis de lubricantes es uno de los pilares del mantenimiento predictivo en cuanto a técnicas se refiere. El desarrollo de técnicas in-situ aplicadas a este análisis proporciona información en tiempo real sobre el estado del equipo.

Con la utilización del QCM se consigue esta monitorización mediante medidas de densidad y/o viscosidad. Los dispositivos de monitorización de los QCM miden habitualmente tanto la frecuencia de resonancia como la resistencia, ambos parámetros son los que se precisan para detectar las propiedades viscoelásticas de un fluido como el aceite.

El uso de recubrimientos de MIPs mejora la respuesta del sensor con la detección de compuestos específicos más

significativos en el diagnóstico de fallos; sin embargo, la integración del MIP en el sensor presenta dificultades y condiciona la evolución del mismo, ya que afecta a su reproducibilidad. Están en estudio alternativas como la utilización de materiales híbridos que por sus características subsanarían los problemas anteriores.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Keith-Mobley R. *An introduction to predictive maintenance*. 2nd Edition. Ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier Science) USA, 2002. 454 p. ISBN: 978-0-7506-7531-4
- [2] AENOR. *Terminología del mantenimiento. UNE EN 13306* Madrid: AENOR, 2002. 31 p. ISBN: 2910009588394
- [3] Crespo A, Moreu P, Sánchez A. *Ingeniería de mantenimiento. Técnicas y métodos de aplicación a la fase operativa de los equipos*. Ed. AENOR, Madrid, 2004. 450 p. ISBN: 848143390X
- [4] González-Fernández F.J. *Teoría y práctica del mantenimiento industrial avanzado*. Ed. Fundación Confemetal, Madrid, 2003. 525 p. ISBN: 9788496169036
- [5] Keith-Mobley R, Higgings LR, Wikoff DJ. *Maintenance Engineering Handbook*. 7th Edition. Ed. McGraw-Hill USA, 2008. p. 8.3-8.12. ISBN: 0071604790
- [6] Lee H, Wang S, Smolenski D. "In-situ oil condition monitoring in passenger cars". *Lubrication Engineering*. 1994. Vol. 50, p. 601-611.
- [7] Tomita M, Kamo H, Nomura Y, Nozawa M, Yamaguti S, Toda Y. "Study on deterioration of engine oil and its sensing". *JSAE Rev*. 1995. Vol. 1, p. 283-285.
- [8] Kauffman RE. "Rapid portable voltammetric techniques for total acid number (TAN) and total base number (TBN) measurements", in: *Proceedings of The Joint Workshop on Integrated Monitoring, Diagnostics, and Failure Prevention, Society of Machinery Failure Prevention Technology (MFPT)*, Haymarket, VA, 1996, p. 549-560.
- [9] Simon S Wang. "Road test of oil condition sensor and sensing technique". *Sensors and Actuators B*. 2001. Vol. 73, p. 106-111.
- [10] Franz L Dickert, Wolfgang Greibl, Andreas Rohrer, Günter Voigt. "Sol-Gel-Coated Quartz Crystal Microbalances for Monitoring Automotive Oil Degradation". *Advanced Materials* 2001. Vol.13, p. 1327-1329.
- [11] Jakoby B, Scherer M, Buskies M, Eisenschmid H. "An Automotive Engine Oil Viscosity Sensor". *IEEE Sensors Journal*. 2003. Vol. 3, p. 283-285.
- [12] Peter A Lieberzeit, A Afzal, A. Rehman, Franz L Dickert. "Nanoparticles for detecting pollutants and degradation processes with mass-sensitive sensors". *Sensors and Actuators B*. 2007. Vol. 127, p. 132-136.
- [13] Peter A Lieberzeit, A Rehman, B Najafi, A Mujahid, Franz L Dickert. "Acoustic Chemosensors for Real-Life Environments". *IEEE*. 2008, p. 431-433

- [14] Franz L Dickert, Peter Forth, Peter A Lieberzeit, Günter Voigt. "Quality control of automotive engine oils with mass-sensitive chemical sensors-QCMs and Molecularly imprinted polymers". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2000. Vol. 366, p. 802-806.
- [15] Franz Dickert, Oliver Hayden, Peter Lieberzeit, Christian Palfinger, Dettlef Pickert, Ulrich Wolff, Gerd Scholl. "Borderline applications of QCM-devices: synthetic antibodies for analytes in both nm- and μm -dimensions". *Sensors and Actuators B*. 2003. Vol. 95, p. 20-24.
- [16] Cooper MA, Singleton VT. "A survey of the 2001 to 2005 quartz crystal microbalance biosensor literature: applications of acoustic physics to the analysis of biomolecular interactions". *Journal of Molecular Recognition*. 2007. Vol. 20, p.154-184.
- [17] Arnau Vives A. *Piezoelectrics Transducers and Applications*. Springer, capítulos 1, 3 y 14, 2008. ISBN: 978-3-540-77507-2
- [18] Ferreira GNM, da Silva A, Tomé B. "Acoustic wave biosensors: physical models and biological applications of quartz crystal microbalance". *Trends in Biotechnology*. 2009. Vol. 27, p. 689-696.
- [19] Martin SJ, Granstaff VE, Frye GC. "Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading". *Analytical Chemistry*. 1991. Vol. 63, p. 2272-2281.
- [20] Mecea VM. "Is quartz crystal microbalance really a mass sensor?" *Sensors and Actuators A*. 2006. Vol. 128, p. 270-277.
- [21] Zalazar MA, Guarnieri F A. "Microbalanzas de cristal de cuarzo: diseño y simulación". *Mecánica Computacional*. 2009. Vol. 28, p. 2123-2136.
- [22] Tamayo FG, Turiel E, Martín-Esteban A. "Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trend". *Journal of Chromatography A*. 2007. Vol. 1152, p. 32-40.
- [23] Haupt K, Mosbach K. "Molecularly Imprinted Polymers and their Use in Biomimetic Sensors". *Chemical Reviews*. 2000. Vol. 1000, p. 2495 - 2504.
- [24] Sellergren B, Andersson L. "Application of Imprinted Synthetic Polymers in Binding Assay Development". *Methods*. 2000. Vol. 22, p. 92 - 106.
- [25] Sellergren B. "Polymer - and template - related factors influencing the efficiency in molecularly imprinted solid-phase extractions". *Trends in Analytical Chemistry*. 1999. Vol. 18, p. 164-174
- [26] Bergmann NM, Peppas NA. "Molecularly imprinted polymers with specific recognition for macromolecules proteins". *Progress in Polymer Science*. 2008. Vol. 33, p. 271-288
- [27] Cormack PAG, Zurutuza A. "Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization". *Journal of Chromatography B*. 2004. Vol. 804, p. 173-182.
- [28] Ramström O, Andersson LI and Mosbach K. "Recognition Sites Incorporating Both Pyridinyl and Carboxy Functionalities Prepared by Molecular Imprinting". *The Journal of Organic Chemistry*. 1993. Vol. 58, p. 7562-7564.
- [29] Ávila M, Zougagh M, Escarpa A, Ríos A. "Molecularly imprinted polymers for selective piezoelectric sensing of small molecules". *Trends in Analytical Chemistry*. 2008. Vol. 27, p. 54-65.
- [30] Piltska EV, Guerreiro AR, Whitcombe MJ, Piletsky SA. "Influence of the Polymerization Conditions on the Performance of Molecularly Imprinted Polymers". *Macromolecules*. 2009. Vol. 42, p. 4921-4928.
- [31] Simon R, Collins ME, Spivak DA. "Shape selectivity versus functional group pre-organization in molecularly imprinted polymers". *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 591, p. 7-16.
- [32] Wei Shuting, Mizaikoff Boris. "Recent advances on noncovalent molecular imprints for affinity separations". *Journal of Separation Science*. 2007. Vol. 30, p. 1794-1805.
- [33] Duffy DJ, Das K, Hsu SL, Penelle J, Rotello VM, Stidham HD. "Binding Efficiency and Transport Properties of Molecularly Imprinted Polymer Thin Films". *Journal of the American Chemical Society*. 2002. Vol. 1, p. 8290 - 8296.
- [34] Sellergren B, Allender CJ. "Molecularly imprinted polymers: A bridge to advanced drug delivery". *Advanced Drug Delivery Review*. 2005. Vol. 57, p. 1733-1741.
- [35] Farre M, Kantiani L, Perez S, Barcelo D. "Sensors and biosensors in support of EU Directives" *Trends in Analytical Chemistry*. 2009. Vol. 28, p. 170-185."
- [36] González-Rumayor V, García-Iglesias E, Ruíz-Galán O, et al. *Informe de vigilancia tecnológica*. 2005. Depósito Legal: M-2213-2005.
- [37] Holthoff EL, Bright FV. "Molecularly templated materials in chemical sensing". *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 594, p. 147-161.
- [38] Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, et al. "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metal as a Form of Nanotechnology". *Chemical Reviews*. 2005. Vol.105, p. 1103 - 11169.
- [39] Yong-Sheun Chang, Ting-Hsien Ko, Ting-Jung Hsu, Mei-Jywan Syu. "Polymeric Sol-Gel Matrix Toward the Specific Binding and Isotherm Kinetics Investigation of Creatinine". *Analytical Chemistry*. 2009. Vol. 81, p. 2098-2105.
- [40] Granstaff V, Martin S. "Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers". *Applied Physics*. 1994. Vol, 75, p. 1319-1329.