

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



ANÁLISIS DE LA RESPUESTA TRANSITORIA DE
SENSORES DE GAS A BASE DE RESONADOR DE
CUARZO EN FUNCIÓN DE LA HUMEDAD RELATIVA

TESIS PRESENTADA POR OMAR SOSA RAMOS

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICA APLICADA

Asesores: Dr. Severino Muñoz Aguirre, Dr. Juan Castillo Mixcóatl

Diciembre 2020

Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica

JURADO

Dra. Georgina Beltrán Pérez
Presidente

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar
Secretario

Dr. José Lorenzo Muñoz Mata
Vocal

Dra. Diana Lizeth Osorio Arrieta
Suplente

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Asesor

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Asesor

Dedicatoria

A mi madre Odilia y mi padre José Alejandro a quienes les estaré agradecido eternamente y que con su ejemplo me motivan a seguir adelante, me apoyan en todo y siempre están para mí.

A mi novia Diana y a su familia, a quien amo, admiro, respeto profundamente y con quien deseo pasar todos los días de mi vida.

A toda mi familia, a quienes siempre me demuestran su cariño y preocupación en diferentes aspectos de toda mi vida.

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Severino Muñoz Aguirre y el Dr. Juan Castillo Mixcóatl, quienes me han apoyado multidisciplinariamente y contribuyen a forjarme en este mundo de ciencia.

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio, quienes siempre me muestran su apoyo.

Índice general

Dedicatoria	3
Agradecimientos	4
Resumen	7
1. Introducción	8
1.1. Antecedentes	8
1.2. Justificación	10
1.3. Objetivo general	11
1.4. Objetivo específicos	11
2. Marco Teórico	12
2.1. Nariz electrónica	12
2.2. Sensores	13
2.2.1. Sensores de gas	13
2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo	18
2.4. Ecuación de Sauerbrey	20
2.5. Película sensible (Etil-Celulosa)	20
2.6. Técnicas de depósito para películas sensibles	21
2.7. Etanol	25
2.8. Ecuación de concentración	25
2.9. Humedad	27
2.10. Sistemas de medición de la respuesta en sensores de gas	28
2.10.1. Sistemas estáticos	29

2.10.2. Sistema dinámico	29
2.11. Sistema de orden cero	30
2.12. Sistema de primer orden	30
2.13. Predicción de la respuesta	33
2.13.1. Métodos de ajustes sucesivos	33
2.14. Sistemas de control	34
2.14.1. Control On/off	35
2.15. Control PID de humedad relativa	35
2.15.1. Método Ziegler-Nichols	37
2.16. Modulación de ancho de pulso (PWM)	37
3. Desarrollo experimental	39
3.1. Elaboración de sensores QCM	39
3.2. Sistema de control de humedad relativa	40
3.2.1. Sensor DHT22	42
3.2.2. Humidificador ultrasónico comercial	43
3.2.3. Filtros de humedad relativa	44
3.3. Sistema dinámico	49
3.4. Fluómetros	50
3.5. Cámara generadora VOC's	50
3.6. Control de válvulas	51
3.7. Circuito oscilador	52
3.8. Frecuencímetro	52
3.9. Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico	53
4. Resultados	55
4.1. Sensores elaborados	55
4.2. Control de humedad relativa	55
4.3. Caracterización del sensor 1	57
5. Conclusiones	65
5.1. Trabajo a futuro	66

Resumen

La humedad relativa (HR) es un parámetro que altera la respuesta de los sensores de gas realizados con resonador de cuarzo (QCM) construidos mediante el método de Casting depositando una película sensible de etil celulosa sobre sus electrodos. Para desarrollar este estudio se desarrolló un sistema de control PID de humedad relativa en un rango de 20 % HR a 80 % HR. Dicho control posee una gran estabilidad en la humedad deseada, se alcanzó a minimizar el error en $\pm 1\%$. En un sistema dinámico se realizan las mediciones de la respuesta del sensor a una concentración de 960 ppm etanol, así como a en un rango de 20 % a 80 % de humedades relativas. Esta respuesta en términos físicos se obtiene midiendo la frecuencia a la cual se encuentra oscilando el sensor mediante un frecuencímetro. Cuando no existe un flujo gaseoso de etanol dentro de la cámara de medición la respuesta se encuentra en lo que llamamos línea base, mientras que cuando se hace fluir el gas hacia la cámara de medición la frecuencia cambia debido a la interacción del gas con la película sensible sobre el QCM provocando un decremento de su frecuencia, dicho decremento se toma como la respuesta Δf . Todo el sistema dinámico se automatizó mediante interfaces gráficas en computadoras y microcontroladores PIC. En el presente trabajo se muestran los resultados del desarrollo del control PID de humedad relativa, así como la caracterización de la respuesta transitoria de un sensor de gas en función de la humedad relativa. También se implementó el método de ajustes sucesivos a la respuesta utilizando un modelo bi-exponencial para la predicción de la curva de respuesta.

Palabras clave: Control de humedad relativa, sensor de gas, QCM, respuesta transitoria.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

El sentido del olfato en el ser humano y en algunos animales entrenados se emplea cotidianamente como una herramienta para poder distinguir diversos olores de alimentos, combustibles, cosméticos o cualquier producto químico peligroso; sin embargo, aun en la actualidad este proceso de identificación es poco exacto, requiere que los tiempos de exposición sean muy breves (principalmente en el caso de gases peligrosos) debido a que las exposiciones prolongadas provocan que la sensibilidad olfativa se vea afectada así como otros efectos secundarios. El desarrollo de narices electrónicas se vuelve necesario para poder reemplazar el uso de las narices humanas en casos como los anteriormente mencionados. En 1920 se postularon las primeras teorías y propuestas para el desarrollo de una nariz artificial [1,2]. Las primeras narices electrónicas que fueron creadas fueron de Wilkens y Hatman en 1964 mediante reacciones oxidación-reducción de odorantes con diversos electrodos, dicho trabajo fue presentado en el congreso de la OTAN en 1989 [3]. En la actualidad, el concepto de nariz electrónica se define como un arreglo de sensores electroquímicos, capaces de reconocer algunos tipos de olores simples y otros complejos [4]. Su uso abarca desde la industria farmacéutica, la perfumería e incluso, tiene aplicaciones militares y médicas. Sin embargo, mientras no se develen los mecanismos que se activan en nuestro organismo y la forma en la cual nuestra computadora central (el cerebro) los procesa, la bioingeniería no podrá avanzar en estos sistemas. Por esta razón se requiere desarrollar nuevos tipos de sensores, buscar nuevas películas sensibles y caracterizar los mecanismos físicos que intervienen en la respuesta.

En la actualidad existen diferentes tipos de sensores para gas, los cuales son utilizados para

elaborar narices electrónicas como por ejemplo: Los basados en semi conductor de óxido metálico (Metal-Oxide Semiconductor), los que ocupan ondas acústicas de superficie, ópticos, los basados en resistencia eléctrica y los de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). En este proyecto se trabajó con estos últimos para la detección de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y en específico etanol, debido a la simplicidad en su fabricación así como su bajo costo. Hoy en día los QCM son usados en diferentes ámbitos por su fácil control y por que son ultrasensibles a cambios de concentraciones de gas generando altas respuestas provocando un cambio de frecuencia de oscilación del cuarzo.

Existen dos tipos de sistemas físicos para medición y caracterización de respuesta de sensores: los dinámicos y los estáticos. Los sistemas estáticos son aquellos en los cuales no cambia ninguna de sus variables en el tiempo. La respuesta de los sistemas dinámicos está formada por dos componentes: respuesta transitoria y respuesta en estado estable. En el presente trabajo nos enfocamos en un sistema dinámico. Actualmente en el laboratorio se ha desarrollado a lo largo de varios años un sistema dinámico generador de vapores orgánicos, dicho sistema consiste en una cámara sumergida en un baño de agua, en la cual se evaporan los compuestos volátiles orgánicos principalmente, se mantiene un flujo de aire controlado, la humedad relativa y temperatura también son controlados por sistemas automáticos desarrollados igualmente en el laboratorio, un sistema de válvulas que genera un impulso escalón en la respuesta de los sensores y finalmente una computadora donde la respuesta es almacenada para su posterior análisis [5]. En general los sistemas físicos reales que forman parte de un sistema poseen inercias que le impiden seguir la señal de entrada de manera instantánea, esto implica la existencia de un período transitorio que es necesario conocer, así como el tiempo requerido para llegar al estado estacionario [6]. El estudio de la respuesta transitoria es necesario para poder caracterizar sensores de gas en un sistema dinámico en tiempo real, además de ser un parámetro importante para predecir la respuesta en estado estable.

Para el análisis de la respuesta transitoria de los sensores (QCM) en el sistema dinámico [7], se necesita encontrar un ajuste que se acople a la respuesta, para la parte creciente se encontró que la ecuación 1.1 describe el fenómeno de manera adecuada [8].

$$\Delta F(t) = C - K(e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (1.1)$$

Donde ΔF es el corrimiento de frecuencia del sensor; C es el valor de la respuesta en la estado estable, K y B son constantes de ajuste y $\tau_1 > \tau_2$, son las constantes de tiempo que representan a la respuesta transitoria de los sensores [5][8] y t es el tiempo.

De trabajos previos se conoce que al aumentar la humedad relativa la respuesta de nuestros sensores incrementa linealmente, y se espera que las constantes de tiempo τ_1 y τ_2 de la respuesta transitoria se incrementen, pero no se sabe qué tipo de dependencia poseen.

1.2. Justificación

El desarrollo tecnológico ha tenido a lo largo de la historia el objetivo principal de facilitar la vida de los humanos, desde el primer desarrollo de herramientas tales como la rueda hasta los dispositivos electrónicos que conocemos en la actualidad, todos estos desarrollos han desarrollado y mejorado las actividades diarias de los humanos. En las últimas décadas se desarrollaron aparatos tecnológicos que apoyan, mejoran y corrigen el funcionamiento de diferentes órganos del cuerpo humano, por ejemplo, oídos, pulmones, corazón, articulaciones, etc. Sin embargo, poco se ha desarrollado para mejorar el sentido del gusto y olfato. A través de la historia fue muy común que cuando se deseaba evaluar la calidad de ciertos productos se debía contratar personas experimentadas para que con sus propios sentidos determinara si los productos se encontraban en buenas condiciones. Hoy en día los desarrollos para mejorar la vista, oído y tacto han evolucionado de manera impresionante, de modo que existen instrumentos para corregir y mejorar la visión de las personas, así como dispositivos para corregir y mejorar la audición, a pesar de estos avances, la investigación en cuanto al olfato y el gusto se encuentra parcialmente retrasada. El olfato humano posee la capacidad y habilidad para detectar una inmensa variedad y cantidad de olores, pero es importante resaltar que tiene limitaciones como no poder diferenciar algún olor específico en presencia de otros. Por estas desventajas de la fisiología humana es necesario que el desarrollo científico y tecnológico para cuantificar y clasificar diversas concentraciones de olores. En nuestros días estos procesos se realizan por instrumentos que mediante variedades de métodos, pueden determinar de una manera más exacta la cantidad, calidad de diferentes productos, así como diferentes características de cada uno de ellos, a estos instrumentos se les denomina narices electrónicas. Este aparato en términos generales lo podemos definir como un arreglo de sensores capaces de determinar la cantidad y discriminar ciertos gases. Una gran importancia del desarrollo de las narices electrónicas radica en la prevención de accidentes o imprevistos, por ejemplo, si el humano inhala alguna concentración que sea dañina para la salud, puede llegar a consecuencias mayores, inclusive la muerte. Debido a todos los problemas que enfrenta la humanidad en el pre-

sente es necesario optimizar el funcionamiento de una nariz electrónica. Para conseguir los mejores resultados es necesario una caracterización completa de todos los sensores que conforman la nariz electrónica, considerando múltiples parámetros que afectan e intervienen en las mediciones tales como la temperatura, presión atmosférica, humedad relativa, etc. Este trabajo tiene el principal objetivo de realizar una caracterización de los efectos y consecuencias que provoca la humedad relativa sobre la respuesta transitoria de sensores de gas a base de cristal de cuarzo (QCM) y así poder predecir la respuesta del sensor en estado estable obteniendo una respuesta confiable en un menor lapso de tiempo.

1.3. Objetivo general

Estudiar la respuesta al etanol en los sensores de gas a base de resonador de cuarzo bajo la influencia de la humedad en un sistema dinámico, y mediante estos datos predecir la respuesta en estado estable mediante el método de ajustes sucesivos.

1.4. Objetivo específicos

- Realizar un control PID de humedad relativa que permita trabajar en un rango de 20 % hasta el 80 % de humedad relativa.
- Realizar mediciones de respuesta del sensor a una concentración de 960 ppm de etanol a en un rango de 20 % a 80 % de humedad relativa.
- Estudiar la respuesta transitoria de los sensores de los casos anteriores y determinar la dependencia respecto a la humedad relativa.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Nariz electrónica

La nariz electrónica es una herramienta electrónica, la cual se compone de un arreglo (Matriz) de sensores electroquímicos con una especificidad parcial y con un sistema apropiado de reconocimiento de patrones, el cual es capaz de cuantificar y diferenciar olores simples o complejos [4].

De forma esquemática podemos describir y analizar los componentes de una nariz electrónica mediante una serie de bloques bien definidos que se pueden apreciar en la Figura 2.1 [9].

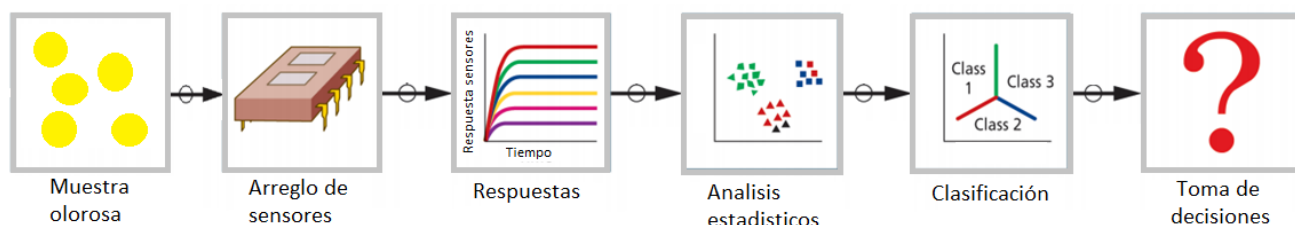


Figura 2.1. Esquema general de una nariz electrónica.

- El primer bloque hace referencia a la muestra olorosa a detectar.
- El segundo bloque corresponde al elemento de transducción la cual se caracteriza por ser el arreglo de sensores, los cuales interactúan directamente con las moléculas del gas a detectar y generan una respuesta relacionada con el tipo de molécula detectada.
- Un tercer bloque de adquisición de señal de las respuestas de los sensores y su conversión a un formato digital en la que se incluye circuitería de adquisición de datos (Hardware).

- Un cuarto bloque de procesamiento (Software), en el cual se comparan los resultados digitales obtenidos y se procede a hacer un análisis estadístico multivariable, por ejemplo componentes principales, análisis de clusters, entre otros [46].
- Un quinto bloque de clasificación de los compuestos detectados, con técnicas de análisis de multivariables
- Un último bloque de toma de decisiones (Software), esta parte en su versión más básica podría estar formada por una sencilla pantalla LCD o mediante el uso de interfaces en computadora. Pero también puede ser mas sofisticada con complejos programas y mecanismos que realicen una acción en función de las respuestas y patrones registrados.

2.2. Sensores

Una de las partes más esenciales de una nariz electrónica es el arreglo de sensores de gas, puesto que son la entrada al sistema. Un sensor es un dispositivo creado para recibir información de algún estímulo o señal externa y transformarla en una magnitud, normalmente eléctrica, para que se pueda medir y cuantifique (Figura 2.2). Estos se clasifican de acuerdo a su funcionamiento, el tipo de señal de salida y el tipo de variable física medida. Se encuentran diferentes tales como los mecánicos, magnéticos, electrónicos, térmicos, acústicos, ultrasónicos, químicos, radiación, ópticos y láser [10].



Figura 2.2. Esquema general de un sensor

2.2.1. Sensores de gas

Éste tipo de sensores son empleados para la detección de compuestos y sustancias tóxicas contaminantes en el aire del ambiente [11]. Las tres áreas principales que reciben atención y recursos

son la investigación de diferentes tipos de sensores, los principios físicos de detección y las técnicas de fabricación [12-13].

La tecnología de sensores de gas puede clasificarse principalmente en 2 grupos, los que están basados en propiedades eléctricas y los que ocupan otro tipo de métodos.

Métodos basados en propiedades eléctricas

Semiconductor de óxido metálico

Estos sensores son de sensibilidad alta ante el parámetro de la temperatura. Por lo general son aplicados en gases mediante reacciones redox entre el gas y la superficie del óxido. La reacción ocurre en 2 etapas. La primera es en el tiempo en que las partículas se distribuyen a través de la superficie del material (Proceso de Adsorción) el cual reacciona al gas oxidándolo y éste cambio se ve reflejado en cambios en la resistencia eléctrica del circuito donde esta el sensor. Poseen unas características de trabajo específicas, por ejemplo se recomienda trabajar en un rango de temperaturas desde 25°C a 500°C y como medio activo usa óxido de estaño (IV) SnO_2 . Son muy utilizados a pesar de que presentan problemas de selectividad potencial dentro de las aplicaciones cuando se desvían del valor óptimo de temperaturas ya mencionadas, también tienen un costo alto y de se configurar de manera mas complicada que otros, la Figura 2.3 muestra un esquema gráfico de este tipo de sensor [14,45].

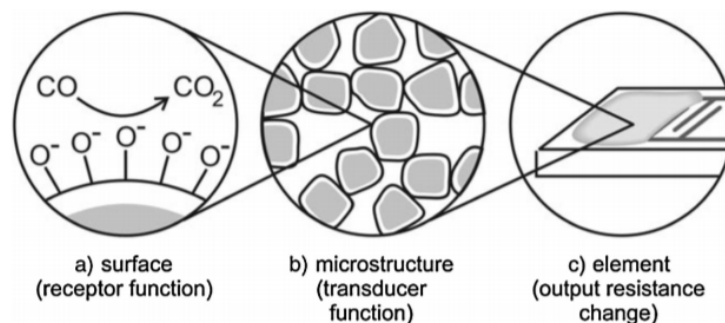


Figura 2.3. Estructura de un sensor basado en semiconductor de óxido metálico [45].

Polímeros

Los sensores a base de cubiertas o películas poliméricas interactúan con los compuestos a detectar mediante cambios en sus propiedades y características físicas sobre y en la capa polimérica como la masa o constante dieléctricas, estos parámetros varían en términos de la absorción

y adsorción del gas en la película sensible. Estos sensores producen respuestas con una sensibilidad importante a gases inorgánicos como por ejemplo amoníaco y algunos compuestos orgánicos volátiles (COV) (alcoholes y formaldehidos).

Los dispositivos mas comunes sobre los cuales se deposita la película polimérica (Figura 2.4) no conductora son aquellos que son altamente sensibles a cambios de masa como por ejemplo los (QCM), cambios de capacitancia (constante dieléctrica), y calorimétricos (cambios de calor) donde se convierte las propiedades del polímero en señales eléctricas [15].

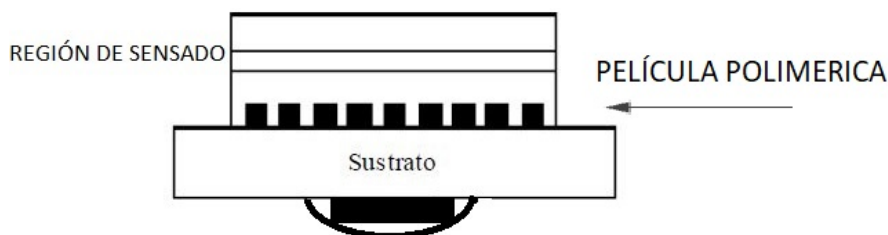


Figura 2.4. Estructura de un sensor basado en el uso de polímeros [15].

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son materiales muy atractivos por sus características y propiedades eléctricas así como su alta sensibilidad a bajas concentraciones de gases, como amoníaco (NH_3), dióxido de carbono (CO_2) y óxido nitroso (NO_x) en condiciones normales del ambiente [16]. Poseen como algunas desventajas que se requieren de técnicas de micro fabricación cuando requieren ser utilizados como material sensible [17]. Un ejemplo de ellos se puede ver en la Figura 2.5.

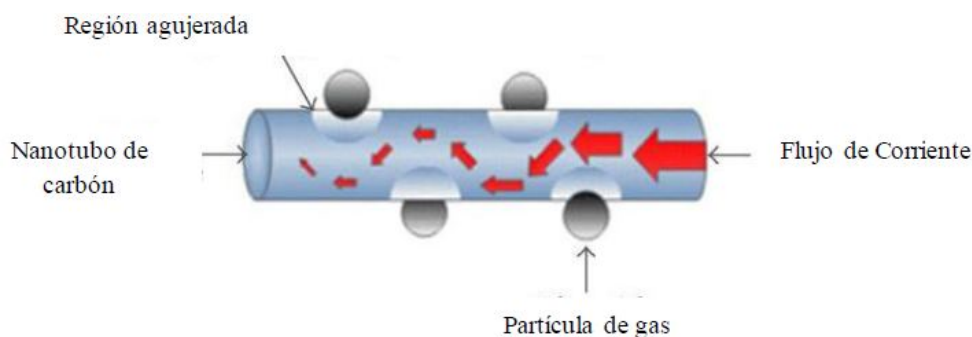


Figura 2.5. Estructura de un sensor basado en nanotubos de carbono [16].

Métodos basados en otras propiedades:

Métodos ópticos:

Este tipo de sensores trabajan con un método sencillo y de gran sensibilidad a comparación de otros métodos no ópticos, también poseen un tiempo de vida mayor y poseen tiempos de respuesta cortos. No se deteriora por cambios en el medio ambiente (Figura 2.6). Regularmente son usados para espectroscopía pero se encuentran restringidos en la miniaturización. Una de sus desventajas es que tienen costos muy altos. Se basan en mediciones del espectro de absorción o emisión [18].

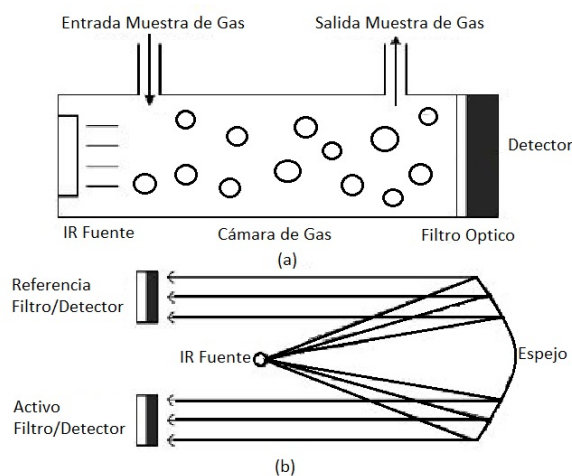


Figura 2.6. Sensor de gas de fuente infrarroja (a) basado en la espectrometría de absorción básica, (b) Con referencia a un filtro/detector [18].

Métodos acústicos:

Estos sensores se basan en principios químicos, poseen problemas intrínsecos que son difíciles de superar, poseen periodos de vida relativamente cortos. Principalmente utilizan métodos ultrasónicos que caen en 3 categorías: la velocidad del sonido, la atenuación y la impedancia acústica. La gran mayoría de estos sensores acústicos (Figura 2.7) se basan en la velocidad del sonido donde se censa el tiempo de traslación del ultrasonido en una distancia determinada, y de esta forma se calcula la velocidad de propagación de las ondas de sonido en ese medio. Aunque puede ser un método de alta precisión no asegura que al enviar una señal a través de dos canales la señal al final de ambos canales sea la misma y esto se debe a la interacción con el ambiente [19].

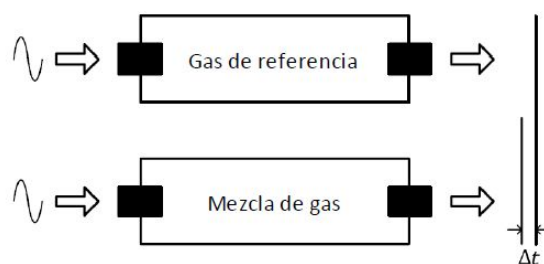


Figura 2.7. Estructura de un sensor acústico [19].

Material calorimétrico:

Estos sensores se constituyen principalmente por pellistores, é los cuales son materiales calorimétricos en la naturaleza. Son de estado sólido para detectar gases volátiles orgánicos principalmente. Su estructura esta marcada por pequeñas esferas cerámicas que sirven como catalizador-cargados cuya resistencia eléctrica cambia en contacto con el gas específico por lo que el término “pellistor” es la combinación de “pellet” (bolita) y “resistor” (resistencia) véase figura 2.8 . Se limitan a concentraciones de detección del orden de pocos ppm del gas objetivo [20].

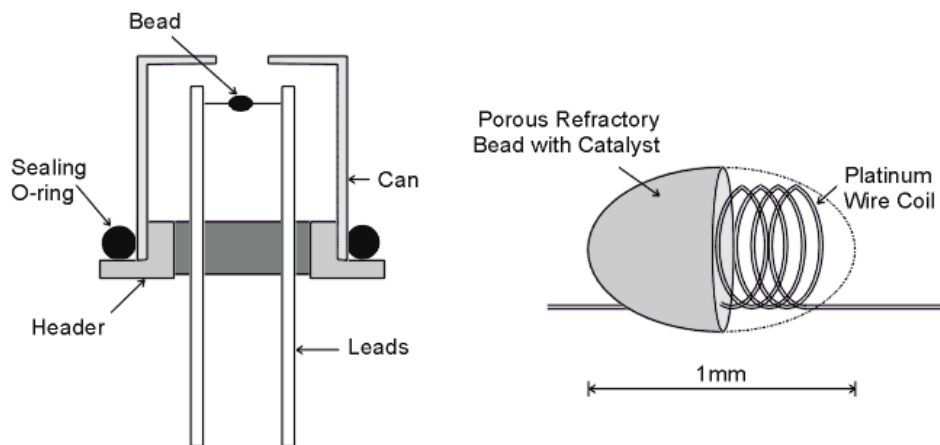


Figura 2.8. Estructura general de un pellistor [20].

Para poder determinar que tipo de sensor es el mas adecuado para desarrollar variedades de proyectos es necesario analizar el rendimiento de los métodos de detección de gas, para ello se necesita considerar algunos factores como los que se mencionan a continuación:

- Sensibilidad: Se define como el cambio de la respuesta del sensor en función del cambio en la variable medida.
- Selectividad: Se define como la habilidad del sensor de identificar un gas en específico entre

una mezcla de gases.

- Tiempos de respuesta: El lapso de tiempo que tarda un sensor desde el tiempo cuando se somete a la concentración de gas.
- Consumo de energía: Esta variable puede ayudar disminuir costos así como a aumentar la eficiencia del sensor.
- Reversibilidad de la respuesta: Es la propiedad de que los materiales del cual están hechos los sensores puedan regresar al estado original o estado base después de una interacción con un gas específico.
- Capacidad de adsorción: la capacidad del material para retener partículas sobre su superficie.

Después de analizar las características anteriores se decidió utilizar el sensor de gas a base de microbalanza de cuarzo QCM.

2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo

Los dispositivos conocidos como microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés) poseen un disco (oblea) de cuarzo la cual tiene dos electrodos sobre su superficie, poseen sensibilidades altas producidas por cambios de masa, el fenómeno físico que presentan a estos cambios son variaciones en la frecuencia de resonancia del cuarzo. Dependiendo de la frecuencia de oscilación estos poseen resoluciones de hasta $0.05 \frac{ng}{cm^2}$ (30 MHz) [47]. El cambio en la frecuencia depende de las propiedades físicas como de las propiedades del medio ambiente. Su funcionamiento se basa en el efecto piezoeléctrico. Son de los instrumentos con más ventajas para sensores químicos y biológicos teniendo algunas aplicaciones como sensores de gas, sensores de humedad, biosensores, etc. [21]. En la Figura 2.9 (a) se muestra un QCM con su capucha, mientras que en la Figura 2.9 (b) se muestra el QCM al descubierto.

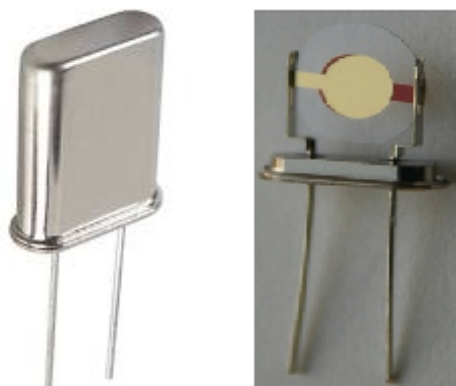


Figura 2.9. (a) QCM comercial (b) QCM sin cubierta metálica.

Cuando existe una diferencia de potencial (voltaje) en sus electrodos, se crea una fuerza mecánica oscilatoria, cada QCM tiene una frecuencia natural de oscilación que van desde 1 MHz hasta 50 MHz. Esta frecuencia está determinada por muchos factores, tales como espesor del disco (oblea) de cuarzo, la densidad de cuarzo, el tipo de corte, las condiciones ambientales (temperatura, presión, humedad, etc.) y la más importante la masa que está depositada sobre el par de electrodos.

Para transformar una microbalanza de cristal de cuarzo en un sensor afín a algún material específico es necesario recubrir los electrodos con una película sensible polimérica que sea capaz de interactuar con el compuesto que se desee detectar.

Cuando el sensor QCM interactúa con algún gas, las partículas de éste se adsorben y absorben sobre y en la película sensible, lo cual se verá reflejado en un cambio de masa Δm provocando el amortiguamiento de la frecuencia de oscilación ΔF , el principio físico de los sensores QCM se muestra en la Figura 2.10 .

En éste proyecto se trabajaron con sensores QCM de frecuencia de resonancia de 12 MHz realizados con una película sensible de Etil Celulosa la cual presenta una afinidad especial a los alcoholes tales como el Etanol, Propanol, Metanol, etc.

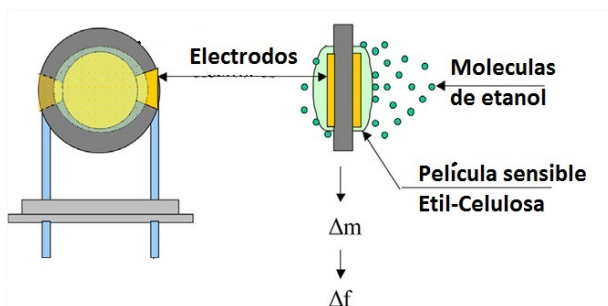


Figura 2.10. Principio físico de como funciona el sensor a base de QCM.

2.4. Ecuación de Sauerbrey

La ecuación de Sauerbrey (Ec. 2.1) fue la primera en publicarse y que es capaz de trabajar y explicar todo el potencial de la tecnología de la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Así también demuestra la naturaleza altamente sensible de estos materiales piezoeléctricos a través de cambios de masa en la superficie de cada uno de sus electrodos.

Esta expresión relaciona directamente el cambio de masa por unidad de área de contacto de los electrodos del QCM y como resultado se obtiene cambios en la frecuencia natural de oscilación del cristal [22].

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 A}{\sqrt{\rho \mu_q}} \Delta m \quad (2.1)$$

donde:

- f_0 : Frecuencia natural de resonancia del cuarzo (MHz)
- Δf : Cambio de frecuencia en el cristal (Hz)
- Δm : Cambio de masa (g)
- A : Área de los electrodos (cm^2)
- ρ : Densidad del cuarzo ($2.648 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)
- μ : Módulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ($2.947 \times 10^{11} \frac{\text{g}}{\text{cm} \times \text{s}^2}$)

2.5. Película sensible (Etil-Celulosa)

El material conocido como etil celulosa (Figura 2.11) es un polímero que es insoluble en agua, se puede disolver en diferentes solventes orgánicos como el cloroformo, acetato de etilo y ácido clorhídrico. La Etil-Celulosa es utilizada en este proyecto como la película sensible que se deposita sobre cada uno de los electrodos del QCM. Fue comprada de Sigma-Aldrich con CAS 9004-57-3. La película sensible da buenas respuestas para el sensor a el gas (etanol). Para depositar la película se realizó una solución mezclando Etil-Celulosa con cloroformo, la proporción entre uno y otro puede ir variando dependiendo del espesor que se necesite, pero específicamente se ocupó una razón de 1 mg Etil-Celulosa sobre 1 ml de cloroformo [23].

Cuadro 2.1: Propiedades físicas y químicas del polímero etil celulosa.

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_{20}H_{38}O_{11}$
Peso molecular	454.513 <i>g/mol</i>
Densidad	1.14 <i>g/mL</i> ³

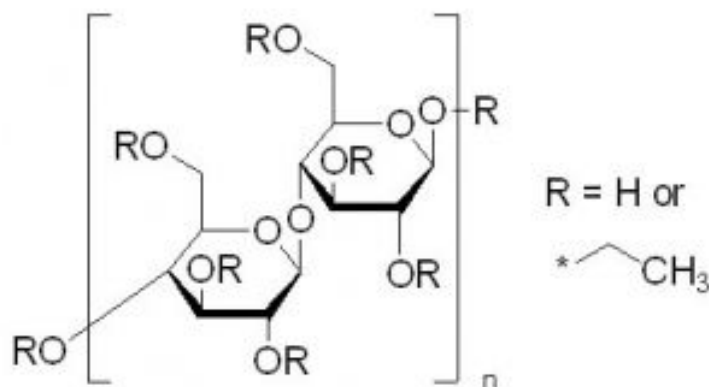


Figura 2.11. Molécula de etil-celulosa [23].

2.6. Técnicas de depósito para películas sensibles

Existen diversos métodos para el depósito de las películas sensibles en los diferentes sensores, las mas comunes se presentan a continuación: inmersión, evaporación, spray, casting, atomización ultrasónica [24], cada una de estas técnicas tienen diferentes ventajas y algunas desventajas, el método que se utilizó en éste trabajo fue el de casting por su facilidad y practicidad cuando se depositaron las películas. Una descripción de cada uno de los métodos mencionados anteriormente se presentan a continuación:

Inmersión:

En este tipo de depósito ocurre cuando el sustrato se sumerge durante determinado periodo de

tiempo en la solución en la cual se encuentra el polímero (Figura 2.12). Al retirar el sustrato de la solución, el solvente se evapora de la superficie del sensor y el polímero queda adherido al sustrato [14].

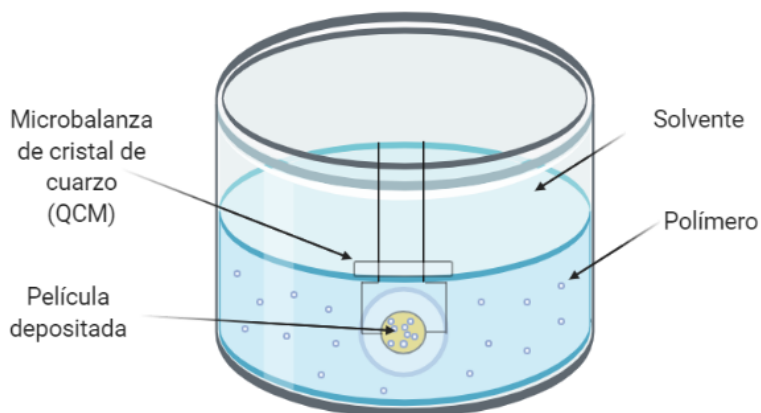


Figura 2.12. Método Inmersión [14].

Evaporación:

Éste método se realiza en una campana de vacío en la cual se coloca el sustrato, el material que se deposita se vierte en el fondo en un crisol y posteriormente se incrementa su temperatura con resistencias eléctricas de forma que la solución se evapora (Figura 2.13) [14].

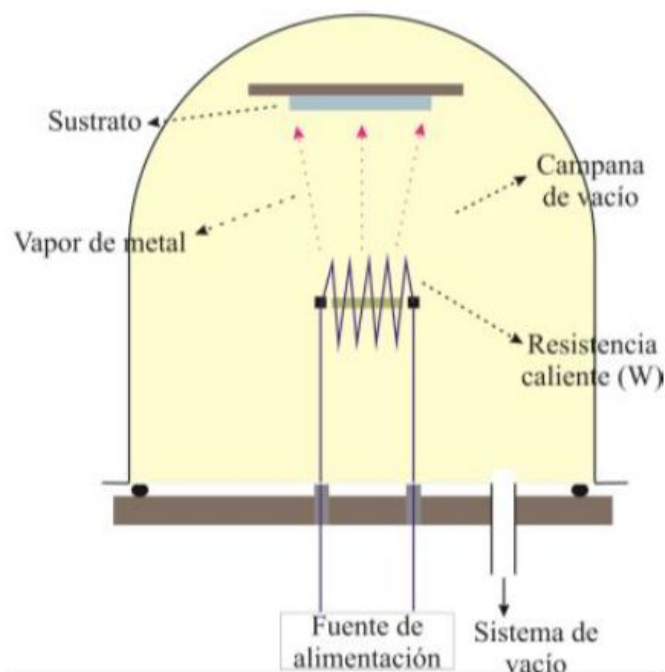


Figura 2.13. Método de evaporación [14].

Spray:

La técnica de depósito por spray, quizá es la más sencilla de ejecutar, simplemente se deposita la disolución dentro de un contenedor con un aspersor (Figura 2.14). El depósito de la película sensible se realiza de manera directa sobre el sensor [14].

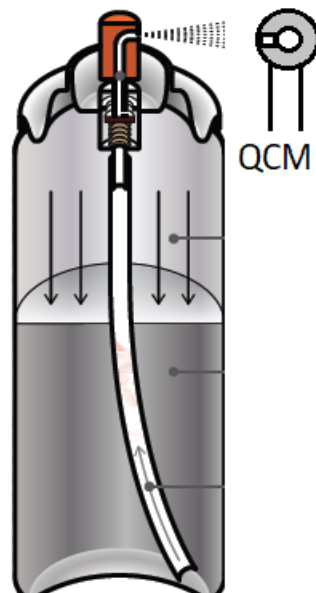


Figura 2.14. Método de Spray [14].

La gran desventaja que tiene en este método práctico es que no se tiene control al realizar cada uno de los depósitos y su reproducibilidad es muy baja.

Atomización Ultrasónica:

El método de depósito de películas sensible por atomización ultrasónica consiste en utilizar un matraz que contiene la solución en un instrumento que genera oscilaciones ultrasónicas ocasionando que la solución se vuelva en micro gotas, éstas van a ser impulsadas por aire a flujo controlado y el cual es dirigido hacia el QCM (Figura 2.15). Las ventajas son que se puede tener control de las condiciones del ambiente a la hora del depósito, es decir podemos mantener constante el flujo de aire, tiempo de exposición, así como la distancia desde la salida del equipo hasta el área de los electrodos del QCM, [24].

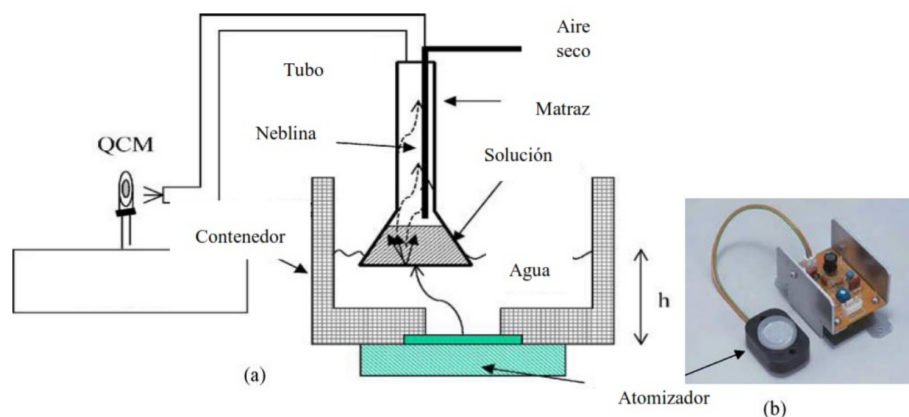


Figura 2.15. a) Esquema del método de depósito con atomizador ultrasónico. b) Unidad del atomizador ultrasónico [24].

Método de Casting:

Este último método es uno de los más sencillos y consiste en el uso de una micropipeta, esta succiona una cantidad de solución medida en microlitros, posteriormente se coloca sobre los electrodos del cuarzo del QCM. Este método ofrece la posibilidad de tener películas sensibles de mayor espesor, pero con el inconveniente de tener una uniformidad. La figura 2.16 muestra un esquema general del funcionamiento de este método. La desventaja más importante que se tiene al hacer el depósito mediante casting, es la falta de reproducibilidad en cada una de las películas de los sensores [25], sin embargo debido a su practicidad y facilidad las películas sensibles depositadas sobre los QCM que se estudiaron en este trabajo fueron depositadas mediante este método.

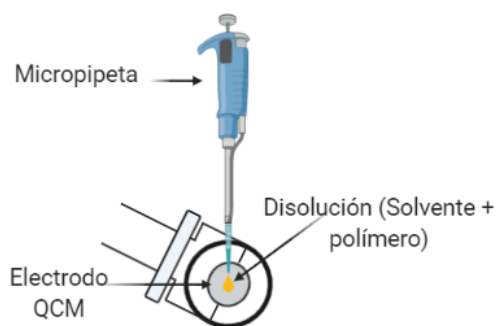


Figura 2.16. Método Casting.

2.7. Etanol

Se seleccionó al compuesto volátil orgánico al etanol o alcohol etílico como el compuesto a detectar debido a diversas sus características principales tales como por ejemplo:

- Se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente
- Es incoloro
- Posee olor específico
- Es volátil
- Es inofensivo a bajas concentraciones

Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ posee un comportamiento muy estable debido a su punto de ebullición, el cual es de $78.3\text{ }^\circ\text{C}$ y su punto de fusión es de $-130\text{ }^\circ\text{C}$, posee un peso molecular de 46.07 g/mol . Se encuentra en una inmensa variedad de bebidas alcohólicas. También se ocupa en algunas mezclas anticongelantes, combustible, etc. La Figura 2.17 muestra su molécula de forma gráfica. Su toxicidad se encuentra en concentraciones por encima de 5500 ppm y a estos niveles se produce irritación en ojos, náuseas, vómito, dolor de cabeza, excitación o depresión, adormecimiento entre otros [26].

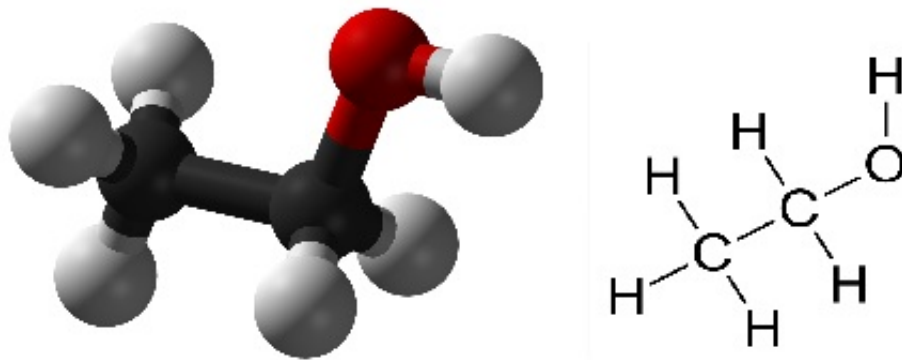


Figura 2.17. Molécula de Etanol.

2.8. Ecuación de concentración

Se define como concentración a la medida en la proporción de una sustancia determinada que se encuentra dentro de otra mezcla de sustancias, como por ejemplo en este trabajo las moléculas de etanol disueltas en el aire. La unidad en las que se representa esta relación es la que se conoce como "partes por millón" (ppm). Como el mismo nombre lo menciona se debe de alcanzar una diferencia en un orden de magnitud de 10^6 entre ambas masas o ambos volúmenes de las sustancias que

se este comparando. Ésta concentración se ve afectada por la velocidad de evaporación del del compuesto, por lo que la masa total de la sustancia que se transfiere al aire disminuye por medio de la evaporación. Para el calculo de ésta velocidad de evaporación Dr (Ecuación 2.2) se empleó la técnica de peso perdido. La cual consiste de forma experimental, colocar la sustancia en una balanza analítica y dejar evaporar durante un tiempo específico t , se calcula la diferencia de peso por la evaporación en este proceso y se realiza varias veces para sacar un promedio.

$$Dr = \frac{m \times 10^6}{t} \quad (2.2)$$

Donde m es la masa evaporada en mg y t es el tiempo de evaporación en segundos. Una vez determinada la velocidad de evaporación se procede a calcular la concentración mediante la ecuación 2.3

$$C = \frac{kDr \times 10^3}{F} \quad (2.3)$$

donde C es la concentración de etanol en ppm, Dr la velocidad de evaporación en $[\frac{\mu\text{g}}{\text{min}}]$, F el flujo de transporte en $[\frac{\text{ml}}{\text{min}}]$ y k es un factor de conversión dado por la ecuación 2.4

$$k = \left(\frac{22.4}{\mu}\right)\left(\frac{273 + T}{273}\right)\left(\frac{P}{760}\right) \quad (2.4)$$

donde:

- μ : Peso molecular de la muestra $[46.06 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}]$
- T : Temperatura $[^{\circ}\text{K}]$
- P : Presión atmosferica $[\frac{\text{mg}}{\text{Hg}}]$

Usando la ecuación 2.3 se calculó el valor de la concentración de etanol a varios flujos de aire, así como a diferentes temperaturas dentro de la cámara de evaporación, éstos cálculos se presentan en la tabla 2.1 [5].

Tabla 2.1 : Concentración de Etanol [ppm] a diferentes flujos y temperaturas

Flujo de aire \ Temperatura[°C]	20°C	30°C	40°C	50°C
100 [ml/min]	1914.44 [ppm]	3475.09 [ppm]	6653.38 [ppm]	10671.63[ppm]
200 [ml/min]	957.22 [ppm]	1737.54 [ppm]	3326.29 [ppm]	5335.81 [ppm]
300 [ml/min]	638.15 [ppm]	1158.36 [ppm]	2217.79 [ppm]	3557.21 [ppm]
400 [ml/min]	478.61 [ppm]	868.77 [ppm]	1663.35 [ppm]	2667.91 [ppm]
500 [ml/min]	382.89 [ppm]	695.02 [ppm]	1330.68 [ppm]	2134.33 [ppm]

2.9. Humedad

La humedad donde este el sensor de gas influye directamente a la respuesta final de cada uno de los sensores, alterando la línea base, su respuesta transitoria y respuesta en estado estable. Debido a estas alteraciones es necesario aclarar este parámetro y definir ¿cómo se mide? ya sea en el ambiente o en algún lugar cerrado, entonces podemos decir que la humedad se define de las siguientes dos maneras [27]:

- Humedad absoluta

La humedad absoluta es la cantidad de vapor de agua contenida en un volumen cerrado.

Humedad absoluta = Peso de agua / volumen de aire [$\frac{g}{m^3}$]

- Humedad relativa

La humedad relativa es una cifra que especifica la relación porcentual de la cantidad máxima posible de vapor de agua que puede contener un volumen de aire a una temperatura determinada. Entonces la formula que se ocupa para este calculo es la siguiente:

$$RH = \frac{hum}{hum_{max}} 100\%$$

Siendo:

- RH = Humedad relativa.
- hum = Humedad absoluta.

- hum_{max} = Humedad máxima, valor de saturación.

El cálculo de la humedad relativa y absoluta depende de varios parámetros dentro de los cuales los de mayor peso son la presión y temperatura. La Figura 2.18 representa un esquema de como se entiende la humedad relativa en función de la temperatura. Se observan 3 volúmenes de igual tamaño ($V1$, $V2$ y $V3$), cada uno de ellos se encuentra a temperaturas diferentes, lo cual significa que la capacidad para almacenar vapor de agua es diferente, se observa que el $V3$ posee la temperatura mayor ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la humedad relativa menor (28%), de lo anterior se entiende que a mayor temperatura la capacidad para almacenar vapor de agua incrementa, de esta forma el porcentaje de humedad relativa disminuye y viceversa como se aprecia en el $V1$ el cual tiene la humedad relativa de 100% debido a que su temperatura no le permite almacenar mas vapor de agua por lo que esta en su nivel máximo de saturación.

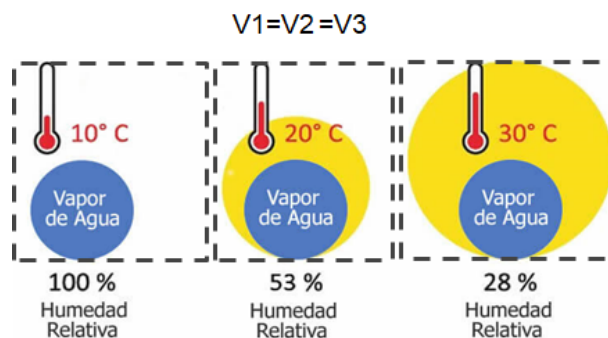


Figura 2.18. Esquema humedad relativa.

2.10. Sistemas de medición de la respuesta en sensores de gas

Cada sistema de medición de respuestas viene influenciado por el sensor que es empleado. Debido a eso es importante analizar las diferentes características de cada uno de los sensores. En la mayoría de los sistemas, la variable a medir varía de forma muy lenta lo cual conlleva a que solo con conocer las características estáticas del sensor representa y explica el comportamiento del sistema, sin embargo, cuando éstas características influyen en el comportamiento transitorio o dinámico del mismo. Por lo que se debe resaltar la diferencia entre las características estáticas y dinámicas de cada uno de los sistemas y estudiarse por separado [5].

2.10.1. Sistemas estáticos

Los sistemas conocidos como estáticos son los que poseen una estructura y sus relaciones entre cada uno de sus elementos se consideren permanentes a través del tiempo. Es decir la salida del sistema estático permanece constante si la entrada no varia.

2.10.2. Sistema dinámico

Los sistemas que se conocen como dinámicos se definen como aquellos que tienen variables cambiantes a través del tiempo. El análisis de la respuesta de un sistema es importante para el estudio de su comportamiento. Se representa la respuesta temporal de un sistema, y se compone por una respuesta transitoria y una respuesta estable (2.5), donde $y_t(t)$ y $y_{out}(t)$ son la respuesta transitoria y en estado estable, respectivamente.

$$y(t) = y_t(t) + y_{out}(t) \quad (2.5)$$

Como la respuesta transitoria del sistema evoluciona desde la aplicación del estímulo de origen hasta el estado estable, podemos definir esta parte como dinámica debido al cambio, pero también se encuentra que la respuesta hace referencia a la forma en la salida del sistema se comporta conforme pasa el tiempo t , cuando t tiende a infinito ($t \rightarrow \infty$) se adquieren características de invariabilidad de la variable.

En el análisis de un sistema es necesario conocer su comportamiento ante diferentes tipos de perturbaciones, las entradas que comúnmente se utilizan son el escalón, la rampa y la parábola (Figura 2.19 a, b y c respectivamente) [7]. El escalón es aquella entrada cuya magnitud es aplicada

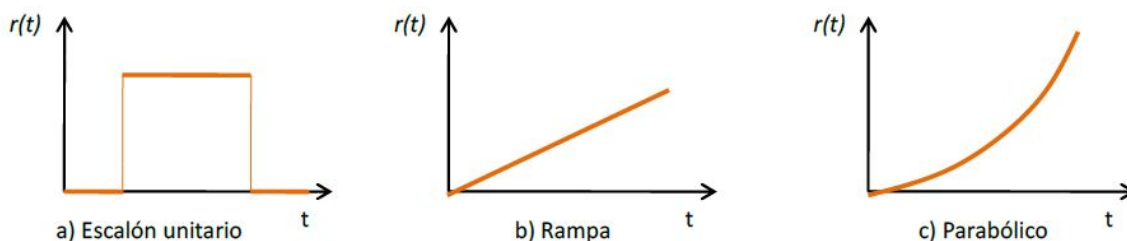


Figura 2.19. Perturbaciones de entradas transitorias típicas.

en forma constante a lo largo del tiempo y se emplea cuando se supone que un sistema estará sujeto a perturbaciones repentinas; la rampa es una entrada cuya amplitud varía linealmente a lo largo

de todo el tiempo y se emplea cuando se supone que las entradas para un sistema de control son funciones del tiempo que cambian en forma gradual; la parábola es aquella cuya amplitud varía cuadráticamente a lo largo del tiempo.

2.11. Sistema de orden cero

Un sistema de orden nulo o cero es el que posee una salida que este totalmente relacionada con la entrada, la Ec. 2.6 representa esta definición.

$$y(t) = kx(t) \quad (2.6)$$

Su comportamiento depende directamente por su sensibilidad estática, k y se mantiene constante independientemente de la frecuencia en la variación de su entrada. En consecuencia no adquiere ningún retardo. Este tipo de sistemas no incluye ningún elemento almacenador de energía [8].

2.12. Sistema de primer orden

En los sistemas de primer orden, existe un elemento que almacena y retiene energía y otro mas que logra disiparla. La relación que existe entre la entrada $x(t)$ y la salida $y(t)$ esta dada por la ecuación diferencial 2.7.

$$a_1 \frac{dy(t)}{dt} + a_0 y(t) = x(t) \quad (2.7)$$

Después de aplicar la transformada de Laplace en la ecuación anterior obtenemos la ecuación 2.8

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1}{a_1 s + a_0} \quad (2.8)$$

Y recordando que la sensibilidad estática está representada por $k = \frac{1}{a_0}$ y la constante de tiempo $\tau = \frac{a_1}{a_0}$ de los sistemas, entonces la ecuación 2.8 se reduce a la ecuación 2.9, la que se conoce tradicionalmente como función de transferencia

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{k}{\tau s + 1} \quad (2.9)$$

El sistema finalmente se caracteriza por dos parámetros, k para la respuesta estable o estática y τ para la respuesta transitoria o dinámica. Si aplicamos a este tipo de sistemas una impulso escalón unitario a la entrada $x(t) = u(t)$ que tenga una transformada de Laplace tal $X(s) = \frac{1}{s}$ y sustituyendo este último termino en la función de transferencia, para finalmente separar por fracciones parciales llegamos a la ecuación 2.10.

$$Y(s) = \frac{k}{s} - \frac{k}{s + \frac{1}{\tau}} \quad (2.10)$$

Nuevamente aplicando la transformada de Laplace inversa a cada uno de los términos, obtenemos la respuesta en el tiempo de una entrada escalón o impulso unitario (Ecuación 2.11).

$$y(t) = k(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.11)$$

En la Figura 2.20 se aprecia el estímulo o impulso escalón de amplitud x_s el cual fue aplicado a la entrada del sensor con una duración en un tiempo t . Este estímulo de entrada refleja una función escalón ideal en concentración lo que provoca una respuesta fija $y(t)$ a la salida. La respuesta se encuentra segmentada en cuatro regiones diferentes (Figura 2.21) donde la primera región (I) es la respuesta transitoria, la cual se encuentra determinada por la constante de tiempo τ_r (tiempo de subida). La segunda región (II) es el segunda parte de la respuesta transitoria se podría decir que es su complemento, cuando la respuesta alcanza un valor estable se alcanza la región (III), el cual posee una magnitud de respuesta definido por $\Delta y = y_s - y_0$. Y por último, la cuarta región (IV) es la parte de recuperación a la línea base, la cual se representa por un tiempo τ_d (tiempo de bajada) [8].

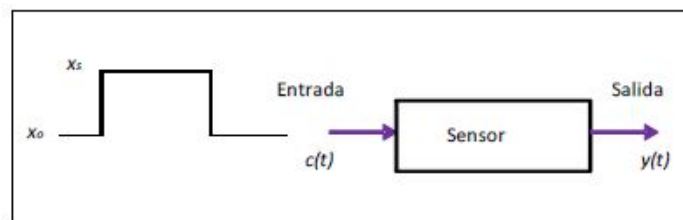


Figura 2.20. Estímulo de entrada al sensor como una función escalón.

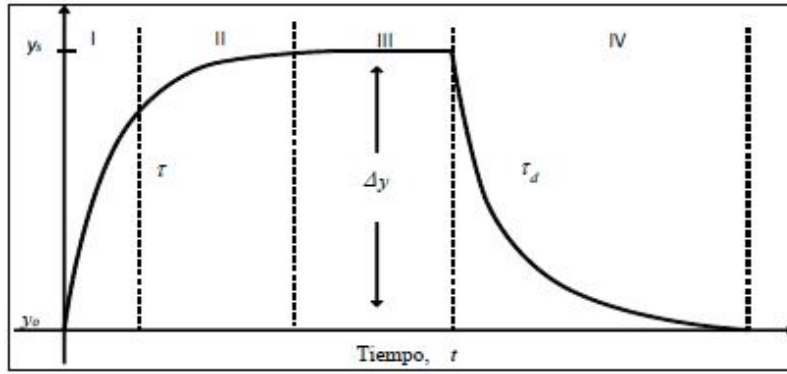


Figura 2.21. Esquema gráfico de la respuesta transitoria y en estado estable.

Es más común determinar o estudiar el fenómeno cuando el sensor se encuentra en la región III debido a que en el estado estable se elimina cualquier efecto de variaciones del flujo administrado al sistema. Aunque, en algunas situaciones existen diferentes beneficios por usar la información dinámica o transitoria. A manera de ejemplo, si el tiempo de respuesta del sensor es muy grande (del orden de minutos o más) es conveniente utilizar la pendiente inicial de la región de respuesta transitoria, esta pendiente tiene la facilidad de ser calculada en unos pocos segundos. El método es bastante aceptable cuando el sensor es estable, de forma que la pendiente inicial se convierte en una predicción del valor final cuando alcanza el estado estable [28]. La respuesta transitoria y estable de los sensores QCM no se ajusta de una forma muy buena a una exponencial sencilla, por ello se plantea utilizar un modelo bi-exponencial [29][30] como el que se muestra en la ecuación 2.12.

$$y = C - K(e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad (2.12)$$

Describiendo la ecuación anterior, C es el parámetro que representa el valor de la respuesta en estado estable, K , B son amplitudes de cada una de las exponenciales, τ_1 y τ_2 son constantes de tiempo que representan la parte transitoria de la respuesta y t es el tiempo. Al derivar (2.13) y evaluarla en un tiempo $t=0$ se obtiene la ecuación 2.13 .

$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{K}{\tau_1} + \frac{KB}{\tau_2} \quad (2.13)$$

Una gran desventaja en la utilización de este método es que se necesita conocer cada uno de los valores de las constantes de tiempo, si se pudiera tener esos valores previamente de alguna forma, éste método serviría para reducir considerablemente los tiempo de medición.

2.13. Predicción de la respuesta

La reducción del tiempo de medición de los sensores de gas es fundamental para la detección de gases que pueden ser muy peligrosos para la salud humana, como la inhalación de gases inertes o cualquier otro gas venenoso que puede provocar asfixia y muerte.

Para los sensores de gas a base de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) la respuesta se puede obtener desde decenas de segundos hasta algunos minutos. Por lo tanto, reducir el tiempo de medición de la respuesta del sensor de gas es muy importante ya que esto permite el desarrollo de sistemas más rápidos y eficientes de detección, reconocimiento y clasificación.

Para reducir el tiempo de medición, se utilizó un nuevo enfoque mediante el uso del análisis de la respuesta transitoria basado en ajustes sucesivos de las curvas de respuestas. El método es bastante simple, converge en muy pocas iteraciones y los cálculos se pueden realizar muy rápidamente en un algoritmo implementado en una computadora personal.

2.13.1. Métodos de ajustes sucesivos

Dicho método consiste en ajustar punto a punto la ecuación bi-exponencial (ecuación 2.12) a la cual se ajusta a la respuesta del sensor conforme se van obteniendo los datos hasta alcanzar que el estado estacionario o también conocido como respuesta en estado estable se encuentre bien establecido.

El algoritmo implementado requiere al principio 5 datos de la respuesta del sensor para realizar el primer ajuste, inmediatamente se guardan los parámetros calculados, a continuación se espera a adquirir el siguiente dato para proceder a realizar nuevamente el ajuste usando los 6 datos recolectados, guardándose los nuevos valores de los parámetros calculados. Este proceso se repite hasta adquirir todos los datos de la respuesta del sensor. Se encuentra que conforme se realizan los ajustes sucesivos al modelo, el parámetro C tiende a converger en el valor de respuesta en estado estable conforme se toman mas y mas valores de respuesta. En la Figura 2.22 a) se muestra la respuesta del sensor junto con el ajuste deseado, en la Figura 2.22 b) se muestra la evolución del parámetro C que se pretende encontrar.

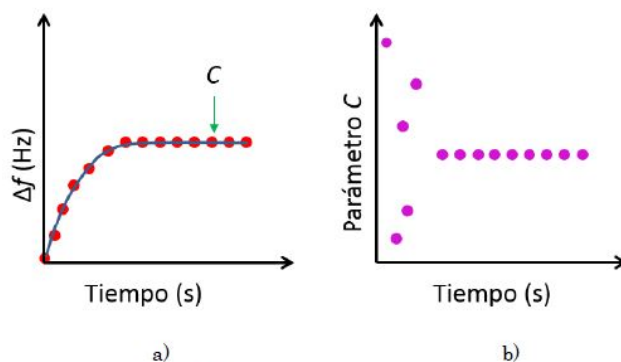


Figura 2.22. a) Respuesta del sensor b) Evolución del parámetro C.

2.14. Sistemas de control

Se define por sistema de control como un conjunto de dispositivos o instrumentos capaces de administrar, ordenar, dirigir y regular el comportamiento físico de otro sistema, con el fin de reducir las probabilidades de fallo y así obtener los resultados que se deseen [31].

Existen dos tipos mas comunes de lo que se conoce como sistema de control, los llamados sistemas de lazo abierto y los sistemas de lazo cerrado. En los primeros la salida no interacciona con la forma de control; pero en la segunda forma si se requiere saber la señal de salida para ejercer todo el control del sistema, también el sistema de control de lazo cerrado se conoce por el nombre de sistema de control retroalimentado.

Por lo general, se ocupan los sistemas de control para los procesos de producción industriales, también para controlar equipos y en algunos casos dentro de laboratorios de investigación científica.

Cualquier sistema de control tiene que tener una estabilidad aceptable para sus fines, es un requisito esencial. Además de tener esa estabilidad absoluta, debe alcanzar una estabilidad relativa; es decir, la respuesta debe tener un amortiguamiento aceptable. También un parámetro importantísimo es la velocidad de respuesta la cual debe de ser rápida. Un sistema de control también tiene que ser capaz de disminuir todos los errores un un valor mínimo del orden de $\pm 1\%$ de error.

La Figura 2.23 representa un diagrama a bloques de un sistema de control en lazo cerrado trabajado a nivel industrial, el cual posee un controlador automático, un actuador, una planta y un elemento de medición. Cada una de sus partes sirve para desarrollar el mecanismo de control, desde la parte donde se analizan las señales de entrada y señal de error, se procesa la información

y todo lo calculado se envía de forma amplificada al actuador, este ultimo se encarga de realizar el trabajo específico de se desee controlar.

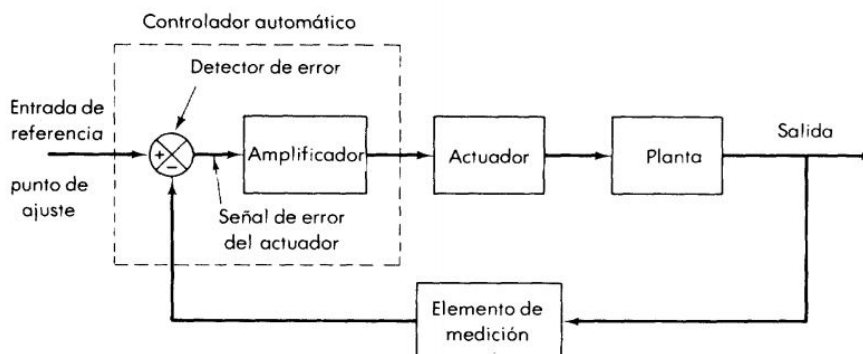


Figura 2.23. Ejemplo de un diagrama a bloques de un sistema de control a malla cerrada.

2.14.1. Control On/off

En el sistema de control conocido como prendido o apagado, el actuador solo posee dos posiciones establecidas como su nombre lo indica. Es muy sencillo de utilizar y también su costo es pequeño. Debido a esta razón, es usado frecuentemente en muchos sistemas de control industriales así como domésticos. Para explicar el fenómeno, la ecuación 2.14 representa matemáticamente el mecanismo de control. Dependiendo de si la señal de error $e(t)$ es positiva o negativa, la señal de salida $Q(t)$ adquiere un valor de prendido o apagado.

$$Q(t) = \begin{cases} Q1 & \rightarrow e(t) > 0 \\ Q2 & \rightarrow e(t) < 0 \end{cases} \quad (2.14)$$

2.15. Control PID de humedad relativa

Este control basa su funcionamiento en el uso del parámetro principal error, el cual es la diferencia entre valor medido y un valor deseado. El algoritmo de control está constituido por tres parámetros subyacentes, proporcional, integral y derivativo. El valor proporcional depende del error actual mientras que el valor integral depende de errores pasados y el derivativo es una predicción de los errores futuros. La suma de estos términos es necesaria para ajustar el proceso de control (ecuación 2.15).

$$u(t) = K_p e(t) + k_i \int_0^t e(t) dt + k_d \frac{de(t)}{dt} \quad (2.15)$$

Donde $u(t)$ es la señal de control, K_p , K_i y K_d son constantes que se ajustan a las necesidades físicas del control, sin embargo la Ec. 2.15 muestra la dependencia temporal de forma continua y cuando se trabaja con sistemas físicos experimentales las señales que se obtienen a partir de los elementos de medición son discretas. La Ec. 2.16 muestra la forma de calcular el error discretizado mediante la diferencia entre el valor deseado y el valor leído. Así también es necesario hacer un ajuste discretizando el termino integral y derivativo mediante aproximación por series, obteniendo las ecuaciones (2.17 y 2.18) en el q -ésimo paso temporal:

$$e(t) = e^q = X_d - X^q \quad (2.16)$$

$$\int_0^q e(t) dt \approx \sum e \Delta t \Big|_{t=q} = e^{q-1} \Delta t + e^q \Delta t + e^{q+1} \Delta t + \dots \quad (2.17)$$

$$\frac{de(t)}{dt} \Big|_{t=q} \approx \frac{e^q - e^{q-1}}{\Delta t} \quad (2.18)$$

Donde Δt es el incremento discreto del tiempo.

Al sustituir las ecuaciones 2.16, 2.17, 2.18 en la Ec. 2.15 se obtiene la ecuación de control discretizada (Ec.2.20), la cual es la que se ocupa en el algoritmo como señal de control la cual debe de estar normalizada a un valor entre 0-255 por el valor del registro del ciclo de trabajo en el microcontrolador PIC 18F4550.

$$u^q = K_p e^q + K_i \sum e^q + K_d \frac{e^q - e^{q-1}}{\Delta t} \quad (2.19)$$

El diagrama de bloques del mecanismo de control PID (Figura 2.24) nos describe cómo funciona el sistema real, a partir del calculo del error actual, la señal de control descrita en la ec. 2.20 es controlada por un PWM (Pulse Width Modulation por sus siglas en inglés) de un microcontrolador PIC el cual modula la energía administrada al accionador que en este caso es un humidificador comercial, posteriormente se realiza una retroalimentación con las mediciones actuales del sensor de humedad relativa DHT22 y se repite el proceso.

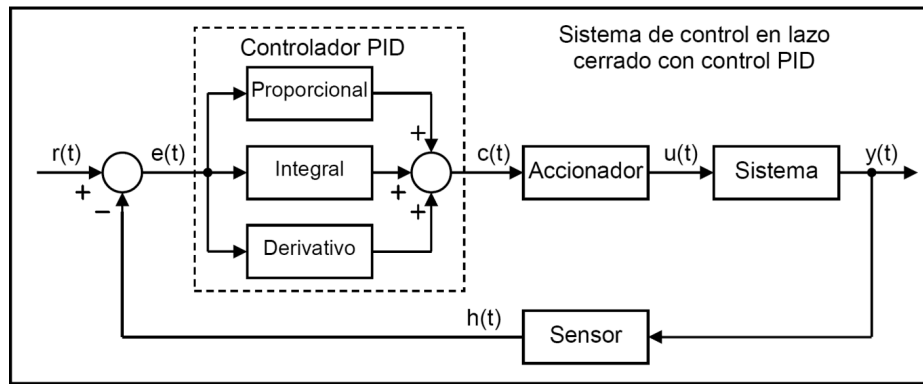


Figura 2.24. Diagrama a bloques control PID.

2.15.1. Método Ziegler-Nichols

El método de sintonización llamado Ziegler-Nichols por sus descubridores, es capaz de ajustar y sintonizar un control PID de forma empírica. Este algoritmo de ajuste fue propuesto por Ziegler y Nichols y fue publicado en 1942. Desde entonces se ocupa ampliamente para la sintonización [32].

El método de sintonización de reguladores PID de Ziegler-Nichols permite definir las ganancias proporcional, integral y derivativa a partir de la respuesta del sistema en lazo abierto o a partir de la respuesta del sistema en lazo cerrado. Cada uno de los dos ensayos se ajusta mejor a un tipo de sistema.

2.16. Modulación de ancho de pulso (PWM)

La técnica de modulación por ancho de pulsos también es conocida por PWM, debido a sus siglas en inglés (pulse-width modulation), es herramienta que modula una señal o fuente de energía en la que se modifica el ciclo de trabajo, ya sea diferentes propósitos como transmitir información o simplemente para controlar la cantidad de energía suministrada a alguna planta específica [35].

El ciclo de trabajo (Véase Figura 2.28) se mide en porcentajes y éste describe específicamente el lapso de tiempo que una señal digital se encuentra en un estado alto, es decir el periodo de la señal. Este es el inverso de la frecuencia como si fuera la relación que existe de cualquier onda. Como por ejemplo si la señal digital pasa la mitad del tiempo encendido y la otra mitad apagada, la señal digital tiene un ciclo de trabajo del 50% y se asemeja a una onda cuadrada ideal.

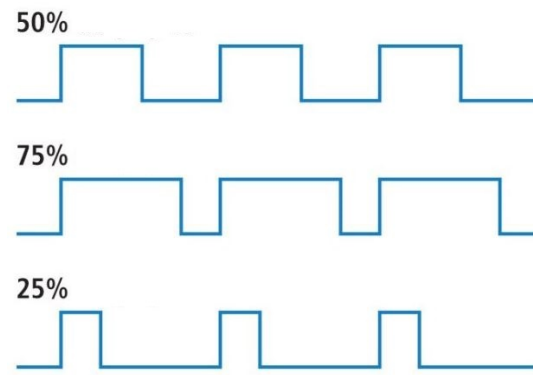


Figura 2.25. Ciclos de trabajo PWM.

En este trabajo se implementó un control PID de humedad mediante PWM.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Elaboración de sensores QCM

El dispositivo conocido como resonador de cuarzo es un componente electrónico que posee una protección o cubierta metálica, la cual tiene que ser removida para convertir éste en un sensor de gas, usando una base para sostener el cristal y un Dreemel se quita el contorno con cuidado de no romper o doblar las terminales del componente (Ver Figuras 2.8 y 2.9).

Para el deposito de la película sensible se realizó la solución, usando 5 mg de Etil-Celulosa y 5 ml de cloroformo para obtener una razón de concentración de $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$.

El proceso para realizar el deposito es el siguiente, se registra la f_o (Frecuencia natural de oscilación del QCM). Se hace una exposición de UV-ozono de las superficies de los electrodos del QCM para limpiar impurezas orgánicas que pudieran estar presentes. Luego se le deposita la disolución polimérica en ambas caras mediante el método de casting. Una vez que se evapora el cloroformo (5 minutos aproximadamente), la película de etil celulosa queda adherida en las electrodos del cristal. Por último, se registra la nueva f_f frecuencia de oscilación con película sensible.

La estimacion del espesor de cada una de las películas sensibles se realiza con la ecuación de Suaerbrey descrita anteriormente, es necesario ocupar la densidad del material depositado (Etil-Celulosa) (Ec 3.1) y tomar como consideración de volumen de un cilindro (Ec.3.2) para posteriormente se llega a una expresión con la cual pudimos estimar el espesor medio de las películas (Ec.

3.3).

$$\rho_{EC} = \frac{\Delta M}{V} \quad (3.1)$$

$$V = AX \quad (3.2)$$

Donde:

- ρ_{EC} : Densidad volumétrica de la Etil Celulosa ($1.5 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$)
- ΔM : Cambio de masa [g]
- A: Área de los electrodos
- X: Espesor o grosor de la película de Etil celulosa
- K_q : está asociada a las propiedades del cuarzo
- ($2.264 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2\text{s}}{\text{gr}}$)

$$X = \frac{\Delta f}{K_q f_o^2 \rho_{EC}} \quad (3.3)$$

3.2. Sistema de control de humedad relativa

EL sistema de control de humedad relativa se desarrolló mediante la técnica de control PID explicada en el capítulo anterior. El diagrama físico del control de humedad se presenta en la Figura 3.1, en la cual se aprecian todos los componentes de éste mecanismo. La cámara donde se genera el vapor de agua (Figura 3.2) se construyó a base de un frasco sellado herméticamente, posee un volumen estimado de 4 litros, dentro de este frasco se encuentra el actuador del sistema, es decir el instrumento que genera el vapor de agua, así también mediante unas bombas se extrae el aire con humedad controlada de la cámara para hacerla fluir hacia los sensores.

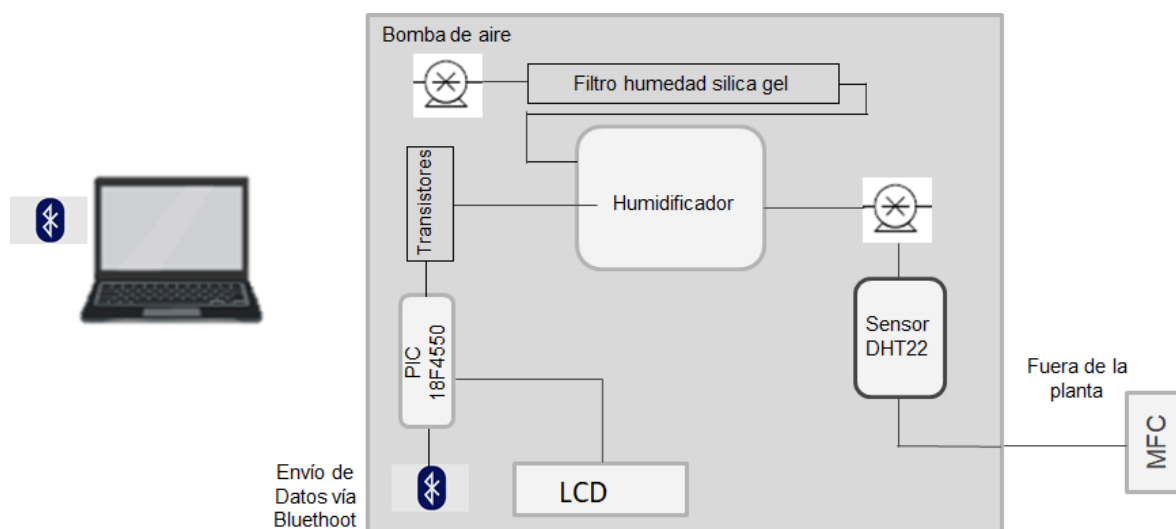


Figura 3.1. Diagrama Control HR.



Figura 3.2. Cámara generación vapor de agua (4 L).

Se optimizó la planta de control de humedad en flujo continuo conjuntando todo el sistema, una imagen real de la planta se observa en la Figura 3.3, resaltando los componentes como la pantalla LCD la cual muestra la información al usuario.

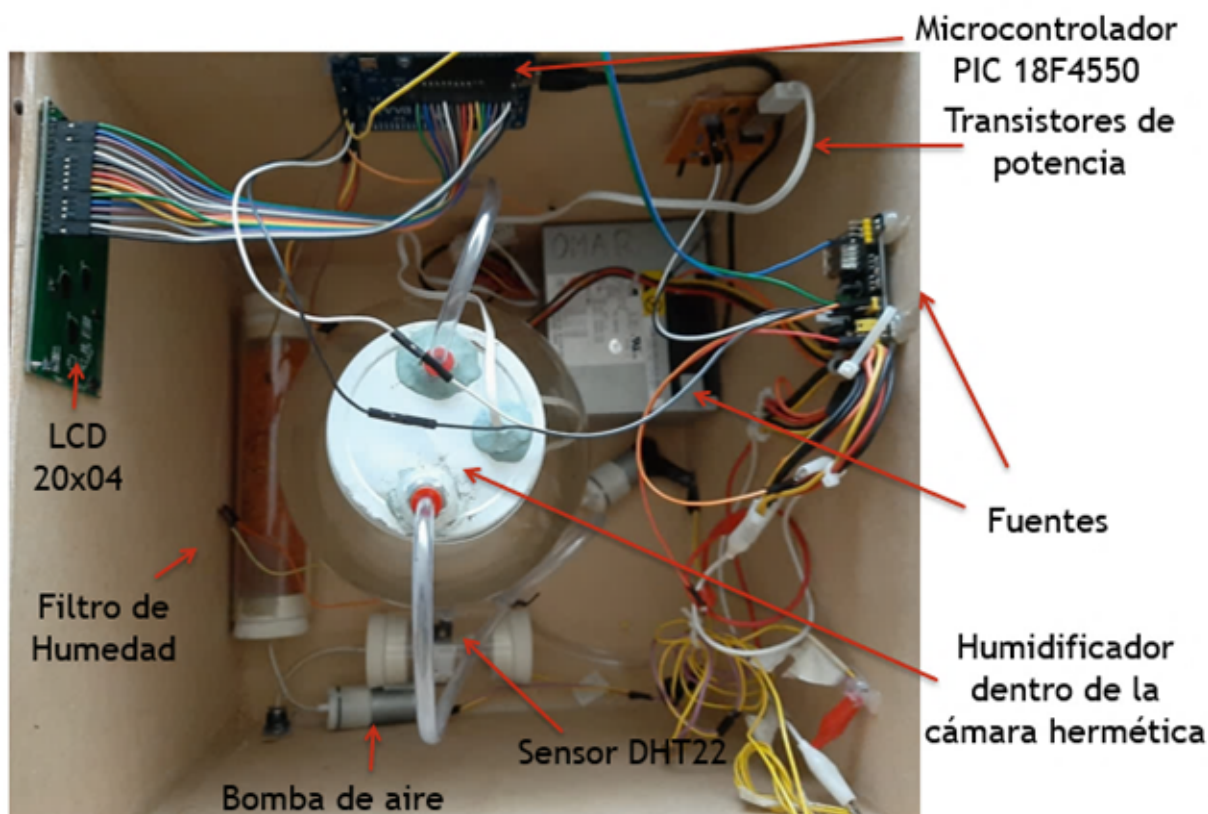


Figura 3.3. Sistema conjunto de control de humedad

3.2.1. Sensor DHT22

Este dispositivo electrónico es un sensor que trabaja con señales digitales de salida. Es de gran confiabilidad así como de gran estabilidad. El protocolo de comunicación que maneja para la adquisición de cada uno de los datos es mediante la interpretación de 32 bits.

Es de un tamaño aproximado de 2 cm^3 y posee un amplio rango de transmisión (cerca de 20 metros) la cual es apropiada para cualquier tipo de aplicaciones (Figura 3.4). Funciona con un voltaje de 3.3 V o 5 V, el fabricante recomienda la velocidad de muestreo más óptima es de 2 segundos. Posee un rango de medición de temperatura de -40°C a 80°C con una exactitud de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ y de 0 a 100 % de humedad relativa con una exactitud de $\pm 2 \%$ [36].



Figura 3.4. Sensor Digital Humedad Relativa y Temperatura DHT22 [36].

3.2.2. Humidificador ultrasónico comercial

Los instrumentos comerciales conocidos como humidificadores ultrasónicos apoyan y se ocupan para elevar la humedad relativa del aire en lugares donde se requiera mediante el uso de la tecnología piezoeléctrica. Los humidificadores ultrasónicos transforman impulsos eléctricos en impulsos mecánico. Esto a través de cristales piezoeléctricos que hacen vibrar el agua, creando ondas en su superficie; y periódicamente, gotas de agua fría son expulsadas hacia el exterior. (Figura 3.5) [37].



Figura 3.5. Humidificador comercial Miniso

Este dispositivo fue utilizado en este proyecto para el control de la humedad relativa.

3.2.3. Filtros de humedad relativa

Cuando la humedad que se encuentra en el ambiente alcanza valores relativamente altos $\approx 50\%HR$ y se requiere trabajar en diferentes aspectos de investigaciones con humedades relativas inferiores existe un problema. Por ello fue necesario desarrollar esta herramienta conocida como filtros de humedad. Ocupa un material llamado silica gel, éste es un compuesto a base de dióxido de sílice, físicamente es transparente pero puede estar compuesto con indicadores de saturación para observación de la humedad removida. La silica gel tiene la capacidad de reducir la humedad mediante el proceso físico de absorción, también posee la característica de que no es flamable y si se le calienta a no más de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ con algún método de control de temperatura, toda el agua absorbida es liberada en forma de vapor, recuperando el material para que pueda reutilizarse [41].

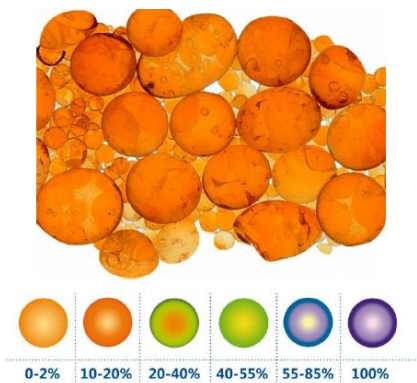


Figura 3.6. Silica gel con indicador de saturación [41].

Se construyeron los filtros con tubo de acrílico de diámetro interno de 5 cm y de largo de 30 cm, por lo que poseen un
Como ejemplo de un filtro construido en el laboratorio se aprecia en la Figura 3.7 en donde podemos observar que la silica gel ha comenzado a cambiar su color en términos del vapor de agua absorbido.



Figura 3.7. Filtro de humedad a base de silica gel.

Sintonización de parámetros de control

Se utilizó el método de Ziegler-Nichols a base de la respuesta en lazo abierto para la estimación de los parámetros K_p , K_i , K_d . Se utilizó una herramienta de un software de computadora, la cual permite facilitar la estimación de estos parámetros solo al introducir los datos de la respuesta en un estímulo máximo del 25 % como lo indica el proceso, una vez cargados los datos de la respuesta (Figura 3.8).

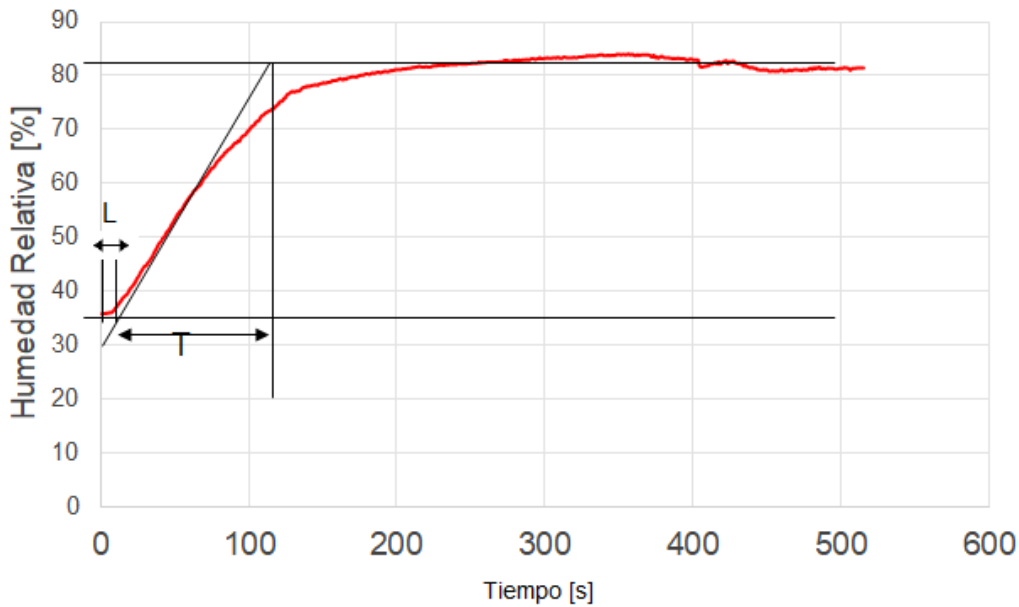


Figura 3.8. Ejemplo respuesta del sistema de control de humedad en lazo abierto.

Una vez que se cargó la respuesta, el programa calcula la función de transferencia (Ecuación 3.4), la cual es la función que describe el comportamiento de la planta.

$$G(s) = \frac{1.281}{62.81s + 1} e^{8.93s} \quad (3.4)$$

y con base en esta función de transferencia el programa modela y calcula los parámetros de control, también permite ajustar la curva de forma que el usuario escoge si quiere que la subida de respuesta sea más agresiva es decir que tarde un menor tiempo en alcanzar el valor deseado, sin embargo esto ocasiona un comportamiento oscilatorio hasta que alcanza el valor estable, o por el contrario que sea mucho menos agresiva de forma que crezca en un tiempo más largo y sin oscilar hasta alcanzar el valor deseado de forma estable (Figura 3.9).

Al final de los ajustes deseados se ocupan los valores de los parámetros de control (Tabla. 2.4).

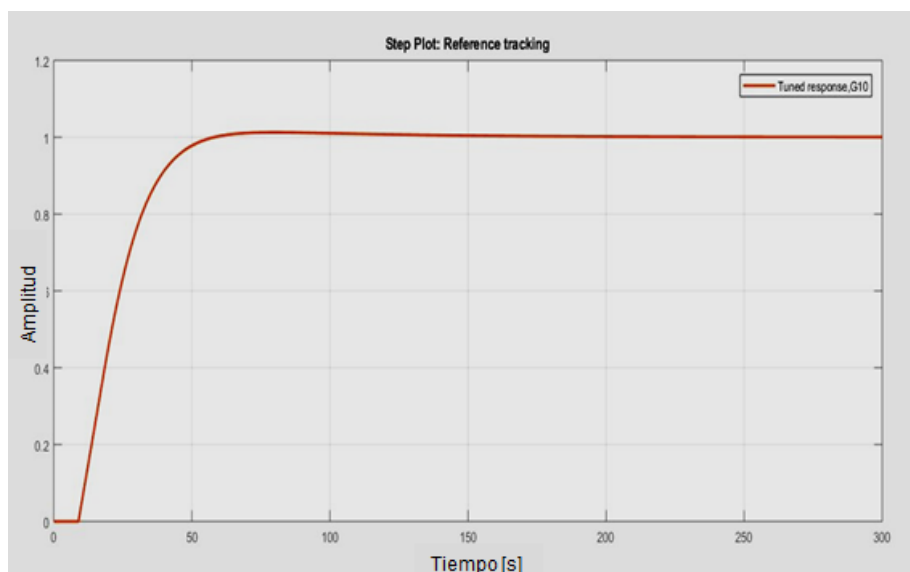


Figura 3.9. Función de transferencia

Donde podemos observar que el parámetro de control K_d es cero, lo cual implica que el control PID se convierte únicamente en un control proporcional e integral (PI). También se observa que el tiempo que le tarda al sistema teóricamente alcanzar el valor de humedad relativa deseado será de 27.4 segundos y el tiempo que le llevara al sistema alcanzar su estabilización es de 50.5 segundos.

Tabla 2.4: Parámetros de control planta de humedad relativa.

K_p	1.9025
K_i	0.03254
K_d	0
Tiempo de subida	27.4 s
Tiempo de estabilización	50.5 s

Todo el sistema se controla mediante una interfaz gráfica en LabView (Figura 3.10), la cual sirve para monitorear en tiempo real la información de la humedad relativa dentro del sistema, así como para su posterior análisis. Dicha interfaz tiene secciones establecidas para el manejo del usuario, desde la selección del puerto COM de comunicación, su velocidad de envío de datos, la humedad relativa deseada y la parte donde se observan los valores en tiempo real.

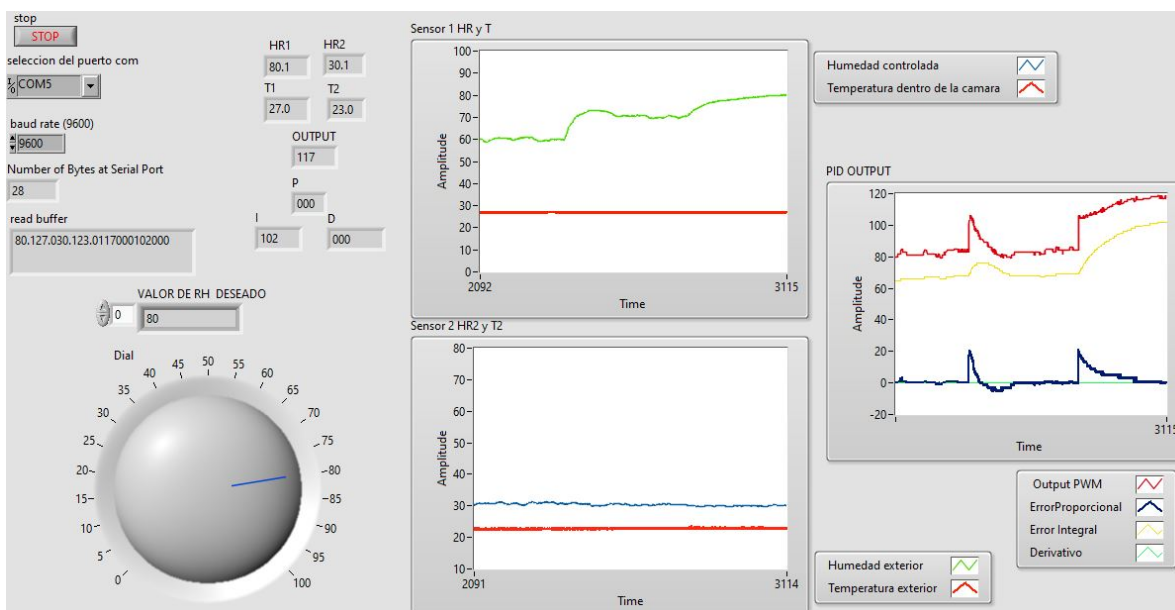


Figura 3.10. Interfaz gráfica LabView Control de humedad relativa.

La programación a bloques de la interfaz gráfica se presenta en la Figura 3.11 donde se observa claramente cada una de las partes del código, desde donde se establecen los parámetros de la comunicación UART, la escritura del valor de la humedad deseada, la lectura del sensor, el trabajo de separación y discriminación de los datos bit a bit, la parte donde se grafica y por último donde se guarda la información.

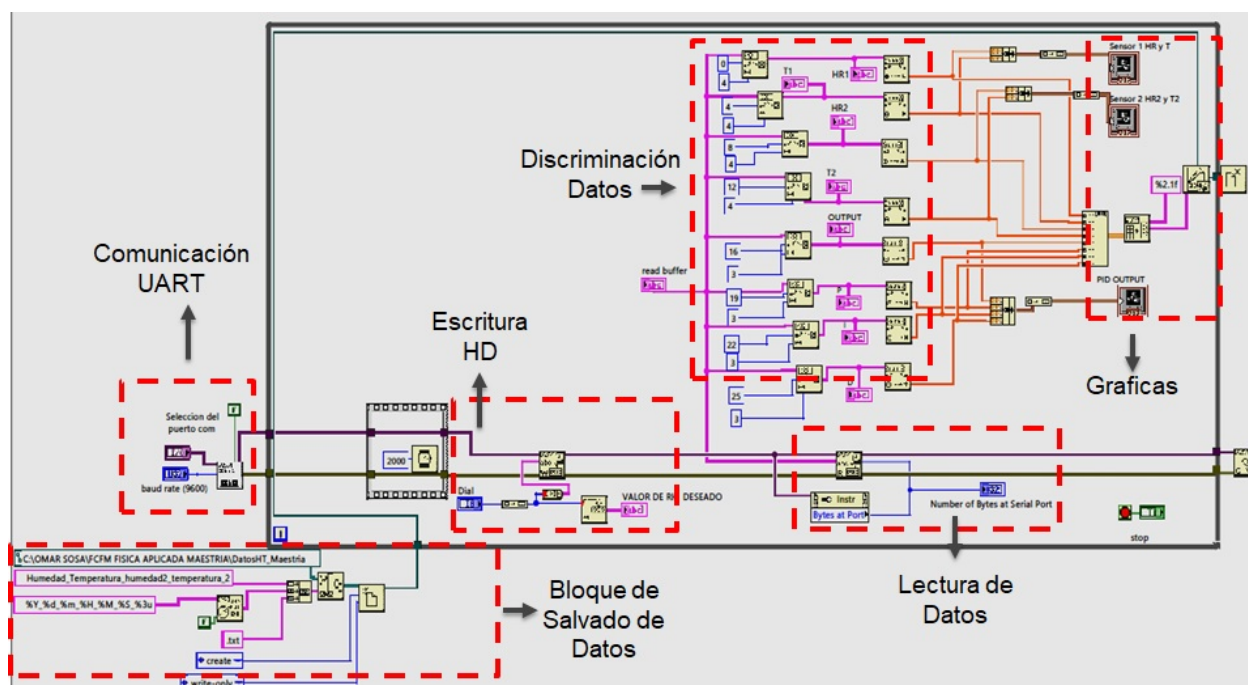


Figura 3.11. Esquema bloques LabView Control de humedad relativa.

Diagrama de flujo control de HR

Podemos resumir de forma general todo el funcionamiento del sistema de control de HR en el siguiente diagrama de flujo (Figura 3.12). Al inicio se definen todas las constantes, después se arranca la modulación de ancho de pulso (PWM) en un valor de 0 es decir la energía suministrada al humidificador es cero, en seguida se procede a la lectura de la humedad relativa con el sensor DHT22 y se despliegan los valores en una pantalla LCD, se alcanza la parte de arranque del control, es decir si la HR deseada es cero, significa que por el momento no se requiere controlar la humedad, entonces el programa funciona solo como monitorear la HR, pero si se tiene que la HR deseada posee un valor mayor que cero el control PID empieza a funcionar. Primero calcula el error mediante la diferencia de la HR deseada y la HR leída, posteriormente se hacen los cálculos de la parte proporcional, integral y derivativa. Se empieza la comunicación con la interfaz y se grafican todos los valores. Por último, se guardan los datos en un archivo .txt para su posterior análisis.

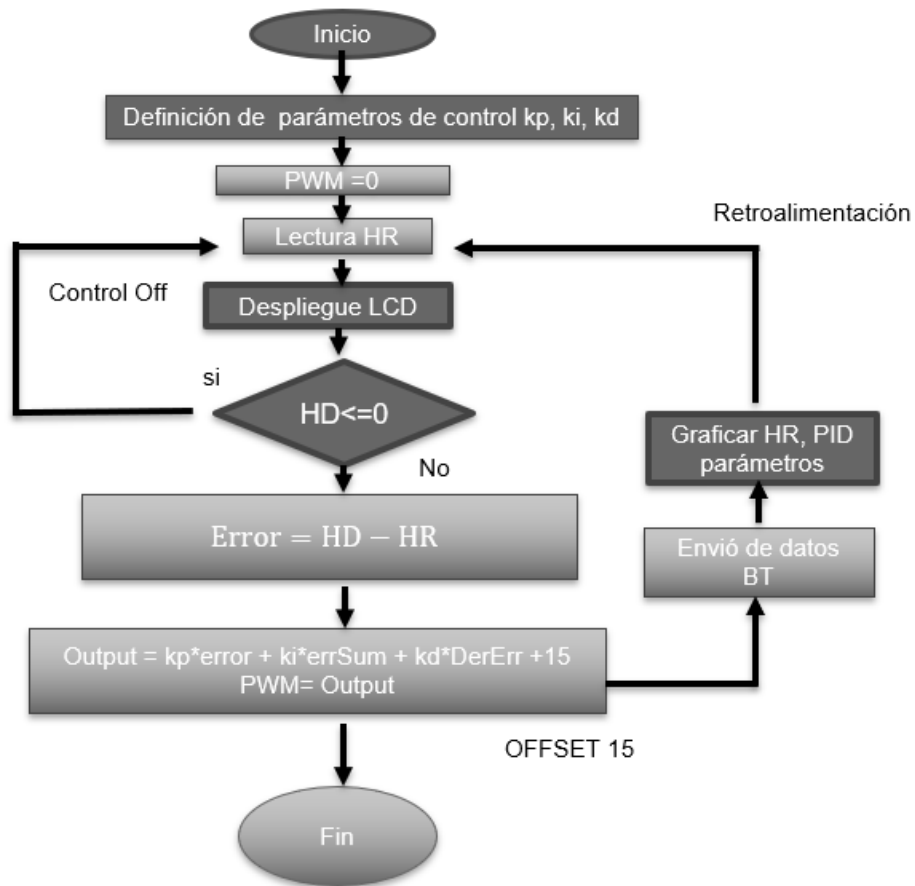


Figura 3.12. Diagrama general de flujo del sistema de control de HR.

3.3. Sistema dinámico

El sistema dinámico (Figura 3.13) donde se realizan las mediciones cuenta con un sistema controlador de humedad de flujo continuo mediante la técnica de control PID, un cámara de generación de vapores de compuestos volátiles orgánicos la cual tiene una temperatura regulada por un control On/off mediante la técnica de baño térmico, es decir se encuentra sumergida en una tina de agua a una temperatura controlada. Además, cuenta con un par de controladores de flujo (MFC) para garantizar que exista un flujo constante en todo el sistema. También posee un par de válvulas para generar el estímulo escalón que provoca la respuesta del sensor y también garantizar un flujo constante en todo momento. Este flujo se dirige hacia la cámara de censado donde se encuentra el sensor de gas (QCM), el cual funciona mediante un circuito oscilador y finalmente un frecuencímetro que proporciona 5 datos por segundo de la frecuencia del sensor y almacena los datos para su posterior análisis en un ordenador.

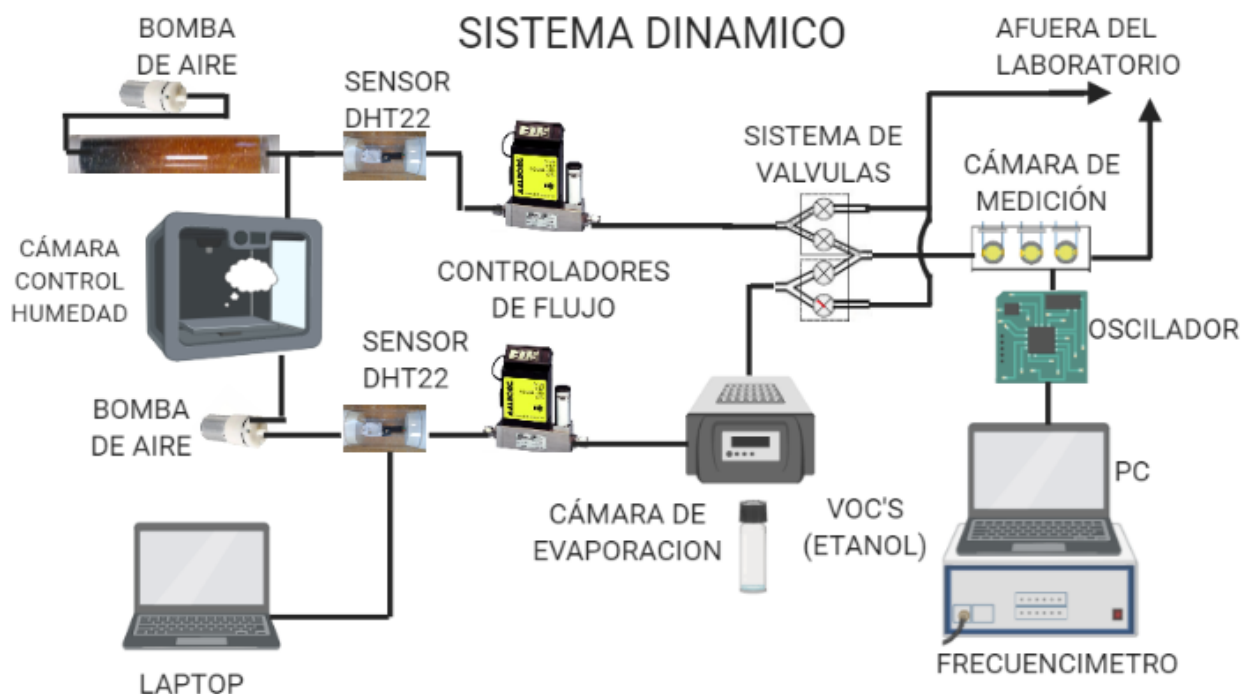


Figura 3.13. Sistema Dinámico [44].

3.4. Flujómetros

Los flujómetros comerciales de la marca Aalborg (GFC, Mass Flow Controller), se ocupan ya que en el sistema dinámico es necesario controlar todo el flujo de aire que atraviesa la cámara generadora de compuestos volátiles orgánicos (COV) (Figura 3.14), ya que de acuerdo a lo expresado en la ecuación 2.2 , el flujo esta directamente relacionado de forma inversamente proporcional con valor de la concentración del compuesto. El control de este instrumento se realiza mediante un microcontrolador PIC 16F877A, utilizando una de sus funciones conocida como la modulación de ancho de pulso (PWM) también previamente explicada, el rango de acción de estos flujometros es de 0 a 500 ml/min [40].



Figura 3.14. Flujometros GFC Mass Flow Controllers.

3.5. Cámara generadora VOC's

Esta cámara sellada se ocupa como reservorio en donde se desarrolla la generación de vapores de los compuestos volátiles orgánicos COVs con los que se desee trabajar. Consiste de una cámara de metal sumergida en un baño de agua, en la cual se evapora el etanol con un flujo de aire y temperatura controlados. La Figura 3.15 muestra una imagen real de ésta [5,8,38].



Figura 3.15. Cámara generadora VOCs.

3.6. Control de válvulas

Como se menciona en la descripción de la respuesta de un sistema dinámico para estudiar la respuesta dinámica o transitoria fue necesario generar un impulso cuadrado, éste se logra con un sistema doble de válvulas de pellizco, así se controla el flujo de aire al sensor. Este control de válvulas fue implementado en el laboratorio y se controla mediante un microcontrolador PIC 16F877A. La Figura 3.16 muestra una imagen real de como lucen las válvulas [39].



Figura 3.16. Válvulas Asco de 2 vías.

3.7. Circuito oscilador

El circuito oscilador es el encargado de estimular eléctricamente nuestro dispositivo el cual es el sensor de gas ocupado, ya que como se a explicado anteriormente, los QCM funcionan con el efecto piezoeléctrico, este circuito es el que provoca que el dispositivo QCM empiece a vibrar a una frecuencia determinada (Figura 3.17). Este circuito se realizó con el integrado 74HC04, 2 capacitores de 100 pF y dos resistencia de 1 M Ω [43].

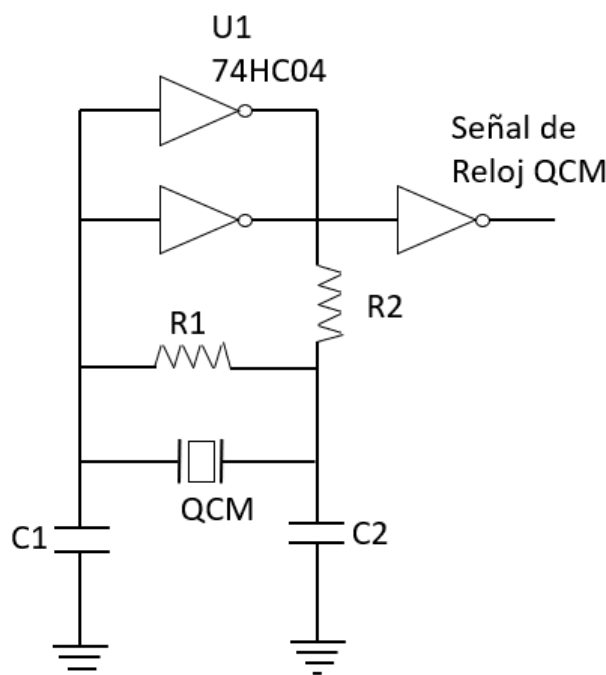


Figura 3.17. Circuito Oscilador Esquema electrónico.

3.8. Frecuencímetro

El frecuencímetro fue diseñado y construido con una herramienta conocida como FPGA la cual en terminos generales es un chip capaz de realizar funciones similares a una computadora manejando frecuencias relativamente altas. Se ocupa con fines de poder medir la frecuencia de oscilación de los sensores (QCM), es importante resaltar que, éste frecuencímetro fue desarrollado en el laboratorio [21][42]. Se trabaja censando 5 veces por segundo el valor de la frecuencia. Utilizando una interfaz de Lab View se registra y gráfica los datos para su posterior análisis (Figura 3.18).

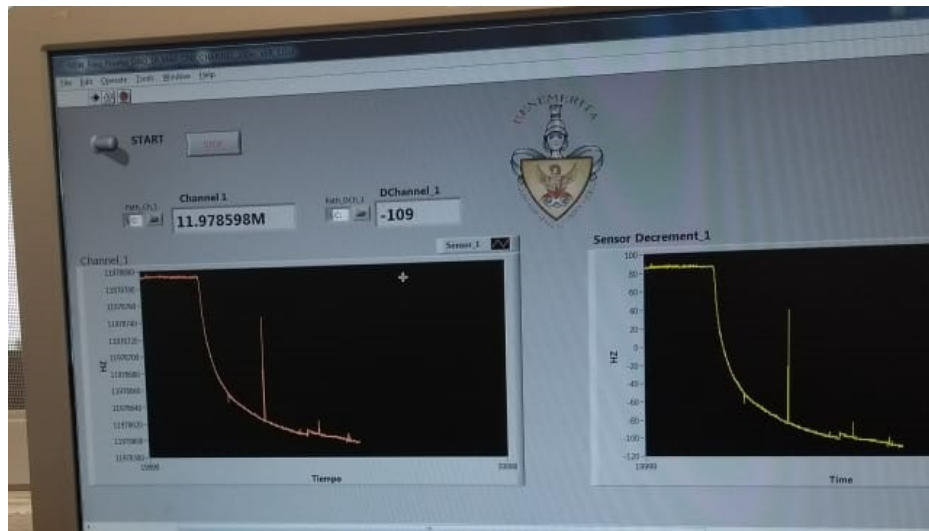


Figura 3.18. Interfaz 5 puntos por segundo

3.9. Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico

Para realizar las mediciones del sensor de gas a base de resonador de cuarzo (QCM) en el sistema dinámico (Figura 3.13) se utilizó la siguiente metodología, la cual conlleva a la obtención de las gráficas de sus respuesta del sensor reflejada en cambios de frecuencia.

- Se selecciona la humedad relativa desde la interfaz de LabView, si es menor que la del ambiente es necesario conectar los filtros de humedad y se espera el tiempo necesario hasta que la cámara registre la humedad deseada.
- El sensor de gas se somete dentro de la cámara. Las terminales de los electrodos del QCM se conectan al circuito oscilador, que envía las señales de oscilación que produce el QCM al frecuencímetro. Los datos se registran y se envían a la computadora, para desplegarla en la interfaz gráfica.
- Se selecciona la concentración de etanol, la cual esta sujeta a los parámetros como son la temperatura del baño térmico y el flujo del aire, para este caso la temperatura es constante 20°C y el flujo se selecciona desde el teclado matricial.
- Se selecciona en el control de válvulas que el Sensor (QCM) sea sometido primeramente al flujo de aire limpio y con HR baja ($\approx 10\%HR$) donde se aprecia que la línea base de nuestro sensor de forma estable, es decir a un valor constante.

- Se realiza el primer intercambio de pistones de las dos válvulas de pellizco ocasionando que el aire con etanol mezclado con el valor de HR deseado llegue al sensor (QCM) provocando una amortiguación en su frecuencia.
- Se realiza un cambio de pistones en las valvulas y se regresa la respuesta del sensor a la linea base nuevamente a una humedad relativa baja ($\approx 10\%$), cuando se alcanza la estabilización.
- Se repite el proceso hasta alcanzar el rango máximo de humedades relativas posible.
- Se analizan los datos y se grafican desde un software de computadora.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Sensores elaborados

Se construyeron 3 sensores a base de resonado de cuarzo (QCM), retirando la cubierta metálica y mediante el método de casting se depositó una película de etil-celulosa, las características de cada sensor se describen en la Tabla 4.1 presentada a continuación.

Tabla 4.1 : Concentración de Etanol [ppm] a diferentes flujos y temperaturas

Sensores	Fo-uvozono [MHz] (Tratamiento uv-ozono)	F-etilcelulosa [MHz] (Frecuencia con película)	Delta F [Hz]	Espesor [μm]
1	11.999920	11.990190	-9730	0.262266517
2	11.999580	11.98406	-15520	0.418356321
3	12.000110	11.97497	-25140	0.677612687

4.2. Control de humedad relativa

Los resultados obtenidos del control de humedad relativa PI muestran que este método de control es óptimo, se mostró también que alcanzó una estabilidad mayor en la línea de control de la humedad deseada, el rango máximo de acción fue de 20 % a 80 % HR. En la Figura 4.1 podemos observar el comportamiento de los parámetros del control PI, la parte proporcional y la parte integral. Se observa que cuando se hace la selección de la humedad deseada, la parte proporcional crece abruptamente mientras que la parte integral crece de forma mas lenta, a medida

que transcurre más tiempo el error disminuye, lo que conlleva a que la parte proporcional sea mínima y la parte integral se estabiliza en un valor constante, el poder del control PI en este tiempo recae totalmente en la parte integral. Si el sistema no presenta alteraciones externas el comportamiento es estable y se ve reflejado en que la humedad deseada no fluctuó.

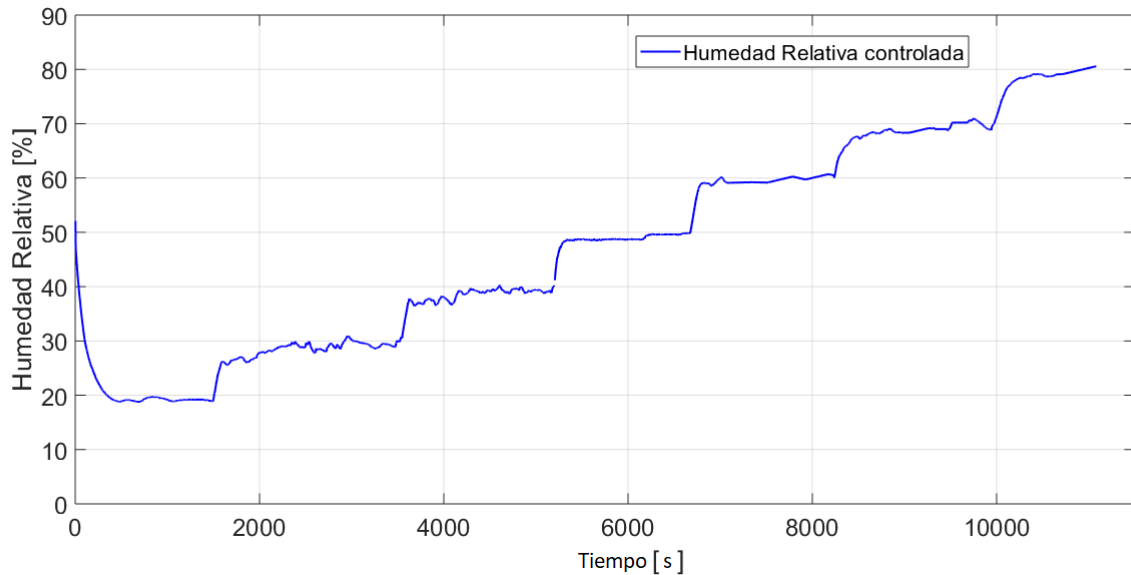


Figura 4.1. Humedad relativa controlada.

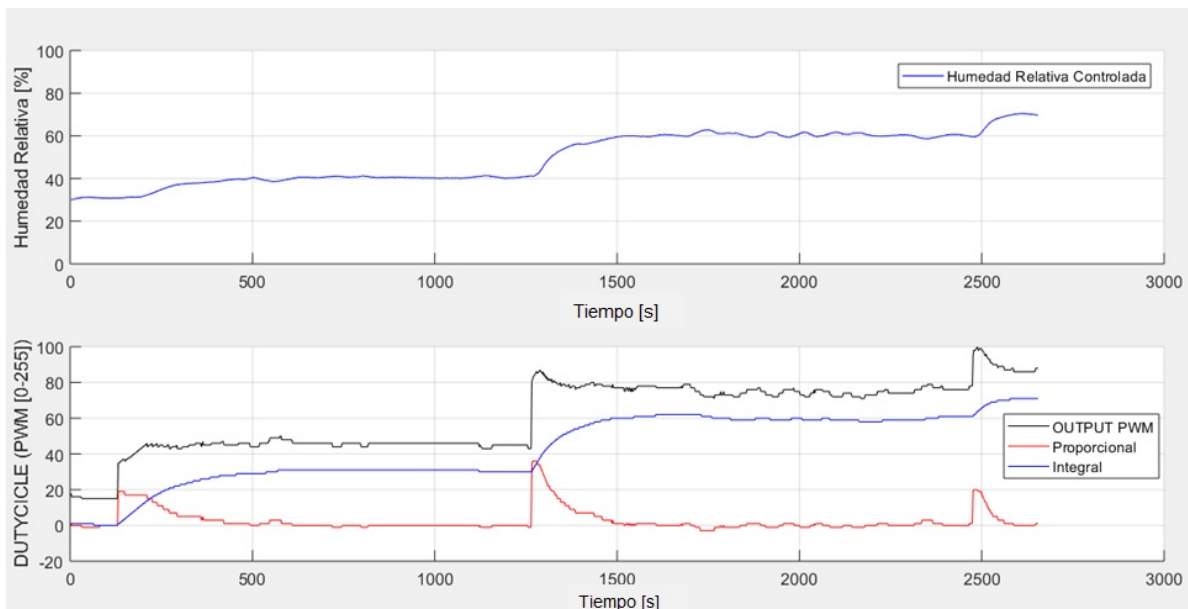


Figura 4.2. Humedad Relativa controlada y sus parámetros de control proporcional e integral.

La Figura 4.2 refleja el comportamiento del control pasando de una humedad relativa del 40% a 60%, el tiempo que le lleva al control alcanzar la humedad deseada ronda $\approx 5\text{min}$, no presenta

picos de sobre impulso y mantiene la humedad deseada estable en el periodo de tiempo que necesita el sistema para realizar las mediciones de etanol en los sensores de gas.

Se analizó la respuesta del control en 3 mediciones diferentes y en la figura 4.3 se graficó la humedad deseada contra la humedad alcanzada, es necesario resaltar que se realizó un promedio de la humedad en los escalones deseados para este análisis. Se encontró un error absoluto que no supera el 1.5%. También se realizó un ajuste lineal y se encontró que la respuesta del control se ajusta perfectamente a una línea recta con pendiente 1 y con un coeficiente de correlación de 0.9994, de lo cual podemos deducir que el control desarrollado es óptimo para nuestras necesidades.

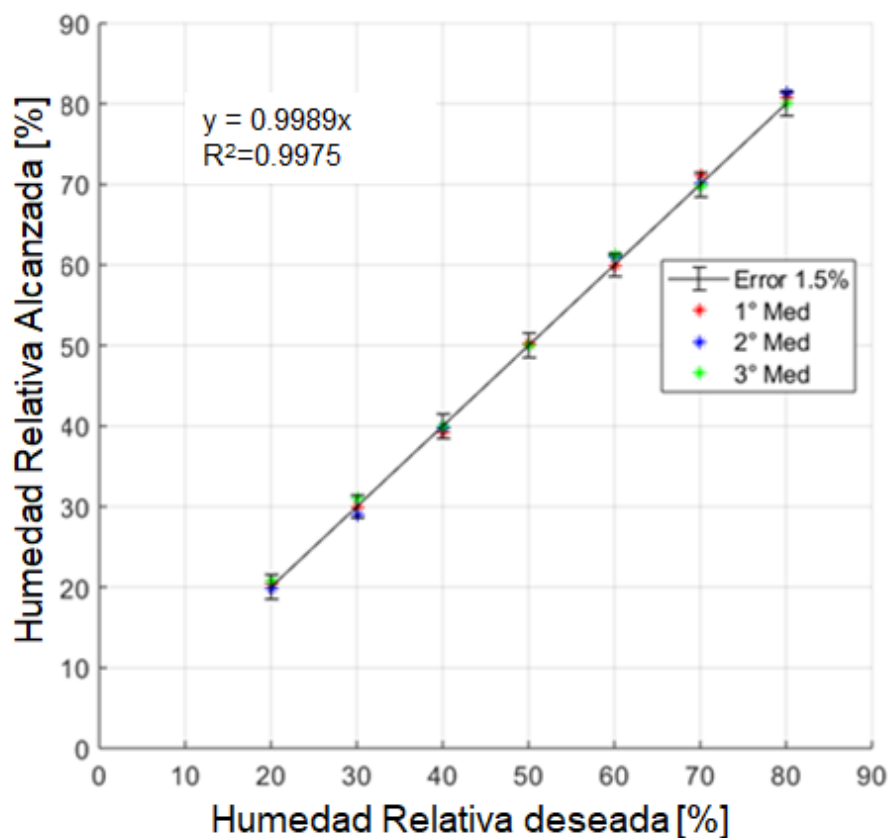


Figura 4.3. Humedad Relativa deseada vs Humedad Relativa alcanzada.

4.3. Caracterización del sensor 1

Para la caracterización de los sensores se realizó la medición del sensor 1 en el sistema dinámico a una sola concentración de etanol de 960 ppm en un barrido de humedades relativas desde el 20% hasta un 80% de humedad relativa, las respuestas del sensor en función de cada valor de humedad

se expresan en la Figura 4.4.

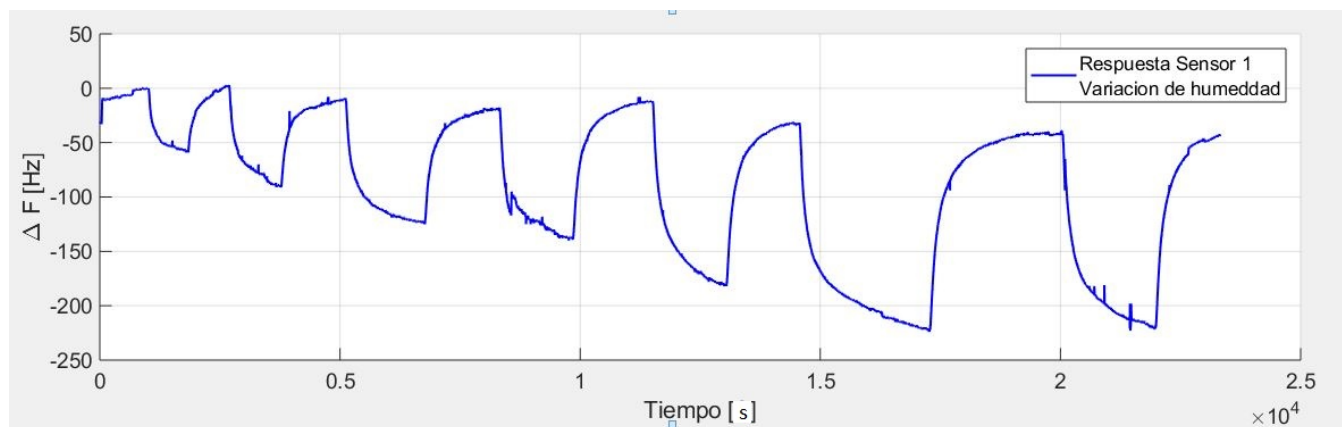


Figura 4.4. Respuesta del sensor 1 a diferentes HR.

Se observa que las moléculas de agua interactúan con la película sensible de nuestro sensor provocando un amortiguamiento en su frecuencia de oscilación, este fenómeno nosotros lo asociamos a respuestas más grandes que conllevan a tiempos de medición grandes, del orden de decenas de minutos.

Para un análisis más específico se trabajó con la respuestas observadas en la Figura 4.4 y se analizaron de acuerdo a la humedad relativa a la cual fueron obtenidas (Figura 4.5) se observa claramente que mientras aumenta la humedad la respuesta aumenta.

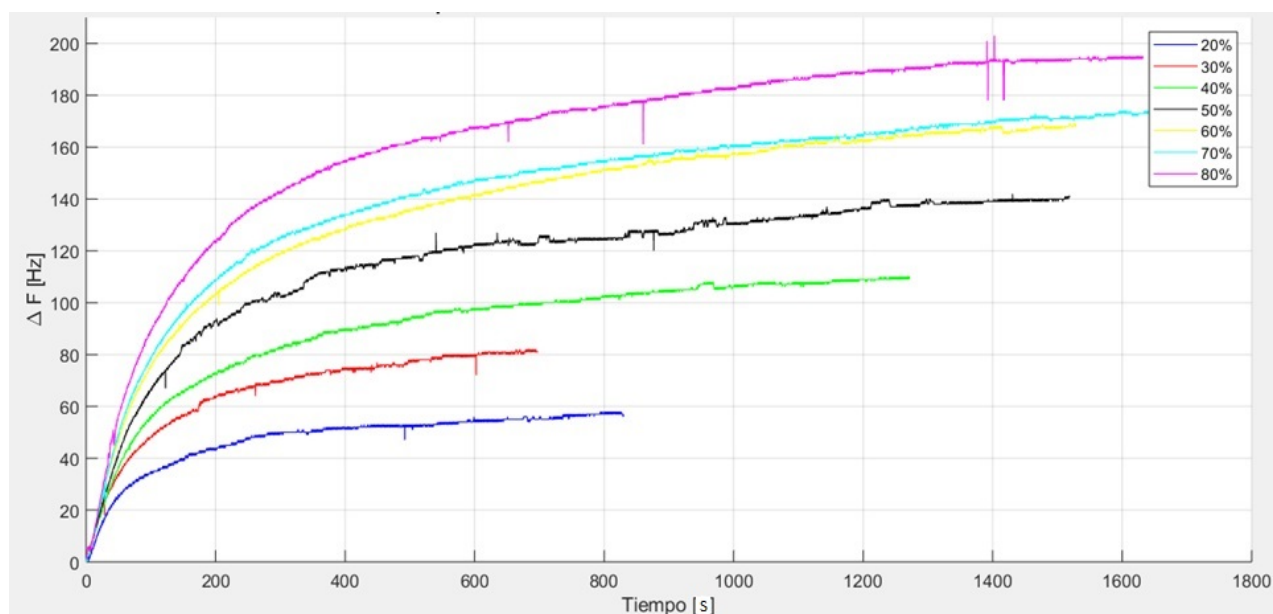


Figura 4.5. Respuestas del sensor 1 a diferentes HR.

Se calculó el valor del ΔF de cada respuesta en su parte estable y se graficaron conforme a cada

valor de HR (Figura 4.6), se utilizó un ajuste lineal y se encontró que el coeficiente de correlación tiene un valor de 0.9799 el cual es óptimo para considerar que la dependencia del crecimiento de la respuesta en función de la humedad es lineal.

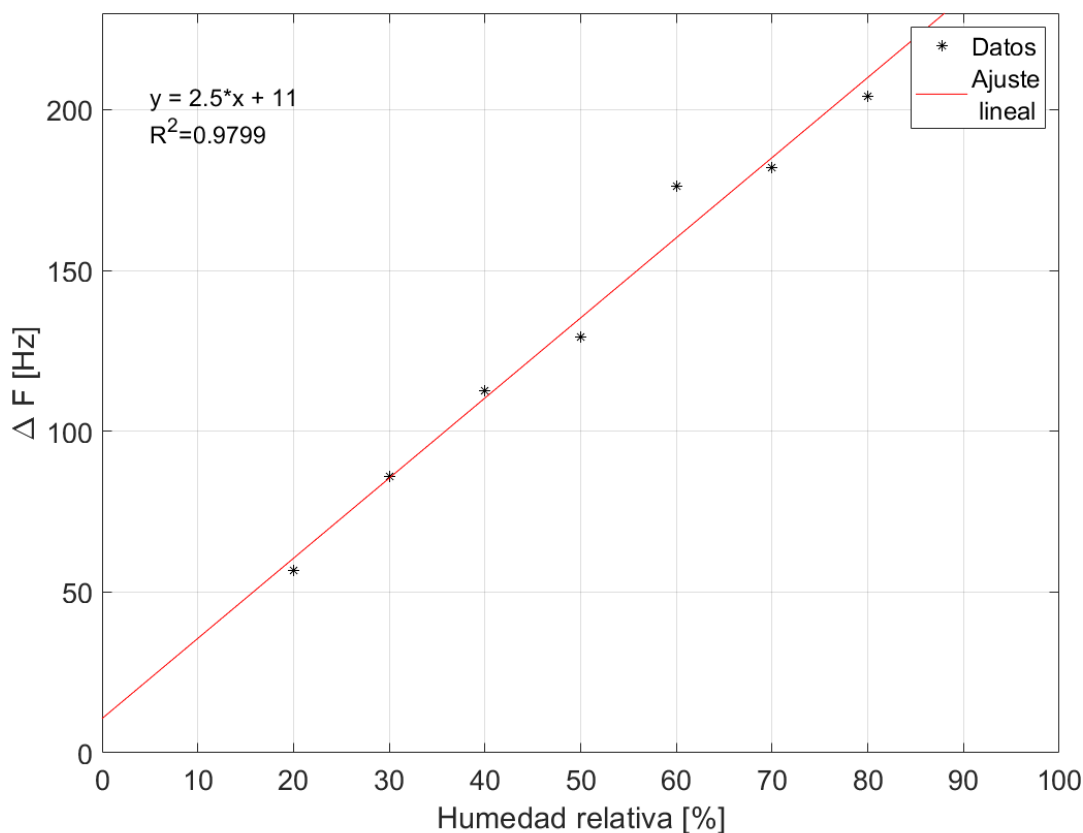


Figura 4.6. ΔF vs Humedad Relativa.

La ecuación 4.1 del ajuste representa la forma en la que crece la respuesta en función de la humedad. La variable X representa la humedad, Y el valor de la respuesta del sensor y el término independiente 11 representa el valor de la respuesta exclusiva del compuesto etanol con humedad del 0%.

$$\Delta F = 2.5RH + 11 \quad (4.1)$$

Para estudiar con más detalle el comportamiento de la respuesta se realizó el ajuste bi-exponencial para observar la parte transitoria, el cual se muestra en la tabla 2.5. De esta tabla podemos observar que el modelo se ajusta perfectamente a la respuesta del sensor de gas (Figura 4.7).

Tabla 4.2 Ajustes a la ecuación bi-exponencial para diferentes humedades

Humedad	Ecuación Modelo Bi-Exponencial	Coefficiente R^2
20	$\Delta F = 56.76 - 31.86(e^{-\frac{t}{219.8}} + 0.85e^{-\frac{t}{35.58}})$	0.9946
30	$\Delta F = 85.93 - 41.3(e^{-\frac{t}{316.3}} + 1.047e^{-\frac{t}{55.33}})$	0.9983
40	$\Delta F = 112.5 - 55.65(e^{-\frac{t}{447.5}} + 1.042e^{-\frac{t}{60.74}})$	0.9989
50	$\Delta F = 129.3 - 58.01(e^{-\frac{t}{520.3}} + 1.283e^{-\frac{t}{61.66}})$	0.9976
60	$\Delta F = 176.2 - 89.54(e^{-\frac{t}{630.8}} + 0.9847e^{-\frac{t}{78.73}})$	0.9996
70	$\Delta F = 182.1 - 104.7(e^{-\frac{t}{764.2}} + 0.7543e^{-\frac{t}{90.86}})$	0.9994
80	$\Delta F = 204 - 119.6(e^{-\frac{t}{804.2}} + 0.7203e^{-\frac{t}{94.42}})$	0.9993

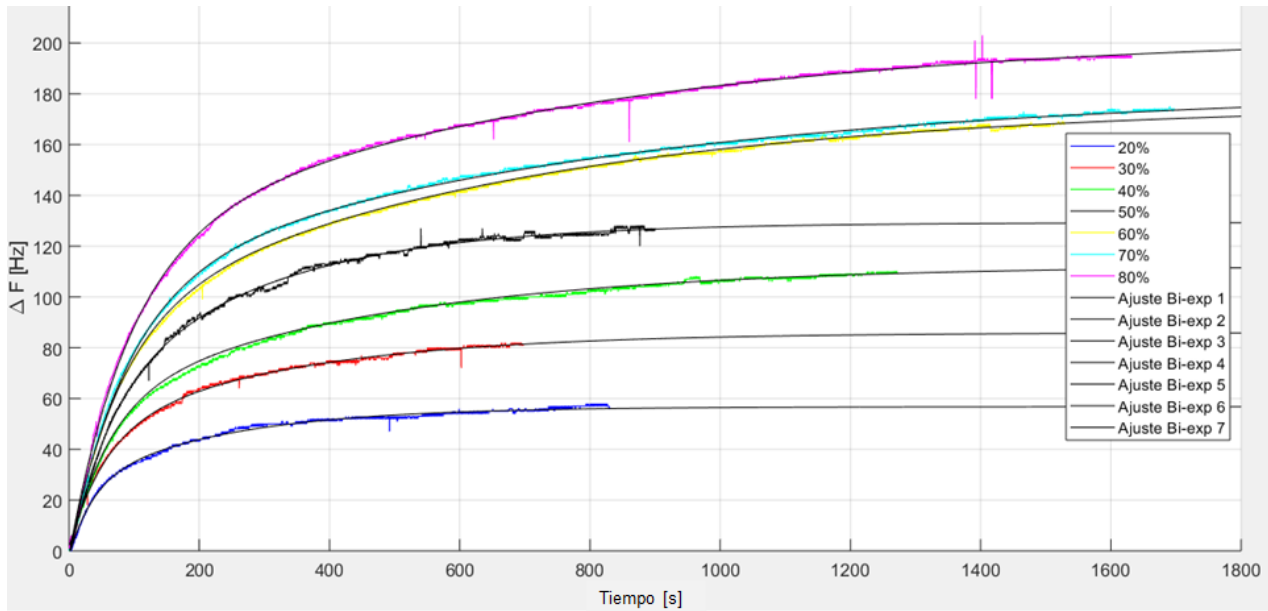


Figura 4.7. Respuestas del sensor 1 ajustadas al modelo bi-exponencial.

Así como se realizó el estudio utilizando la parte de la respuesta en estado estable, también se estudió el comportamiento de las constantes τ_1 y τ_2 en función de la humedad (Figura 4.8) y se encontró que de la misma forma posee una dependencia lineal, la cual se ve representada por la ecuación (4.2) y posee un coeficiente de correlación de 0.9944.

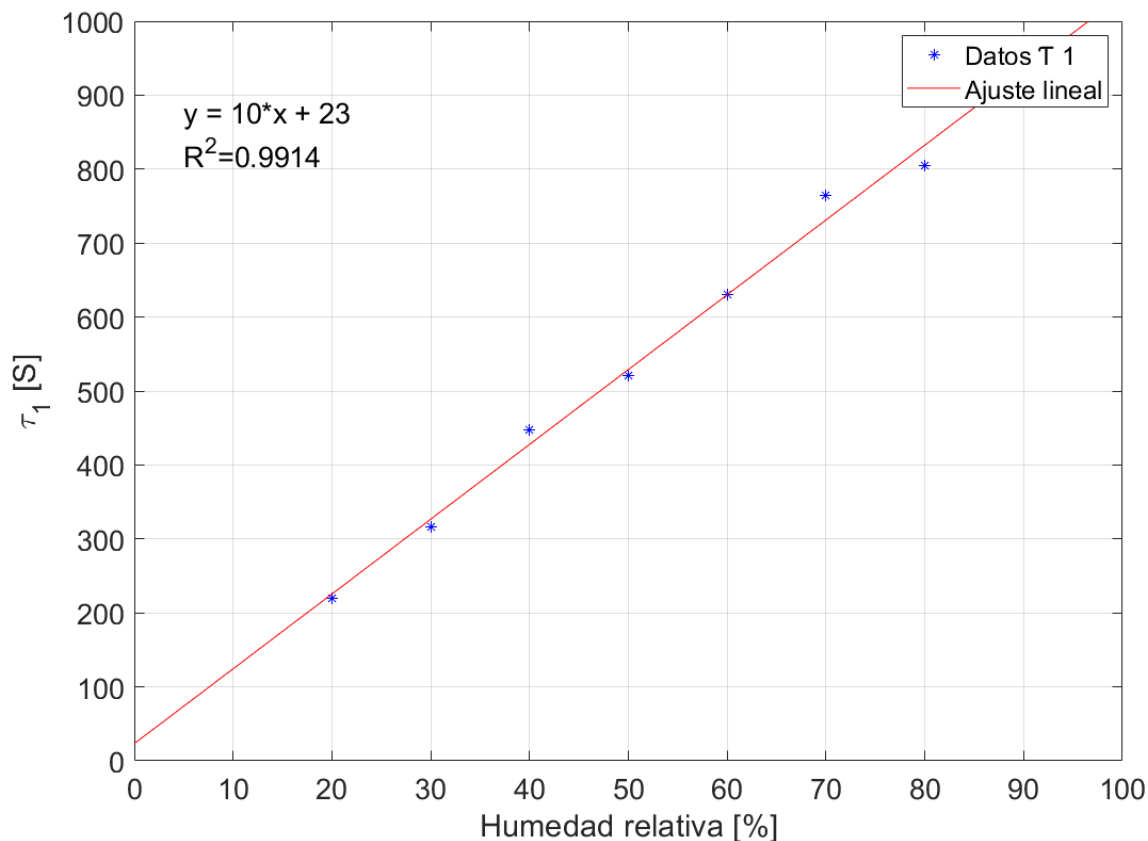


Figura 4.8. Parámetro τ_1 vs Humedad Relativa.

Esto nos permite conocer con mayor profundidad el comportamiento del mecanismo de adsorción. El comportamiento creciente de τ nos indica que la humedad afecta la velocidad de respuesta. Esto está relacionado con el aumento en la magnitud de la respuesta en estado estable.

$$\tau_1 = 10RH + 23 \quad (4.2)$$

Y de la misma forma la Figura 4.9 muestra el comportamiento de la constante de tiempo τ_2 , el cual muestra de la misma forma un comportamiento lineal. La ecuación 4.3 muestra el comportamiento de este parámetro, sin embargo su coeficiente de correlación es de 0.9513, lo cual indica que este parámetro es más inestable, aunque aun no se sabe a qué fenómeno físico se puede atribuir.

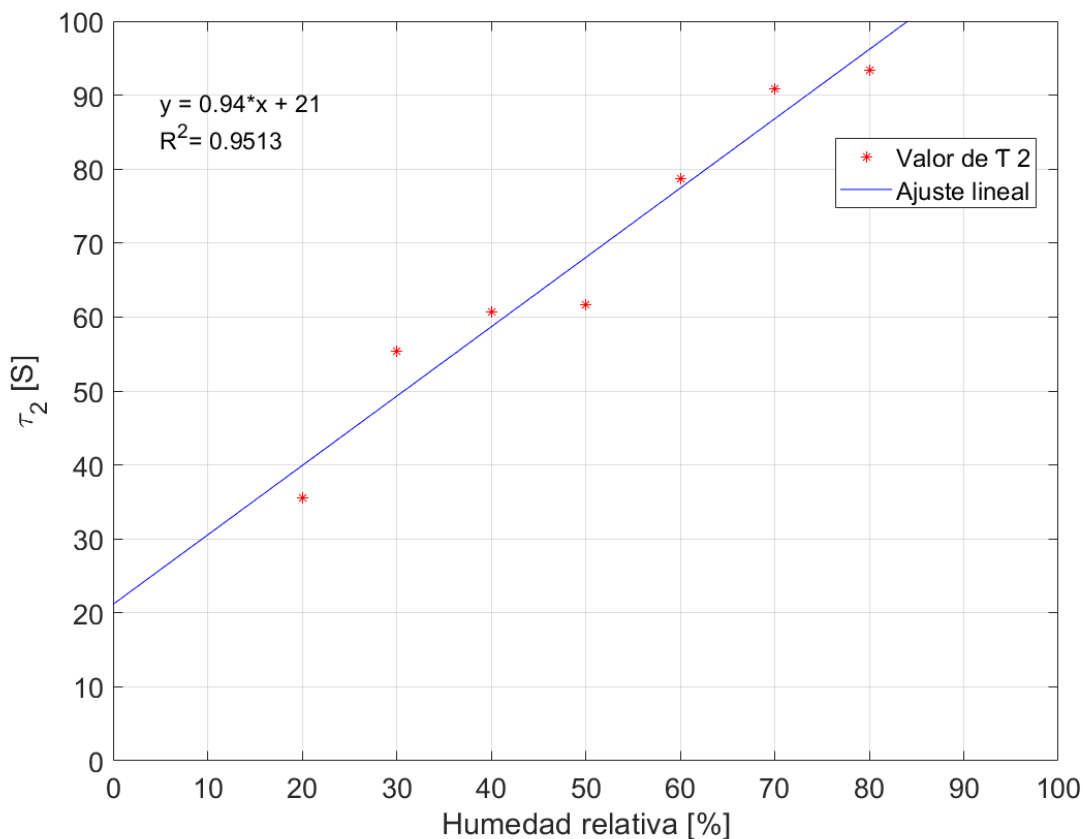


Figura 4.9. Parámetro τ_2 vs Humedad Relativa.

$$\tau_2 = 0.94RH + 21 \quad (4.3)$$

De las figuras anteriores podemos deducir que la respuesta transitoria la cual esta principalmente determinada por los tiempos característicos del modelo bi-exponencial aumenta de forma lineal conforme la humedad crece. Es necesario resaltar que los tiempos de medición son demasiado largos por lo que sería poco práctico esperar más de 10 minutos para dar respuesta de qué tanta concentración de etanol se encuentra en un lugar determinado por lo que es necesario reducir estos tiempos de medición. Por trabajos anteriores se conoce que el método de predicción de la respuesta es una forma de poder encontrar el valor final de respuesta en un menor tiempo. Se utilizó el método de ajustes sucesivos del modelo bi-exponencial mediante una regresión no lineal de mínimos cuadrados.

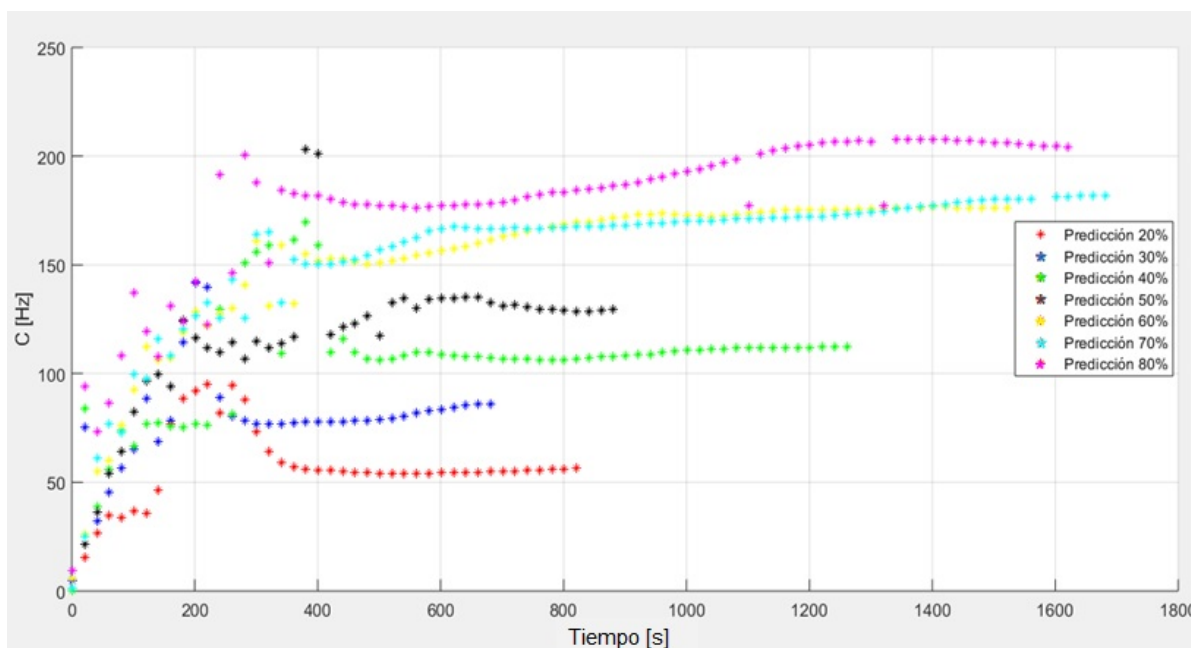


Figura 4.10. Predicción de las respuestas método ajustes sucesivos.

En la Figura 4.10 se observa el gráfico que representa la predicción es decir el crecimiento del parámetro C del modelo bi-exponencial respecto a sus respectivos ajustes y su evolución en el tiempo. La Tabla 2.5 muestra en cuanto tiempo le lleva a la predicción obtener un valor con error menor al 5 % del valor real de la respuesta final, se considera que el valor de la respuesta estable se alcanza en un tiempo t determinado en un valor de 5τ , usando la constante de tiempo mas grande.

Tabla 4.3 Ajustes

Humedad Relativa	C Ajuste total	Predicción C	5τ	% Tiempo
20	C= 56.76	381 s $C \approx 56.13$	1099	34 %
30	C= 85.93	261 s $C \approx 81.15$	1581	16 %
40	C= 112.5	341 s $C \approx 109.5$	2237	15 %
50	C= 129.3	481 s $C \approx 126.5$	2601.5	18 %
60	C= 176.2	881 s $C \approx 171.9$	3154	27 %
70	C= 182.1	1441 s $C \approx 178.6$	3820	37 %
80	C= 204	1144 s $C \approx 202.5$	4021	28 %

El porcentaje de tiempo se calcula dividiendo el tiempo de predicción de C de el tiempo en 5τ y multiplicando por 100. Estos porcentajes de predicción tienen valores desde 15 % a 37 %, calculando un promedio de los porcentajes de tiempo en los cuales se obtiene un valor aceptable

de predicción, tenemos que es de 25 % respecto al tiempo que le llevaría al sensor llegar al valor estable, por lo que se puede asegurar que el método de ajustes sucesivos nos permite conocer un valor calculado muy cercano al valor real de la respuesta estable 4 veces más rápido. La Figura 4.11 muestra la relación entre el valor final de respuesta (Parámetro C) y el valor de nuestra predicción, se observa que la relación es lineal y la ecuación que representa ésta función tiene como pendiente un valor muy cercano a 1, con un coeficiente de correlación de 0.9993 y gracias a esto podemos afirmar que el método de ajustes sucesivos mediante el modelo bi-exponencial de respuesta para los sensores de gas funciona y nos proporciona un ahorro en el tiempo de medición de la respuesta en estado estable de los sensores.

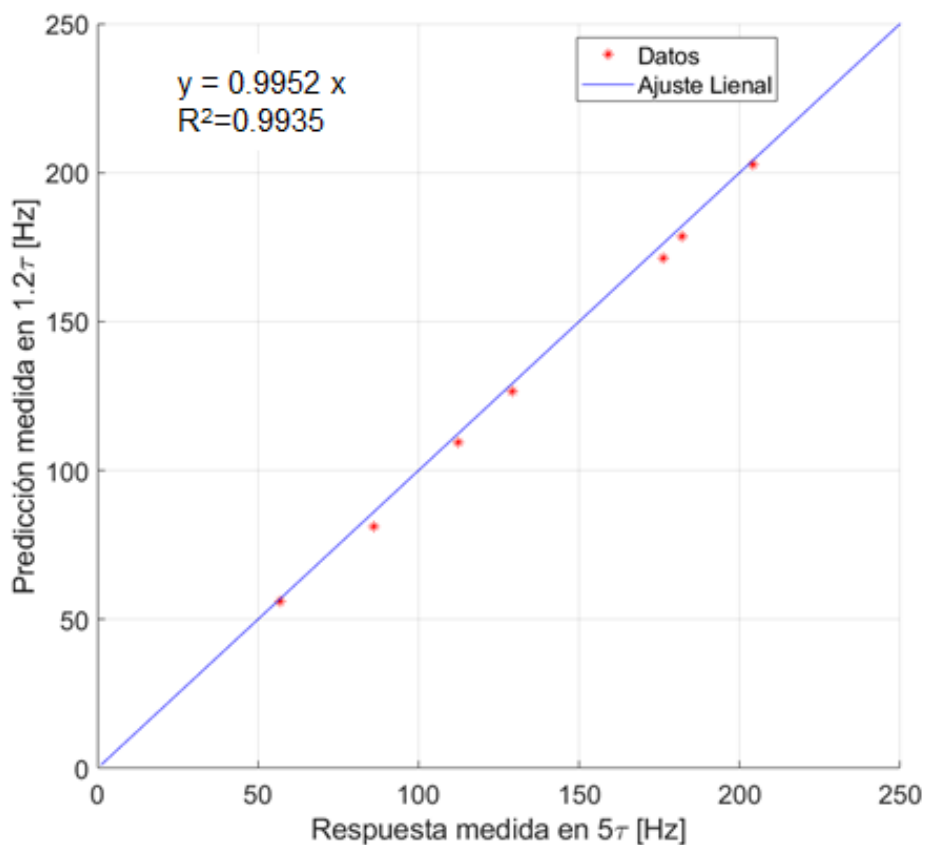


Figura 4.11. Parámetro C-Predicción en 1.2τ vs Parámetro C-Final en 5τ .

Capítulo 5

Conclusiones

Se desarrolló un sistema de control PID de humedades relativas y se adaptó al sistema dinámico para la medición de respuesta de sensores de gas al etanol.

Los valores de $K_p=1.9$, $K_i=0.030$ $K_d=0$ para la etapa proporcional, integral y derivativa respectivamente, permiten alcanzar un valor de HR deseado en un tiempo aproximado de 5 min. Podemos decir que el método de sintonización de ZIEGLER-NICHOLS nos permitió estimar de una forma muy cercana a los valores finales que mostraron mejores resultados en el control PID de humedad.

El control PID de humedad relativa funciona correctamente para un rango de humedades que van desde 20 % HR a 80 % HR, y se logró alcanzar un error absoluto de ± 1 % HR.

La interfaz gráfica permite una comunicación remota y es amigable al usuario.

Las condiciones ambientales afectan el rendimiento de nuestro control de humedad, ya que mientras más alta este la humedad ambiente, más difícil es poder alcanzar humedades bajas, así como mantenerlas estables.

El sistema dinámico funciona correctamente, se pueden seleccionar humedades relativas deseadas, se controla el flujo deseado y la temperatura a la cual se quiera someter la cámara de evaporación de los compuestos volátiles orgánicos que en este caso sólo fue etanol, el control de las válvulas funciona perfectamente y genera el impulso escalón en la respuesta de nuestros sensores.

Se construyeron 3 sensores de gas confiables para futuros estudios y caracterizaciones de 3 espesores diferentes de 0.2, 0.4 y 0.6 micrómetros respectivamente.

Se realizó el estudio de la dependencia de los sensores de gas con respecto de la humedad.

Se corroboró que existe una dependencia lineal respecto a la humedad en el análisis de la

respuesta estable.

Se analizó la dependencia en la respuesta transitoria para las constantes τ_1 y τ_2 , encontrando que también crecen de forma lineal conforme la humedad crece.

El modelo Bi-exponencial se ajusta perfectamente a las respuestas del sensor de gas.

La predicción de la respuesta mediante el método de ajustes sucesivos permite obtener un valor de respuesta final en promedio $\approx 25\%$ del tiempo que le lleva a la respuesta alcanzar un valor de 5τ , es decir 4 veces mas rápido.

5.1. Trabajo a futuro

- Conjuntar todo el sistema dinámico en un solo dispositivo de control (FPGA) de forma que se pueda controlar todos los componentes del sistema desde una interfaz.
- Realizar una interfaz que pueda predecir el valor de la respuesta estable en tiempo real.
- Realizar más mediciones para afirmar la reproducibilidad de estos resultados.
- Realizar más mediciones de respuesta de los sensores a diferentes concentraciones de gas.
- Realizar un arreglo de 4 sensores con 4 diferentes películas para poder discriminar diferentes VOC's con un análisis de componentes principales.

Bibliografía

- [1] Gardner, J. W. and Bartlett, P. N. *Electronic Noses, Principles and Applications*. Oxford : Oxford Sence Publication, 1999.
- [2] Persaud, K. C., Bartlett J., and Pelosi P., Design strategies for gas and odour sensors which mimic the olfactory system. *Robots and Biological Systems* (Ed. P. Dario and G. Sandini). Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [3] Gardner J. W. Electrical conduction in solid-state gas sensors. *Sens. Actuators*, 18 (1989) 373-387.
- [4] Julian W. Gardner, Philip N. Bartlett, brief history of electronic noses, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 211-220.
- [5] Diana Lizeth Osorio Arrieta, Estudio de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo. Tesis de Maestría posgrado de Física Aplicada, FCFM-BUAP, 2013.
- [6] D. L. Osorio-Arrieta, S. Muñoz-Aguirre, G. Beltrán-Pérez, J. Castillo-Mixcóatl, J. Rivera de la Rosa, Automation of a dynamic system to measure response of quartz cristal microbalance gas sensors, *Proc. of SPIE*, Vol. 7499, (2009) 749903.
- [7] Osorio Arrieta D.L. “Desarrollo e implementación de un sistema dinámico de medición de respuesta de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo”. Tesis de licenciatura FCFM-BUAP 2011.
- [8] Osorio-Arrieta D.L., Muñoz-Mata J.L., Beltrán-Pérez G, Castillo-Mixcóatl J. Mendoza-Barrera C.O., Altuzar-Aguilar V., Muñoz-Aguirre S., Reduction of the measurement time by the prediction of the steady-state response for quartz crystal microbalance gas sensors, *Sensors* 2018.

- [9] Nagle Jr Hubert, Gutierrez-Osuna, Ricardo Schiffman, Susan. . The How and Why of Electronic Noses. *Spectrum, IEEE*. 35. 22 - 31. 10.1109/6.715180 (1998).
- [10] Areny, R. Pallás. *Sensores y Acondicionadores de señal*. Marcombo. (2005).
- [11] Li Yang, Rongwei Zhang, Daniela Staiculescu, CP Wong, and Manos M Tentzeris. A novel conformal rfid-enabled module utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas-detection applications. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 8:653–656, 2009.
- [12] Fengchun Tian, Simon X Yang, and Kevin Dong. Circuit and noise analysis of odorant gas sensors in an e-nose. *Sensors*, 5(1):85–96, 2005.
- [13] Luay Fraiwan, Khaldon Lweesy, Aya Bani-Salma, and NourMani. A wireless home safety gas leakage detection system. In *Biomedical Engineering (MECBME), 1st Middle East Conference on*, pages 11–14. IEEE, 2011.
- [14] Marcos Rodriguez Torres, *Análisis de los efectos de la temperatura y humedad en sensores de gas a base de resonadores de cuarzo*. Tesis de Maestría FCFM-BUAP, (2017).
- [15] Hagleitner, C.; Lange, D.; Hierlemann, A.; Brand, O.; Baltes, H. CMOS single-chip gas detection system comprising capacitive, calorimetric and mass-sensitive microsensors. *IEEE J. Solid-St. Circ.* 2002, 37, 1867–1878.
- [16] Thai, T.T.; Yang, L.; DeJean, G.R.; Tentzeris, M.M. Nanotechnology enables 97ase don gas sensing. *IEEE Microw. Mag.* 2011, 12, 84–95.
- [17] Mehdipour, A.; Rosca, I.; Sebak, A.; Trueman, C.W.; Hoa, S.V. Advanced 97ase d-fiber composite materials for RFID tag antenna applications. *Appl. Comput. Electrom. J.* 2010, 25, 218–229.
- [18] Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang, Huansheng Ning, A Survey on Gas Sensing Technology, *Sensors* 2012, 12, 9635-9665; doi: 10.3390/s120709635.
- [19] Shan, M.; Li, X.; Zhu, C.; Zhang, J. Gas concentration detection using ultrasonic 98ase don 98ase don sensor networks. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Information Science and Engineering (ICISE)*, Hangzhou, China, 4–6 December 2010; pp. 2101–2106.

- [20] Pellistors employ catalytic combustion to measure combustible gases or vapours in air up to the Lower Explosive Limit (LEL)* of the gas: <https://www.citytech.com/technology/pellistors.asp>
- [21] Muñoz Aguirre, Severino., López Casique, Azucena., Alcántara Iniesta, Salvador., Castillo Mixcóatl, Juan., Beltrán Pérez, Georgina., Muñoz Aguirre, Narcizo. (2014). High-Resolution Gas/Odor Sensors Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance. *Sensors and Materials*, Vol. 26, No. 3, 131–136.
- [22] G. Sauerbrey. Verwendung von Schwingquartzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.*, 155 206-222, 1959.
- [23] Etil Celulosa como agente modificador de la viscosidad de aceites vegetales para su uso como lubricantes biodegradables. <https://patentados.com/2012/etilcelulosa-como-agente-modificador>
- [24] Muñoz Aguirre, Severino., Takamichi, Nakamoto., Toyosaka, Moriizumi. Study of deposition of gas sensing films on quartz cristal microbalance using an ultrasonic atomizer. *Sensors and Actuators, B* 105, 144149, (2004).
- [25] Morteza Eslamiancorresponding, Fatemeh Zabihi. Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices. *Journal ListNanoscale Res Lettv.*10, (2015).
- [26] Etanol DataSheet.
- [27] MARK G. LAWRENCE,(2005). The Relationship between Relative Humidity and the Dew-point Temperature in Moist Air A Simple Conversion and Applications, AMERICAN METEOROLOGICAL SOCIETY.
- [28] Muñoz Aguirre. S. “Study of sensing films structure controlled by LB method for QCM odor/gas sensors”. Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Tokyo, 1999.
- [29] Severino Muñoz, Takamichi Nakamoto, Toyosaka Moriizumi. Study of transient response of QCM odor/gas sensor coated with calixarene LB films (1999).
- [30] T. Nakamoto, A. Iguchi, T. Moriizumi. Vapor supply method in odor sensing system and analysis of transient sensor responses. *Sensors and Actuators*, 155-160. (2000).

- [31] Smith, A. Corripio, Control automático de procesos, Limusa, 1997.
- [32] Ogata, Katsuhiko. Ingeniería de Control Moderna. Tercera edición. Editorial Prentice Hall.
- [33] Tuning of Industrial Control Systems by Armando B. Corripio (1990).
- [34] Controles Típicos de Equipamentos e Processos Industriais. Eng. Mario Cesar M. Massa de Campos , Eng. Herbert Campos Gonçalves Teixeira.
- [35] Entradas y Salidas Analógicas Arduino. PWM
<https://aprendiendoarduino.wordpress.com/category/pwm/>
- [36] DHT22 sensor DataSheet.
- [37] Nilda Nora ¿Cómo funciona un humidificador ultrasónico?
<https://www.visitacasas.com/sanidad/C2BFcomo-funciona-un-humidificador-ultrasónico>
- [38] Robles Román. L. E. (2008) Implementación de un sistema generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos concentración controlada. Tesis de licenciatura FCFM-BUAP.
- [39] Datasheet valvulas Asco 2 vias.
- [40] GFC Mass Flow Controller DataSheet.
- [41] Silica Gel naranja a granel datos generales: <https://camen-q.com/empaquetado/silica-gel-naranja-a-granel-desecamen.html>
- [42] Severino Muñoz Aguirre, Jose L. Muñoz Mata, Juan Castillo Mixcóatl, Georgina Beltrán Pérez, Medidor de frecuencia de alto rendimiento, Patente Mexicana 359609, 27 agosto 2018.
- [43] Juan Jesús Jiménez Arellano, Severino Muñoz Aguirre, Georgina Beltrán Pérez, Juan Castillo Mixcoatl, José Lorenzo Muñoz Mata, Análisis para el diseño de circuitos osciladores de Colpitts con sensores de gas QCM, SENIE, Vol. 36, Núm. 112 (2015).
- [44] Created with BioRender.com
- [45] Ananya Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors: A review, NMIMS Mukesh Patel School of Technology Management and Engineering, Mumbai, India, Materials Science and Engineering B, 2018.

-
- [46] Marcos Rodríguez-Torres, Víctor Altuzar, Claudia Mendoza-Barrera, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcóatl and Severino Muñoz-Aguirre, Discrimination Improvement of a Gas Sensors' Array Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance Coated with Polymeric Films, *Sensors*, 2020.
- [47] O'sullivan et al, Commercial quartz crystal microbalances, theory and applications, *Biosensors & Bioelectronics*, 14:663–670, 1999.