



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN FÍSICA APLICADA

DICIEMBRE DE 2020

*Automatización del método de drop-casting para el depósito
de películas poliméricas sensibles.*

Tesis presentada al posgrado en Física aplicada como
requisito para la obtención del grado de:

Maestría en Física Aplicada

Presenta:

Alexis Iván Bravo Sánchez

Directores y asesores de tesis:

Severino Muñoz Aguirre

Juan Castillo Mixcóatl



Título: Automatización del método de *drop-casting* para el depósito de películas poliméricas sensibles.

Estudiante: Alexis Iván Bravo Sánchez.

Comité.

Dra. Georgina Beltrán Pérez.

Presidente.

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar

Secretario.

Dr. José Lorenzo Muñoz Mata

Vocal

Dr. Jorge Edwin Sánchez Sosa

Suplente.

Dr. Severino Muñoz Aguirre.

Asesor.

Dr. Juan Castillo Mixcóatl.

Asesor.

Agradecimientos

Resumen

La creación de un arreglo de sensores con diferentes películas para la discriminación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) con estructura química similar, como la familia de los alcoholes, es necesaria principalmente por dos factores: el primero es que las respuestas que se obtienen al medir estos compuestos son muy similares, por lo que una manera de poder distinguir el comportamiento sería de una amplia utilidad. El segundo factor es que estos compuestos, en concentraciones altas, pueden causar lesiones graves al ser humano. Para la fabricación de sensores de gas el método de *drop-casting* es muy útil debido a su fácil aplicación, pero tiene como principal desventaja la baja repetibilidad en el depósito de películas sensibles, por lo que en el presente trabajo se ha avanzado en la creación de un sistema de *drop-casting* automatizado; dicho sistema es fundamental para tener un mejor control en la fabricación de sensores, ya que estos sensores necesitan ser de un espesor muy similar y deben ser fabricados de la misma manera. Como prueba del funcionamiento del sistema, se ha obtenido una mejora en el proceso de fabricación de sensores, ésta es cuantificable, ya que para el método de depósito de *drop-casting* manual se tiene en promedio una eficiencia del 20 %, mientras que para el sistema automatizado se obtuvo una eficiencia del 75 %. También se ha podido analizar una repetibilidad en la posición donde se deposita la gota de solución sobre el cristal de cuarzo.

Palabras clave: sensores, películas sensibles, COV, *drop-casting*, espesor.

Índice general

Capítulos	Página
Agradecimientos	3
Resumen	5
1. Introducción.	9
1.1. Antecedentes	9
1.2. Justificación	10
1.3. Objetivos	11
2. Marco teórico	13
2.1. Nariz electrónica	13
2.2. Sensor	14
2.2.1. Sensores de gas	15
2.3. QCM	15
2.4. Ecuación de Sauerbrey	17
2.5. Cálculo de concentración	18
2.6. Etil celulosa	19
2.7. COV	19
2.8. Depósitos	20
2.8.1. Atomización ultrasónica	20
2.8.2. Inmersión	20
2.8.3. Método de <i>drop-casting</i>	21
2.9. Curva de barrido de frecuencias	22
2.10. Sensores de gas	23
2.11. Cálculo del espesor	24
3. Desarrollo experimental	25
3.1. Pipeta microlítica	25
3.1.1. Base para la automatización de la pipeta	26
3.2. Servomotores	27
3.2.1. Servomotor SG 5010	28
3.2.2. Servomotor MG 995	28
3.3. MK2	29
3.4. MK2 Plus	30
3.5. Arduino	32

3.6. Curva en forma S	32
3.7. Base del QCM	33
3.8. Sistema final	34
3.9. Circuito electrónico	35
4. Resultados	37
4.1. Micropipeta automatizada	37
4.2. Brazos robóticos	38
4.2.1. Programación de los brazos robóticos	38
4.3. Programa en computadora	40
4.3.1. Resultados con el EEZYbot MK2	40
4.3.2. Resultados con el EEZYbot MK2 Plus	41
4.4. Sistema automatizado	42
4.5. Modelo 3D	43
4.6. Casting manual	45
4.7. Espesores	45
5. Conclusiones	49
5.1. Trabajo a futuro	51
5.2. Trabajos presentados	51
A. Scripts de programación	53
A.0.1. Ecuación de curva en forma S	53
A.0.2. Función para mover servomotores	54
A.0.3. Script final	55
Bibliografía.	57

Capítulo 1

Introducción.

1.1. Antecedentes

El ser humano siempre ha buscado mejorar las condiciones de vida que tiene, desde hace siglos está en constante búsqueda de mejorar en ámbitos de carácter social, científico, político y económico. Dentro de estos temas, el de la salud o prevención no se queda atrás. Uno de los objetivos en cuestión de prevención es evitar los daños a la salud por estar expuesto a gases o sustancias peligrosas para el ser humano, ya sea porque se desconozcan sus peligros o porque la nariz humana deja de percibirlos debido a que tiende a fatigarse, ya que se satura después de estar expuesta a estos compuestos por un tiempo prolongado.

Teniendo esto en cuenta, una de las maneras en que se ha buscado reducir los peligros a los que se enfrenta el ser humano son las narices electrónicas; ya que, como se habló en el párrafo anterior, la nariz humana se puede fatigar. Los inicios de la nariz electrónica se pueden reportar desde 1960, cuando la compañía Bacharach Inc. presenta un sensor de gas con nombre *Sniffer*, al ser sólo un sensor no se consideró como nariz electrónica pero esto marcó el inicio de la búsqueda de una [1].

Con el paso de los años, se siguió trabajando en los temas de emular la función de la nariz con circuitos electrónicos o arreglos de sensores. En la época de los 80's se tiene un notable crecimiento en el tema de narices electrónicas, ya que en Estados Unidos, Gran Bretaña y Japón se empiezan a generar los primeros avances en cuanto al estudio de sistema olfativo, aplicaciones en detecciones de mezclas o calidad de alimentos [2] [3], todos estos avances se juntan con la definición formal de Nariz electrónica por Gardner.

En la actualidad, en el Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica (CAOyF) se han presentado trabajos donde se busca caracterizar la respuesta de sensores de gas cuando se exponen a compuestos que pueden presentar un peligro para la salud humana, tales como etil acetato, heptano, etanol, entre otros. Estos peligros pueden ir desde desmayos, mareos o pueden llegar a provocar la muerte, dependiendo del tiempo de exposición. Dentro de los trabajos en desarrollo del grupo de trabajo, referentes a las narices electrónicas y/o sensores de gas, está la caracterización de condiciones atmosféricas como la humedad relativa y la temperatura, discriminación de mezclas de gases y mejora en el proceso de fabricación de sensores de gases, este último tema será el desarrollado en este trabajo de investigación.

1.2. Justificación

Durante el paso del tiempo se ha buscado crear condiciones más seguras para la vida del ser humano, ya que en ciertas circunstancias podemos estar expuestos a riesgos en cuestión de salud sin siquiera notarlo. Se ha reportado que dentro de una casa se pueden encontrar de 2 a 5 veces niveles máximos permitidos de COVs que pueden causar afectaciones graves a la salud [4]. Es por eso que la creación de dispositivos que replacen al ser humano en ciertas tareas ha sido de vital importancia. Existen varios ejemplos, como son: determinar si una comida está en buen estado, la detección de una bebida adulterada, entre otros. Por las razones antes mencionadas, es importante la detección de compuestos orgánicos volátiles de uso industrial o casero que pueden perjudicar a la salud humana.

Existen varios tipos de sensores para la detección de gases; sin embargo, en este trabajo de investigación haremos uso de los sensores de gas a base de polímeros. Estos sensores se pueden fabricar con dispositivos QCM con una película polimérica sobre su superficie, se elige este tipo de sensores debido a la selectividad que se puede obtener hacia ciertos compuestos peligrosos, su bajo costo y su relativa facilidad de fabricación. Es importante mencionar que para estos sensores también existen desventajas, como el espesor que se tenga de la película sensible o las condiciones atmosféricas (la temperatura y la humedad), a causa de las moléculas de agua que hay en el ambiente y que éstas también pueden formar parte de la respuesta que nos arroje el sensor, ya que hay películas sensibles a la moléculas de agua.

Una de las desventajas del tipo de sensores elegidos es el espesor de la película sensible, esta película sensible puede ser depositada por diversos métodos que serán descritos durante el trabajo. El escogido es el método por casting, que consiste en depositar directamente sobre el electrodo del QCM una gota de la solución de película elaborada, con ayuda de una micropipeta. Parte importante, al momento de elegir este método, es que ofrece más ventajas que desventajas; su ventaja más grande sería su facilidad de aplicación y su desventaja más importante, la falta de control sobre el espesor obtenido.

En el presente trabajo se busca automatizar el método de depósito *drop-casting* con el fin de aumentar el porcentaje de repetibilidad de espesor obtenido, esto hará que el método sea mucho más eficiente para fabricar sensores y tendrá un impacto directo al momento de reemplazar un sensor en un arreglo de sensores, ya que al poder obtener el mismo espesor o un espesor muy cercano ($\pm 10\%$), será posible evitar el proceso de caracterización, debido a la similitud entre los espesores. La búsqueda de mejorar el método por *casting* se está presentando en diferentes grupos de investigación [5] [6]; sin embargo, en la literatura solamente se encuentra uno similar a la idea que se presenta en este trabajo, por lo que el campo de automatización de métodos de depósito tiene todavía área de trabajo por ser investigado.

1.3. Objetivos

Objetivo general. Automatización del método de depósito *drop-casting* para la creación de películas poliméricas, en específico etil celulosa, sobre dispositivos QCM para construir un arreglo de sensores con la capacidad de realizar la detección de Compuestos Orgánicos Volátiles.

Objetivos específicos:

- Automatizar una micropipeta fijada a 2 μL .
- Probar distintos arreglos de movimiento, como brazos robóticos, para encontrar el que mejor se adapte a las necesidades del sistema de depósito a automatizar.
- Fabricar mecanismo donde se implemente la pipeta, automatizada previamente, en conjunto con el sistema de movimiento estudiado.
- Implementar automatización en el sistema de depósito de películas para los QCM.
- Construir una interfaz gráfica entre el sistema y la computadora.
- Construir sensores depositando con el sistema automatizado de *drop-casting*.
- Comprobar la repetibilidad en valores de espesores obtenidos por el sistema de depósito.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se describirá a detalle los conceptos necesarios para entender la necesidad de la automatización del método de depósito *drop-casting*, se tocarán conceptos fundamentales como: nariz electrónica, sensor, película sensible y métodos de depósito.

2.1. Nariz electrónica

A través del tiempo se ha investigado la tecnología de la detección de olores, pero no fue hasta 1990 que Gardner [7] define una nariz electrónica como: un instrumento compuesto por un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos.

Se puede comparar el proceso de detección de aromas de la nariz humana con el de una nariz electrónica, como podemos observar en la Figura 2.1. El primer paso es la exposición de gas a los sensores que conforman la nariz electrónica. Dependiendo de las características químicas del gas, los sensores serán afines a dicho gas. El arreglo de sensores transforma una entrada química en una señal eléctrica, produciendo para cada aroma un único patrón de respuesta, que se le asigna el nombre de huella digital olfativa. Por último, a esta respuesta se le aplican técnicas de reconocimiento de patrones para discriminar, clasificar o predecir el tipo de aroma que está analizando [1].

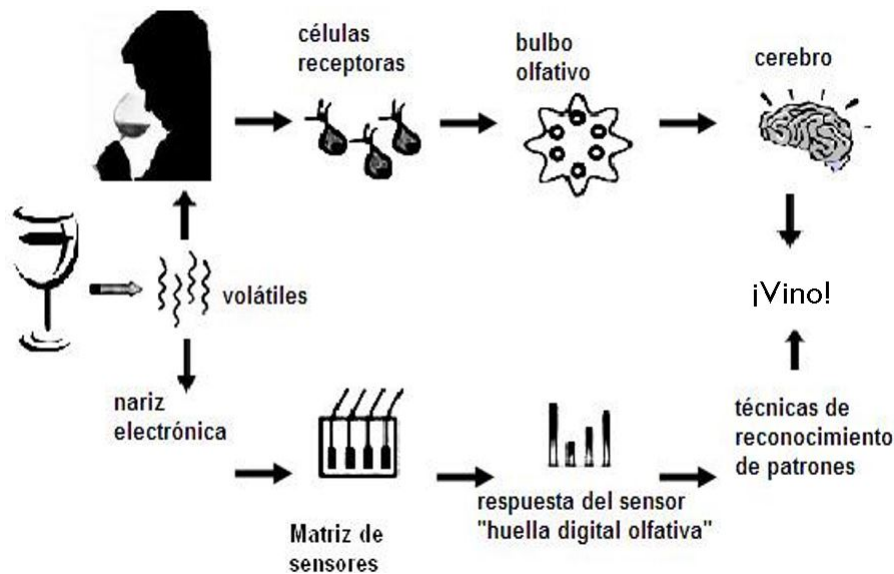


Figura 2.1. Comparación del proceso de detección de aroma entre una nariz electrónica y una humana [1].

2.2. Sensor

Para definir qué es un sensor, primero debemos definir un transductor. Éste se define como todo dispositivo que convierte una señal del medio donde se mide a una señal correspondiente pero de una forma física distinta. Las señales que existen son de tipo magnéticas, térmicas, químicas, ópticas, eléctricas y mecánicas, entre otras. Entonces cualquier dispositivo que convierta una señal de entrada de cierto tipo a una señal de salida distinta, debe ser considerado un transductor [8].

Ahora podemos definir a un sensor como un dispositivo que, a partir de la señal de entrada del medio donde se mide, genera una señal de salida transducible que es función de la variable medida. Un sensor ya es un dispositivo que representa un sistema más complejo (Figura 2.2), ya que no sólo transforma energía, sino que también es capaz de dar información sobre un evento en específico como lo son los sensores de gas, temperatura, humedad, distancia, ópticos, entre otros.

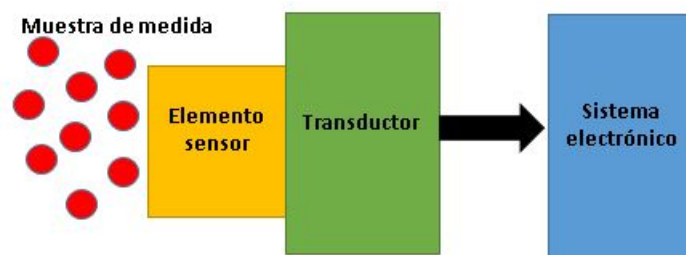


Figura 2.2. Diagrama esquemático de un sensor.

2.2.1. Sensores de gas

Una parte importante de la nariz electrónica son los sensores, en específico los sensores de gas. Estos se clasifican principalmente en: los basados en propiedades eléctricas, los óxido-metálico semiconductor, en polímeros conductores, nano-tubos de carbono y en otro tipo de propiedades, como los métodos ópticos o acústicos.

En este trabajo se fabricaron sensores a base de polímeros, estos sensores tendrán el depósito del elemento de reconocimiento o elemento sensor (Figura 2.2), una película sensible polimérica, y esto los hace altamente sensibles a gases inorgánicos y compuestos orgánicos de nuestro interés, como son los alcoholes [9]. Su funcionamiento es mediante la exposición de la película ante Compuestos Orgánicos Volátiles en forma gaseosa, lo cual genera una interacción y una modificación de las propiedades físicas o químicas de dicha película. Como estos compuestos están en sustancias que se ocupan en un día a día regularmente, el tener un sensor que trabaje a temperatura ambiente y que sea altamente sensible a un compuesto en específico, puede ser de gran utilidad para evitar accidentes.

2.3. Microbalanza de Cristal de Cuarzo

Los QCM (Quartz Crystal Microbalance, por sus siglas en inglés), son dispositivos piezoeléctricos que pueden detectar pequeñas variaciones de la masa, del orden de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, lo que genera una señal de salida de cambios de frecuencias, gracias a un cristal de cuarzo que es el componente principal. El proceso de conversión de los cambios de masa detectado (señal de entrada) a cambios de frecuencia (señales de salida) se debe al efecto piezoeléctrico (Figura 2.3).

Este efecto piezoeléctrico explica que al ejercer una presión o una fuerza externa sobre la masa de un material piezoeléctrico aparecen cargas eléctricas cuya polarización depende de la dirección de la fuerza ejercida, esta polarización produce un campo eléctrico y puede ser usado para convertir la energía mecánica aplicada sobre el material en señal eléctrica [10].

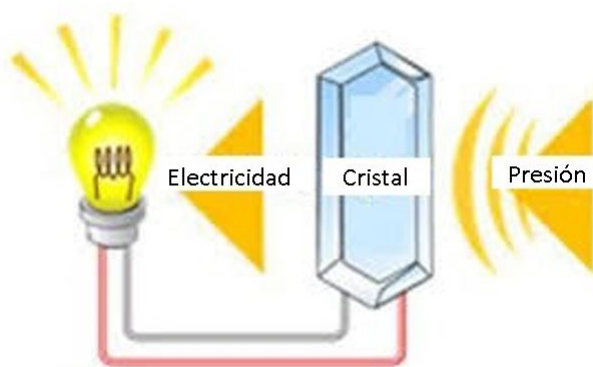


Figura 2.3. Efecto piezoeléctrico [31].

Dependiendo del tipo de gas a detectar es la película sensible con la que es cubierto el electrodo del QCM. En nuestro caso, la película polimérica es sensible para la detección de un compuesto orgánico, la cual se lleva a cabo por el proceso de adsorción (proceso por el cual átomos y moléculas de gases son atrapados o retenidos en una superficie) [11] y absorción (es la retención de una sustancia por las moléculas de otra, ya sea en estado líquido o gaseoso) [12]. En términos de lo descrito, tenemos como ejemplo que para un QCM de valor de 30 MHz, Figura 2.4, se tiene una sensibilidad de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta detección también se da al tener una cierta cantidad de moléculas odorantes sobre la superficie de los electrodos del QCM, hecho que se manifiesta en cambios de la frecuencia resonante del sensor [13].

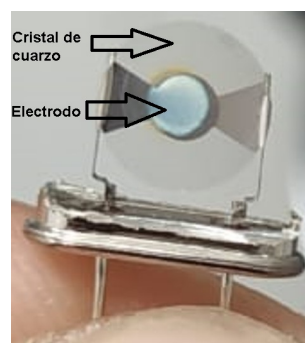


Figura 2.4. Sensor QCM con película polimérica.

Con toda la información anterior, podemos decir que se eligieron los sensores de polímeros (Figura 2.5), los cuales se elaboraron depositando sobre un electrodo del QCM una película sensible en su superficie, debido a su sensibilidad como sensor microgravimétrico (del orden de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), disponibilidad en el mercado y bajo costo (en un aproximado a 10 pesos por cristal).

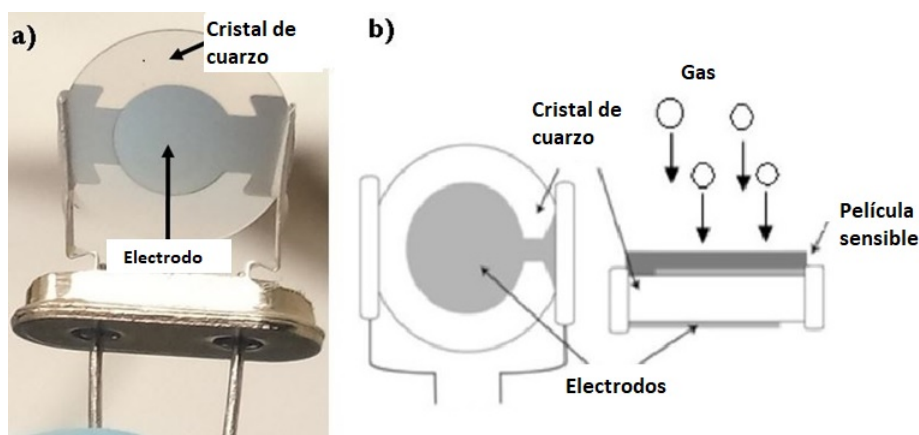


Figura 2.5. a) QCM comercial sin protección. b) Proceso de interacción de una película sensible sobre QCM y las moléculas de un gas de interés [13].

2.4. Ecuación de Sauerbrey

La ecuación que es usada para obtener la relación del cambio de frecuencia con el espesor de la película depositada y con el material que se adsorbe y absorbe es la ecuación de Sauerbrey (Ec. 2.1) [14].

$$\Delta f = \frac{2f^2}{A_p \sqrt{\mu_p \rho_p}} \Delta m \quad (2.1)$$

Donde A_p es el área del electrodo sensible (cm^2), μ_p es el módulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ($2.947 \times 10^{11} \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}^2}$) y ρ_p es la densidad del resonador o material piezoeléctrico ($2.648 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$); mientras que Δm es la masa (g) que se deposita en el área sensible, la cual provoca un cambio en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, Δf (Hz). La ecuación de Sauerbrey nos da una relación lineal entre el cambio de masa con el cambio de frecuencia.

El circuito eléctrico equivalente de un resonador piezoeléctrico (Figura 2.6), en este caso el QCM, fue propuesto por Butterworth Van-Dyke. Éste está formado por dos ramas paralelas: la primera es la rama estática, que es un capacitor C_0 que corresponde al que incrementa su valor debido al material dieléctrico entre los electrodos; y la otra rama modela el fenómeno físico del movimiento del cristal o la impedancia del resonador, es un circuito en serie (R, L, C), donde R modela las pérdidas por disipación de energía, L es la masa vibrante y C es la elasticidad del cuarzo.

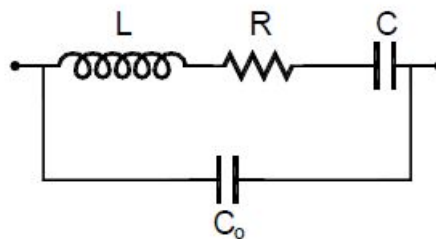


Figura 2.6. Circuito electrónico equivalente Butterworth-Van Dyke para un QCM [4] .

De igual manera, el circuito de la Figura 2.6 es útil para obtener las curvas de barrido de frecuencias, Figura 2.7, la información de dichas curvas serán esenciales para el cálculo de valores como el espesor y factor Q, los cuales serán explicados más adelante.

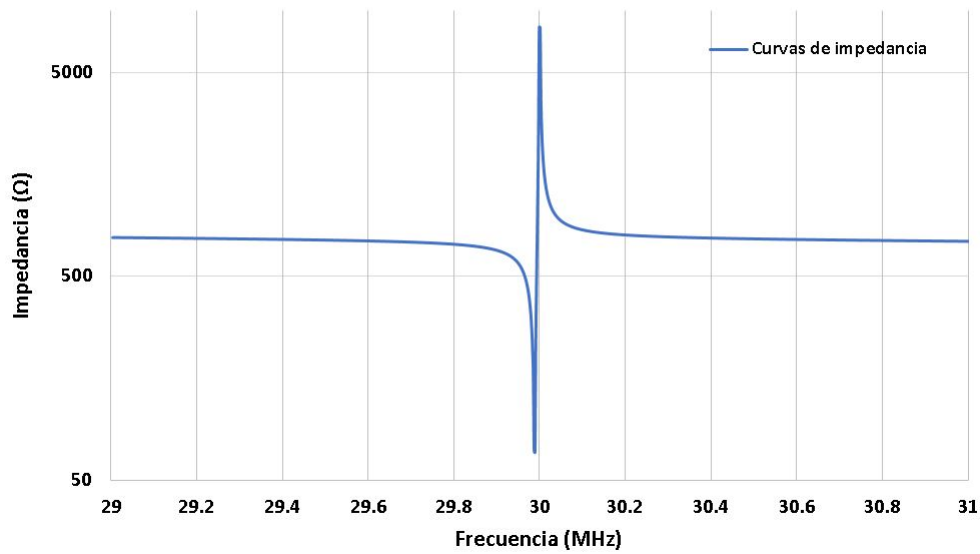


Figura 2.7. Curvas de impedancia para un QCM de 30 MHz.

2.5. Cálculo de concentración

Para la parte experimental es necesario conocer el valor de concentración del vapor de una sustancia con respecto a un volumen de aire (Figura 2.8), en este caso para nuestro Compuesto Orgánico Volátil:

$$C = \frac{(22.4)\rho T_s V_l}{273.15 P_M V_{tot}} \times 10^3 \quad (2.2)$$

Donde C es la concentración en partes por millón (ppm), ρ es la densidad de la muestra líquida en gr/ml, T_s es la temperatura de la cámara en Kelvin, V_l es el volumen de la muestra líquida en μl , P_M es el peso molecular de la muestra, V_{tot} es el volumen de la cámara en L, 22.4 L/mol es el volumen de un mol en condiciones estándar de presión y temperatura.

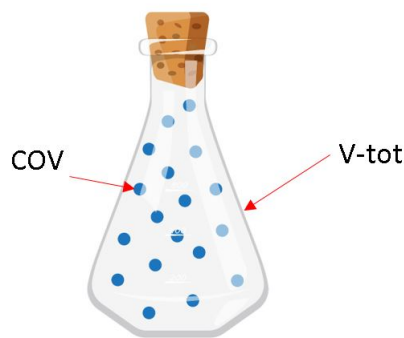


Figura 2.8. Concentración de un COV encerrado en una botella de volumen V-tot.

2.6. Etil celulosa

Para la elaboración de nuestros sensores se realizó el depósito de la película de etil celulosa (Figura 2.9) comprada de Sigma-Aldrich con CAS 9004-57-3. En general, la etil celulosa es un polímero insoluble en agua, pero se puede disolver en los diferentes solventes orgánicos tales como cloroformo, acetato de etilo y ácido clorhídrico, entre otros. Ocurre la degradación oxidativa fácilmente si está bajo la luz solar o la luz ultravioleta [15].

Tabla 2.1: Propiedades físicas y químicas del polímero etil celulosa [9].

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

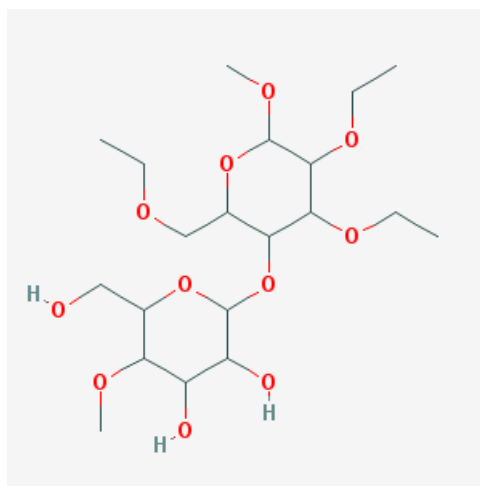


Figura 2.9. Estructura molecular del polímero etil celulosa [15].

2.7. Compuestos Orgánicos Volátiles

Se considera un Compuesto Orgánico Volátil (COV) a aquel compuesto orgánico que a temperatura de 20 °C tenga una presión de vapor de 0.01 kPa. Un impacto importante que tendrá la mejora en la fabricación de sensores de gas será en la detección de COVs, ya que al tener caracterizado un método para obtener espesores deseados, es posible fabricar de manera más sencilla un arreglo de sensores de una o de distintas películas sensibles. En lugares como fábricas o incluso en uso doméstico, donde se encuentran con concentraciones mayores a 400 ppm pueden provocar alteraciones graves en la salud [32], por lo que la fabricación de una nariz electrónica con sensores de gas que realice este trabajo sin fatiga, como se presenta en la nariz humana, puede evitar accidentes.

2.8. Métodos de depósito para películas sensibles

En el área de los sensores de gas existen diversos métodos para el depósito de películas delgadas sensibles, como atomización ultrasónica [16], spray [17], inmersión [18] y *casting* [19]. Estos dos últimos métodos tienden a ser de una fácil aplicación, pero carecen de reproducibilidad en espesor; esta característica es necesaria cuando se tiene un arreglo de sensores y es necesario reemplazar un ejemplar sin la necesidad de calibrarlo previamente.

2.8.1. Atomización ultrasónica

El método de depósito de atomización ultrasónica (Figura 2.10), consiste en usar un atomizador ultrasónico, normalmente usado en los nebulizadores. Esto crea una niebla muy fina, la cual contiene la solución a depositar; el material de la solución es transportado hasta el electrodo del QCM, se tiene que esperar la evaporación del solvente con el que se esté trabajando para que solamente quede en la superficie la película sensible [16].

Este método representa una mejora en el control de estabilidad y reproducibilidad en la fabricación de sensores con película sensible en comparación con el método por spray. Sin embargo, el método de atomización requiere de un control de diferentes variables como la frecuencia de oscilación del atomizador y los flujos de aire dentro del sistema, lo que lo vuelve un método más elaborado, aunque es cierto que se obtienen ventajas sobre otros métodos como se mencionó anteriormente.

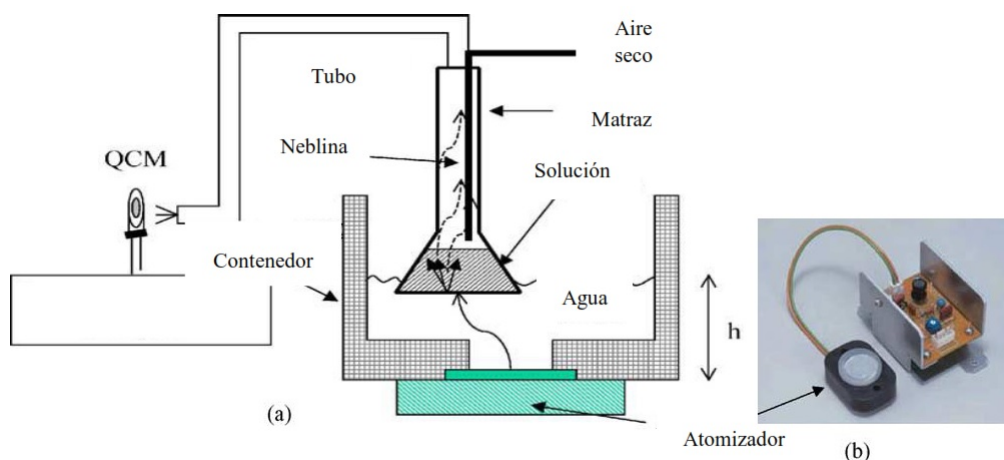


Figura 2.10. a) Esquema del método de depósito con atomizador ultrasónico. b) Unidad del atomizador ultrasónico [16].

2.8.2. Inmersión

Otro método de depósito que cuenta con características de fácil aplicación y económico, como el *casting*, es el método de inmersión o *dip coating*. Dicho método consiste básicamente en los siguientes pasos, que se observan gráficamente en la Figura 2.11 [28]:

- Elaborar una disolución que contenga la película polimérica a depositar.

- Sumergir por 30 segundos [20] el QCM en la solución.
- Retirar el QCM de la disolución a una velocidad controlada.
- Dejar evaporar el solvente.
- Realizar la medición del espesor obtenido.
- Repetir el proceso en caso de no obtener el espesor deseado.

Este método también fue estudiado para poder ser implementado y mejorar la fabricación de sensores para el Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica (CAOyF), sin embargo, no se cuenta con experiencia previa aplicando este método, por lo que se requeriría de un estudio mayor de sus variables, en especial en la velocidad de inmersión del QCM, que es la variable determinante al momento de generar la película sensible sobre el electrodo. Por este motivo se optó por un método con el que ya se cuenta con experiencia previa, como es el caso del casting.

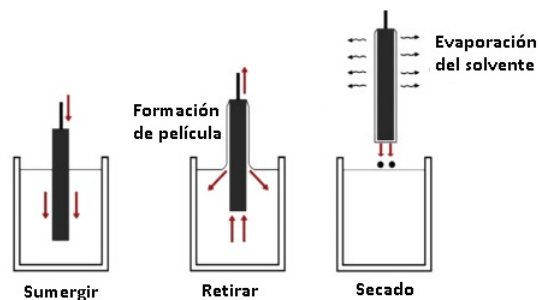


Figura 2.11. Proceso de fabricación de películas sensibles mediante el método de depósito por inmersión [28].

2.8.3. Método de *drop-casting*

El método de *drop-casting* tiene como característica su aplicación de forma manual, es sencilla y el costo no es alto en comparación con otros métodos mencionados. Su proceso de depósito consiste en la aplicación directa del material de la película sobre el sustrato, como se observa en la Figura 2.12. Este se hace con una micropipeta que puede depositar en el orden de microlitros; sin embargo, la desventaja que tiene mayor impacto es la falta de repetibilidad del espesor de la película depositada, esto quiere decir que obtener un mismo espesor dos veces es sumamente complicado.

Tomando en cuenta las ventajas y desventajas de este método, aunado a la experiencia previa en el uso del mismo, se tomó la decisión de automatizarlo con el fin de eliminar o minimizar su principal desventaja: la baja repetibilidad de espesor. Se tiene planeado seguir conservando la facilidad que ofrece esta técnica, pero mejorando su nivel de repetibilidad entre la fabricación de un sensor y otro. Se piensa que esto traerá beneficios para un arreglo de sensores, ya que se tendría un mejor control sobre el espesor de la película deseado en los sensores que se utilicen; otra ventaja sería al momento de remplazar un

sensor en un arreglo de sensores, ya que se evitaría el proceso de caracterización, debido a que tendrían un espesor muy similar ($\pm 10\%$) o incluso el mismo.



Figura 2.12. Método de depósito de películas por *drop-casting* [19].

2.9. Curva de barrido de frecuencias

Se trabajó en la caracterización de sensores de gas construidos en el laboratorio de sensores, debido a que los dispositivos que se adquieren vienen de fábrica encapsulados, por lo que se necesita retirar el encapsulado que protege al resonador de cristal de cuarzo (Figura 2.15). Como parte de la caracterización, se realizaron barridos de frecuencias de cada uno de los QCM, con el fin de analizar la curva de resonancia. Esto se realiza con un generador de funciones (Keysight DSOX4024A) y un osciloscopio (Keysight 33600A) que se conectan a una computadora. Por medio de una interfaz en la computadora se adquieren datos de voltaje y frecuencia mediante un divisor de voltaje, conformado por una resistencia de 1000 Ohms y el QCM en serie (Figura 2.13). De esta información se obtienen variables como el pico de resonancia, donde el QCM se comporta como una resistencia según el modelo de Butterworth Van Dyke y asociado a ello se determina la frecuencia de resonancia, es decir, el valor mínimo de voltaje que se observa al hacer un barrido de frecuencia (Figura 2.14); también se obtiene el factor Q, que es el cociente de la frecuencia de resonancia y el ancho de banda, estos terminos se explicaran a detalle en el capítulo 4.

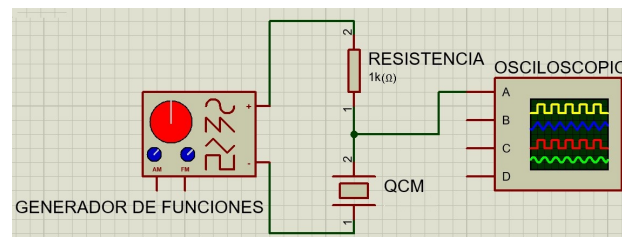


Figura 2.13. Circuito del sistema de obtención de datos QCM.

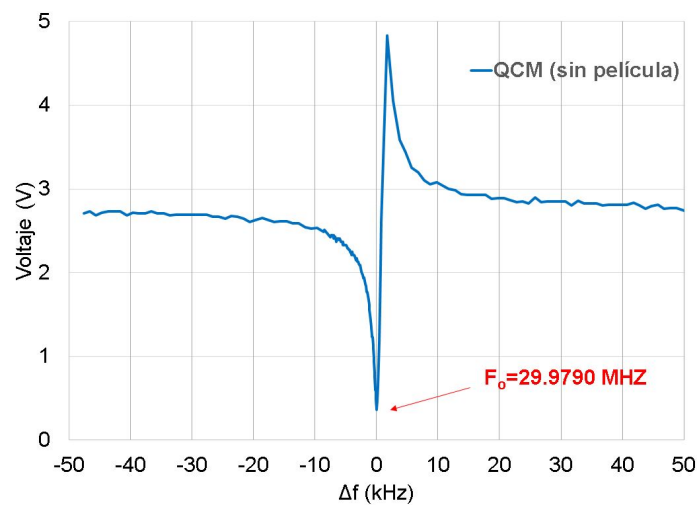


Figura 2.14. Representación de manera gráfica del cambio de frecuencia en un QCM con película sensible.

2.10. Protocolo de elaboración de sensores

Debido a que el cristal de cuarzo es expuesto al medio ambiente, existe la posibilidad de contaminación en su superficie, por lo que se implementó un tratamiento de limpieza que consta de los siguientes pasos:

- Se obtiene la curva del barrido de frecuencias del QCM antes de ser cortado.
- Se retira la protección de fábrica que trae el QCM y se obtiene la curva del barrido de frecuencias.
- Se realiza una limpieza con una cámara de UV-Ozono por un tiempo de 1 minuto por cada cara.
- Se obtiene la curva del barrido de frecuencias después de la limpieza UV-ozono.
- Se realiza el depósito de película sensible.
- Se obtiene la curva de barrido de frecuencias con la película sensible ya depositada.

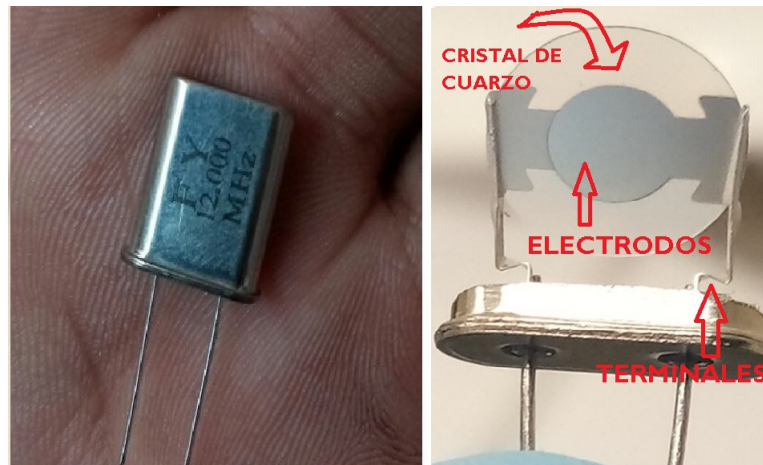


Figura 2.15. QCM con protección (izquierda) y QCM sin protección (derecha).

Tomando en cuenta este protocolo, se elaboraron sensores de gas donde se emplearon los dispositivos QCM, a los que se les depositó una película polimérica sensible de etil celulosa. Previo al proceso de depósito de la película sensible se elaboró una solución de etil celulosa (2 mg) en cloroformo (2 mL), lo que nos da una concentración de 1 mg/mL.

2.11. Cálculo del espesor

El depósito de la película se aplicó a los QCM, sobre cada uno de los electrodos. Se depositaron 2 μL de la solución preparada y se realizó un barrido de frecuencias con el sistema de la Figura 2.13. Para el cálculo del espesor de la película obtenida se utilizó la ecuación 2.3.

$$d = \frac{\Delta f}{K_q f_0^2 \rho_f} \quad (2.3)$$

Donde:

- d es el espesor de la película (μm).
- Δf es la diferencia de la frecuencia antes y después del depósito.
- K_q depende del cuarzo ($2.264 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s/gr}$).
- f_0 es la frecuencia de resonancia antes del depósito.
- ρ_f es la densidad volumétrica de la etil celulosa (1.5 g/mL).

Capítulo 3

Desarrollo experimental

En este capítulo se describirán los elementos usados para poder obtener un sistema de depósito automatizado. Se describirá el funcionamiento de: motores usados, tarjeta de desarrollo, ecuaciones usadas, circuitos eléctricos y adaptaciones realizadas a mecanismos que ya existen para un uso particular.

3.1. Pipeta microlítica

Uno de los primeros pasos a realizar en la búsqueda de la automatización del método de depósito, es caracterizar la micropipeta con la que se deposita para poder entender completamente su funcionamiento y así poder pasar de lo manual a controlarlo por algún tipo de motor. Por lo que se modificó una micropipeta graduada en μl de la marca *Transferpette* modelo de $2 \mu l$ a $20 \mu l$ (Figura 3.1 a)).

La pipeta se desarmó para que se pudiera adaptar a un nuevo mecanismo, se realizó la caracterización del volumen que deposita la micropipeta pesando gotas de agua hasta lograr el volumen deseado. Se ajustó para depositar gotas de $2 \mu l$ debido a que en el método manual, normalmente se realizan depósitos a partir de esta cantidad. Se puede observar el resultado de la pipeta desarmada en la Figura 3.1 b)).

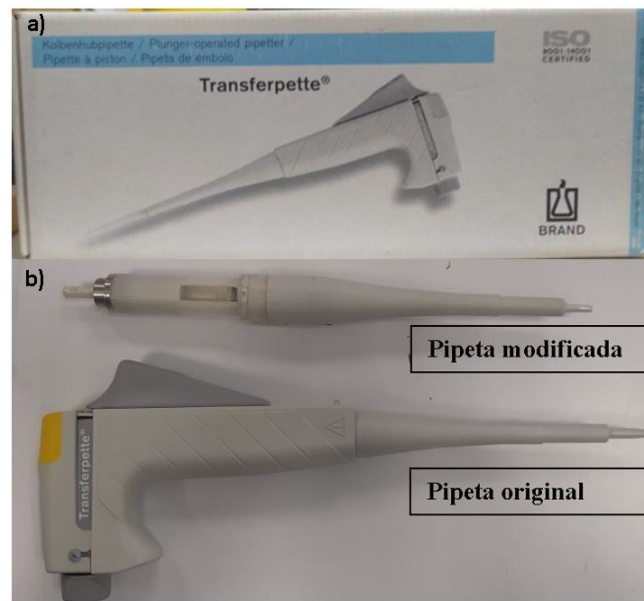


Figura 3.1. a) Caja de la pipeta original. b) Comparación entre pipetas.

3.1.1. Base para la automatización de la pipeta

Una vez que ya se tenía la micropipeta en un volumen fijo de depósito, se empezó a pensar en el sistema que nos permitiera usar correctamente la pipeta de forma automática, ya que la pipeta cuenta con 2 toques en el émbolo que se empuja. El primer toque tiene la función para extraer la disolución y el segundo toque es para depositar lo que ya se succionó previamente.

Se usó como base el diseño de un actuador lineal [24] y se le realizó una modificación para sujetar la pipeta para poder ser usado como mecanismo de control para la micropipeta a utilizar. Este sistema de actuador lineal funciona con un servo motor MG995 [20] de engranes metálicos, el cual mueve un riel dentado con movimiento limitado en una dirección, esto permite empujar el émbolo de la pipeta y poder regresar a una posición inicial (Figura 3.2).

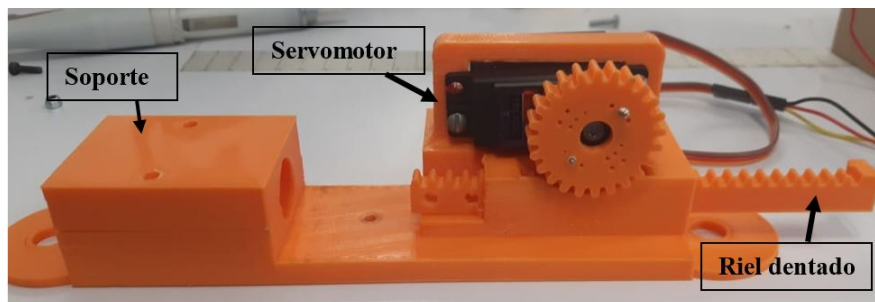


Figura 3.2. Base soporte para automatizar la micropipeta graduada en microlitros.

3.2. Servomotores

Durante todo el trabajo el tipo de motor usado fueron los servomotores, debido a su facilidad de programar y su relativo bajo costo (menor a 200 pesos mexicanos). Estos servomotores funcionan con modulación de ancho de pulsos o PWM (*pulse-width modulation*, por sus siglas en inglés), en esta modulación se mantiene constante la frecuencia (el tiempo entre disparo de pulsos), mientras que se hace variar la anchura del pulso. El ciclo de trabajo o Duty Cycle de una señal periódica es el ancho relativo de su parte positiva en relación con el período, lo cual determina el promedio del voltaje (Figura 3.3).

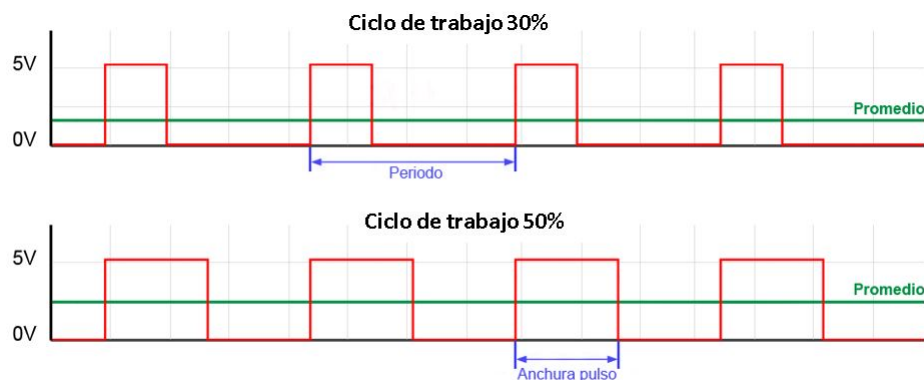


Figura 3.3. Diferentes ciclos de trabajo con PWM [22].

La comunicación de la posición deseada se realiza mediante la transmisión de una señal pulsada con periodo de 20 ms. El ancho del pulso determina la posición del servo. Cada modelo es diferente en la relación entre ancho de pulso y ángulo, sin embargo, la mayoría de los servomotores han estandarizado que el ancho de 0.5 ms son 0 grados, 1.5 ms son 90 grados y 2.5 ms son 180 grados (Figura 3.4).

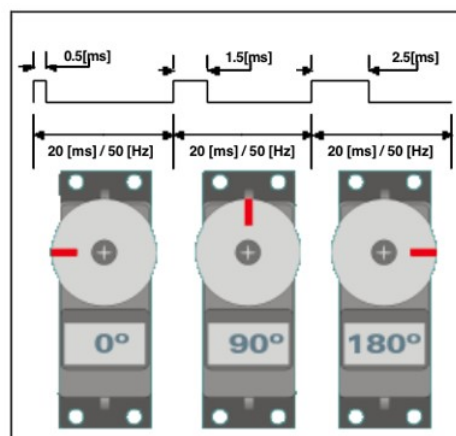


Figura 3.4. Ángulos en servomotores con PWM [27].

3.2.1. Servomotor SG 5010

Dentro de los servomotores, uno de los más comunes es el modelo SG-5010 (Figura 3.5) debido a su bajo costo, que ronda los 90 pesos mexicanos. Este modelo presenta el funcionamiento descrito en la sección de servomotores, sus características a destacar son sus voltajes de operación de 4.8 Volts hasta 6 Volts y los engranes con los que cuentan son de Nylon [23].

Esta última característica de los engranes de Nylon fue el motivo principal para buscar otro modelo de servomotor, ya que al momento de realizar pruebas de movimiento tanto para automatizar la pipeta como para mover brazos robóticos, era insuficiente el torque soportado por los engranes.



Figura 3.5. Servomotor SG-5010 [23].

3.2.2. Servomotor MG 995

El servomotor que se eligió para poder solventar el problema de los engranes del modelo SG-5010 cuenta con engranes metálicos, el modelo que se encontró con este tipo de engranaje fue el MG-995 (Figura 3.6), el cual ya sigue funcionando como lo descrito en la sección de servomotores; pero se tiene un cambio en la cuestión económica, ya que éste tiene un precio cercano a los 200 pesos mexicanos. Esta diferencia de precio a pagar se puede apreciar desde las características, ya que se puede operar en voltaje desde 4.8 Volts hasta 7.2 Volts y esto nos ofrece un torque hasta los 15 Kg/cm [20].

Una vez que se realizó el cambio de los servomotores, tanto en la base de la micropipeta como en los brazos robóticos, se notó una mejora bastante importante, ya que para la base de la pipeta ya quedaba totalmente utilizable, pero en la cuestión de brazos robóticos aún no se tenía un resultado aceptable para las necesidades.

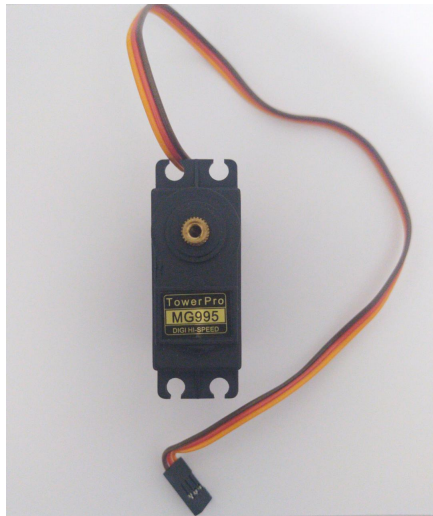


Figura 3.6. Servomotor MG-995 [20].

3.3. Robot EEZYbot ARM MK2

El primer brazo robótico que fue propuesto para realizar la automatización del método de depósito *drop-casting*, fue el EEZYBOT ARM MK2 [25] (Figura 3.7), ya que se había trabajado previamente con este sistema y parecía que podría cumplir las necesidades para la automatización. Se imprimieron 16 piezas de 22 disponibles (Figura 3.8), ya que no se ocupa la garra o parte frontal del robot. Toda la serie de robots EEZYbot son de libre acceso para su uso e impresión, por lo que las piezas fueron fabricadas en una impresora 3D del Laboratorio de electrónica y optoelectrónica, con un filamento de PLA de 1.75 mm a una densidad de 60%. Este proceso de impresión tarda alrededor de una semana debido a la cantidad de piezas y tiempo dedicado a la impresión.



Figura 3.7. Robot EEZYbot ARM MK2 [25].

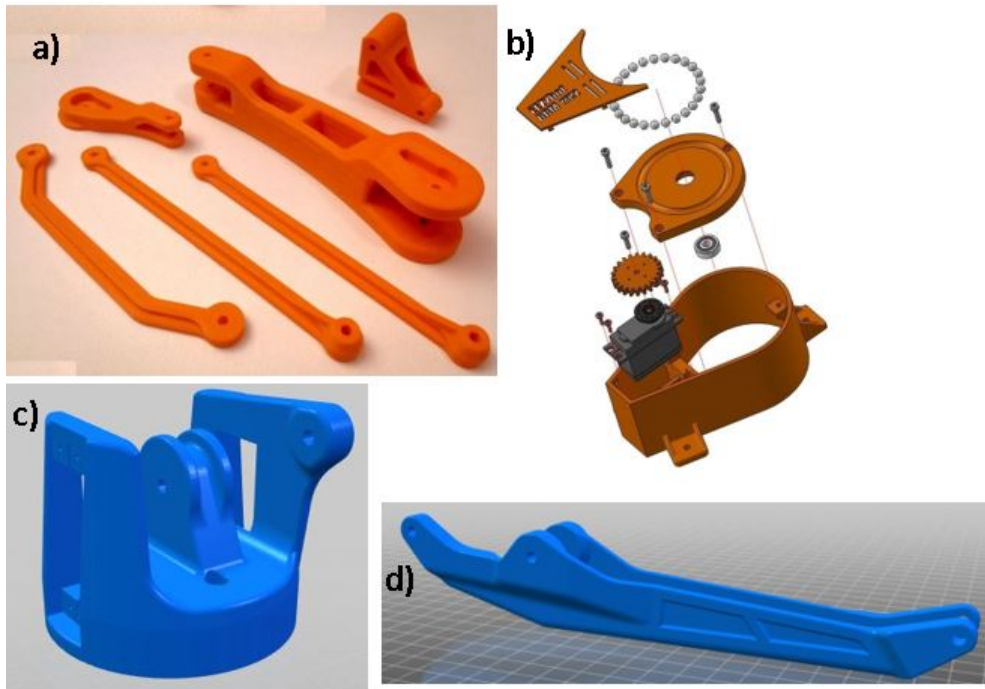


Figura 3.8. Partes del EEZYbot ARM MK2 [25].

Una vez que se tuvieron todas las piezas, se procedió al ensamblado. Para esta parte fue necesario conseguir distintos tornillos milimétricos, 13 en total, como M6, M4 y M3 con sus respectivas tuercas autoblocantes. También 3 servomotores y 25 balines para garantizar un correcto movimiento. Todo el proceso de armado puede llevar un día entero de trabajo, ya que se necesita garantizar que los tornillos mantengan fija la estructura, pero no limiten el movimiento natural del sistema.

3.4. Robot EEZYbot ARM MK2 Plus

El segundo robot propuesto para la automatización del sistema de depósito es el EEZYbot Arm MK2 Plus [26]. Esta segunda versión (Figura 3.9) conserva la parte superior del EEZYbot ARM MK2, el cambio que tiene es en la base (Figura 3.10) o bien el sistema de motores, ya que se cambian los servomotores por motores a pasos de modelo 7HS1538-P4170 (Figura 3.11).

El proceso de impresión tiene las mismas características mencionadas en su modelo anterior, sin embargo, el tiempo de impresión fue menos porque sólo se imprimieron las cuatro piezas diferentes (Figura 3.10) y se reutilizaron las del modelo anterior.



Figura 3.9. Robot EEZYbot ARM MK2 Plus. [26]

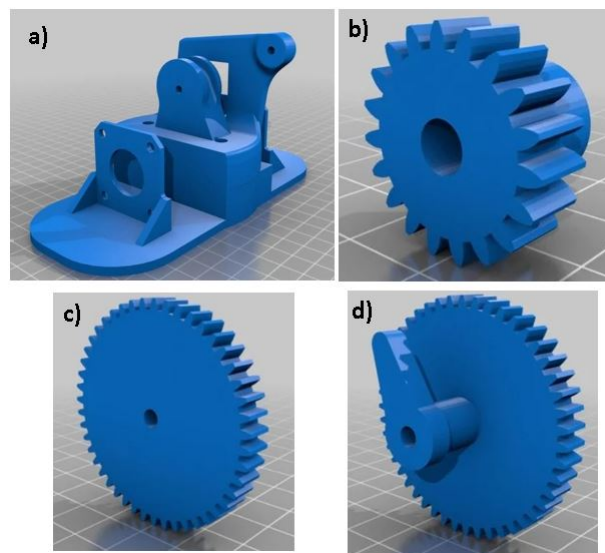


Figura 3.10. Partes de EEZYbot ARM MK2 Plus.



Figura 3.11. Motor a pasos 7HS1538-P4170.

3.5. Arduino

Para este trabajo se usó una tarjeta de desarrollo de Arduino Uno y la plataforma Arduino IDE (Entorno de Desarrollo Integrado) que es un entorno de programación con el que cualquiera puede crear aplicaciones para las placas Arduino. Las principales razones por las que se ocupa la placa de Arduino es debido a la experiencia y disponibilidad en el laboratorio; también, al ser un lenguaje de alto nivel, se encuentran librerías abiertas al público que nos facilitan su uso. Se usó el protocolo de comunicación serial entre la computadora y el Arduino.

En la Figura 3.12 se puede ver la tarjeta de desarrollo de Arduino y las conexiones externas, la placa es alimentada por una fuente de 5 volts y recibe las instrucciones vía USB, en conjunto con un script de computadora, la placa cuenta con otro script previamente cargado para establecer la comunicación con la computadora, dichos programas serán explicados en la siguiente sección.

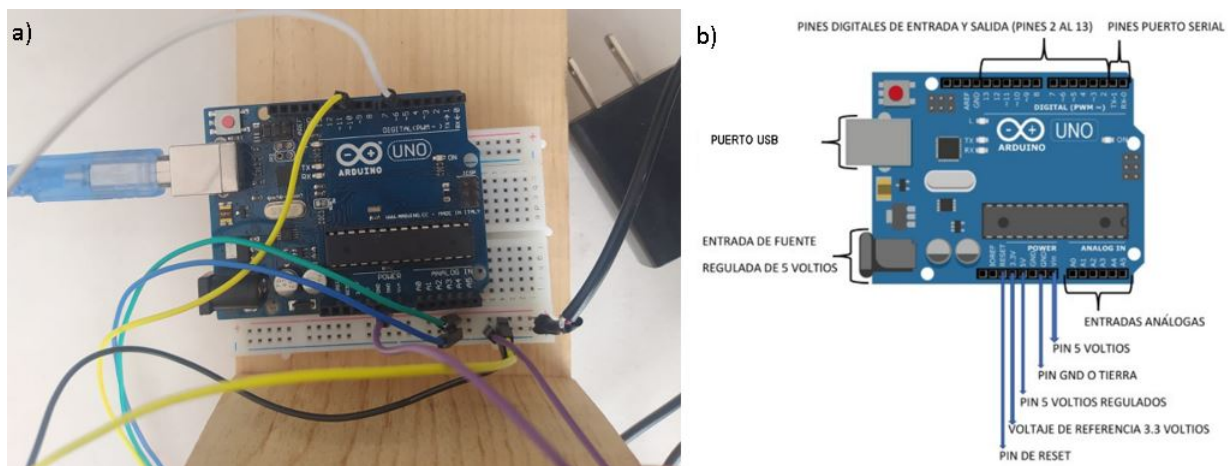


Figura 3.12. a) Tarjeta de desarrollo de Arduino Uno real. b) Diagrama electrónico de la tarjeta de desarrollo Arduino Uno.

3.6. Curva en forma S

Un aspecto importante para el movimiento de los brazos robóticos, es la velocidad a la que se mueven, ya que los servomotores en general pueden recorrer 60 grados o un tercio de trayectoria en menos de medio segundo, por lo que esto generaría movimientos abruptos que pueden ocasionar que se pierda líquido de la sustancia a depositar en el trayecto. La solución utilizada para tener movimientos adecuados fue aplicar una función de curva en forma S o una Sigmoide.

Se puede apreciar en la Figura 3.13 que el comportamiento de una curva con esta llamada forma S consiste en un pequeño crecimiento al principio, seguido por un crecimiento mayor al del inicio o exponencial hasta llegar a un punto de inflexión y una vez que se

supere este punto de inflexión la función crecerá más lentamente hasta llegar a tener un valor constante. De igual manera muestra en la Ecuación 3.1, la función usada, que fue implementada en el script desarrollado en la computadora y que permitió un movimiento controlado sobre los servomotores.

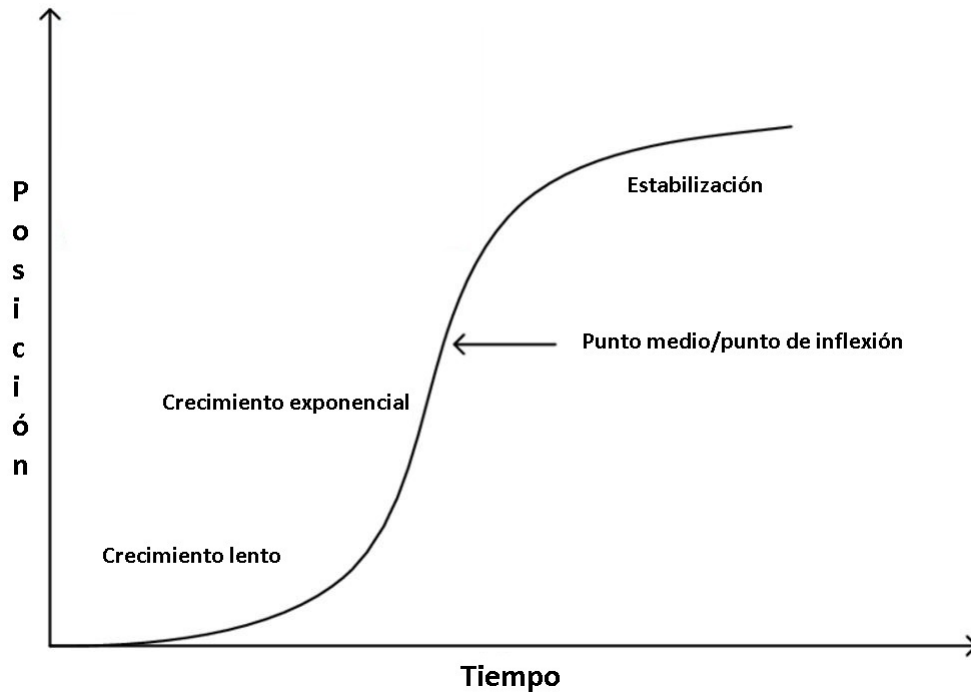


Figura 3.13. Función de la curva en forma S.

$$S(z; a, b, c) = \begin{cases} \text{si } z < a & 0 \\ \text{si } a \leq z \leq b & 2\left(\frac{z-a}{c-a}\right)^2 \\ \text{si } b < z \leq c & 1 - 2\left(\frac{z-c}{c-a}\right)^2 \\ \text{si } z > c & 1 \end{cases} \quad (3.1)$$

Donde:

z = distancia a recorrer.

a = crecimiento lento.

b = punto medio.

c = estabilización.

3.7. Base del QCM

Una vez que ya se tenía un sistema de movimiento para la micropipeta, aún sin tener la precisión necesaria, se empezó a trabajar en una base para colocar el QCM de forma

horizontal, que se pudiera colocar el vial o vaso de precipitado con la disolución a depositar (Figura 3.14) y que también se pueda adaptar a un movimiento en una sola dirección.

Esta base fue diseñada en el programa 3D Build de Microsoft, en donde se construyó una base circular de 3 cm de alto y 8 cm de diámetro, el orificio para el vial o vaso tiene una medida de 1.7 cm y la cavidad en donde reposa el QCM sin protección, tiene medidas de 2.4 cm de largo y 3 mm de profundidad.

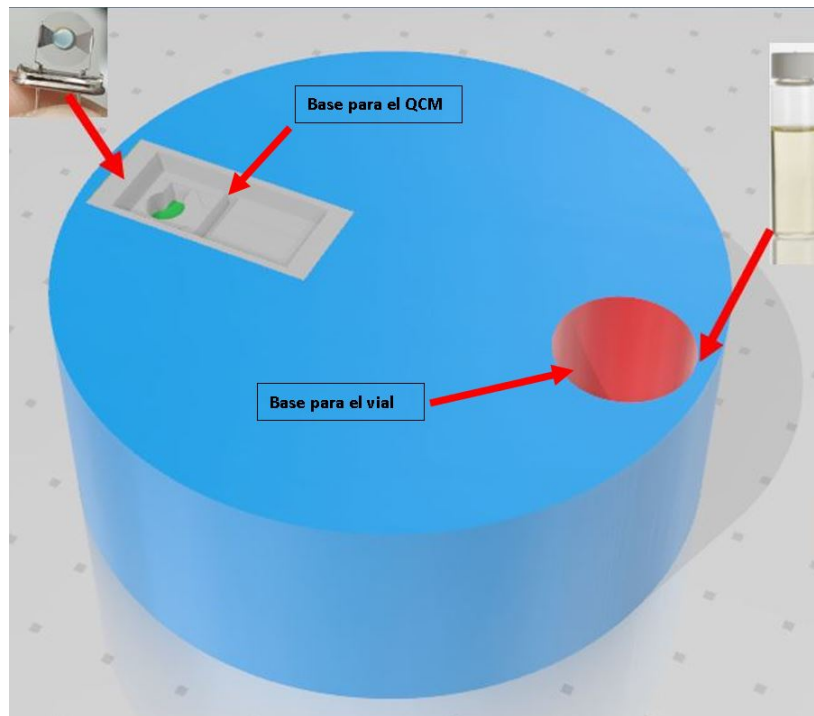


Figura 3.14. Diseño 3D de base donde se coloca el QCM sin protección y el vial con la disolución a depositar.

3.8. Sistema final automatizado

Debido a los problemas que surgen en los movimientos de los brazos robóticos ya con la base de la micropipeta, en específico la falta de precisión para poder mejorar el método de depósito *drop-casting*, se buscó cambiar la geometría del sistema; ya que en los modelos anteriores de los MK2 se tiene que la micropipeta se dirige al QCM y esto ocasiona una serie de errores en la posición final, causado por cada servomotor y el peso de la base de la micropipeta. Por lo anterior se decidió no utilizar los brazos MK2 y con esto se logró eliminar los errores y obtener un mejor control, gracias a que se fijó sobre madera la base de la micropipeta en una posición perpendicular a la base del QCM (Figura 3.15) y hacer que esta base con la solución sea la que se mueva. Esto facilita en gran manera la repetibilidad en la posición final, gracias a que el peso es mucho menor y este movimiento está limitado a una sola dirección.

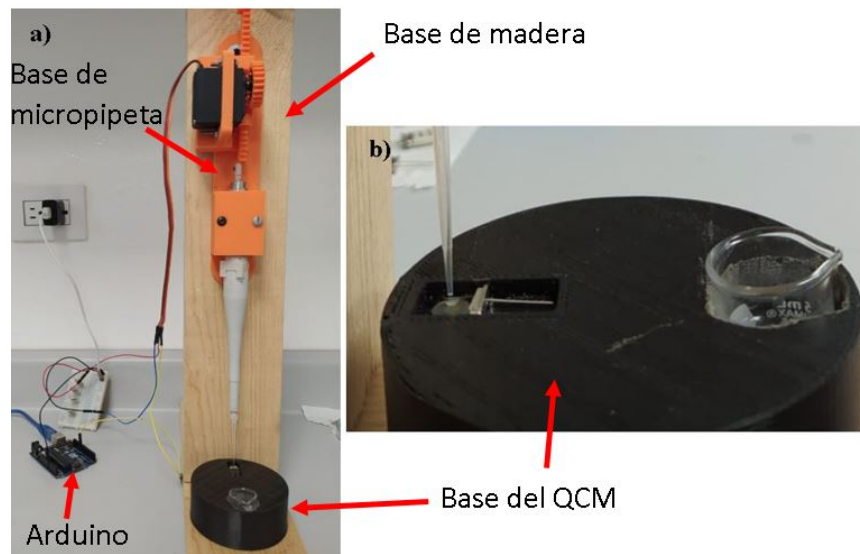


Figura 3.15. Sistema *drop-casting* automatizado.

3.9. Circuito electrónico del sistema

En la parte de electrónica, el circuito realizado para el funcionamiento del sistema final de automatizado se muestra en la Figura 3.16. Básicamente tenemos una fuente de alimentación de 5 Volts, la cual alimenta los 2 servomotores y el pin restante de los servomotores se conecta a la tarjeta de Arduino (uno va conectado al pin 6 y el otro al pin 10), para establecer la comunicación. Por último la tarjeta de Arduino se alimenta del puerto USB de la computadora.

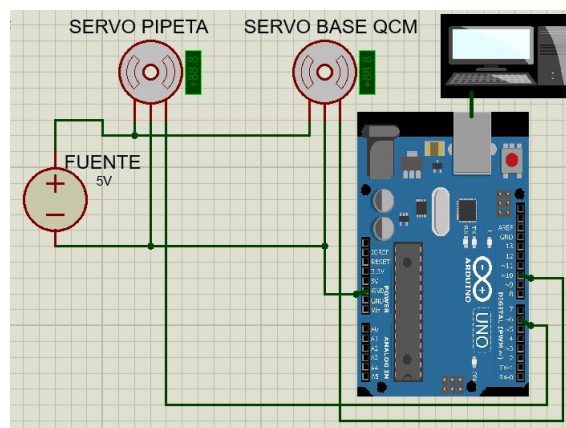


Figura 3.16. Circuito electrónico del sistema final de automatizado.

Capítulo 4

Resultados

En esta sección se expondrán los resultados obtenidos de las propuestas para la fabricación de un sistema automatizado de depósito, se expondrán las características buenas y malas de cada propuesta, así como la descripción a detalle de la versión final del método de depósito *drop-casting* automatizado.

4.1. Micropipeta automatizada

Se realizaron pruebas con una disolución de agua con tinta azul para poder medir su diámetro con ayuda de un programa de computadora. La medición de estas gotas se realizó ajustando un vernier a una medida de 2 mm y se colocó a un lado de las gotas depositadas sobre una hoja blanca. Teniendo este montaje, se tomó una foto para poder estimar el diámetro de las gotas, teniendo en cuenta que el vernier estaba fijado y con dos milímetros se tenía una distancia 10 pixeles entonces se podía hacer una estimación del diámetro de las gotas, lo que nos dio una estimación de 4 mm en el diámetro de las gotas de tinta azul con variaciones de 0.2 mm entre cada gota (Figura 4.1). Aunque se necesitan más pruebas de estas gotas para poder hablar de una reproducibilidad, se tiene una buena primera referencia en el funcionamiento de la pipeta automatizada.

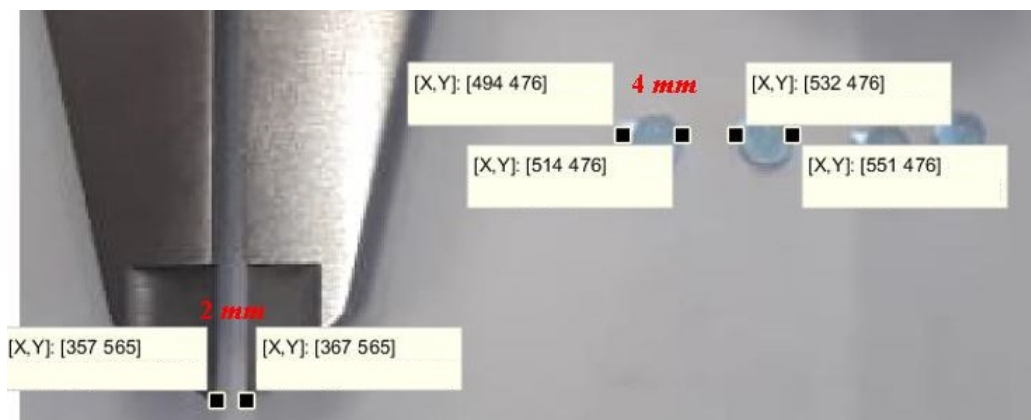


Figura 4.1. Medición de las gotas de agua con tinta azul depositadas sobre una hoja blanca.

4.2. Brazos robóticos

Para crear un sistema automatizado, primero se tuvo la idea de usar algunos de los brazos robóticos propuestos en este trabajo (Figura 4.2), EEZYbot MK2 e EEZYbot MK2 Plus, en conjunto con la base de pipeta microlítica (Figura 3.2) y la base del QCM con la solución (Figura 3.14). El usar un brazo robótico comenzó muy bien, se logró que la base de la pipeta automatizada fuera movida por el brazo robótico a coordenadas específicas, el problema surgió en la precisión del movimiento de la pipeta, ya que se necesita una repetibilidad en la trayectoria para obtener las mejoras esperadas. Se implementó una función para el movimiento del sistema llamada curva en forma S, para suavizar el traslado de la pipeta de un lugar a otro, también se intentó otro diseño de brazo robótico con diferente tipo de motor. Sin embargo, aun cuando se aplicaron estas medidas, no se logró mejorar la repetibilidad en el proceso, lo que nos llevó a simplificar el sistema a un solo movimiento. Todos estos pasos realizados serán detallados durante esta sección.

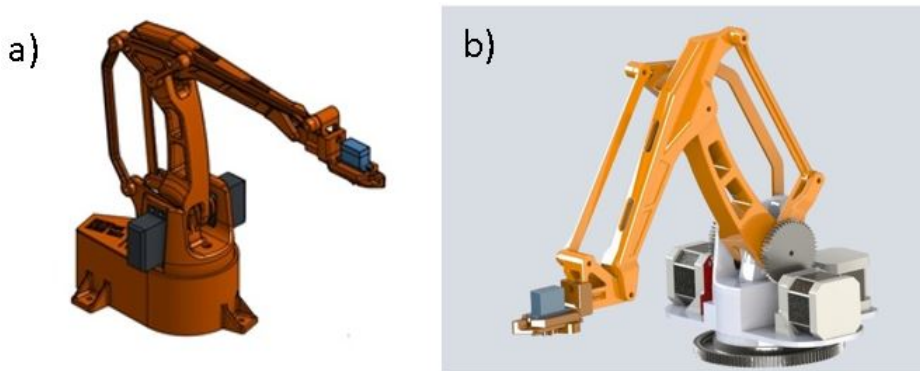


Figura 4.2. a) EEZYbot MK2. b) EEZYbot MK2 Plus.

4.2.1. Programación de los brazos robóticos

Una de las primeras pruebas que se realizó con los brazos robóticos, fue la caracterización de sus movimientos. El inicio de esta tarea de caracterización fue a prueba y error, para conocer la relación de distancia recorrida en función del dato del ángulo enviado al servomotor. Una vez que se entendió el movimiento de los brazos, se comenzó la fase de programación de la trayectoria a seguir del brazo robótico ya con la base de la micropipeta. Básicamente se dejan dos puntos fijos en donde se tendría que recoger la disolución a extraer y el otro punto fijo es en donde se encontraría el QCM donde se va a depositar la disolución. Durante todos los movimientos de los servomotores se aplica la función de curva en forma S, mencionada en el sección 3.6, con el fin de suavizar la velocidad de movimiento.

Describiendo más a detalle la trayectoria que se tiene para cualquiera de los dos brazos robóticos propuestos, ya que cumplen la misma geometría (sólo cambian los motores), consiste en comenzar en una posición inicial en donde todos los servomotores (Figura 4.3 a)) se activan y se posicionan a 90 grados, lo siguiente sería cumplir la trayectoria de

extracción que se muestra en los incisos b y c de Figura 4.3, la trayectoria de depósito se muestra en los incisos d y e de la Figura 4.3, de igual manera se muestra un diagrama de flujo para explicar de mejor manera el movimiento realizado(Figura 4.4).

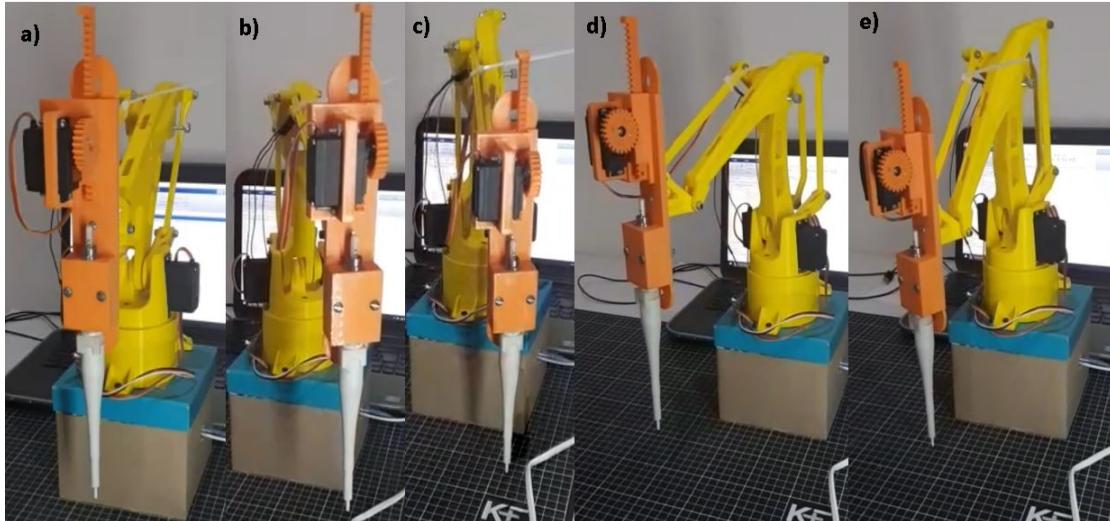


Figura 4.3. Movimientos del EEZYbot MK2. a) Posición de inicio. b) y c) Proceso de extracción. d) y e) Proceso de depósito.

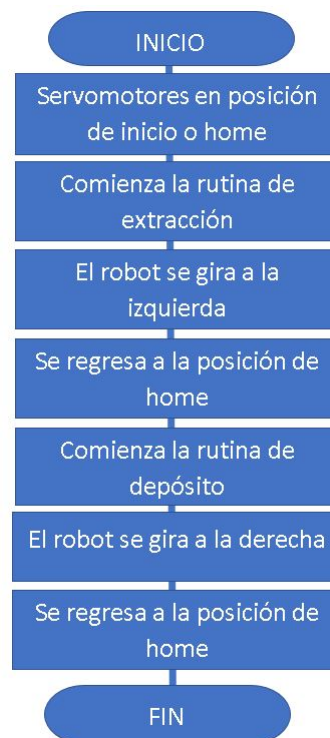


Figura 4.4. Diagrama de flujo de movimiento para los procesos de extracción y depósito del EEZYbot MK2.

4.3. Programa en computadora

En la parte de programación, todos los programas fueron desarrollados en computadora. En el Apéndice A.0.1, se tiene la ecuación que obedece al comportamiento de la curva en forma S o Sigmoide, que está descrita en la sección 3.6.

En el Apéndice A.0.2, se muestra el script de computadora, el cual es una nueva función que involucra la función realizada en el Apéndice A.0.1 con la comunicación con el Arduino, se puede decir que esta función nos permite mover el servomotor elegido desde una posición inicial hasta una posición final con un comportamiento de curva en forma S.

4.3.1. Resultados con el EEZYbot MK2

A manera de resumen de todo el proceso con el brazo EEZYbot MK2 [29] para el sistema de depósito a elaborar, a este brazo se le hicieron modificaciones como el cambio de servo motores de 2.5 kg·cm de torque por servomotores de hasta 15 kg·cm con engranes metálicos y la adaptación del mecanismo de pipeta automatizada, como se muestra en la Figura 4.5. Sin embargo, al momento de hacer las pruebas de movimiento del brazo cargando la pipeta automatizada, se notó que los servomotores no lograban mantener la posición inicial y final en cada ciclo de trabajo, esto debido al peso de carga que tenía por la micropipeta. Estos errores aleatorios en cada trayectoria hacían imposible garantizar que se pudiera depositar sobre el electrodo del QCM colocado en la base (Figura 4.6).

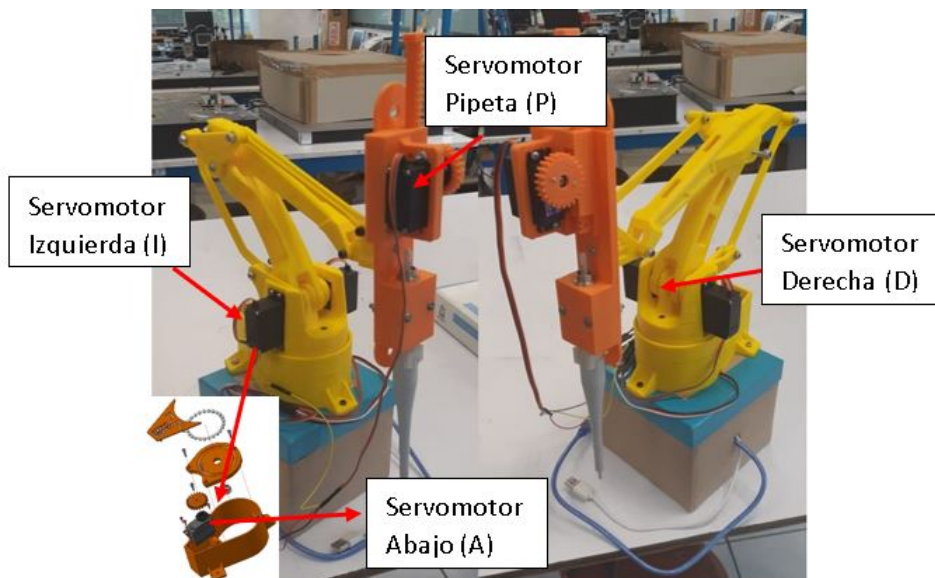


Figura 4.5. EEZYbot MK2 real.

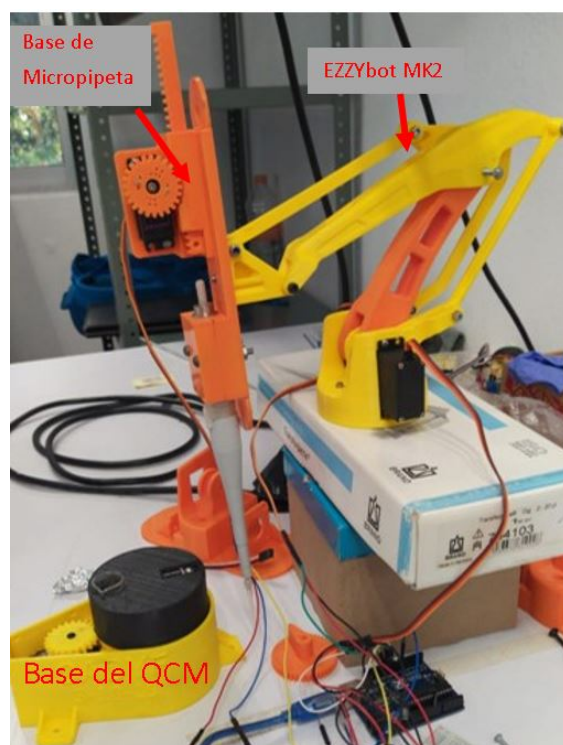


Figura 4.6. Sistema final con EEZYbot MK2 + base de pipeta + base del QCM con solución.

4.3.2. Resultados con el EEZYbot MK2 Plus

Con los resultados obtenidos con el EEZYbot MK2 con la base de la pipeta, se optó por probar una diferente versión de un brazo robótico, el Robot Arm MK2 Plus (Figura 4.7) [30]. Éste, a diferencia de su versión normal, funciona con motores a pasos, pero de igual manera presenta errores aleatorios en las trayectorias, por lo que no se pudieron obtener repeticiones en cuanto a la trayectoria requerida para poder hacer depósitos con este sistema. Se usó el mismo esquema de movimientos presentado en el diagrama de flujo de la Figura 4.4.

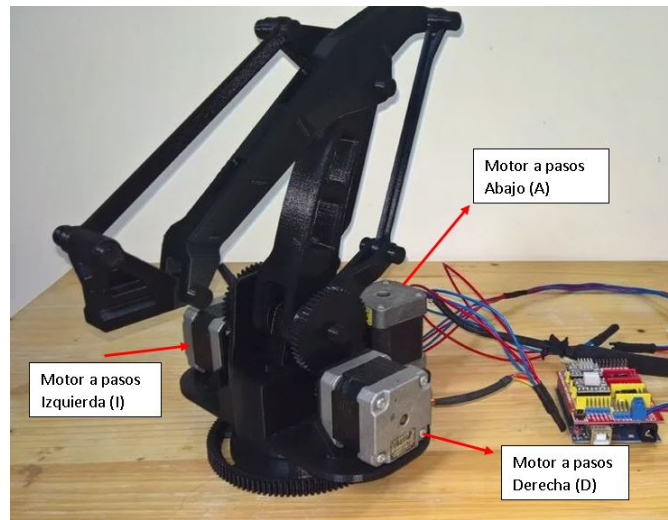


Figura 4.7. EZZYbot MK2 plus [30].

4.4. Sistema final de *drop-casting* automatizado

Debido a los resultados obtenidos por los brazos modificados, se cambió el enfoque del mecanismo para el sistema de depósito. Se modeló una base circular con la ayuda del programa Build 3D, en la cual se pudieran poner el cristal QCM en un extremo y la solución a usar en otro extremo, esta base está descrita en el capítulo 3.7. A esta base se le adaptó el mismo modelo de actuador lineal usado en la pipeta para lograr un movimiento aislado en una dirección, esto ayudó a que fuera más fácil de mover el cristal y se logró una mayor precisión en la rutina de movimientos del depósito.

Se construyó una base de madera que nos permitiera montar el mecanismo de la pipeta automatizada y el actuador lineal que puede mover al QCM y la solución a depositar (Figura 4.8a), esto ya nos dio una repetibilidad en el posición del depósito de la solución sobre el QCM. Por último, se desarrolló en un script (Apéndice A.0.3) que integra todas las funciones y facilita el uso al usuario con una interfaz gráfica que tiene las funciones de: elegir el puerto serial a utilizar, el número de depósitos a realizar y el poder visualizar en tiempo real el movimiento del servomotor(Figura 4.8c).

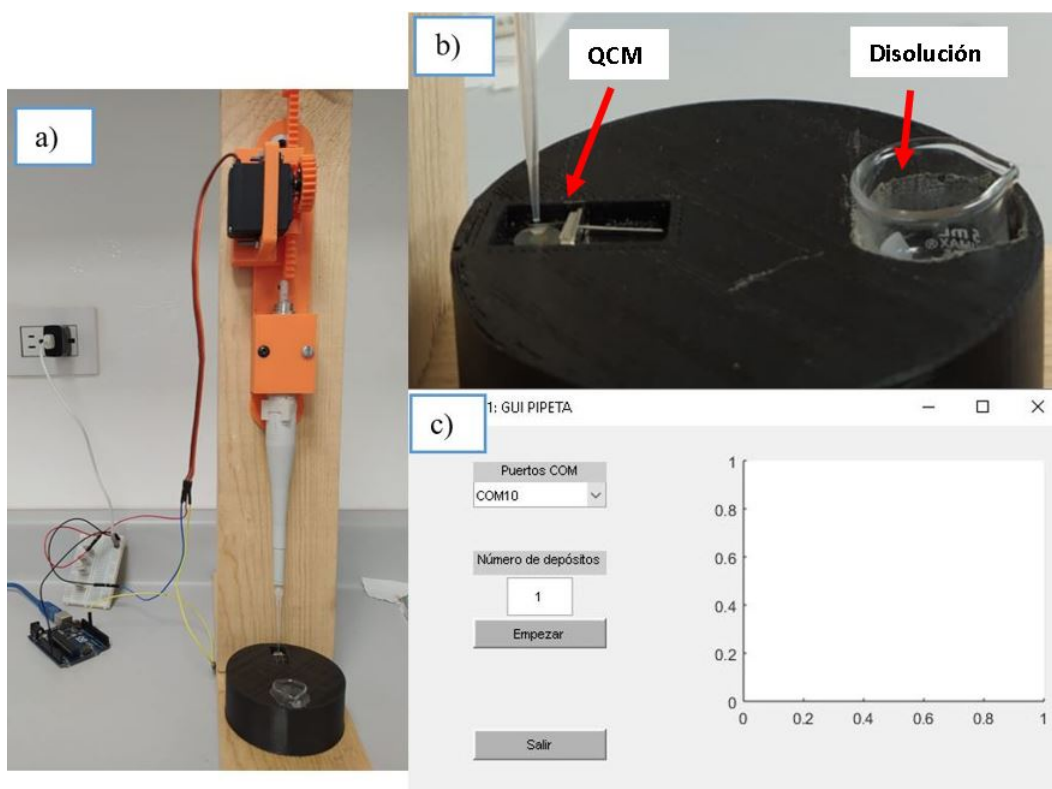


Figura 4.8. Sistema de depósito automatizado *drop-casting*.

La rutina con la cual funciona este sistema final consiste en los siguientes pasos:

1. Colocar el QCM en la base.
2. Iniciar la interfaz gráfica.
3. Seleccionar el puerto de comunicación.
4. Escribir el número de depósitos a realizar.
5. Pulsar el botón iniciar.
6. Se inicia el proceso de extracción y se acerca el vial o vaso a la pipeta.
7. Ya con la disolución a depositar en la micropipeta se inicia el proceso de depósito.
8. Se acerca a la micropipeta la base con el QCM y se realiza el depósito.
9. Se hace una pausa de 3 segundos.
10. Se retrae la base y se voltea el QCM a la cara sin película.
11. Se repiten los pasos del 5 al 9.
12. El QCM ya tiene película por ambas caras.

4.5. Modelo 3D

Como parte del trabajo se modeló en 3D (Figura 4.9) el sistema fabricado de depósito por *drop-casting* automatizado, dicho sistema tiene medidas de 40 cm largo 48.5 cm de alto y 9 cm de ancho, el modelo se realizó con ayuda del programa 3D Build. Una de las principales ventajas que tiene el contar con el sistema modelado digitalmente es que

se pueden implementar cambios y probar si son funcionales o no, por ejemplo, se puede analizar si tiene alguna ventaja cortar alguna pieza o cambiar la orientación de la pipeta hacia la base, ya que en este momento se encuentran de frente, pero existe la propuesta de que en lugar de que la base del QCM con la disolución ingrese de manera frontal, ésta entre por un costado de la micropipeta y esto proporcione una ventaja al momento de extraer la solución (Figura 4.10).

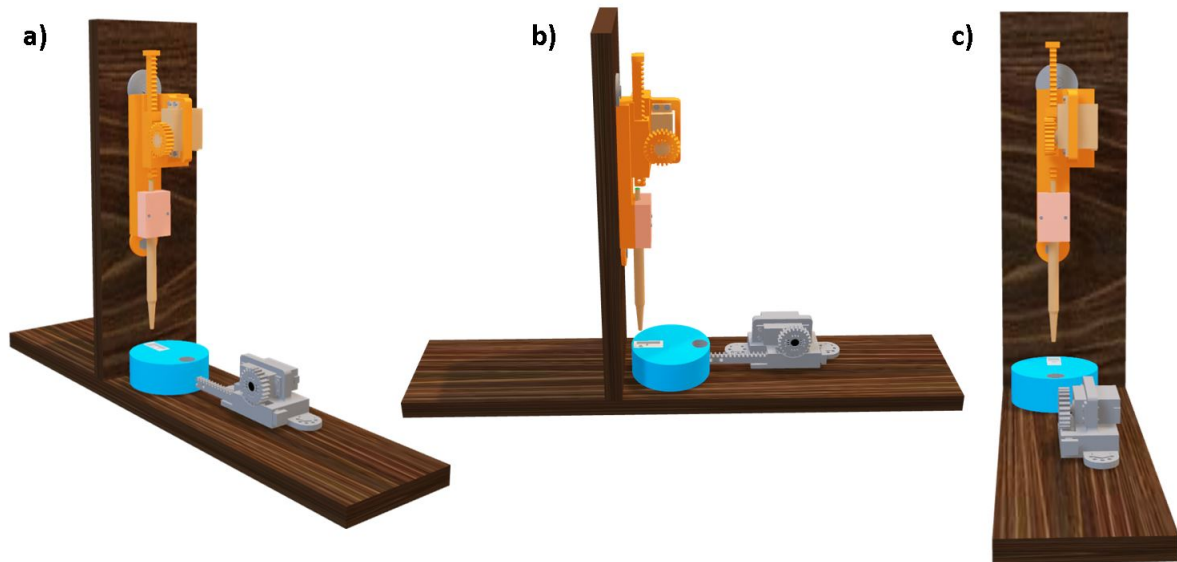


Figura 4.9. Vista frontal del modelo 3D del sistema automatizado de depósito *drop-casting* final.

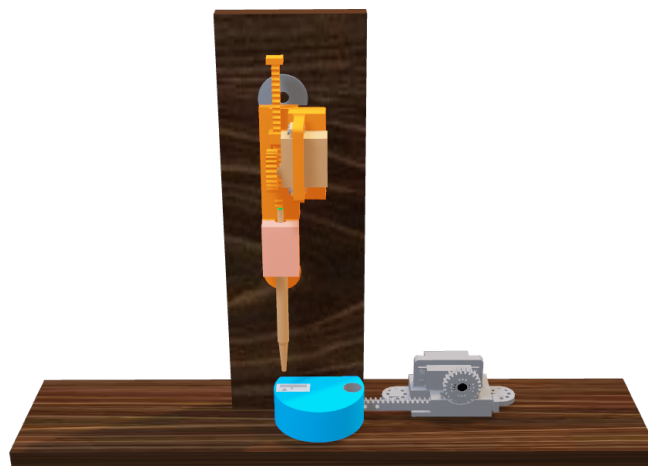


Figura 4.10. Modelo 3D del sistema automatizado de depósito *drop-casting* final con modificaciones.

4.6. Casting manual

Es importante analizar resultados previamente obtenidos del método de depósito manual por *casting* (Figura 4.11), ya que éste será el punto de partida para comparar los resultados obtenidos con el método automatizado y nos puede dar una medida punto de cuánta eficiencia y qué tanto se está ganando al automatizar este método.

Durante la licenciatura [19] se fabricaron y caracterizaron 3 sensores con película sensible de etil celulosa con espesor de $0.2\mu\text{m}$. Para su elaboración se realizaron 14 depósitos, lo que nos habla de una eficiencia de un 21.4%. Es importante mencionar que se requiere de una gran cantidad de tiempo en caso de no obtener el espesor deseado, ya que para poder reutilizar un QCM se tiene que realizar una limpieza en un vaso de precipitado con cloroformo y usar un baño ultrasónico por 15 minutos para disolver la película.

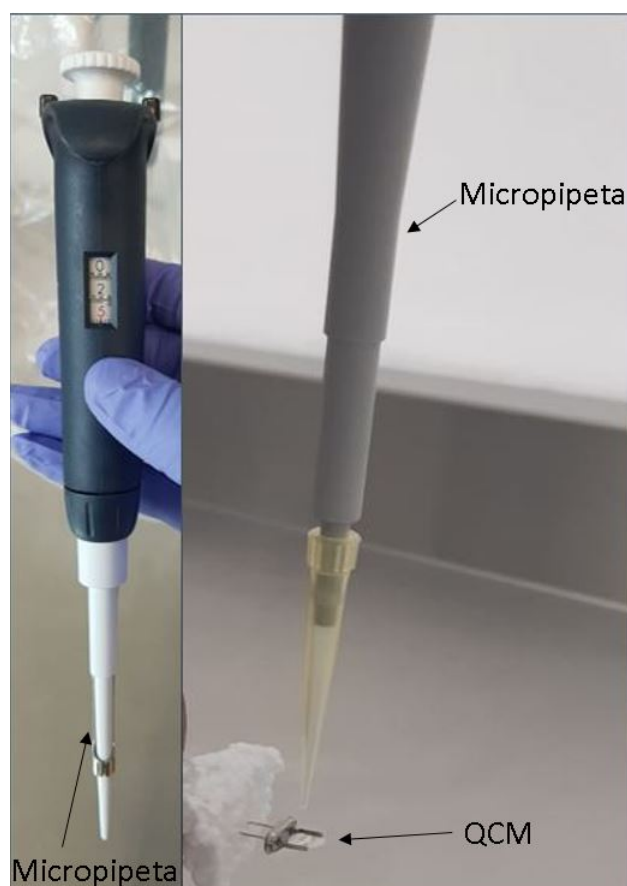


Figura 4.11. Método manual de depósito por *drop-casting*.

4.7. Espesores obtenidos con el sistema automatizado de depósito *drop-casting*

Se depositaron 8 cristales como primera prueba del sistema de depósito, se obtuvieron las curvas de barridos de frecuencia para cada sensor (Figura 4.12) y se observó una me-

jora en la cercanía de los valores de espesor entre cada uno. En la Tabla 4.1 tenemos los valores de f_o *UV-Ozono*, que es el pico de resonancia del cristal sin material depositado en su superficie; también tenemos f_o *Película*, el cual es el pico de resonancia del cristal ya con la película sensible depositada. Se puede observar que hay un cambio entre el valor con y sin película en la superficie, este cambio lo expresamos como Δf , que es la diferencia de los picos de resonancia. Con estos valores se calcularon los espesores del primer lote de sensores, se obtuvo un promedio en espesor para el lote de $0.126 \mu m$ y una diferencia de $0.05 \mu m$ entre cada sensor.

Este lote tiene 2 sensores que no entran en el intervalo promedio, por lo que se debe analizar por qué se tiene este error. Si no se toman en cuenta los valores en negritas de la Tabla 4.1, debido a que no cuentan con un espesor mayor a $0.1 \mu m$, tenemos un promedio de espesor de $0.149 \mu m$ y una diferencia de espesor de $0.03 \mu m$ entre cada sensor. También es importante resaltar la mejora en la posición de la gota de la disolución depositada sobre el QCM (Figura 4.13). Tomando el tamaño de la gota de disolución a depositar (2.4 mm de diámetro) en comparación con el tamaño del electrodo (2.5 mm de diámetro), se tiene un 96 % de área efectiva para la detección de COVs.

Se realizó un análisis con la técnica de distribución de Gauss (Figura 4.15) que nos permite ver en dónde se encuentran los valores de espesores reales en comparación con los valores dados por la distribución normal. Se puede observar que se tienen 3 valores que pasan los límites de $\pm 1\sigma$, lo que puede significar que los sensores se salen del rango establecido. Sin embargo, son necesarios más datos para tener una mejor idea de cuántos sensores son útiles fuera de este criterio de σ , ya que sensores debajo de -1σ no son útiles debido a su poca película sensible a diferencia de sensores que pasen de 1σ .

Tabla 4.1: valores obtenidos por el sistema de depósito automatizado.

Sensor	1	2	3	4	5	6	7	8
f_o <i>UV-Ozono</i> (kHz)	29.988	29.9863	29.9874	29.9865	29.9862	29.9865	29.9907	29.9864
f_o <i>Película</i> (kHz)	29.972	29.9625	29.9417	29.9494	29.9557	29.9476	29.9591	29.9769
Δf (kHz)	-16.0	-23.8	-45.7	-37.1	-30.5	-38.9	-31.6	-9.5
<i>Espesor</i> (μm)	0.069	0.103	0.197	0.160	0.131	0.168	0.136	0.041

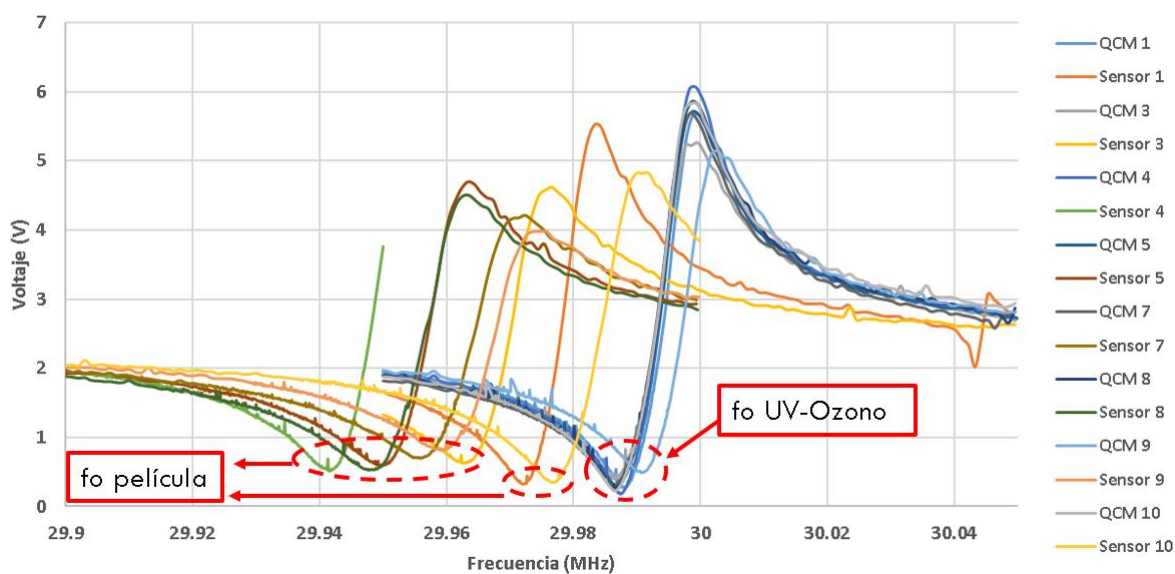


Figura 4.12. Gráfica de barridos de frecuencia de los 8 sensores obtenidos.

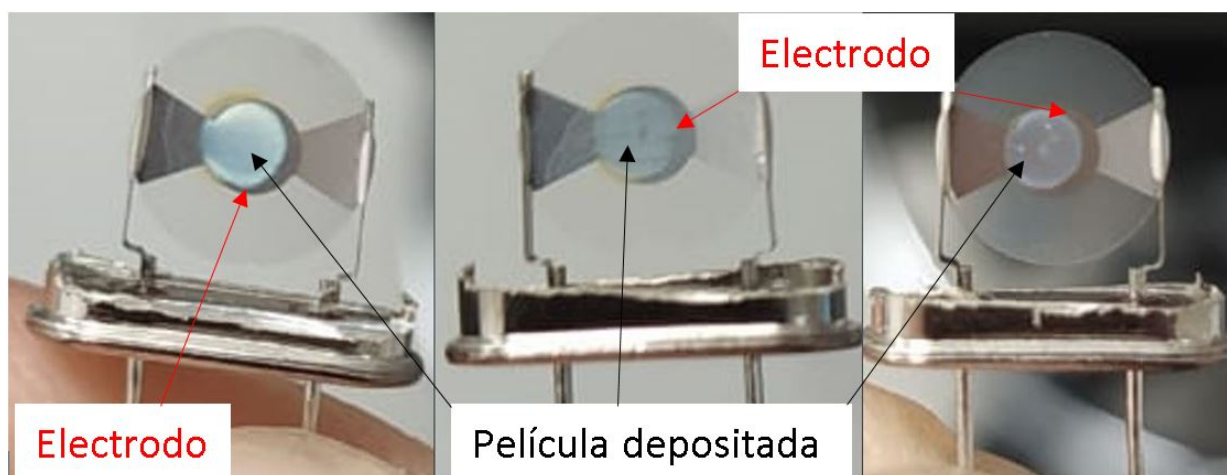


Figura 4.13. Posición de gota con disolución depositada sobre el electrodo del QCM.

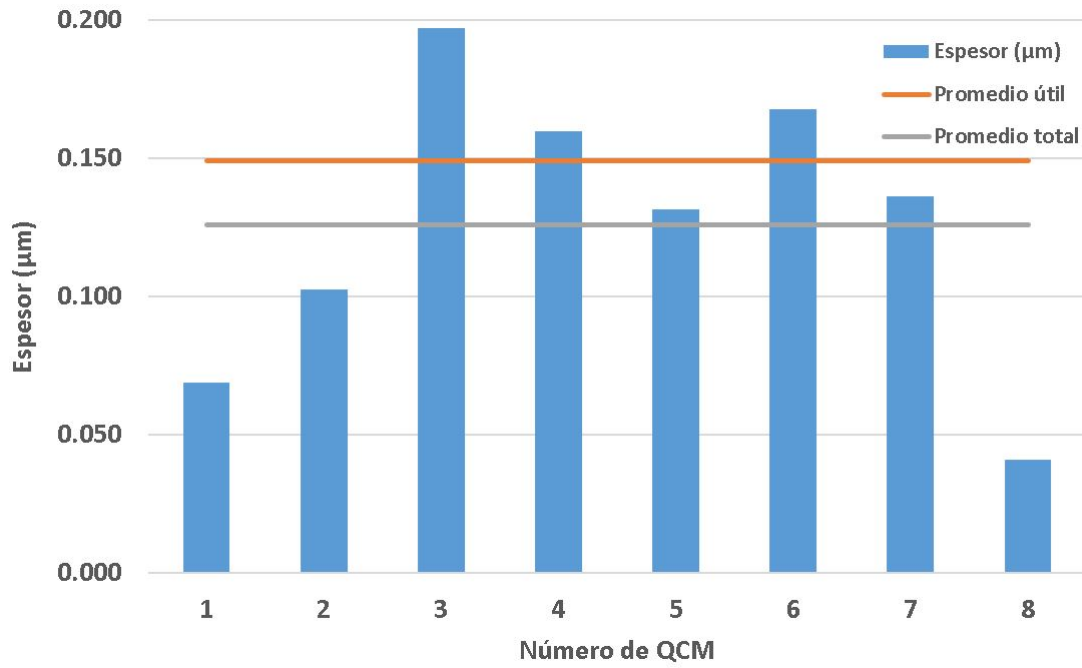


Figura 4.14. Gráfica de QCM contra promedios de espesores (μm).

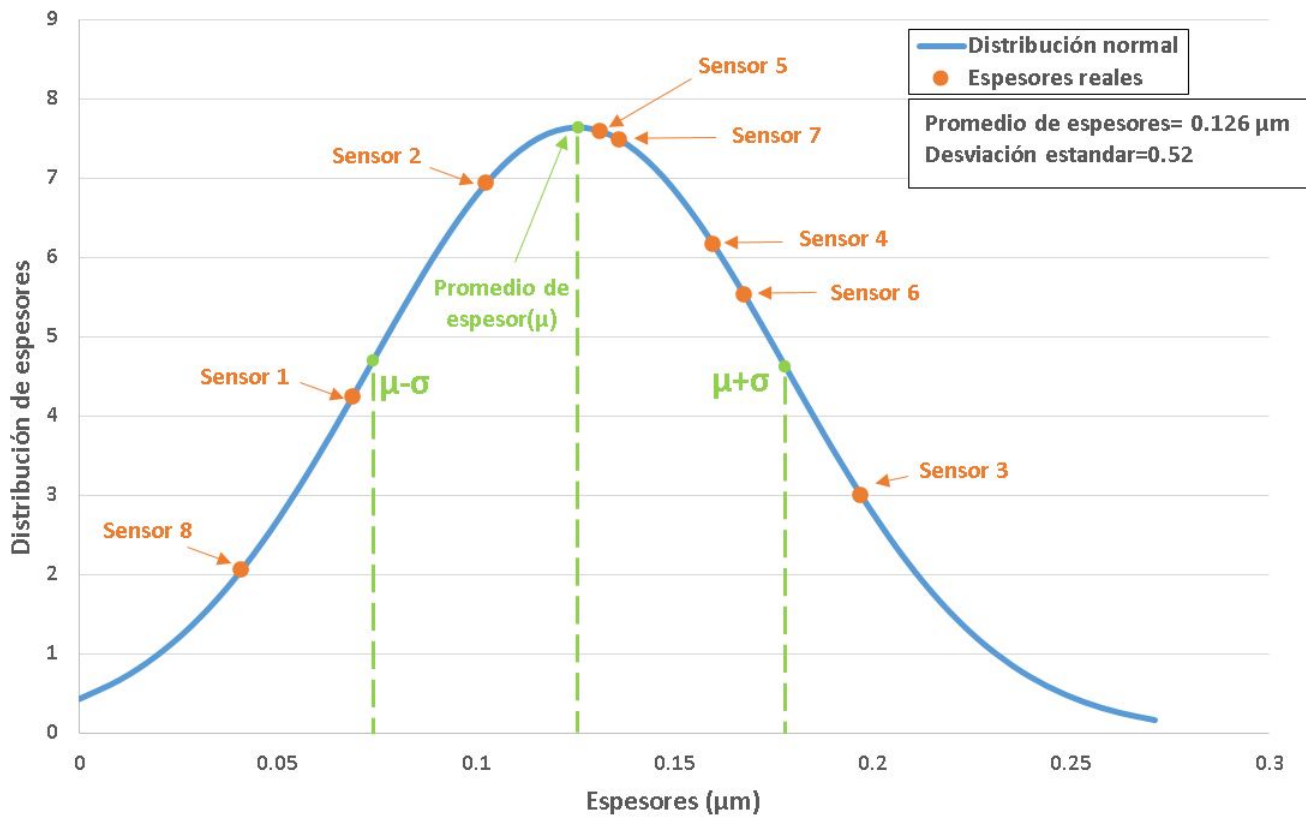


Figura 4.15. Gráfica de distribución normal en comparación con los espesores reales.

Capítulo 5

Conclusiones

- En el presente trabajo se realizó la automatización del método de depósito *drop-casting*.
- Se caracterizó una pipeta microlítica para depositar un volumen de $2 \mu\text{l}$, dicha pipeta fue desarmada para que se pudiera usar de nuevo ya que se encontraba dañado el mecanismo de calibración de volumen.
- Se implementó una micropipeta automatizada con un actuador lineal.
- Se realizó una comparación entre el funcionamiento de dos brazos robóticos, EZZYbot ARM MK2 e EEZYbot ARM MK2 Plus, para automatizar el método de depósito por *drop-casting* donde se obtuvieron resultados aceptables en cuestión del movimiento, pero no lo suficiente en la repetibilidad de las trayectorias.
- Se modeló una base circular en 3D en la cual se puede colocar el QCM en un extremo y en otro extremo un recipiente con la solución a depositar.
- Se modeló en computadora el sistema real del método automatizado de depósito *drop-casting*, el cual sirve para facilitar las modificaciones que se necesiten o se piensen realizar antes de cambiar el sistema real.
- Se fabricó un sistema de automatizado del método de depósito por *drop-casting* que consta de una base fija para una pipeta microlítica automatizada y otra base circular para un QCM y un recipiente con solución a depositar, esta base circular es movida por un actuador lineal.
- Se obtuvo en promedio gotas depositadas de disolución 2.4 mm de diámetro y el electrodo del QCM tiene un valor de 2.5 mm de diámetro, lo que nos indica que en promedio se tiene un 96 % de superficie depositada sobre el electrodo.
- Se realizó una interfaz para el sistema de depósito automatizado, la cual nos permite controlar el número de depósitos a realizar y nos controla la duración, algo que no se contaba en la aplicación manual del método de *drop-casting*.
- Se realizó un primer lote de prueba con el sistema automatizado de depósito y se obtuvieron valores de espesores con un promedio de $0.149 \mu\text{m}$ y una varianza de

0.03 μm ($\pm 10\%$). Se necesitan más pruebas de depósito para la caracterización del sistema por completo.

5.1. Trabajo a futuro

- Obtener más datos de sensores depositados con el sistema automatizado *drop-casting*.
- Variar el volumen a depositar sobre el QCM.
- Probar distintas películas sensibles a depositar.
- Implementar sensores de humedad y temperatura al momento de realizar los depósitos.
- Fabricar un sistema de protección del medio ambiente para el sistema de depósito *drop-casting* automatizado.
- Probar los sensores obtenidos con el sistema automatizado de depósito en el sistema estático.
- Probar la posibilidad de reemplazar un sensor en un arreglo de sensores generados con el sistema de depósito *drop-casting* automatizado.

5.2. Trabajos presentados

- Este trabajo fue presentado en el LXIII Congreso Nacional de Física en Michoacán en octubre de 2020, en su modalidad en línea.

Apéndice A

Scripts de programación

A.0.1. Ecuación de curva en forma S

```
1  y = formaS(t,a,b,c) Esta funcion define la llamada funcion S-shape
2  definida por la ecuacion 3.8-9 del Libro de Procesamiento de Imagenes
3  de Rafael C. Gonzalez, en la pagina 177 de la 3a edicion.
4
5  Los parametros que se requieren para su funcionamiento son:
6  t      Un escalar (array) que define la variable independiente
7  a      Un escalar que define el limite inferior de la funcion
8  b      Un escalar que define el punto de inflexion
9  c      Un escalar que define el limite superior de la funcion
10 Los parametros que se entregan son:
11 y      Un escalar (array) que define la funcion S-shape
12
13 %PROGRAMA PRINCIPAL-----
14 function y=formaS(t,a,b,c)
15 % Determinamos el tamaño del vector
16 numDatos=length(t);
17 for z=1:numDatos
18     if t(z)<a % Si la distancia es menor que limite inferior no hay
19                                     movimiento
20         y(z)=0;
21     elseif a<=t(z) & t(z)<=b % Empieza el movimiento lento
22         y(z)=2*( (t(z)-a)/(c-a) ).^2;
23     elseif b<t(z) & t(z)<=c % Empieza a crecer exponencialmente
24         y(z)=( 1 - 2*( (t(z)-c)/(c-a) ).^2 );
25     elseif t(z)>c % Estabilizacion constante
26         y(z)=1;
27     end
28 end
end
```

A.0.2. Función para mover servomotores

```

1 posFinal=MoverServo(posActual , posFinal , Servo , puertoSer , verPlot)
2 Esta funcion permite cambiar la posicion del servo de interes .
3 los parametros que se requieren para su funcionamiento son:
4 posActual , posFinal      son escalares que determinan las posiciones
5                             actuales y finales del servo , los valores son
6                             aproximadamente las posiciones angulares .
7 Servo                     Un escalar que determina el servo que se desea
8                             mover. 0=servoAbajo ,1=servoIzq ,2=servoDer .
9 puertoSer                 El nombre del puerto serial que se utiliza para
10                            la comunicacion con la tarjeta de Arduino .
11 verPlot                   Escalar que determina si se visualiza o no la
12                            posicion en el tiempo , verPlot=1 se muestra .
13 Los parametros que se entregan son la posicion final(posFinal) .
14
15 %% PROGRAMA PRINCIPAL _____
16
17 function posFinal=MoverServo(posActual , posFinal , Servo , puertoSer , verPlot)
18 % Calculamos el incremento angular .
19 deltaTheta=posFinal-posActual ;
20 % Determinamos el servo a mover
21 pinServo=-1;
22 if Servo==0
23     % Servo Abajo
24     pinServo=103;
25 elseif Servo==1
26     % Servo Derecha
27     pinServo=106;
28 elseif Servo==2
29     % Servo Izquierda
30     pinServo=107;
31 else
32     disp( 'Servo_no_encotrado ' )
33 end
34 if posActual<256 && posFinal<256 posActual>0 && posFinal>0 && pinServo~= -1
35     for n=1:abs(deltaTheta)
36     % Se actualiza la posicion del servo
37     paso(n)=posActual+formaS(n,0 ,abs(deltaTheta)/2 ,abs(deltaTheta))*
38         deltaTheta ;
39     % Graficamos posicion angular en el tiempo
40     if verPlot==1
41         plot(paso , 'd-' )
42     end
43     fwrite(puertoSer ,[56 , pinServo , paso(n)] , 'uint8 ' );
44     % Se lee la respuesta de Arduino
45     fscanf(puertoSer);
46     pause(.01)
47 end
48 else
49     disp( 'Valores_fuera_de_rango ' )
50 end

```

A.0.3. Script final

```

1 function GUIPIPETA()
2 close all
3 global Actuador puertoS
4 %% 01 Inicializacion de variables y procesos
5 puerto=1;
6 Pipeta=0;
7 menupuertos={};
8 % Buscamos puertos seriales
9 puertoS=instrhwinfo('serial');
10 % mostramos las opciones disponibles
11 if isempty(puertoS.AvailableSerialPorts)
12 % No Hay puertos
13 menupuertos={'No_hay_puertos'};
14 else
15 menupuertos=puertoS.AvailableSerialPorts;
16 end
17
18 % Parametros por defecto
19 NumExtraccion='1'; % Numero de extracciones a realizar
20 %% 03 FUNCIONES ASOCIADAS A los Elementos graficos
21 % Funcion para elegir puerto serial y abrirlo
22 function F_menupuertos(source,~)
23 puerto=get(source,'value');
24 clc
25 if isempty(puertoS.AvailableSerialPorts)
26 % No hay puertos
27 disp('No_hay_puertos')
28 else
29 Pipeta=serial(puertoS.AvailableSerialPorts(puerto),'baudrate',115200);
30 fopen(Pipeta);
31 disp(['se_abrio_el_puerto:',puertoS.AvailableSerialPorts(puerto) ])
32 end
33 end
34 % Funcion para enviar la instruccion deseada
35 function F_enviar(~,~)
36
37 if isempty(puertoS.AvailableSerialPorts) || Pipeta==0
38 clc
39 disp('No_hay_puertos_disponibles')
40
41 disp('Comando_no_ejecutado')
42 else
43 tic
44 % Activacion individual de servos
45 fprintf(Pipeta,'%s','6g1');
46 pause(1);
47 fprintf(Pipeta,'%s','6j1');
48 pause(1);
49 fprintf(Pipeta,'%s','6k1');
50 pause(1);
51 fprintf(Pipeta,'%s','6l1');
52 pause(.01)
53 % Pines servos

```

```

54 servoAbajo=0;
55 servoDerecha=1;
56 servoIzquierda=2;
57 disp('Servos_activados')
58
59
60 % Procesos de extraccion y deposito
61 for n=1:str2double(NumExtraccion)
62     % Movemos la base del QCM para atras
63     posServoIzq=MoverServo(90,18,servoIzquierda,Pipeta,1);
64     pause(1);
65     input('Coloque_el_QCM_la_depositar_y_presione_para_extraer_solucion...')
66     % Empezamos el proceso de extraccion
67     posServoAba=MoverServo(90,40,servoAbajo,Pipeta,1);
68     pause(1)
69     posServoAba=MoverServo(posServoAba,90,servoAbajo,Pipeta,1);
70     pause(1);
71     input('Presione_para_regresar_la_base_al_origen_y_empezar_el_deposito...')
72     % Regresamos base al origen
73     posServoIzq=MoverServo(posServoIzq,98,servoIzquierda,Pipeta,1);
74     pause(2);
75     % Funcion Deposito
76     posServoAba=MoverServo(90,5,servoAbajo,Pipeta,1);
77     pause(1)
78     posServoAba=MoverServo(posServoAba,90,servoAbajo,Pipeta,1);
79     pause(1);
80     input('Presiona_para_siguiete_extraccion')
81     end
82     end
83     toc
84     end
85 % Funcion para actualizar la unidad del actuador
86 function F_NumExtraccion(source,~)
87     NumExtraccion=get(source,'string');
88     end
89 % Funcion para salir del GUI y cerrar el puerto serial
90 function F_salir(~,~)
91     if isempty(puertoS.AvailableSerialPorts) || Pipeta==0
92         clc
93         close all
94         % No Hay puertos
95         disp('Salimos_y_no_abrimos_ningun_puerto')
96         else
97             clc
98             fclose(Pipeta);
99             disp(['Se_cerro_correctamente_el_puerto_serial:',puertoS.
100                 AvailableSerialPorts(puerto) ])
101             close all
102         end
103     end

```

Bibliografía

- [1] Moreno, I. La nariz electrónica: Estado del arte. *Revista Iberoamericana de atomática e informática industrial*, 6(2019), 76-91. RIAI Base de datos.
- [2] Stetter, J. R., Penrose, W. R. Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensor Arrays (Electronic Noses): Past, Present, and Future. *Sensors Update*, 10(1)(2002), 189–229. doi:10.1002/1616-8984(200201)10:1;189::aid-seup189;3.0.co;2-n
- [3] Persaud, K., Dodd, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 299(5881)(1982), 352–355. doi:10.1038/299352a0
- [4] Environmental Protection Agency. (2017) Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality. 20 de julio de 2020, de EPA Sitio web: www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality fbclid=IwAR1jFZFP4pj6qou5YxFfPbjaV27rMTH3wDwu1M1quhjlYCPHY0kVNVyr8GM
- [5] Eslamian, M., Zabihi, F. Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices. *Nanoscale Res Lett* 10, 462 (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1168-9>
- [6] Brian, D., y Eslamian, M. Design and development of a coating device: Multiple-droplet drop-casting (MDDC-Alpha). *Review of Scientific Instruments*, 91(3)(2020), 033902. doi:10.1063/1.5129699
- [7] Gardner, J. W., Bartlett, P. N. *Electronic Noses: Principles and Applications*. Oxford University Press 1-5(1999).
- [8] Pallas Areny, R. (2005). *Sensores y acondicionadores de señal*. (4ªed.). S.A. MARCOMBO.
- [9] Muñoz-Aguirre S., Lopez-Casique A., Alcántara-Iniesta S., Castillo-Mixcoatl J., Beltrán-Perez G., Muñoz-Aguirre N. High-Resolution Gas/Odor Sensors Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance. *Sensors and Materials*. 26(2014) 131-136.
- [10] Arnau, A. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer-Verlag. Berlin. 1-100, 2004.
- [11] The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. (-). Glosario. 07 de agosto del 2018, de U.S. EPA Sitio web: <https://brownfieldstsc.org/glossary.cfm?q=1>

- [12] Absorción. Sitio: Definición ABC. Fecha: 25/03/2009. Autor: Florencia Ucha. URL: <https://www.definicionabc.com/general/absorcion.php>
- [13] Osorio-Arrieta, D., Muñoz-Mata, J., Beltrán-Pérez, G., Castillo-Mixcóatl, J., Mendoza-Barrera, C., 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*, 18(8)(2018), 2475. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/s18082475>
- [14] Arnau, A. (2008). *Piezoelectric Transducers and Applications*. Berlin. Springer.
- [15] Sidley chemical. (2016). Etil celulosa. 11 de febrero del 2017, Sidley CHEMICAL CO.,LTD. Sitio web: www.celluloseether.com/etil-celulosa
- [16] Muñoz-Aguirre, S., Nakamoto, T., y Moriizumi, T. Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105(2)(2005), 144–149. doi:10.1016/j.snb.2004.05.063
- [17] Grate, J.W., Clusty M., Surface acoustic wave vapor sensors based on resonator devices, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1719–1727.
- [18] Ge, C., Xie, C., y Cai, S. Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3)(2007), 53–58. doi:10.1016/j.mseb.2006.10.006
- [19] Bravo, A.(2018). Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en función de espesor y concentración (tesis de licenciatura). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
- [20] Mohammadzadeh, A., Naghib Zadeh, S. K., Saidi, M. H., y Sharifzadeh, M. Mechanical engineering of solid oxide fuel cell systems: geometric design, mechanical configuration, and thermal analysis. *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells*(2020), 85–130. doi:10.1016/b978-0-12-815253-9.00003-3
- [21] Tower pro. (2014). MG995. 20 de mayo del 2020, de Tower pro Sitio web: <https://www.towerpro.com.tw/product/mg995/>
- [22] Luis Llamas. (2015). Salidas analógicas PWM en Arduino. 20 de septiembre de 2020, de LuisLlamas Sitio web: <https://www.luisllamas.es/salidas-analogicas-pwm-en-arduino/>
- [23] Tower Pro. (2014). SG5010. 20 de julio de 2020, de Tower Pro Sitio web: <http://www.towerpro.com.tw/product/sg5010-4/>
- [24] Nate DiSalvo. (2018). Modified servo linear actuator. 20 de mayo del 2020, de Thingiverse Sitio web: <https://www.thingiverse.com/thing:2765586>
- [25] Carlo Franciscone. (2016). EEZYbotARM MK2. 20 de mayo de 2020, de Thingiverse Sitio web: <https://www.thingiverse.com/thing:1454048>

-
- [26] Jacky Le. (2017). Robot Arm MK2 Plus (Stepper Motor in Used). 20 de mayo de 2020, de Thingiverse Sitio web: <https://www.thingiverse.com/thing:2520572>
- [27] Luis Llamas. (2016). Controlar un servo con Arduino. 20 de septiembre de 2020, de LuisLlamas Sitio web: <https://www.luisllamas.es/controlar-un-servo-con-arduino/>
- [28] Kakaei, K., Esrafil, M. D., Ehsani, A. Graphene and Anticorrosive Properties. Graphene Surfaces - Particles and Catalysts,(2019), 303–337. doi:10.1016/b978-0-12-814523-4.00008-3
- [29] Carlo Franciscone. (2016). EEZYbotARM MK2. 7 de noviembre del 2019, de Thingiverse Sitio web: <https://www.thingiverse.com/thing:1454048>
- [30] Jacky Le. (2017). Robot Arm MK2 Plus (Stepper Motor in Used). 07 de noviembre del 2019, de Thingiverse Sitio web: <https://www.thingiverse.com/thing:2520572>
- [31] IES Valle del Saja. ¿Es la piezoelectricidad una propiedad exclusiva de los materiales inorgánicos?. noviembre 20, 2020, de Valle del Saja Sitio web: <http://www.fqsaja.com/?p=9158>
- [32] Hasan, N.H., Said, M.R., Leman, A.M. Health Effect from Volatile Organic Compounds and Useful Tools for Future Prevention: A Review. Int. J.Environmental Eng. Sci. Techn. Res. 2013, 1, 28–36.