

Benemérita Universidad Autónoma De Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas



# Estudio de los Efectos de humedad en la respuesta de los sensores de gas a base de resonador de cuarzo

Tesis presentada por Omar Sosa Ramos

Para obtener el grado de Licenciado en Física Aplicada

Asesor: Dr. Severino Muñoz Aguirre, Co-Asesor: M.C. Diana Lizeth Osorio Arrieta

Diciembre 2018

Título: Estudio de los efectos de humedad en la respuesta de los sensores de gas a base de resonador de cuarzo

Estudiante: Omar Sosa Ramos

COMITÉ

Dra. Georgina Beltrán Pérez  
Presidente

Dr. Juan Castillo Mixcóatl  
Secretario

Dr. José Lorenzo Muñoz Mata  
Vocal

Dr. Carlos Ignacio Robledo Sánchez  
Suplente

Dr. Severino Muñoz Aguirre  
Asesor

M.C. Diana Lizeth Osorio Arrieta  
Asesor

---

# Dedicatoria

A mi madre Odilia Ramos Mendoza en especial a ella ya que jamás dejó de estar ahí para mí cuando mas la necesitaba, siempre apoyandome con sus mejores ánimos así como alentándome a continuar, y a quien siempre espero contarle mis alegrías, mis tristezas, mis fracasos así como todos mis logros.

A mi padre Jose Alejandro Sosa Sanchez quien siempre me inculca la motivación por superarme día con día, quien con su ejemplo me motiva a seguir adelante y siempre me ha proporcionado de todas las herramientas necesarias para poder continuar con mis estudios sin pedir nada a cambio.

A Ivan Sosa Ramos mi hermano que aunque siempre esta compitiendo conmigo y nos peleemos por tonterías, siempre me ha ayudado cuando necesito su ayuda, ya sea con asesoramiento de algunos temas que él domina, y nunca se niega a apoyarme.

A mis tías Sarai, Abigail, Alicia, Cristina, Virginia, Luz Maria quienes siempre me han apoyado, y a quienes valoro y quiero como segundas madres, así también a toda mi familia.

A mi novia Diana Laura Casarez Carmona futura médico, a quien amo profundamente y quien me ha apoyado y motivado de una forma inimaginable para ser cada día una mejor persona y que a pesar de los múltiples problemas que hemos pasado aún continuamos viendo hacia un futuro juntos.

---

# Agradecimientos

A mi asesor de tesis el Dr. Severino Muñoz Aguirre, cuya persona tengo el gratificante gusto de conocer y ha estado apoyándome a forjarme en este mundo que es la ciencia.

Gracias a mi coasesora de tesis Diana Lizeth Osorio Arrieta quien me enseñó gran parte de lo que se necesitaba para trabajar en estos temas y que siempre me apoyo.

Gracias a Marcos Rodriguez Torres quien cuando Diana Lizeth tuvo que dejar el laboratorio me apoyo para el termino de este trabajo de investigación sin ninguna obligación.

A David Sosa Ramos mi hermano mayor quien aunque no tenga muchos pensamientos similares a los míos estuvo ahí cuando necesite de su ayuda.

A la familia de mi novia (Sra. Ana Laura, Sr. Oswaldo y a Karen ) quienes también se han ganado mi cariño por su forma de ser y de tratarme cada vez que visito su casa.

A mis amigos Efrain, Fernando, Edgar, Laura, Betzabeth, Tamariz , Munive, Rojasvertis, Sergio, Juan Pablo, Alberto, Esli, Rodrigo entre otros mas con quienes he compartido muchos buenos momentos.

---

# Índice general

<b>Dedicatoria</b>	<b>3</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>4</b>
<b>Resumen</b>	<b>9</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>10</b>
1.1. Justificación .....	11
1.2. Objetivo General.....	12
1.3. Objetivo Específicos .....	13
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>14</b>
2.1. Nariz Electrónica .....	14
2.2. Tipos de sensores de gas.....	16
2.2.1. Métodos basados en propiedades electricas .....	16
2.2.2. Métodos basados en otras propiedades .....	18
2.3. Microbalanza de Cristal de Cuarzo.....	21
2.4. Etanol.....	22
2.5. Película Sensible (Et´il-Celulosa) .....	23
2.6. Ecuación de Sauerbrey . . . . .	24
2.7. Ecuación de Concentración . . . . .	25
2.8. Tipos de Depósito . . . . .	26
2.8.1. Método de Casting . . . . .	29

---

2.9. Humedad.....	29
<b>3. Desarrollo Experimental</b>	<b>31</b>
3.1. Elaboración de sensores .....	31
3.2. Sistema Dinámico .....	32
3.2.1. Control de Humedad Relativa.....	33
3.2.2. Cámara generadora COV .....	38
3.2.3. Control de válvulas .....	39
3.2.4. Flujometros .....	40
3.2.5. Circuito Oscilador .....	41
3.2.6. Frecuencímetro .....	42
3.3. Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico .....	42
<b>4. Resultados</b>	<b>45</b>
4.1. Control de Humedad Relativa .....	45
4.2. Características del QCM usado como sensor .....	46
4.3. Caracterización del QCM respecto a la humedad relativa .....	47
4.4. Análisis de las curvas de respuestas .....	51
<b>5. Conclusiones</b>	<b>54</b>
5.1. Trabajo a Futuro .....	55

---

# Índice de figuras

2.1. Esquema general de una nariz electrónica. ....	15
2.2. Estructura de un sensor basado en oxido metálico semiconductor [16]. .	17
2.3. Estructura de un sensor basado en el uso de polimeros [16].....	18
2.4. Estructura de un sensor basado en nanotubos de carbono [16]. ....	18
2.5. Sensor de gas de fuente IR (a) basado en la espectrometría de absorción básica, (b) Con referencia a un filtro/detector [16]. ....	19
2.6. Estructura de un sensor acustico [16]. ....	20
2.7. Estructura general de un pellistor [23]. ....	20
2.8. QCM comercial. ....	21
2.9. QCM sin la cubierta metálica. ....	21
2.10. Principio físico de como funciona el sensor a base de QCM. ....	22
2.11. Molécula Etanol [26]. ....	23
2.12. Molécula de etil-celulosa [25]. ....	24
2.13. Método Inmersión. ....	26
2.14. Método de evaporación. [16] ....	27
2.15. Método de Spray ....	28
2.16. Método de atomización ultrasónica [16]. ....	28
2.17. Metodo Casting.....	29
3.1. Esquema grafico de la respuesta transitoria (I) y en estado estable (III)	32
3.2. Sistema Dinámico ....	33
3.3. Sistema Dinámico ....	33

---

3.4. Interfaz LabView Control de Humedad .....	35
3.5. Camara generadora humedad controlada.....	35
3.6. Diagrama de flujo de como funciona el control de humedad relativa. . .	36
3.7. Sensor Digital Humedad Relativa y Temperatura DHT22.....	36
3.8. Humidificador Ultrasonico .....	37
3.9. Silica gel con indicador de saturación. ....	38
3.10. Filtro de humedad a base de silica gel.....	38
3.11. Esquema de la camara generadora COV.....	39
3.12. Camara generadora COV en su baño térmico .....	39
3.13. Valvulas Asco 2 vias. ....	40
3.14. Esquema gráfico del control mediante las Válvulas Asco 2 vias. ....	40
3.15. Flujometros GFC Mass Flow Controllers.....	41
3.16. Circuito Oscilador Esquema electrónico. ....	41
3.17. Frecuencimetro 1 punto por segundo .....	42
3.18. Control de Humedades Relativas .....	44
4.1. Humedad Alcanzada vs Humedad Deseada .....	45
4.2. Control de Humedades Relativas .....	46
4.3. Frecuencia sensor vs Tiempo.....	48
4.4. $\Delta f$ vs <i>Tiempo</i> .....	48
4.5. $\Delta f$ vs Humedad Relativa.....	49
4.6. $\Delta f$ vs Humedad Relativa a 3 diferentes concentraciones.....	50
4.7. $\Delta f$ vs Concentracion [ppm] a 7 diferentes humededes .....	51

---

# Resumen

El estudio de la respuesta a diferentes humedades relativas es necesario para poder caracterizar sensores de gas en un sistema dinámico en tiempo real, la humedad relativa es un parámetro importante a considerar debido a que afecta la respuesta de nuestros sensores de forma considerable. Para este trabajo se desarrolló un sistema capaz de controlar la humedad relativa en un rango de 20 % HR a 80 % HR. Se utilizó el sistema dinámico, el cual se ocupa para obtener las mediciones de la respuesta de nuestro sensor a diferentes concentraciones de gas y diferentes humedades relativas. Todo el sistema dinámico se controla por medio de la computadora y microcontroladores. En el presente trabajo se muestran los resultados que se encontraron de la respuesta de nuestro sensor a base de una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) a diferentes concentraciones y diferentes humedades relativas. Finalmente se presenta la ecuación que determina el valor de la concentración de gas (etanol) en términos de los valores del cambio de respuesta en la frecuencia de oscilación de nuestro sensor y el valor de la humedad a la cual fue expuesto.

Palabras Clave: Control de humedad relativa, Sensor de gas, QCM.

---

# Capítulo 1

## Introducción

En pleno siglo XXI la tecnología que se enfoca en la detección de gases ha sido ampliamente investigada, sin embargo aún nos queda mucho camino por recorrer para poder simular los alcances olfativos de nuestra propia nariz. En general los sensores de gas que se han desarrollado tienen como principal aplicación la detección de fugas de gas, por lo que su desarrollo ha llamado la atención en diversos sectores industriales así como también para la investigación. Existen diferentes tipos de sensores de gas los cuales son utilizados para elaborar narices electrónicas tales como: los basados en semiconductor de óxido metálico (Metal-Oxide Semiconductor), los de ondas acústicas de superficie (Surface Acoustic Wave, SAW), ópticos, los de fotoionización, los basados en resistencia y los de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Se decidió trabajar con estos últimos para la detección de compuestos orgánicos volátiles y en específico etanol, debido a su simplicidad de fabricación y su bajo costo. Los QCM son usados en distintos ámbitos debido a su fácil control, además de que son ultrasensibles a los cambios de concentraciones de gas generando altas respuestas provocando un cambio de frecuencia de oscilación del cuarzo. Desafortunadamente presentan problemas comunes ante factores ambientales como lo son la temperatura y la humedad por lo que es necesario compensar estos factores en el estudio de sus respuestas.

Durante el presente trabajo se desarrolló y utilizó un sistema electrónico para medir la respuesta transitoria y en estado estable, el cual está basado en un control de hu-

medad relativa, un generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos en conjunto con un sistema de válvulas. El sistema se controla por medio de la ayuda de diferentes dispositivos como son: sensores comerciales de humedad y temperatura (DHT22), microcontrolador pic (16F877A), así como una computadora donde se almacenan los datos para su análisis, entre otros elementos.

Se realizaron mediciones en un barrido de humedades que abarquen desde el menor valor posible de humedad  $\approx 0\%$  hasta el mayor valor posible  $\approx 99\%$  de humedades relativas, y así poder encontrar una estrategia que nos permita compensar esta variable. También se estudiara la relación del efecto de la humedad sobre la respuesta a diferentes concentraciones de etanol con una película sensible de etil celulosa. Se encontró que la respuesta es muy estable y confiable, además de que tiene alta reproducibilidad. Después para el análisis de la respuesta transitoria de los sensores en el sistema dinámico es necesario encontrar el ajuste que coincida mejor con la curva de respuesta[1]. Para su análisis de la respuesta estable de los sensores en el sistema dinámico se encontró el valor constante de la respuesta es decir, cuando el sensor se ha estabilizado.

## 1.1. Justificación

El desarrollo tecnológico ha tenido como principal objetivo simplificar la vida del ser humano, desde los primeros inventos tales como la rueda hasta los dispositivos electrónicos actuales, todos han hecho que las actividades de la vida diaria del humano sean más simples. Actualmente se han desarrollado dispositivos que sirven de ayuda para mejorar el funcionamiento de diferentes partes del cuerpo humano como son los oídos, el corazón, los pulmones, las articulaciones, etc.

A lo largo de la historia cuando se deseaba evaluar la calidad de algún producto era común contratar gente para que con los sentidos (vista, olfato, gusto, oído y tacto) determinara si el producto era bueno o no.

Se han logrado notables avances en cuanto al sentido de la vista, el oído y el tacto. Sin embargo la investigación en cuanto al olfato y el gusto se encuentra relativamente

retrasada. El olfato humano tiene la capacidad de detectar una inmensa variedad de olores pero también encuentra limitaciones como es el no poder diferenciar cierto olor específico en presencia de otros. Debido a estas limitaciones de la fisiología humana es necesario el estudio científico y desarrollo tecnológico de cómo medir, cuantificar y clasificar diversos tipos de olores [2]. En la actualidad este tipo de procesos son realizados por máquinas que a través de diferentes métodos, pueden determinar de manera más precisa la calidad de los productos y diversas características de ellos, a estas máquinas se les denomina como narices electrónicas.

El concepto de “Nariz Electrónica”, consiste en tener un arreglo de sensores de gas enfocados para determinar la concentración de algún gas específico, así como también poder determinar qué tipo de gas es. La mayor importancia de estos sensores radica en que si por algún accidente o imprevisto el ser humano llega a inhalar cierta concentración dañina para la salud, puede ser de consecuencias mayores, e la muerte. Por ello y debido a todos los problemas que enfrentamos en la actualidad es necesario desempeñar el mejor funcionamiento posible de una nariz electrónica, por lo que es necesario una caracterización completa considerando múltiples factores como son temperatura, humedad, presión atmosférica, etc. Ya que en investigaciones previas se notó que estos factores modifican la respuesta de nuestro sensor, por eso este trabajo tiene como principal objetivo una caracterización de los efectos de la humedad relativa sobre la respuesta de sensores de gas a base de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés).

## **1.2. Objetivo General**

Estudiar la respuesta de los sensores de gas a base de resonador de cuarzo bajo la influencia de la humedad y mediante estos datos construir un programa que nos permita compensar el efecto de dicho parámetro en las mediciones de concentración de gas (etanol).

### **1.3. Objetivo Específicos**

- Realizar un control de humedad relativa que permita barrer desde el 0 % hasta el 99 % de humedad relativa.
- Caracterizar los sensores de gas a diferentes humedades relativas.
- Realizar mediciones de etanol a diferentes humedades relativas.
- Estudiar la respuesta de los sensores en los casos anteriores.

---

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Nariz Electrónica

Una nariz electrónica es un instrumento electrónico, el cual se compone de un arreglo de sensores electroquímicos con especificidad parcial y un sistema apropiado de reconocimiento de patrones, el cual es capaz de diferenciar olores simples o complejos[21].

Esta definición restringe el término nariz electrónica a esos tipos de sistemas de arreglos de sensores electroquímicos inteligentes que se utilizan específicamente para detectar moléculas odorantes de una forma análoga a la nariz humana. Sin embargo, la arquitectura de una nariz electrónica también se aplica en el campo de sensado de gases, ya sea para la detección de componentes individuales o mezclas de diferentes gases.

Desde un punto de vista funcional una nariz electrónica genérica está formada fundamentalmente por bloques bien definidos como se puede apreciar en la figura 2.1.



Figura 2.1: Esquema general de una nariz electrónica.

- Un bloque de transducción cuyo elemento fundamental es un arreglo de sensores. El número de sensores en el arreglo así como la tecnología empleada para implementar los sensores influye de forma importante en las prestaciones de la aplicación.
- Un segundo bloque de adquisición de señal y conversión a un formato digital apropiado en la que se incluye circuitería de adquisición de datos, fundamentalmente un conversor analógico-digital, así como componentes electrónicos para el acondicionamiento de la señal analógica entregada por el arreglo, los cuales pueden ser desde un amplificador operacional hasta un simple condensador.
- Un bloque de procesado, en el cual se comparan los resultados digitales obtenidos y se comparan con una base de datos registrada previamente.
- Y un bloque de presentación de resultados y toma de decisiones, esta parte en su versión más básica podría estar formada por una sencilla pantalla LCD [3].

En la parte de transducción el elemento fundamental es un arreglo de sensores electroquímicos. Estos sensores generalmente son no específicos y reaccionan ante un espectro relativamente amplio de compuestos (es decir, no han sido diseñados para reconocer ningún compuesto concreto sino, por el contrario, cuanto mayor sea el número de compuestos ante los que pueden reaccionar teóricamente mayor es el número de aplicaciones). La circuitería de adquisición y acondicionamiento de señal es totalmente estándar comprendiendo desde el ya mencionado conversor analógico-digital hasta

amplificadores operacionales . La única característica específica de la aplicación que deberían tener dichos elementos circuitales es que sean de bajo ruido dado que las señales inducidas por algunos compuestos pueden ser extremadamente débiles.

## 2.2. Tipos de sensores de gas

Una parte importante de la nariz electrónica son los sensores, estos reaccionan mediante diferentes tipos de señales tales como: mecánicas térmicas, magnéticas, eléctricas, ópticas y moleculares (químicas).

La tecnología de sensores de gas puede clasificarse principalmente en 2 grupos, aquellos que están basados en propiedades eléctricas y otros que ocupan diferentes métodos.

### 2.2.1. Métodos basados en propiedades eléctricas

#### Semiconductor de Óxido Metálico

Son aquellos sensores de sensibilidad alta ante la temperatura. Por lo general son aplicados a gases objetivos a través de reacciones redox entre el gas y la superficie del óxido. La reacción se lleva cabo en 2 etapas. La primera es cuando las partículas se distribuyen a través de la superficie del material el cual reacciona al gas y se ve reflejado en una variación de la resistencia eléctrica del sensor. Trabajan en un rango de temperaturas que van desde 25 °C a 500 °C y como medio activo usa  $SnO_2$  pero presenta problemas de selectividad potencial dentro de las aplicaciones cuando se desvían del valor óptimo de temperaturas ya mencionadas, incluyendo que son de altos costos y de una configuración complicada cuando se trabajan a temperatura ambiente, la fig. 2.2 muestra un esquema gráfico de este tipo de sensor.

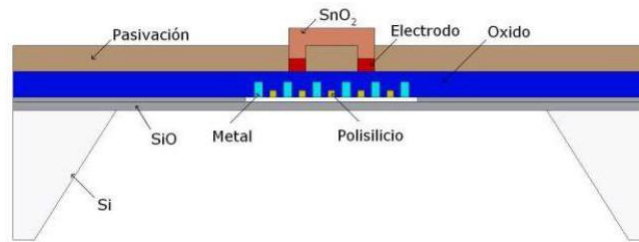


Figura 2.2: Estructura de un sensor basado en óxido metálico semiconductor [16].

## Polímeros

Generalmente están basados en los que emiten respuestas mediante películas de polímeros por lo cual presentan una gran sensibilidad a gases inorgánicos (por ejemplo amoníaco) y algunos compuestos orgánicos volátiles (COV) (alcoholes y formaldehidos). El problema de estos COV es que algunos son nocivos para la salud y se encuentran comúnmente en productos comunes de casas o incluso industriales los cuales por ser volátiles se llegan a vaporizar fácilmente a temperatura ambiente. Por lo que su monitoreo es necesario tanto para trabajadores como para residentes. La aplicación se enfoca a la detección de COV a través de una película basada en polímero. Los sensores a base de polímeros funcionan mediante la exposición de la película del polímero ante el COV en forma de gaseosa la cual por propiedades físicas del mismo polímero permite la absorción del gas, básicamente el mecanismo de *fisisorción*<sup>1</sup> induce un dipolo. La ventaja que se tiene sobre los sensores a base de óxidos metálicos es que trabajan a temperaturas ambiente, son altamente sensibles, tienen tiempos de respuesta cortos de orden de segundos, consumen poca energía llegando inclusive a trabajar con pilas comerciales, los costo de fabricación son bajos, su adquisición es sencilla y de fácil reproducibilidad (Figura 2.2).

<sup>1</sup> El proceso físico de la fisisorción es aquel por medio del cual, un elemento o compuesto químico, se adhiere a una superficie, que puede estar formada por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie adsorbida conserva su naturaleza química.

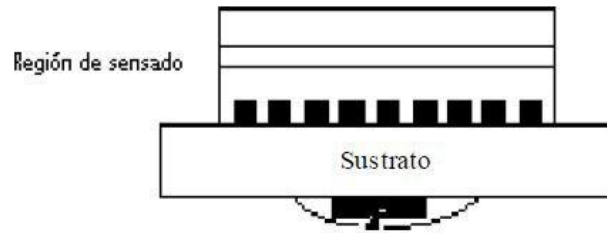


Figura 2.3: Estructura de un sensor basado en el uso de polimeros [16].

## Nanotubos de Carbono

Debido a sus propiedades únicas tienen un mayor rango de sensibilidad en comparación a otros sensores, esto se refleja en que tiene la capacidad de responder a cantidades extremadamente bajas de gas (alcoholes, amoníaco, dióxido de carbono, óxido nítrico) a temperaturas ambiente (Figura 2.4). Requieren de técnicas de micro-fabricación, fuente de alimentación de mayor potencia y electrónica *ad hoc*<sup>2</sup> si se quieren usar como material para sensar.

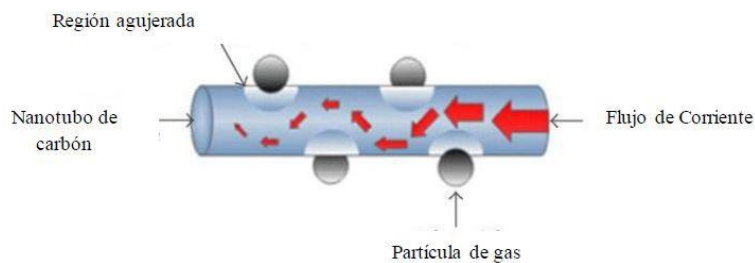


Figura 2.4: Estructura de un sensor basado en nanotubos de carbono [16].

### 2.2.2. Métodos basados en otras propiedades

#### Métodos Ópticos

Es un método sencillo y de alta sensibilidad en comparación a métodos no ópticos, además el tiempo de vida es mayor y se disminuye el tiempo de respuesta. No se deteriora por cambios en el medio ambiente o por venenos catalizadores causados por gases específicos (Figura 2.5). Regularmente son usados para espectroscopia pero se

<sup>2</sup> Que está hecho especialmente para un fin determinado o pensado para una situación concreta.

encuentran restringidos en la miniaturización además de que tienen costos muy altos. Pocos son los sensores de gas comerciales que están basados en principios ópticos. Trabajan mediante el espectro de absorción o emisión.

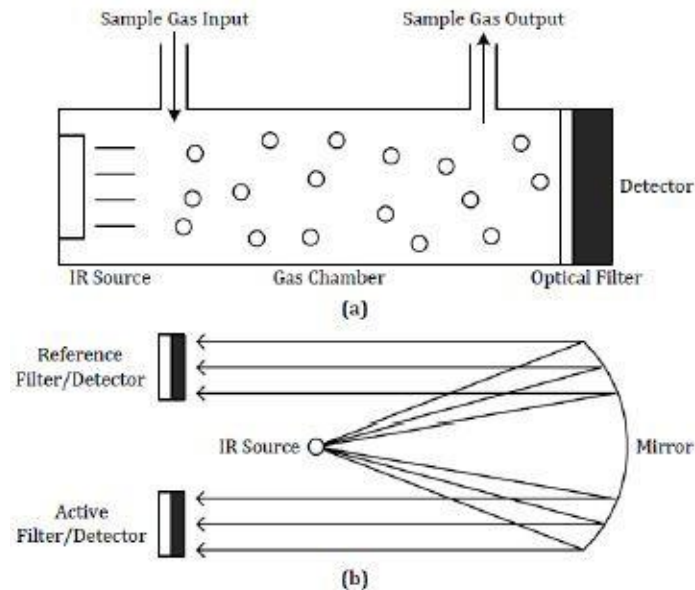


Figura 2.5: Sensor de gas de fuente IR (a) basado en la espectrometría de absorción básica, (b) Con referencia a un filtro/detector [16].

## Métodos Acústicos

Están basados en principios químicos pero a pesar de ello tiene problemas intrínsecos que son difíciles de superar, tienen periodos cortos de vida. Se basan principalmente en métodos ultrasónicos que caen en 3 categorías principalmente: la velocidad del sonido, la atenuación y la impedancia acústica. La mayoría de los sensores acústicos (Figura 2.6) están basados en la velocidad del sonido donde se mide el tiempo de traslación del ultrasonido en una distancia dada y se calcula la velocidad de propagación de las ondas de sonido. A pesar de 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 al impacto del medio ambiente, agregando que para la construcción de estos sensores se debe construir una red de nodos para detección de gas por ultrasonido.

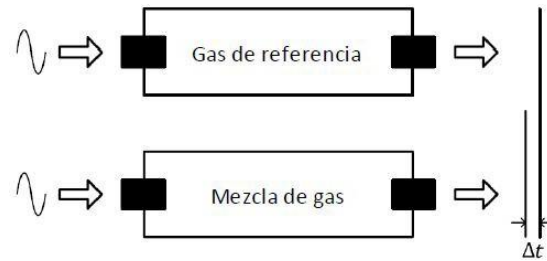


Figura 2.6: Estructura de un sensor acústico [16].

#### Material Calorimétrico:

Se encuentran constituidos principalmente por pellistores son sensores de gas eléctricos los cuales son calorimétricos en la naturaleza. Son de estado sólido para detectar gases combustibles. Su estructura son pequeñas esferas cerámicas que actúan como catalizador-cargados cuya resistencia varía en presencia del gas objetivo por lo que el término pellistor es la combinación de pellet (bolita) y resistor (resistencia). Están limitados en la cantidad de detección siendo del orden de concentraciones bajas ppm del gas objetivo.

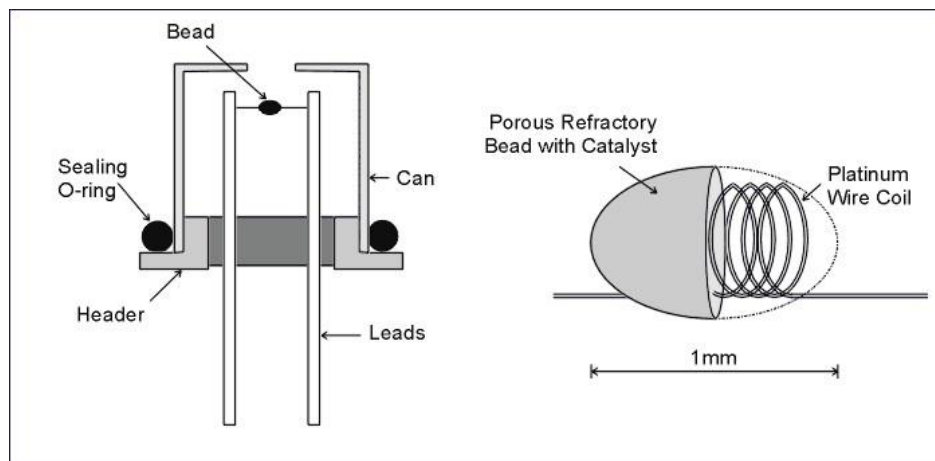


Figura 2.7: Estructura general de un pellistor [23].

Para poder seleccionar un sensor se deben considerar los siguientes aspectos [18]:

- El valor mínimo de sensibilidad ante el gas objetivo para poder ser detectado
- Su selectividad o capacidad de identificar un gas específico

- El tiempo de respuesta una vez que el sensor este en contacto con el gas objetivo
- La energía que consume
- La capacidad de reversibilidad del material a su estado original después de la detección
- Su capacidad de absorción.
- Costo de fabricación.

Debido a estas características los que son ideales para trabajar son los sensores a base de polímeros, entre los cuales se encuentran los QCM.

### 2.3. Microbalanza de Cristal de Cuarzo

Las microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM por sus siglas en ingles) son altamente sensibles a cambios de masa debido a los cambios que experimenta la frecuencia de resonancia del cuarzo, su funcionamiento esta basado en el efecto piezoeléctrico. Además que son de los métodos más poderosos para sensores químicos y biológicos siendo algunas de sus aplicaciones sensores de gas, sensores de humedad, biosensores (Figura 2.8 y 2.9) [4].



Figura 2.8: QCM comercial.



Figura 2.9: QCM sin la cubierta metálica.

Cuando una diferencia de potencial (voltaje) se aplica al par de electrodos, se genera una fuerza mecánica oscilatoria, cada QCM posee una frecuencia natural de oscilación.

Esta frecuencia natural de oscilación depende de muchos factores, como el espesor del cuarzo, densidad de cuarzo, tipo de corte, condiciones ambientales (temperatura, presión, humedad, etc.) y la más importante la masa depositada sobre el cristal de cuarzo. Cuando el QCM con película sensible depositada se expone ante algún compuesto orgánico volátil, algunas partículas se adhieren a la película lo cual se verá reflejado en el amortiguamiento de la frecuencia de oscilación como se muestra en la Figura 2.10 . Para este trabajo se utilizaron QCM con frecuencia de resonancia de 12 MHz con una película sensible compuesto de etilCelulosa la cual es sensible a Etanol.

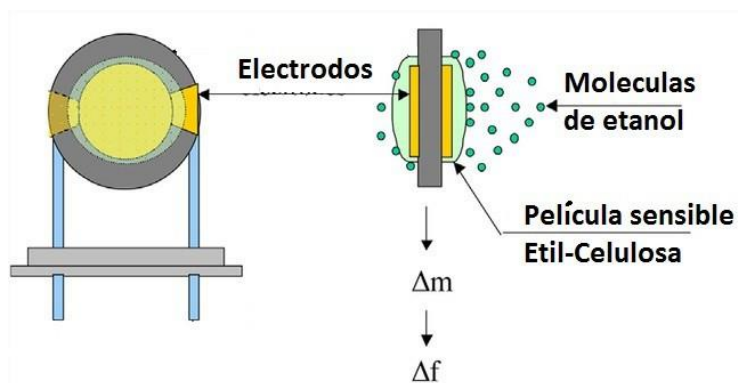


Figura 2.10: Principio físico de como funciona el sensor a base de QCM.

## 2.4. Etanol

Dentro de los sensores con películas sensibles de polímeros resaltaba que son comúnmente utilizados para detectar compuestos orgánicos volátiles, se eligió etanol o alcohol etílico como el compuesto a detectar debido a diversas características:

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

Su fórmula química es  $CH_3CH_2OH$  y su comportamiento es estable debido a que su punto de ebullición es de  $78.3^\circ C$  y de fusión es de  $-130^\circ C$ , con peso molecular de 46.07 g/mol. Se escogió etanol debido a que en general se encuentra en diversas bebidas alcohólicas que existen en el mundo e industrialmente se usa como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, cosméticos, etc. También se utiliza en mezclas anticongelantes, combustible, antiséptico en cirugía, materia prima en síntesis y en la preservación de especímenes fisiológicos y patológicos. La figura 2.11 muestra como esta compuesta la molécula de éste gas. Debido a que su uso es variado se debe tomar en consideración su toxicidad ya que en cantidades por arriba de los 5500 ppm produce irritación de ojos, náuseas, vómito, dolor de cabeza, excitación o depresión, adormecimiento y otros efectos narcóticos [5].

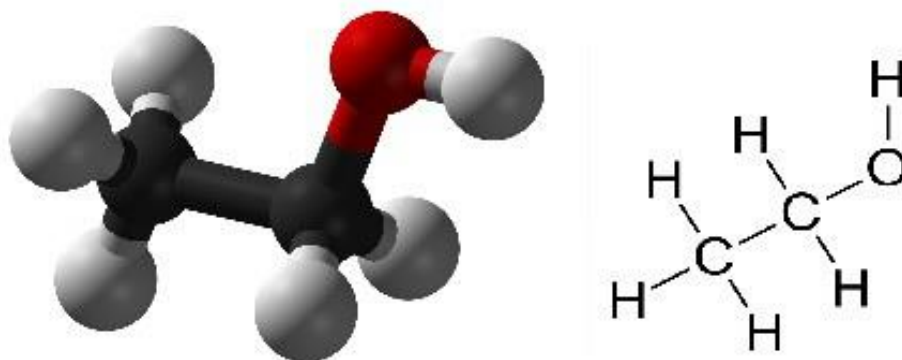


Figura 2.11: Molécula Etanol [26].

## 2.5. Película Sensible (Etil-Celulosa)

Es un éter (grupo funcional del tipo R-O-R) de celulosa formado por reacción del cloruro de etilo con celulosa alcalina (Figura 2.12). Es insoluble en agua y en los jugos gastrointestinales, por lo tanto no se recomienda para recubrimiento de tabletas. El polímero es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. La etil-celulosa es utilizada en este proyecto como la película sensible que lleva cada uno de los sensores utilizados. Esta película en el cristal produce una buena respuesta del sensor para el etanol.

Para depositar la película se realizó una solución mezclando etil-celulosa con un

solvente, en este el solvente utilizado fue Cloroformo, la proporción entre uno y otro puede ir variando dependiendo del espesor que se necesite [6].

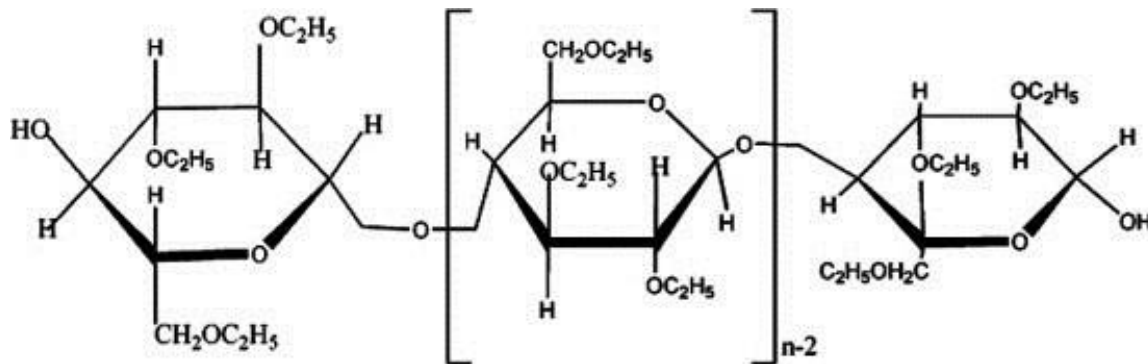


Figura 2.12: Molécula de etil-celulosa [25].

## 2.6. Ecuación de Sauerbrey

Esta ecuación fue la primera en reconocer todo el potencial de la tecnología del QCM y demostrar la naturaleza extremadamente sensible de estos piezoeléctricos a través de los cambios de masa en la superficie de sus electrodos. Esto se conjunta en la ecuación 2.1, la cual relaciona el cambio de masa por unidad de área de contacto de los electrodos del QCM y como efecto se observa el cambio de la frecuencia de oscilación del cristal [22].

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

donde :

- $f_0$ : Frecuencia natural de resonancia del cuarzo
- $\Delta f$ : Cambio de frecuencia en el cristal (Hz)
- $\Delta m$ : Cambio de masa (g)
- A: Área de los electrodos ( $cm^2$ )

- $\rho$ : Densidad del cuarzo ( $2.648 \frac{g}{cm^3}$ )
- $\mu$ : Modulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ( $2.947 \times 10^{11} \frac{g}{cm \cdot s^2}$ )

## 2.7. Ecuación de Concentración

Para realizar las mediciones es necesario conocer el valor de la concentración del compuesto orgánico volátil para ello se ocupa la siguiente ecuación:

$$C = \frac{kDrx10^3}{F} \quad (2.2)$$

con

$$K = \left(\frac{22.4}{\mu}\right)\left(\frac{273+T}{273}\right)\left(\frac{P}{760}\right), \quad Dr = \frac{mx10^6}{t}$$

donde:

- $C$ : Concentración [ppm]
- $K$ : Constante
- $Dr$ : Velocidad de evaporación [ $\frac{g}{min}$ ]
- $F$ : Flujo [ $\frac{ml}{min}$ ]
- $\mu$ : Peso molecular de la muestra [ $\frac{Kg}{Mol}$ ]
- $T$ : Temperatura [ $^{\circ} K$ ]
- $P$ : Presión Atmosferica [ $\frac{mg}{Hg}$ ]

Usando la ec. 2.2 se encontró el valor de la concentración de etanol a diferentes flujos y a diferentes temperaturas, la cual se refleja en la tabla 2.1 [7].

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

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

## 2.8. Tipos de Depósito

Existen diferentes variedades de técnicas de depósito para las películas sensibles como las siguientes: inmersión, evaporación, spray, casting, atomización ultrasónica, cada una posee diferentes ventajas y/o desventajas, el método que se utilizó en este trabajo fue el de casting por su facilidad y practicidad a la hora de realizar el depósito de las películas. Una breve descripción de cada método se presenta a continuación:

- Inmersión:

En este tipo de depósito el sustrato se sumerge durante determinado tiempo dentro de una solución que contiene el polímero que será la película sensible. El espesor de la película sensible se determina en base al tiempo de inmersión en la solución así como la velocidad con la cual entra y sale la oblea de la solución.

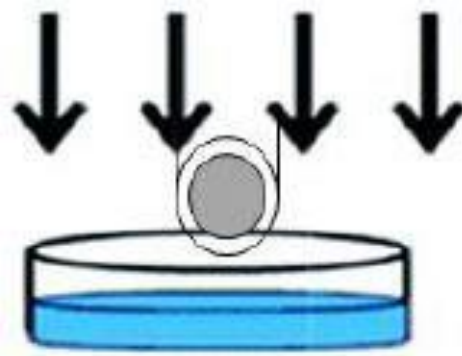


Figura 2.13: Método Inmersión.

- Evaporación:

Se realiza dentro de una campana de vacío donde se coloca el sustrato, el material a depositar se vierte en el fondo en un crisol y se calienta a base de resistencias hasta que la solución se evapora. Al estar cerrada la campana toda la solución evaporada solo puede quedarse dentro lo cual hace que las moléculas del material se depositen sobre el sustrato.

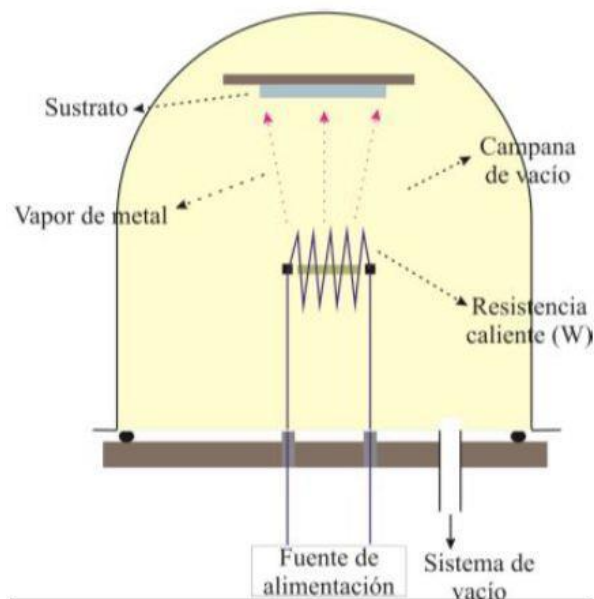


Figura 2.14: Método de evaporación. [16]

- Spray:

Esta técnica de depósito, quizá sea la más sencilla de emplear, consiste en depositar la solución dentro de un contenedor con un aspersor. El depósito de la solución se realiza de manera directa sobre el sustrato. Una desventaja que se tiene en este método es el poco control que se tiene al realizar los depósitos así como la nula reproducibilidad de los mismos.



Figura 2.15: Método de Spray.

- Atomización Ultrasónica:

El método de depósito por atomización ultrasónica consiste en sumergir un matraz que contiene la solución en un equipo que produce vibraciones a nivel ultrasónico provocando que la solución se convierta en micro gotas las cuales serán arrastradas por un flujo de aire controlado hacia los electrodos del QCM [8][9]. Este método ofrece como ventaja tener un control sobre las condiciones de depósito, es decir podemos tener de una forma constante el flujo de solución, tiempo de exposición y distancia desde la salida del equipo hasta el área de los electrodos del QCM todos estos factores están involucrados en la obtención de las películas sensibles para obtener una reproducibilidad de las mismas.

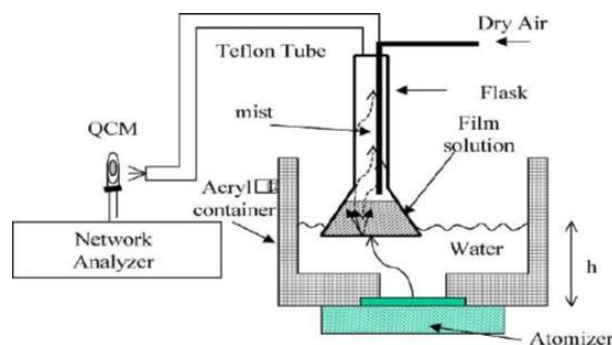


Figura 2.16: Método de atomización ultrasónica [16].

### 2.8.1. Método de Casting

Las películas sensibles en este trabajo fueron depositadas mediante el método de casting, este consiste en usar una micropipeta graduada la cual succiona cierta cantidad de solución en microlitros, para posteriormente colocarla sobre los electrodos del cuarzo del QCM. Este método ofrece películas de mayor espesor pero sin uniformidad. La figura 2.16 muestra un esquema general del funcionamiento de este método. La desventaja más grande que se tiene al hacer el depósito mediante casting es la ausencia de reproducibilidad en las películas de los sensores, ya que el espesor de la película no tiene un control específico más que la experiencia propia de la persona quien realiza el depósito [24].

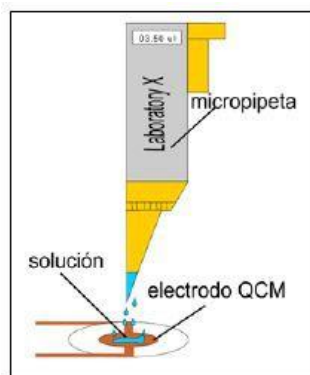


Figura 2.17: Metodo Casting.

## 2.9. Humedad

Como se explicó anteriormente la humedad donde este inmerso nuestro sensor afecta de manera considerable las respuestas de este, modificando tanto su línea base, así como su respuesta transitoria y en estado estable en presencia de etanol. Por ello fue necesario tener bien claro como se mide la humedad en el ambiente o en lugares cerrados, de ahí que la humedad puede ser definida de las siguientes dos formas [10]:

- Humedad absoluta

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

cerrado de  $1 \text{ m}^3$ .

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

- Humedad relativa

La humedad relativa es una cifra que especifica el porcentaje de la cantidad máxima posible de vapor de agua que puede contener en el aire.

Entonces:

$$- RH = \frac{f}{f_{max}} 100 \%$$

Siendo:

- RH = humedad relativa

- f = humedad absoluta

- fmax = humedad máxima, humedad 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.

---

## Capítulo 3

# Desarrollo Experimental

### 3.1. Elaboración de sensores

El resonador de cuarzo se encuentra como un componente electrónico en su respectiva protección, la cual debe ser removida. Con ayuda de una base para sostener el cristal y un taladro con una pieza esmeril se quita el contorno con mucho cuidado de no romper las terminales del componente, estos cristales son de 12 MHz. (Ver Figuras 2.8 y 2.9 )

Se preparó la solución de la película, la cual se hizo con 1 mg de Etil Celulosa y 10 ml de cloroformo para obtener una solución de  $0.1 \frac{mg}{ml}$ .

El proceso para realizar el deposito es el siguiente, se registra la  $F_o$  (Frecuencia natural de oscilación del QCM). Luego se le deposita una cantidad de  $1 \mu l$  de la solución previamente descrita con ayuda de una micropipeta graduada, a este proceso se le conoce como deposito por método de casting el cual fue explicado anteriormente. Una vez que se evapora el cloroformo, la película de etil celulosa queda adherida en las caras del cristal. Por último se registra la nueva  $F_f$  frecuencia de oscilación post-deposito de la película sensible.

## 3.2. Sistema Dinámico

La respuesta de los sistemas dinámicos está formada por dos componentes: respuesta transitoria y respuesta en estado estable. La respuesta transitoria es la forma en la que responde un sistema al pasar de un estado inicial a uno final, normalmente existen 3 tipos de entrada; escalón, de rampa y parabólica. La respuesta en estado estable es la forma como responde un sistema cuando el tiempo tiende a infinito (Figura 3.1)[1].

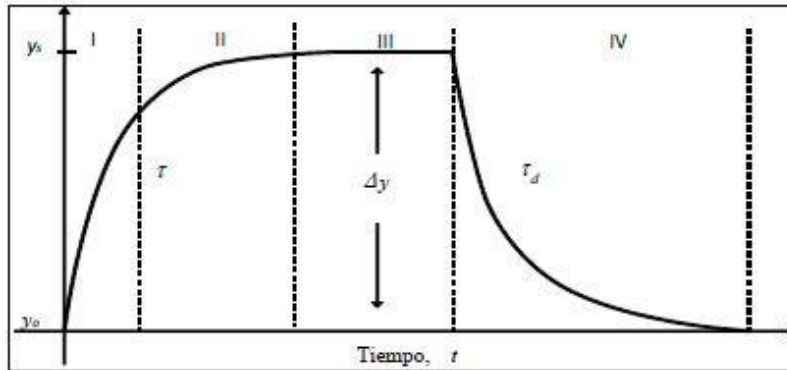


Figura 3.1: Esquema grafico de la respuesta transitoria (I) y en estado estable (III)

Para la caracterización de los sensores en el sistema dinámico se cuenta con un sistema controlador de humedad y el sistema generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos a una temperatura controlada. Además se cuenta con sistema de válvulas para generar un estímulo escalón, el cual será introducido al sensor que se encuentra a temperatura controlada, un oscilador y un frecuencímetro que proporciona 5 datos por segundo y una computadora donde se almacenan los datos para su posterior análisis (Figura 3.2).

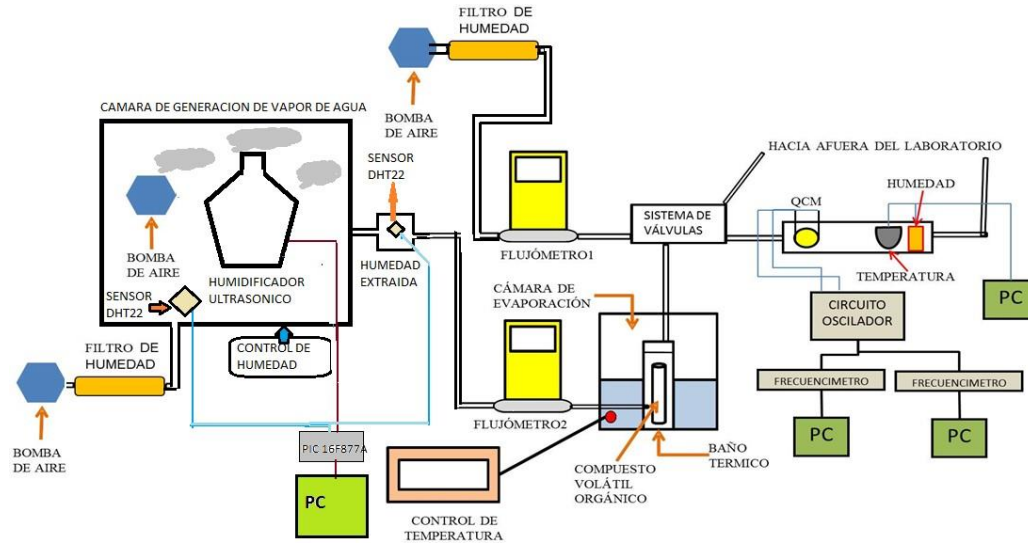


Figura 3.2: Sistema Dinámico

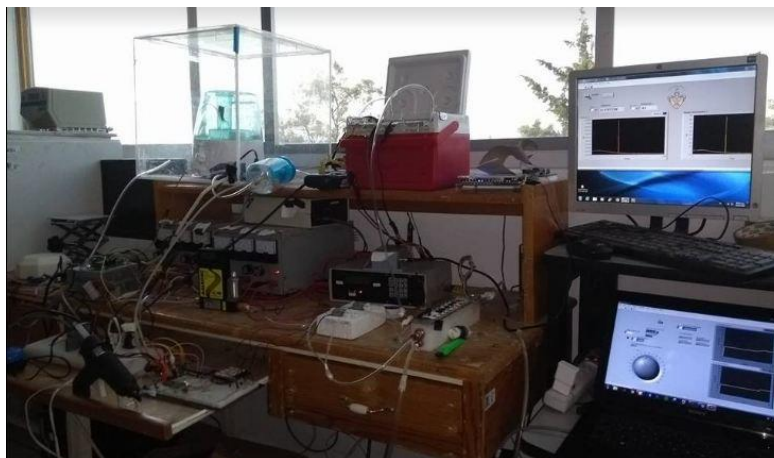


Figura 3.3: Sistema Dinámico

Mientras que en la figura 3.3 se aprecia una imagen real del sistema dinámico obteniendo datos.

### 3.2.1. Control de Humedad Relativa

El desarrollo del control de humedad relativa consistió en varias etapas, es decir como primer parte se realizó la cámara de acrílico tratando de que no tuviera ningún

tipo de fuga o contacto con el exterior, para que la humedad dentro de esta no se viera afectada por la humedad del laboratorio. Después de tener la cámara de se realizó el control del sensor DHT22 para poder sensar humedad relativa y temperatura en tiempo real mediante el uso del microcontrolador pic 16f877a, el protocolo de comunicacion UART y una LCD 16x2 para mostrar las lecturas del sensor. Posteriormente se programaron mediante el programa en Mikro C Pro y una Interfaz en Labview las condiciones para mantener una humedad controlada, es decir el pic manda las lecturas de humedad y temperatura a la computadora, ésta compara las mediciones contra una humedad deseada y previamente fijada desde la interfaz para así mandar de regreso la señal al microcontrolador para el prendido y/o apagado del humidificador ultrasonico, el cual genera la nube de vapor de agua dentro de la camara de acrilico. La figura 3.6 muestra el diagrama de flujo de la programacion de este control. Una vez que se mantenga la humedad relativa de forma constante se podra extraer mediante y hacerla fluir hacia otra cámara donde se encuentran los sensores. Cabe mencionar que cuando se necesitó alcanzar valores de humedades relativas por debajo de la humedad del ambiente fue necesario el uso de filtros de humedad, los cuales ocupan bolitas de silica gel para la absorción de la humedad en el aire. Finalmente haciendo uso de todas las herramientas antes mencionadas se puede analizar como cambia la respuesta de los sensores a diferentes humedades. La figura 3.4 muestra una imagen de la interfaz de labview, mientras que la figura 3.5 una imagen real de como es la camara de acrilico con el humidificador prendido.

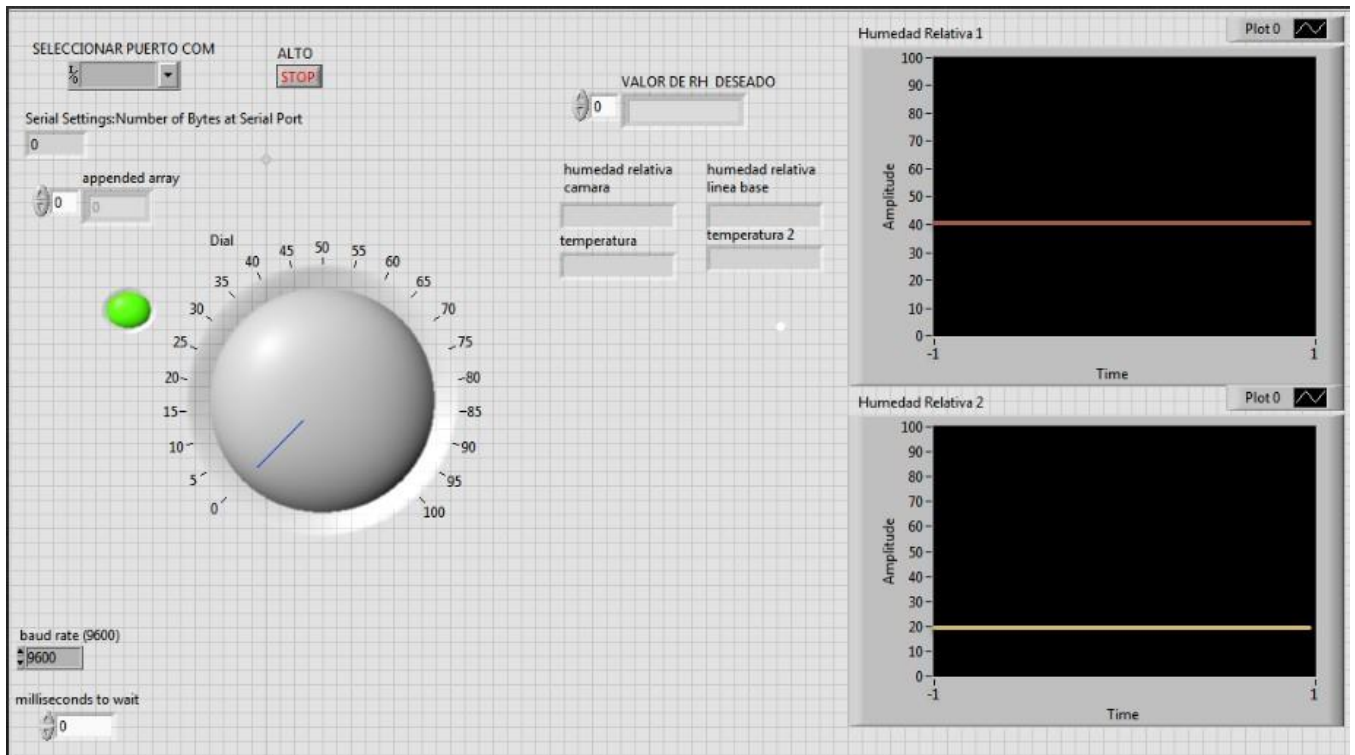


Figura 3.4: Interfaz LabView Control de Humedad.



Figura 3.5: Camara generadora humedad controlada.

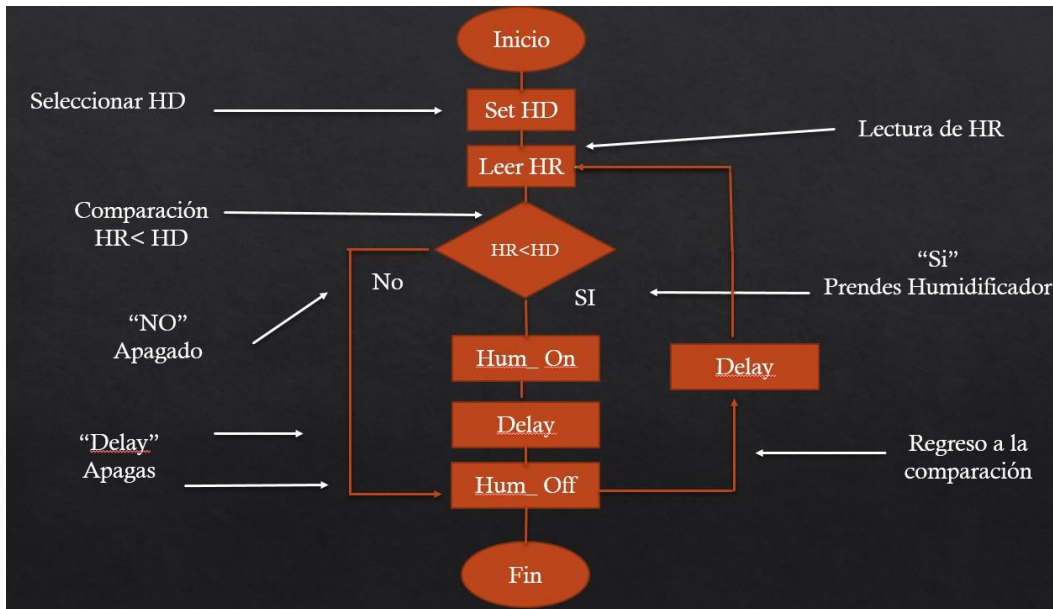


Figura 3.6: Diagrama de flujo de como funciona el control de humedad relativa.

### Sensor DHT22

Es un sensor de señal digital calibrada de salida. Posee una excelente confiabilidad y estabilidad. La señal digital que se emplea para la adquisición de datos es por medio del manejo e interpretación de 8 bits. Cada sensor de este modelo está compensado por diferentes temperaturas y calibrado en una cámara de calibración precisa.

Es de un tamaño pequeño y posee una larga distancia de transmisión (20m) la cual es bastante adecuada para todo tipo de aplicaciones (Figura 3.7)[11].



Figura 3.7: Sensor Digital Humedad Relativa y Temperatura DHT22.

### Humidificador Ultrasonico

Los humidificadores ultrasónicos sirven para elevar la humedad relativa del aire en una estancia determinada, Utilizando la tecnología piezoeléctrica, los humidificadores ultrasónicos convierten la electricidad en movimiento mecánico. Esto a través de cristales eléctricos que hacen vibrar el agua, creando ondas en su superficie; y periódicamente, gotas de agua frías son expulsadas al exterior. Aunque en un principio solían ser algo ruidosos, hoy la frecuencia de sonido cuando trabajan se ubica por debajo de los 1.7 MHz (Figura 3.8) [12].



Figura 3.8: Humidificador Ultrasonico

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

### Filtros de Humedad

Cuando la humedad ambiente se encuentra en los valores relativamente altos  $\approx 50\%HR$  y se desea trabajar con humedades relativas inferiores fue necesario implementar y desarrollar esta idea de filtros de humedad. Esta herramienta fue desarrollada mediante el uso del material conocido silica gel, éste es un compuesto a base de dióxido de silicio, físicamente es transparente pero puede estar compuesto con indicadores de saturación para observación de la humedad removida. Su fórmula química es  $SiO_2 \cdot nH_2O$ , familia de los óxidos inorgánicos. La silica gel tiene la capacidad de eliminar la humedad por el proceso físico de absorción, no es flamable y si se le calienta a no más de  $100^\circ C$  el agua absorbida es liberada volviendo el material reutilizable. En su

presentación comercial se venden como esferas de un diámetro de 3 a 5 mm como se ve en la figura 3.9 [19].

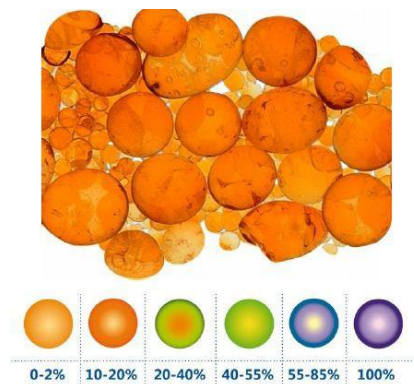


Figura 3.9: Silica gel con indicador de saturación.

Se construyeron los filtros con tubo de acrílico de diámetro interno de 5 cm, y en sus extremos siendo sellados con tapones de hule usados para matraz, asegurándonos de no tener fugas de aire, un ejemplo de un filtro se muestra en la figura 3.10 en cual podemos ver como la silica gel ha comenzado a cambiar su tonalidad en términos del vapor de agua absorbido.



Figura 3.10: Filtro de humedad a base de silica gel.

### 3.2.2. Cámara generadora COV

Esta cámara tiene como función la generación de vapores de compuestos volátiles orgánicos, el cual proporciona una concentración controlada y conocida de vapor de la muestra. Consiste de una cámara sumergida en un baño de agua, en la cual se evapora el etanol con un flujo de aire y temperatura controlados. La figura 3.11 muestra un

esquema general de la cámara mientras que la figura 3.12 muestra una imagen real de ésta [13].

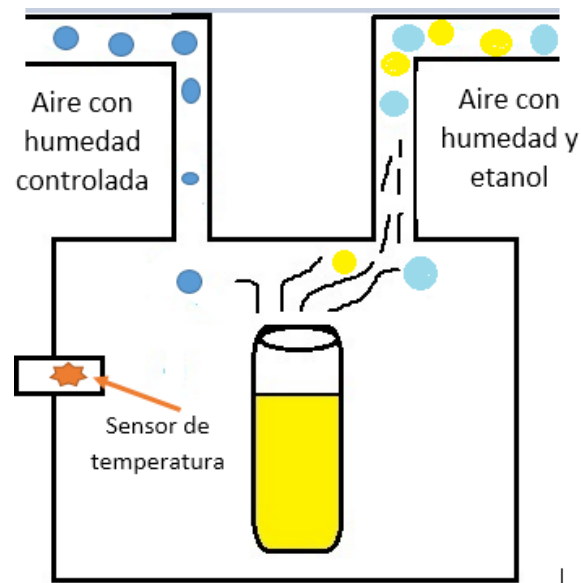


Figura 3.11: Esquema de la cámara generadora COV.



Figura 3.12: Cámara generadora COV en su baño térmico

### 3.2.3. Control de válvulas

Para conocer la respuesta transitoria es necesario generar un pulso cuadrado, esto se logra con un sistema de válvulas, el cual, permite el flujo de aire al sensor ya sea con o sin etanol. Este control de valulas fue implementado en el laboratorio y se controla mediante un microcontrolador pic 16F877a. Debido a que consumen una corriente mayor

a la soportada por los pines del microcontrolador fue necesario colocar un arreglo de transistores para el control óptimo de las válvulas. La figura 3.13 muestra una imagen real de como lucen las válvulas mientras que la imagen 3.14 muestra el esquema general de como controlan el flujo [14].



Figura 3.13: Válvulas Asco 2 vías.

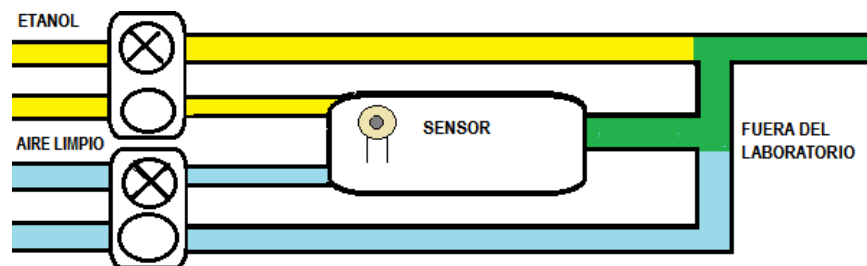


Figura 3.14: Esquema gráfico del control mediante las Válvulas Asco 2 vías.

### 3.2.4. Flujómetros

Los flujómetros, GFC Mass Flow Controller, se utilizan debido a que en el sistema dinámico es necesario tener control sobre el flujo de aire que pasa a través de la cámara generadora de COV (Vease figura 3.15), ya que como se vio en la Ec. 2.2 , el valor de flujo afecta directamente al valor de la concentración. El control de este dispositivo se realiza mediante un microcontrolador 16F877A, con una de sus funciones la cual es la modulación de ancho de pulso (PWM), este sistema se controla con un teclado matricial, una pantalla lcd y el pic anteriormente mencionado [15].



Figura 3.15: Flujómetros GFC Mass Flow Controllers.

### 3.2.5. Circuito Oscilador

El circuito oscilador se ocupa directamente aplicado a nuestro sensor, ya que como se a explicado anteriormente, los QCM funcionan con el efecto pizoelectrico, este circuito es el que genera que el QCM empiece a oscilar a una frecuencia especifica (Figura 3.16 ). Este circuito se elaboró haciendo uso del integrado SN74HCU04N, 2 capacitores de 100 pF y una resistencia de 1 M $\Omega$  [16].

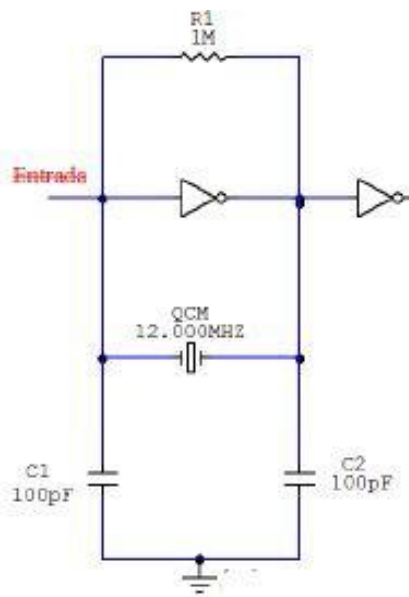


Figura 3.16: Circuito Oscilador Esquema electrónico.

### 3.2.6. Frecuencímetro

El frecuencímetro fue diseñado y construido para fines de medir la frecuencia de oscilación del QCM, es importante destacar que, este equipo fue desarrollado en el laboratorio [17]. El frecuencímetro utilizado trabaja tomando 1 medición cada segundo. Una vez que registra el valor de la frecuencia lo envía en paquetes de información a la computadora, la cual mediante una interfaz de LabView registra y grafica los datos para su posterior analisis. (Figura 3.17 )



Figura 3.17: Frecuencímetro 1 punto por segundo

## 3.3. Proceso de detección del etanol en el sistema dinámico

Las mediciones del sensor en el sistema dinámico (Figura 3.1) siguió el siguiente método para la obtención de las gráficas de sus respuesta en cambio de frecuencia se describe a continuación:

- 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  $20^{\circ}\text{C}$  y el flujo se selecciona desde el teclado matricial.

- 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 un tiempo hasta que sensor DHT22 de la cámara registre la humedad deseada.
- 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 hace el primer cambio de los pistones de las válvulas provocando que el aire con etanol mezclado con el % de HR deseado llegue al sensor (QCM) provocando una disminución considerable de su frecuencia, el gráfico de este cambio se aprecia desde la interfaz de LabView y se espera el tiempo hasta que la respuesta se vuelve a estabilizar.
- Se realiza nuevamente un cambio de pistones y se regresa la respuesta a la línea base nuevamente a una HR ( $\approx 10\%HR$ ), se espera la estabilización, mientras se cambia el % de la HR deseada, esto para que en el próximo cambio de pistones se aprecie el efecto de la HR en la respuesta del sensor, este cambio se debe únicamente al cambio de HR ya que la concentración se mantiene constante.
- Se repite el proceso hasta alcanzar el valor máximo de HR posible.
- Se analizan los datos y se grafican desde el software MatLab.

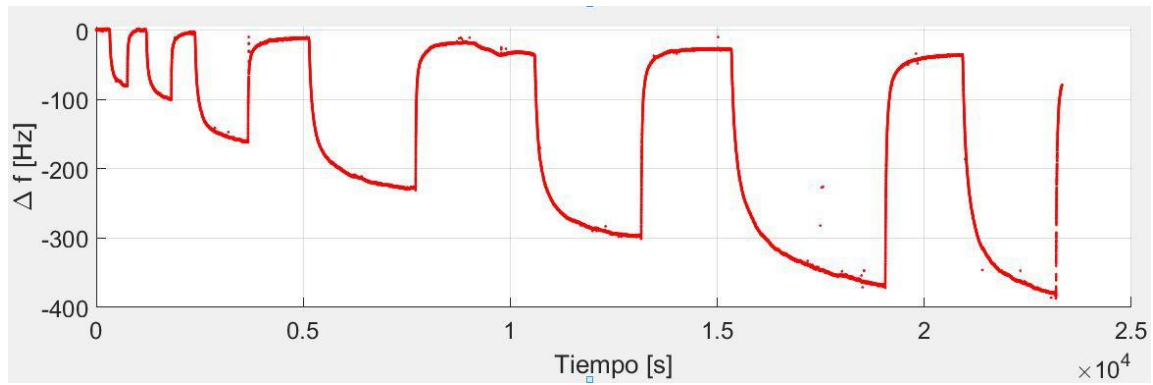


Figura 3.18: Control de Humedades Relativas

En la Figura 3.18 se muestra un ejemplo del proceso de medición de las respuestas de nuestro sensor a diferentes HR, el primer escalón corresponde a una humedad relativa de 25 % mientras que el último escalón corresponde a un valor de 80 % HR.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Control de Humedad Relativa

El control de humedad Relativa mostró resultados optimos a la hora de las mediciones, sin embargo no fue posible alcanzar un barrido completo de 0 % HR a 99 % HR, el barrido alcanzado fue desde 20 % HR hasta 80 % HR, la Figura 4.1 muestra el gráfico de la humedades deseadas vs las humedad alcanzadas de cada medición de las diferentes concentraciones, es decir muestra el promedio de las humedades alcanzadas mientras que la Figura 4.2 muestra el gráfico de como se comporta el control de humedad.

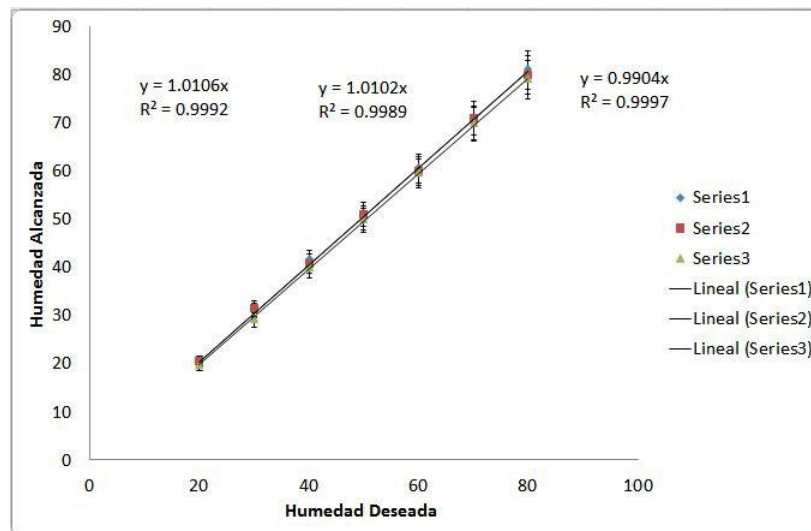


Figura 4.1: Humedad Alcanzada vs Humedad Deseada

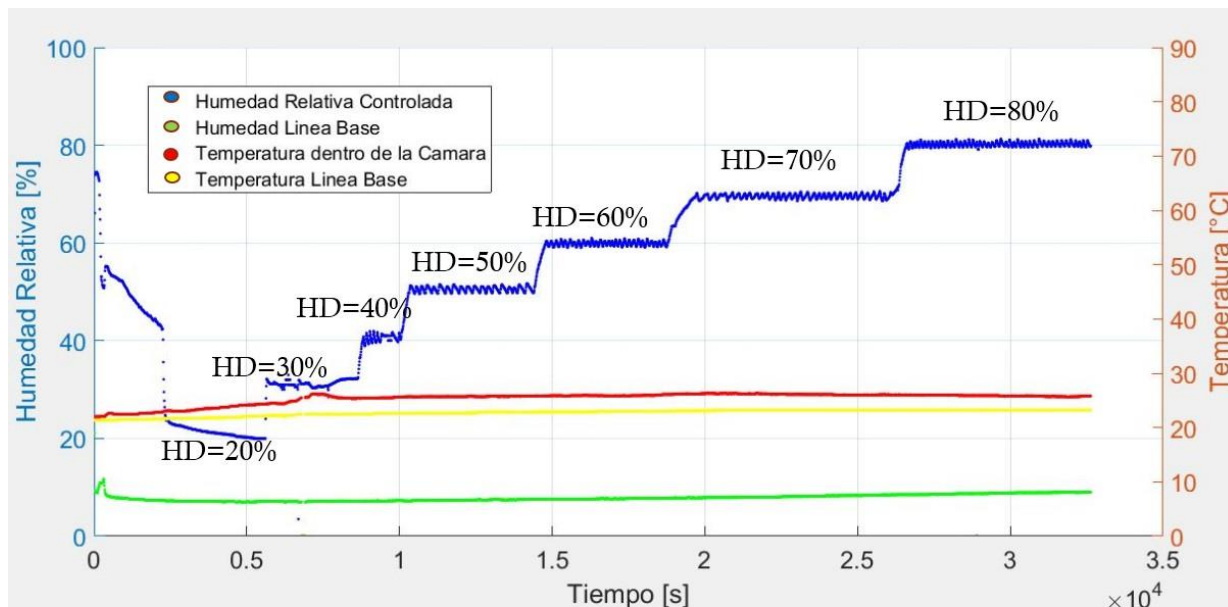


Figura 4.2: Control de Humedades Relativas

Las ecuaciones de ajuste de la figura 4.1 muestran que el control de humedad en promedio presenta un control preciso entre la humedad deseada y la alcanzada, también se observa que cuando se requiere trabajar con humedades por arriba de la humedad del ambiente, el proceso de control muestra mejores resultados. Aunque el proceso de control se puede optimizar, aunque el margen de error es de  $\pm 1\%$ .

## 4.2. Características del QCM usado como sensor

Se realizó un depósito de 10 cristales con película de etil-celulosa, de los cuales se seleccionó un único sensor que respondió de una excelente forma, el cual posee diferentes características las cuales son presentadas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Características del QCM seleccionado como sensor

QCM	$F_o$ [MHz]	Concentración	$F_f$ [MHz]	$\Delta f$ [KHz]	Espesor [ $\mu\text{m}$ ]
1	11.9934	$3\mu\text{L}$	11.9784	15	0.368

El cálculo del espesor de la película sensible se realiza usando la ecuación de Sauer-

brey, para ello es necesario considerar la densidad del material depositado (etil-Celulosa) (Ec 4.1), posteriormente se llega a una expresión con la cual pudimos estimar el espesor medio de las películas (Ec. 4.2).

$$\rho_{EC} = \frac{\Delta M}{V} \quad (4.1)$$

$$V = AX \quad (4.2)$$

Donde:

- $\rho_{EC}$ : Densidad volumétrica de la Etil Celulosa ( $1.5 \frac{g}{ml}$ )
- $\Delta M$ : Cambio de masa [g]
- A: Área de los electrodos
- X: Espesor o grosor de la película de Etil celulosa

Debido a que buscamos el espesor despejaremos X, (Ec. 4.3), se utilizaron la Ec. 4.2 y Ec. 4.3, sustituyendo en la ecuación de Suaerbrey (Ec. 2.1), posteriormente se obtiene el espesor en términos del cambio de frecuencia, frecuencia natural de oscilación del QCM y propiedades de la Etil Celulosa.

$$X = \frac{\Delta f}{K f_0^2 \rho_{EC}} \quad (4.3)$$

Donde :

- $K$ : está asociada a las propiedades del cuarzo ( $2.264 \times 10^{-6} \frac{cm^2 s}{g}$ )

### 4.3. Caracterización del QCM respecto a la humedad relativa

El proceso de caracterización se realizó para 7 humedades diferentes, de 20 % HR a 80 % HR en incrementos de 10 %. Se realizaron 3 mediciones para cada 3 diferentes concentraciones de etanol para garantizar la reproducibilidad de nuestras mediciones.

La primer medición se realizó a una concentración de 500 ppm la cual se muestra en la grafica 4.3 .

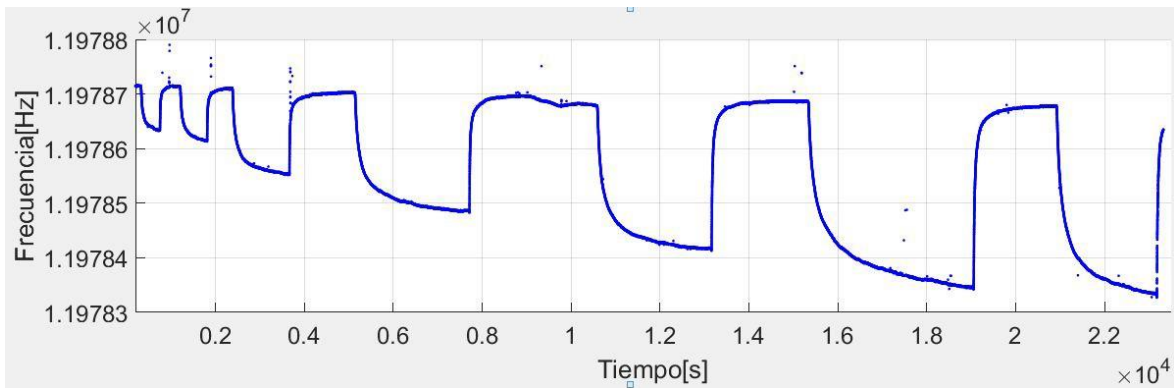


Figura 4.3: Frecuencia sensor vs Tiempo.

El software de Labview tambien nos otorga datos respecto a la diferencia de frecuencias [Hz], la cual es mas facil de analizar. (figura 4.4)

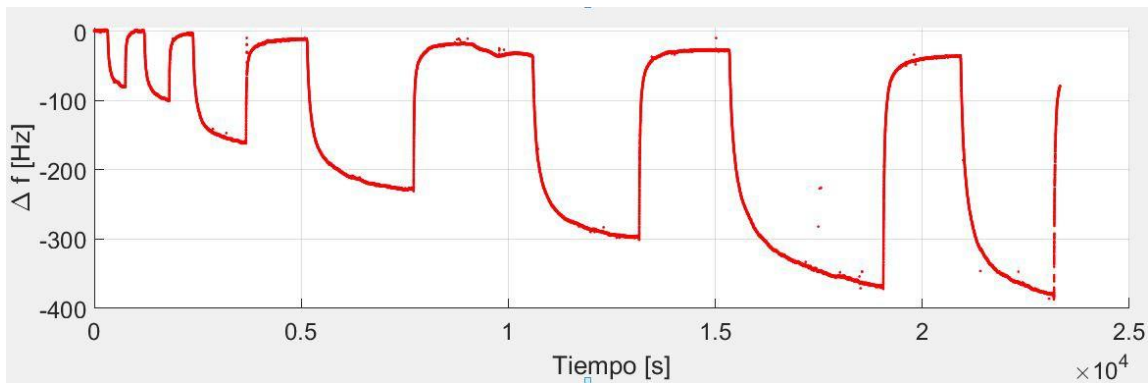


Figura 4.4:  $\Delta f$  vs *Tiempo*.

Como se observa en la figura 4.3 y 4.4 La respuesta del sensor se ve amortiguada cuando la humedad crece, debido a al aumentar la humedad mas particulas de agua penetran la pelicula sensible provocando un amortiguamiento mayor. Por ello fue necesario analizar los valores de HR respecto a los valores de la respuesta estable. Los datos encontrados se presentan en la tabla 4.2:

Tabla 4.2 Valores  $\Delta f$  [Hz] respecto a las diferentes Humedades Relativas

HR	$\Delta f$ [Hz]
25	125
30	140
40	175
50	220
60	278
70	320
80	350

De donde se obtuvo que la humedad relativa genera una dependencia de forma lineal respecto a respuesta de nuestro sensor (Figura 4.4). Se realizó un ajuste lineal y se obtuvo como resultado la ec. 4.4 :

$$y = 4.446X + 32.68 \quad (4.4)$$

De la ecuación anterior podemos sacar como resultado principal que la respuesta única del etanol sobre nuestro sensor provoca un cambio de 32.68 Hz y que la mayor parte de la respuesta se debe a la humedad que se encuentra en el ambiente.

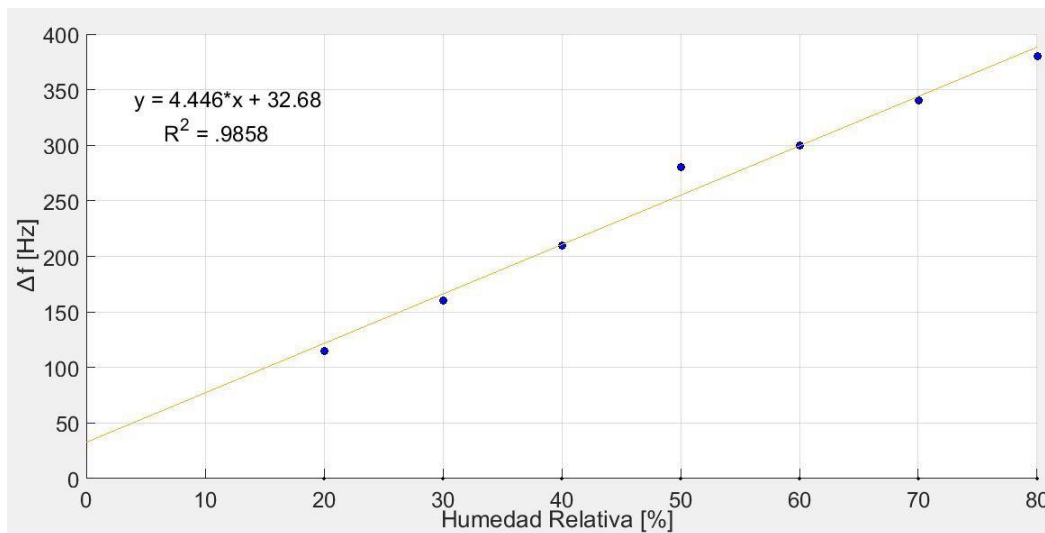


Figura 4.5:  $\Delta f$  vs Humedad Relativa

Este proceso se repitió 3 veces para cada diferente concentración (500ppm, 750 ppm, 1000 ppm) mostrando resultados muy similares. (Figura 4.6)

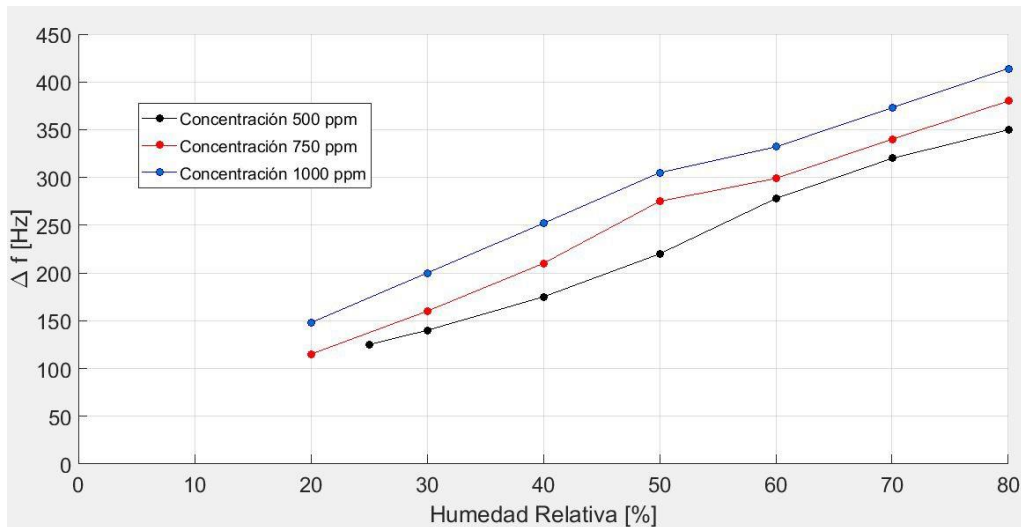


Figura 4.6:  $\Delta f$  vs Humedad Relativa a 3 diferentes concentraciones

Se puede apreciar que la dependencia lineal permanece aunque sea una diferente concentración, lo cual nos facilita la forma de compensar el valor de la humedad para que de manera conjunta con la respuesta se pueda obtener el valor de la concentración de etanol en ppm.

Ahora bien con el propósito de poder determinar el valor de la concentración fue necesario graficar concentración [ppm] vs respuesta del sensor  $\Delta F$  el cual se muestra en la fig. 4.7

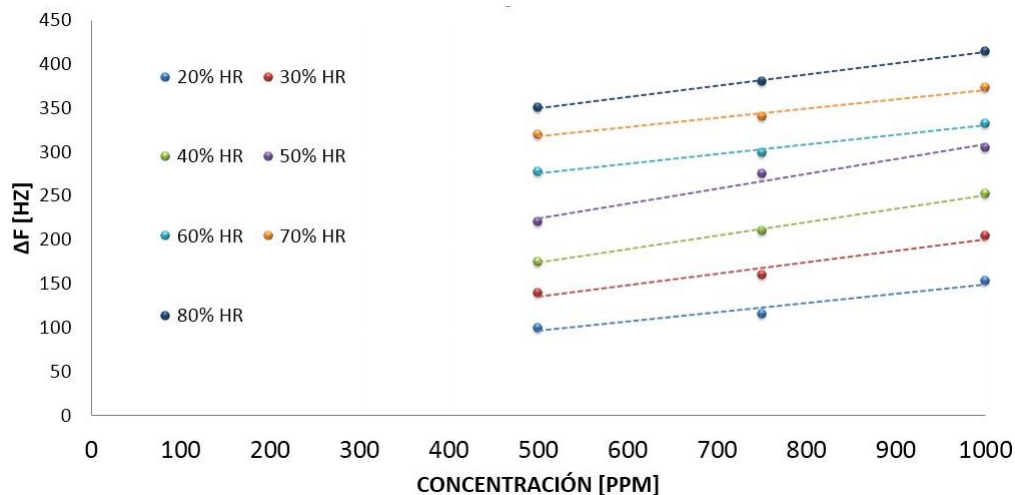


Figura 4.7:  $\Delta f$  vs Concentración [ppm] a 7 diferentes humedades

### 4.4. Análisis de las curvas de respuestas

El análisis de las curvas antes mostradas debe ajustarse a un modelo propuesto, por ello se realizó el ajuste lineal a cada grafica de la figura 4.6 y 4.7 y las ecuaciones obtenidas de cada curva se presentan en la tabla 4.3 y 4.4

Tabla 4.3 Ecuaciones lineales del ajuste a diferentes concentraciones

Concentración	Ecuación
500	$y = 4.306X + 11.36$
750	$y = 4.446X + 33.68$
1000	$y = 4.371X + 55.48$

De donde podemos observar que la pendiente es aproximadamente constante. Calculando un promedio de las 3 pendientes obtenidas se tiene que el valor de 4.373. La diferencia entre los valores de las pendientes se debe a que existe un error a la hora de medir la  $\Delta f$  debido al tiempo de estabilización.

Los ajustes lineales para los graficos de la fig 4.6 muestran ecuaciones de líneas rectas,

entonces el modelo para poder determinar la respuesta en Hz exclusiva del etanol así como de la humedad es el siguiente.

$$y = \Delta f = m_1 X + R_{et} \quad (4.5)$$

Donde :

- $\Delta f$  : Cambio de frecuencia registrada en nuestro sensor [Hz]
- $m_1$  : Pendiente  $\approx 4.373 \left[ \frac{\text{Hz}}{\text{HR}} \right]$
- $X$  : Valor de la humedad relativa HR [ %]
- $R_{et}$  : Valor de la respuesta exclusiva a la concentración [Hz].

Posteriormente se realizó los correspondientes ajustes del gráfico 4.7 los cuales se presentan a continuación en la tabla 4.4

Tabla 4.4 Ecuaciones lineales del gráfico Concentraciones vs  $\Delta f$ .<sup>a</sup> humedades relativas

Humedad Relativa [ %]	Ecuación
20	$y = 0.128x + 285.33$
30	$y = 0.106x + 264.83$
40	$y = 0.108x + 222$
50	$y = 0.17x + 139.17$
60	$y = 0.154x + 96.833$
70	$y = 0.13x + 70.83$
80	$y = 0.106x + 43.167$

De la tabla anterior podemos obtener la ecuación que modele el cambio de frecuencia en términos de los valores de concentración y la respuesta exclusiva de la humedad relativa, entonces la ec. 4.6 es el modelo a utilizar para poder determinar la concentración en términos de cambios de frecuencia y valores de HR.

$$\Delta f = m_2 C + R_{HR} \quad (4.6)$$

- $\Delta f$ : Cambio de frecuencia registrada en nuestro sensor [Hz]
- $m$  : Pendiente  $\approx 0.128 \left[ \frac{\text{Hz}}{\text{ppm}} \right]$
- $C$  : Valor de la Concentración [ppm]
- $R_{HR}$  : Valor de la respuesta exclusiva a la humedad relativa [Hz].

Cabe resaltar que en nuestro estudio las concentraciones a lo largo de las mediciones fueron constantes así como también la temperatura fue controlada y se mantuvo constante. Pero recordando el principal objetivo del trabajo es poder determinar el valor de la concentración a partir de los parámetros  $\Delta f$  y de la humedad relativa, entonces despejando  $C$  de la ec 4.6 y usando la ec. 4.5 así como el concepto de que  $R_{HR}$  corresponde al valor exclusivo de la respuesta en Hz de la HR, y cambiando ese término por  $m_1 X$  se obtiene la ec 4.7 la cual nos permite determinar la concentración del gas (etanol), solo conociendo el cambio de frecuencia de nuestro sensor y el valor de la HR a la cual se este exponiendo el sensor.

$$C = \frac{\Delta f - m_1 X}{m_2} \quad (4.7)$$

Sin embargo nuestra ecuación 4.7 no puede ser ocupada de forma general para cualquier sensor, ya el espesor afecta a las respuestas de los sensores, esto debido a que si la película es más gruesa, existe una mayor superficie y volumen de interacción tanto con las moléculas de vapor de agua como con las de etanol. Aunque en este trabajo no se desarrolló ningún estudio, respecto al espesor de la película se sabe que el espesor de la película influye en las respuestas de éste. [20]

---

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se desarrolló un sistema para poder controlar la humedad relativa y se adaptó al sistema dinámico de medición de respuesta de sensores de gas.

El control de humedad relativa funciona correctamente para un rango de humedades que van desde 20 % HR a 80 % HR, y se logro alcanzar un error absoluto de +/- 1 % HR, es decir existen fluctuaciones de 1 % de HR en las humedades deseadas.

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

El sistema dinámico funciona correctamente, se pueden escoger humedades relativas deseadas, se controla el flujo deseado, la temperatura a la cual se quiera someter la camara de evaporación de los compuestos volatiles organicos que en este caso solo fue etanol, el control de las valvulas funciona perfectamente y genera el impulso escalon en la respuesta de nuestros sensores.

Se realizó el estudio de la dependencia de los sensores de gas con respecto de la humedad. Se encontró que la dependencia de los sensores de gas a la humedad relativa es un parametro importante a considerar para realizar mediciones correctas de concentración. La respuesta de nuestro se sensor incrementa a humedades relativa grandes y disminuye a humedades relativas pequeñas.

Cabe mencionar que el tiempo que tarda en estabilizarse el sensor fue mayor para

las humedades relativas altas y menor para las bajas. Por lo tanto mientras más alta sea la humedad más lento llegara a estabilizarse nuestro sensor.

Se obtuvo la ecuación que permite conocer la concentración en función de las respuestas del sensor ( $\Delta F$ ) y la Humedad Relativa (HR). No se puede tener una respuesta general para cualquier sensor ya que el espesor de la película sensible afecta en las respuestas.

## 5.1. Trabajo a Futuro

- Implementar las ecuaciones de concentración  $C(HR, \Delta f)$  en una interfaz que despliegue nuestros resultados en tiempo real.
- Optimizar el control de humedad para alcanzar un barrido completo de humedades relativas que llegue desde 0 % HR a 99 % HR.
- Mejorar el diseño del sistema dinámico ya que la influencia del ambiente afectan el desempeño del sensor.
- Estudiar el comportamiento de la respuesta transitoria de nuestros sensores bajo la influencia de la humedad relativa.
- Obtener las ecuaciones correspondientes para el modelo de  $C(T, H, f, X)$  donde se considera la temperatura, humedad relativa, cambio de frecuencia y espesor.

Este trabajo se presentó en el LXI congreso nacional de física en la ciudad de Puebla

---

# Bibliografía

- [1] Osorio Arrieta D. L. ,(2013) Estudio de la respuesta transitoria de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo. Tesis de Maestría posgrado de Física Aplicada. FCFM-BUAP
- [2] Kate Fox , The Smell Report An overview of facts and finding, Social Issues Research Centre, SIRC.
- [3] P. N. Bartlett and J.W. Gardner,(1999). Electronic Noses: Principles and Applications, Oxford Univ Press.
- [4] K. Jaruwongrungee, T. Maturros, P. Sritongkum, A. Wisitsora-at, Guest members, M. Sangworasil, and A. Tuantranont, (2009). Analysis of Quartz Crystal Microbalance Sensor Array with Circular Flow Chamber, INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED BIOMEDICAL ENGINEERING VOL.2, NO.2
- [5] Etanol DataSheet
- [6] Carlos Barros Santos,(2009). Los aditivos en la alimentacion de los espanoles y la legislacion que regula su autorizacion y uso, Madrid : Vision Libros, P-462.
- [7] D.L Osorio Arrieta Tesis Licenciatura
- [8] Rodriguez Torres, Marcos. (2014). Sensor de gas a base de resonador de cuarzo para medir la concentracin de etanol con compensacin de temperatura, BUAP.

- [9] Muñoz Aguirre, Severino., Takamichi, Nakamoto., Toyosaka, Moriizumi. (2004). Study of deposition of gas sensing films on quartz cristal microbalance using an ultrasonic atomizer. *Sensors and Actuators, B* 105, 144149.
- [10] DHT22 sensor DataSheet
- [11] MARK G. LAWRENCE,(2005). The Relationship between Relative Humidity and the Dewpoint Temperature in Moist Air A Simple Conversion and Applications, AMERICAN METEOROLOGICAL SOCIETY.
- [12] Nilda Nora.Cómo funciona un humidificador ultrasónico?. n.d. <https://www.visitacasas.com/sanidad/C2BFcomo-funciona-un-humidificador-ultrasonico/>
- [13] Robles Romn. L. E. (2008) Implementacin de un sistema generador de vapores de compuestos volátiles orgánicos concentracin controlada. Tesis de licenciatura FCFM-BUAP.
- [14] Datasheet valvulas Asco 2 vías
- [15] GFC Mass Flow Controller DataSheet
- [16] Marcos Rodriguez Torres (2017) Anlisis de los efectos de la temperatura y humedad en sensores de gas a base de resonadores de cuarzo. Tesis de Maestria FCFM-BUAP.
- [17] Munoz Aguirre, Severino., López Casique, Azucena., Alcántara Iniesta1, 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, 131136.
- [18] Liu, Xiao., Cheng Sitian., Liu, Hong., Hu, Sha., Zhang, Daqiang., Ning, Huansheng. (2012). A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors*, 12, 9635-9665.
- [19] Silica Gel naranja a granel datos generales: <https://camen-q.com/empaquetado/silica-gel-naranja-a-granel-desecamen.html>

- [20] Omar Sosa Ramos, Severino Muñoz Aguirre, Diana Lizeth Osorio Arrieta, Georgina Beltrán Pérez, Juan Castillo Mixcóatl (2016) Sensor de Gas a base de resonador de cuarzo para medir la concentración de etanol considerando el espesor de la película sensible, LIX Congreso Nacional de Física
- [21] Gardner, Julian W. (1994). A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B*, 18-19, 211-220.
- [22] G. Sauerbrey. (1959) Verwendung von Schwingquartzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.*, 155 206-222
- [23] 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>
- [24] Morteza Eslamian corresponding, Fatemeh Zabihi (2015) Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices. *Journal List Nanoscale Res Lett* v.10.
- [25] Etilcelulosa como agente modificador de la viscosidad de aceites vegetales para su uso como lubricantes biodegradables. <https://patentados.com/2012/etilcelulosa-como-agente-modificador>
- [26] Etanol <https://es.wikipedia.org/wiki/Etanol>