



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
Eléctrica – Instrumentación

Sensor de capacitancia variable para medir la tasa de
evaporación y tiempo de vida de gotas sésiles

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
Jorge Alberto Uc Martín

TUTOR (ES) PRINCIPAL(ES)
Dr. Augusto García Valenzuela, ICAT, UNAM
Dr. Asur Guadarrama Santana, ICAT, UNAM

COMITÉ TUTOR
Dra. María Herlinda Montiel Sánchez, ICAT, UNAM
Dr. Enoch Gutiérrez Herrera, ICAT, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Diciembre 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Pablo Roberto Pérez Alcázar

Secretario: Dr. Roberto G. Ramírez Chavarría

1er. Vocal: Dr. Augusto García Valenzuela

2º. Vocal: Dr. Asur Guadarrama Santana

3er. Vocal: Dr. Naser Qureshi

Esta tesis se realizó en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), Ciudad Universitaria, UNAM

Directores de la tesis

Dr. Augusto García Valenzuela

Dr. Asur Guadarrama Santana

Dedicada para....

Al creador, por permitirme estar en este camino llamado vida.

A toda mi familia Uc y mi familia Martín, que de una u otra manera me han
dado sabios consejos.

A mi mamá, que siempre ha estado ahí sin importarle nada, por su cariño,
orientación, por sus ánimos y su exquisita comida.

A mi papá, un guerrero de mil batallas, por su apoyo invaluable, consejos y su
dedicación a su familia.

A mi hermanito por su forma muy responsable de ser de la cual he aprendido y
por sus ánimos.

A mi hermanita, mi gemela por escucharme, por compartir momentos de café y
de alegría, además de estar conmigo. *Stars!*

¡Firmes y dignos!

¡Gracias Familia!

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme cobijado todos estos años, por ser mi segundo hogar y por la formación brindada.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología por brindarme sus instalaciones durante todo este tiempo. Al grupo de Sensores por el espacio, los equipos y por la oportunidad para llevar a cabo este trabajo de investigación. Al Dr. Asur Guadarrama por sus orientaciones y consejos en la parte experimental de esta investigación. Al Dr. Augusto García de manera muy especial, por su paciencia, apoyo, orientación, por compartir su experiencia y sus conocimientos los cuales han contribuido de manera invaluable a mi formación académica.

A la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por la oportunidad de tener experiencia académica en la formación de las nuevas generaciones de ingenieros. En especial al departamento de Ingeniería de Control.

Al comité tutorial y al jurado, por el tiempo dedicado, por sus comentarios y aportaciones que han ayudado de manera invaluable al contenido de esta tesis.

A todas las personas que de manera directa e indirectamente estuvieron conmigo durante todo este tiempo.

Esta tesis fue realizada gracias al apoyo otorgado por:

El Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, y la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de la beca para estudios de Doctorado (CVU 708832).

Resumen

La tasa de evaporación de una gota líquida por siempre difusión a temperatura y presión constante es de interés científico y práctico debido a las múltiples aplicaciones que conlleva. Es un fenómeno complejo y común. Las formas más directas de estudiar la volatilización de una gota serían mediante el análisis de imágenes ópticas o mediante la medición del peso de la gota como función del tiempo con una balanza analítica. Sin embargo, en una íntegra revisión al estado del arte en cuanto a estas y otras técnicas, nos permitió encontrar un área de oportunidad para la medición precisa del tiempo de vida de una gota que se evapora. Por ejemplo, la limitación de las técnicas por imágenes ópticas se debe a la dificultad de registrar los momentos finales de una gota antes de su completa evaporación. En el caso de las mediciones de peso, la dificultad principal es que, aunque algunas balanzas analíticas de ultra precisión, en principio podría hacerlo, en la práctica dicha medición con tan alta resolución requeriría condiciones de aislamiento solo posibles en un laboratorio. Por lo tanto, las técnicas y/o instrumentos actuales no ofrecen, en la práctica, la posibilidad de medir con precisión el tiempo de vida de gotas de diferentes sustancias.

Con base en esto, este trabajo tuvo por objetivo introducir un nuevo dispositivo y metodología asociada que permita medir de forma precisa toda la cinética de evaporación de una gota, es decir, desde que se deposita la gota hasta su completa volatilización. Así como su tiempo de vida con mayor resolución que las técnicas actuales. Se ideó una estrategia de medición eléctrica del cambio volumétrico de una gota con la finalidad de integrar un sistema robusto y de alta resolución que nos permita obtener registros reproducibles. La razón de realizar mediciones de volumen de una gota se debe a que no son susceptibles a muchas de las perturbaciones que afectan la medición en el tiempo del peso de dicha gota. Permitiendo realizar mediciones inclusive fuera de un laboratorio.

A pesar de que existen algunos dispositivos capacitivos reportados en la literatura para evaluar gotas que pueden ofrecer una alta resolución en la medición del tiempo de volatilización de una gota, no encontramos ninguno que pueda medir la cinética de evaporación y el tiempo de vida de principio a fin de manera reproducible. En particular los sensores con electrodos interdigitados se ven fuertemente limitados por la dependencia de su señal eléctrica con la posición relativa a los electrodos de la gota y con su forma.

En esta tesis se propone y estudia un sensor de capacitancia variable para medir la tasa de evaporación de gotas sésiles y su tiempo de vida. El sensor consta de un condensador de electrodos plano-paralelos con un sustrato de vidrio comercial insertado en su interior. El sustrato de vidrio tiene una cavidad cóncava en su centro donde se deposita una gota de líquido. Se deja un espacio de aire entre el sustrato y el electrodo superior para permitir la evaporación de la gota. La principal ventaja de este diseño de sensor es que fija la posición y la forma geométrica de la gota.

Hasta donde sabemos este trabajo demuestra por primera vez que es posible registrar de manera continua, de principio a fin, la evaporación de una gota con un capacitor de electrodos plano-paralelos. La geometría del sensor permite una interpretación relativamente simple de la señal eléctrica. Creemos que esta configuración no ha sido explorada debido a que es hasta años recientes que el avance de los equipos de medición y su acoplamiento a un ordenador permite alcanzar niveles de resolución del orden de las décimas de femtoFarad.

El modelo analítico desarrollado para interpretar la señal de capacitancia eléctrica del sensor está basado en la aproximación de altura local (*local height approximation*). Permite calcular la capacitancia con y sin una gota de líquido. Ayuda a entender como contribuyen a la señal resultante los parámetros físico-químicos de las gotas. Su validez se prueba inicialmente comparando con cálculos de elementos finitos. Luego, utilizando el modelo, simulamos la señal de capacitancia durante la evaporación de una gota sésil y la comparamos con los resultados experimentales, encontrando una muy buena correspondencia. Se concluye que la señal de capacitancia diferencial sigue de cerca los cambios volumétricos de la gota. Finalmente se presentan mediciones de capacitancia diferencial de la cinética de evaporación y el tiempo de vida de gotas de diversos alcoholes y agua. Así como la medición de mezclas de alcoholes con agua, y suspensiones con surfactante.

Esta tesis constituye un marco de referencia nuevo para la medición de la cinética de evaporación y tiempo de vida de gotas de volúmenes del orden de los microlitros. Visto desde una perspectiva eléctrica y nueva que busca complementar a las técnicas ya establecidas. Y con perspectiva hacia la aplicación de diversas necesidades industriales, de consumo y de enseñanza.

Índice General

| | |
|---|----|
| Índice de Figuras..... | 2 |
| Índice de tablas | 10 |
| 1. Introducción..... | 12 |
| 1.1. Evaporación de una gota sobre un sustrato plano..... | 12 |
| 1.2. Técnicas experimentales para medir parámetros de gotas sésiles | 14 |
| 1.3. Algunas aplicaciones de la evaporación de gotas sésiles. | 17 |
| 1.4. Área de oportunidad. | 18 |
| 1.5. Objetivo de la investigación | 19 |
| 1.6. Contribución de la tesis | 19 |
| 1.7 Descripción de la investigación realizada en esta tesis. | 20 |
| 2. Marco Teórico | 12 |
| 2.1. Impedancia eléctrica..... | 12 |
| 2.2. Modelo de impedancia eléctrica y circuito equivalente. | 14 |
| 2.2.1. Circuito equivalente de un sistema con una interfaz plana paralela dieléctrico-conductora..... | 14 |
| 2.2.2. Impedancia de un sistema con una interfaz plana paralela dieléctrico- conductora..... | 17 |
| 2.2.3. Impedancia de un sistema de múltiples interfaces planas paralelas dieléctrico-conductoras | 18 |
| 2.3. Bloqueo de electrodos | 20 |
| 3. Selección de frecuencia para un prototipo de interfases plano – paralelas | 22 |
| 3.1. Circuito equivalente del prototipo de capacitancia variable..... | 22 |
| 3.2. Ejemplo práctico del prototipo | 26 |
| 3.3. Cálculo de la capacitancia, resistencia e impedancia equivalente | 27 |
| 3.4. Respuesta en frecuencia | 28 |

| | |
|--|-----|
| 3.5. Relación entre la capacitancia y el volumen de una gota. | 33 |
| 3.6. Respuesta diferencial | 39 |
| 4. Modelo eléctrico de una gota que se evapora sobre un sustrato cóncavo | 44 |
| 4.1. Capilaridad de un líquido..... | 44 |
| 4.2. Disposición geométrica del sensor al evaluar una gota sobre un sustrato cóncavo comercial | 47 |
| 4.3. Modelo de aproximación de altura local..... | 48 |
| 4.4. Altura local de un sustrato de vidrio cóncavo y de la separación de aire. | 52 |
| 4.5. Altura local de una gota sésil con menisco equiconvexo. | 55 |
| 4.6. Modelado de una gota que se evapora. | 57 |
| 5. Sistema de medición | 66 |
| 5.1. Fabricación del sensor de capacitancia variable | 66 |
| 5.2. Elementos del Sistema de Medición | 68 |
| 5.3. Respuesta en frecuencia del sistema de medición | 70 |
| 5.4. Metodología para evaluar una gota sésil..... | 74 |
| 5.4.1. Configuración del sistema de medición eléctrico..... | 74 |
| 5.4.2. Medición diferencial..... | 76 |
| 5.4.3. Incertidumbre inducida por el posicionamiento del sustrato | 77 |
| 5.4.4. Señal eléctrica debido a una gota sésil de alcohol y agua. | 78 |
| 5.4.5. Efecto del no paralelismo entre los electrodos | 83 |
| 5.5. Comparación de la predicción teórica con experimentos | 84 |
| 5.6. Sensibilidad volumétrica | 87 |
| 6. Aplicaciones..... | 90 |
| 6.1. Tiempo de vida de gotas sésiles puras en evaporación por difusión | 90 |
| 6.2. Detección de un contaminante emergente (tensoactivo) | 96 |
| 6.2.1. Preparación de las suspensiones..... | 97 |
| 6.2.2. Resultados | 97 |
| 6.3. Cuantificación de agua en alcoholes..... | 102 |
| 6.3.1. Preparación de las mezclas binarias. | 103 |
| 6.3.2. Resultados | 104 |
| Conclusiones y trabajo a futuro..... | 110 |
| Referencias..... | 114 |

Índice de Figuras

- Fig. 1. 1.** Diagrama esquemático de (a) radio de contacto constante (RCC) y (b) ángulo de contacto constante (ACC). Los diferentes colores del sustrato indican que el modo RCC y ACC pueden depender del sustrato incluso para el mismo líquido. Si no existe algún tipo de flujo de aire, la evaporación se considera por difusión [16]..... 13
- Fig. 1. 2** Representación hipotética del SCV evaluando una gota sésil de alcohol en un momento $m = 0$. Es decir, el momento cuando la gota se encuentra totalmente expandida sobre la cavidad del sustrato cóncavo comercial. El sustrato de vidrio con una cavidad permite inducir y controlar la forma geométrica a la gota. 20
- Fig. 2. 1** Diagrama argand o fasor de la impedancia compleja Z a una frecuencia específica. Si conocemos el valor de la parte real e imaginaria del vector Z es posible calcular el ángulo de pérdida..... 14
- Fig. 2. 2** Circuito equivalente de un sistema dieléctrico con pérdidas. a) Un MBP posicionado en medio de un par de electrodos planos. b) Circuito eléctrico en paralelo del MBP conformado por un capacitor y una resistencia en paralelo. 15
- Fig. 2. 3** Conversión de circuito equivalente en paralelo de la figura 2.2 a un circuito equivalente en serie. Se resalta que esta equivalencia es válida a una sola frecuencia. a) Circuito en Paralelo y b) Circuito en serie. 17
- Fig. 2. 4** En un sistema de múltiples interfaces planas paralelas, el campo eléctrico es perpendicular a la interfaz entre cada uno de los medios dieléctrico-conductoras. ... 18
- Fig. 2. 5** Circuito equivalente de un sistema de dos interfaces planas paralelas, el cual está compuesto por la conexión en serie de dos circuitos $R - C$ paralelos..... 19
- Fig. 2. 6** Circuito equivalente para representar los electrodos de bloqueo, donde Cdl es la capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área y puede obtenerse como $Cdl = \epsilon\lambda D$ donde λD es la longitud de Debye [68]..... 20
- Fig. 3. 1** Representación esquemática, a) Prototipo de capacitancia variable (PCV) evaluando de manera hipotética una gota sésil de geometría regular. b) Sensor de capacitancia variable (SCV) evaluando una gota sésil, donde un sustrato de vidrio

| | |
|--|----|
| concavo comercial induce la forma geométrica de la gota y se discute en el capítulo 4..... | 23 |
| Fig. 3. 2 Circuito eléctrico equivalente del PCV. a) Cada medio entre los electrodos se pueden ejemplificar como capacitores ideales de placas paralelas conectados en serie para obtener la admitancia total. b) Circuito equivalente a los tres medios dispuestos entre los electrodos. | 24 |
| Fig. 3. 3 Circuito equivalente reducido del PCV. a) Modelo de circuito equivalente simplificado. b) Modo de medición en serie seleccionado en un medidor LCR para evaluar el prototipo. | 25 |
| Fig. 3. 4 Curva de respuesta $C_{eq} - f$ del PCV evaluando una gota de agua con geometría regular a tres diferentes conductividades. La línea roja discontinua define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL a un valor de 300 kHz. | 29 |
| Fig. 3. 5 Curva de respuesta $R_{eq} - f$ del PCV evaluando una gota de agua con geometría regular a tres diferentes conductividades. La línea discontinua roja define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL que es de 300 kHz..... | 30 |
| Fig. 3. 6 Curva de respuesta $Z_{eq} - f$ del PCV evaluando una gota de agua a tres diferentes conductividades. La línea discontinua roja define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL que es de 300 kHz. | 31 |
| Fig. 3. 7 Curvas de respuesta $(\theta - f)$ del PCV evaluando una gota de agua con geometría regular a tres diferentes conductividades. La línea discontinua roja define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL a 300 kHz. | 32 |
| Fig. 3. 8 Representación esquemática del PCV para obtener el valor de ΔC_{eq} . a) Configuración para obtener el valor de C_{eq} debido a una gota con geometría regular. b) Configuración para obtener C_{eq0} , donde el volumen del líquido se sustituye por un espacio de aire con las mismas dimensiones. | 34 |
| Fig. 3. 9 Curvas de respuesta $\Delta C_{eq} - \Delta l_g$ ejemplificando hipotéticamente la evaluación de diferentes líquidos que van perdiendo volumen al disminuir l_g . Se observa que para gotas de altura menores a $0.17E - 3$ m aproximadamente, la respuesta eléctrica ΔC_{eq} sería proporcional al cambio volumétrico de la gota. | 36 |
| Fig. 3. 10 Gráfico de la respuesta ΔC_{eq} a diferentes valores de constante dieléctrica de acuerdo con las sustancias de la tabla 3.2, para una altura fija del líquido de 0.19 mm. Se visualiza un comportamiento logarítmico, demostrando que el sensor sería poco sensible a ϵ_r bajo las condiciones mencionadas..... | 38 |
| Fig. 3. 11 Gráficos de la respuesta $\Delta C_{eq} - f$ para las tres diferentes conductividades mencionadas en la sección 3.4 al evaluar una gota de H ₂ O con volumen inicial de 3.5 μ L. La línea discontinua representa la frecuencia máxima que ofrece un medidor LCR E4980AL..... | 40 |

- Fig. 3. 12** Gráficos de la respuesta $\Delta Z_{eq} - f$ para las tres diferentes conductividades mencionadas en la sección 3.4 al evaluar una gota de H₂O con volumen inicial de 3.5 μ L. La línea discontinua representa la frecuencia máxima que ofrece un medidor LCR E4980AL. 41
- Fig. 4. 1** El agua moja el recipiente de vidrio, por lo que tendería a subir por las paredes del frasco formando un menisco cóncavo, donde la parte inferior de este menisco está por debajo del nivel de la línea de contacto entre el agua y el vidrio. Con el mercurio ocurre el caso opuesto ya que no moja el vidrio, por lo que se forma un menisco convexo donde la parte superior de dicho menisco está por encima de la línea de contacto entre el mercurio y el vidrio..... 45
- Fig. 4. 2** Representación cualitativa en el plano geométrico de las posibles formas geométricas de una gota sobre la cavidad de un sustrato comercial. Se indican las alturas centrales en el momento $mt = 0$. a) Gota depositada y expandida. b) Gota con menisco equiconvexo. c) Gota con menisco cóncavo. d) Gota con menisco convexo. 46
- Fig. 4. 3** Representación esquemática de la sección transversal del SCV. a) La separación de aire y el sustrato de vidrio comercial con la cavidad forman parte del sensor por diseño. b) El dispositivo evaluando una gota depositada en la cavidad del sustrato donde dicha gota adquiere un hipotético menisco equiconvexo. La separación entre electrodos es la misma para ambos casos. 48
- Fig. 4. 4** a) Vista de la sección transversal del SCV propuesto evaluando una hipotética gota sésil de menisco equiconvexo. Se indican las distancias variables entre las interfaces vidrio-gota y gota-aire. b) Circuito equivalente de un elemento N de capacitancia equivalente diferencia $dC(x, y)$ 49
- Fig. 4. 5** Definición geométrica de la cavidad del sustrato de vidrio. a) Vista de la sección transversal del sensor. b) Representación 2D de la cavidad del sustrato de vidrio en el plano cartesiano. 52
- Fig. 4. 6** Representación geométrica de una hipotética gota equiconvexa mojando en su totalidad la cavidad del sustrato de vidrio en el momento $mt = 0$. a) Sección transversal del SCV evaluando la gota. b) Gota expandida. c) Vista superior de la gota expandida totalmente. d) Definición 2D de la gota en el plano cartesiano. 55
- Fig. 4. 7** Redefinición cartesiana de una hipotética gota equiconvexa sobre el sustrato cóncavo comercial. a) Vista frontal, de los parámetros geométricos. b) Ilustración del proceso de ΔVg , donde geoméricamente se fue reduciendo de manera simultánea el valor de las alturas h_s y h_i 58
- Fig. 4. 8** Valores capacitancia CT , resistencia RT e impedancia ZT debido al cambio volumétrico de una hipotética gota equiconvexa asumiendo un volumen inicial de 33

| | |
|---|----|
| μl , la cual se encuentra expandida de forma radial sobre un sustrato cóncavo. Los parámetros eléctricos para esta gota están de acuerdo con la sección 3.2 y la tabla 4.2..... | 60 |
| Fig. 4. 9 Curvas extraídas con respecto a la pérdida de volumen de una gota de menisco hipotético equiconvexo de 33 μl de volumen inicial en modo de evaporación ACC. a) su cambio de volumen, b) cambio de altura, c) cambio en su área expuesta y d) evolución de su radio..... | 61 |
| Fig. 4. 10 Curvas de capacitancia diferencial frente al tiempo $\Delta C(t)$ para un caso hipotético de evaluación de una gota de volumen inicial de 3.5 μl de EtOH que se evapora, donde se compara cada uno de los tres diferentes meniscos mencionados en el texto a 300 khz. | 62 |
| Fig. 4. 11 Curvas de resistencia diferencial frente al tiempo $\Delta R(t)$ para un caso hipotético de evaluación de una gota de volumen inicial de 3.5 μl de EtOH que se evapora, donde se compara cada uno de los tres diferentes meniscos mencionados en el texto a 300 khz. | 63 |
| Fig. 4. 12 Curvas de impedancia diferencial frente al tiempo $\Delta Z(t)$ para un caso hipotético de evaluación de una gota de volumen inicial de 3.5 μl de EtOH que se evapora, donde se compara cada uno de los tres diferentes meniscos mencionados en el texto a 300 khz. | 64 |
| | |
| Fig. 5. 1 (a) Fotografía del SCV ensamblado. Se observa el sustrato de vidrio con la cavidad lista para contener una gota e inmediatamente ser insertada entre los electrodos. (b) Esquema 3D de la vista frontal del interior del SCV evaluando una gota sésil. (c) Fotografía del sensor abierto, cabe recordar que el sustrato de vidrio cóncavo forma parte del sensor por diseño..... | 67 |
| Fig. 5. 2 Sistema de medición eléctrico (SME). a) Medidor LCR E4980AL. b) Montura de conexiones (PAC). c) Computadora portátil/escritorio con instrumentación virtual (VI). d) Representación 3D de SCV antes de evaluar una gota sésil. | 68 |
| Fig. 5. 3 Panel de control principal del instrumento virtual (VI) desarrollado para la manipulación del LCR. Se observa las diferentes pestañas que permiten configurar y automatizar la medición experimental. Las ventanas de parámetro primario y secundario despliegan las señales obtenidas en tiempo real. | 69 |
| Fig. 5. 4 Circuito equivalente típico para describir el funcionamiento de un capacitor. El valor de R_p , R_s dependen de la frecuencia y del modo de medición seleccionado. Los efectos parásitos de los cables y de las conexiones se representan por una inductancia L . Generalmente en mediciones a bajas frecuencias se desprecian los efectos de L | 70 |

- Fig. 5. 5** Curvas de respuesta $C - f$ hasta una frecuencia de 300 kHz. Siendo C_p y C_s las capacitancias obtenidas con el medidor LCR en modo paralelo y en modo serie respectivamente. La curva $CLHA$ es la capacitancia obtenida con el modelo teórico de la sección 4.3 con los valores de acuerdo con la tabla 4.1 que no considera los efectos de borde (29% HR, 20 °C)..... 71
- Fig. 5. 6** Curvas de respuesta $R - f$ hasta una frecuencia de 300 kHz. Siendo R_p y R_s las resistencias obtenidas con el medidor LCR en modo paralelo y en modo serie respectivamente. Las curvas $RsLHA$ y $RpLHA$ son la resistencia en serie teórica y resistencia en paralelo teórica respectivamente de acuerdo con el modelo teórico de la sección 4.3 (29% HR, 20 °C). 72
- Fig. 5. 7** Curvas de respuesta $Z - f$ hasta una frecuencia del orden de los GHz. Siendo $ZLCR$ la respuesta obtenida con el sistema de medición, $ZLHA$ la respuesta obtenida con el modelo teórico de la sección 4.3 con los valores de acuerdo con la tabla 4.1 y $Zcables$ la respuesta de los cables blindados de conexión para observar los efectos y su contribución. (32% HR, 21.5 °C)..... 73
- Fig. 5. 8** Diagrama de bloques donde se observan las acciones básicas para configurar el sistema de medición antes y después de una medición de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota..... 75
- Fig. 5. 9** Registro de la incertidumbre $\Delta C(t)_{inc}$ al momento de sustraer e insertar el portaobjetos de vidrio cóncavo sin una gota en su centro. Debido a los pequeños desplazamientos laterales el valor de la línea base $\Delta C(t)_{min}$ se ve afectado restando capacidad de cuantificar residuos que quedasen expuestos una vez evaporada una gota. ($DT = 2$ mm, 300 kHz, 32% HR, 21 °C)..... 78
- Fig. 5. 10** Registro del procedimiento completo automatizado para obtener $\Delta C(t)$ de una gota de IPA con volumen inicial de 3.5 μ l que se evapora. a) Gráfico de todos los datos que se almacenan antes del depósito de la gota, durante y después de la volatilización de esta. b) Datos correspondientes a $\Delta C(t)$ al depósito de la gota sobre el sustrato y su evaporación. c) Datos correspondientes a la cinética de evaporación y tiempo de vida de la gota. ($DT = 2$ mm, 300 kHz, 45% HR, 19 °C)..... 79
- Fig. 5. 11** Registro de la cinética de evaporación de una gota de agua con volumen inicial de 3.5 μ l que se volatiliza, midiendo la capacitancia diferencial contra el tiempo. Se aprecia en el recuadro que $\Delta C(t)$ retorna a la línea base $\Delta C(t)_{min}$ cuando la gota se ha evaporado por completo. ($DT = 2$ mm, 300 kHz. 40% HR, 20 °C)..... 80
- Fig. 5. 12** Registro de la cinética de evaporación de una gota de EtOH de 2.5 μ l que se volatiliza midiendo la impedancia diferencial contra el tiempo. ($DT = 1.5$ mm, 300 kHz. 26% HR, 22 °C). 81
- Fig. 5. 13** Vista de una gota de agua y una gota de IPA después de ser depositadas sobre la cavidad del portaobjetos comercial. a) Portaobjetos limpio y listo para

contener a una gota. b) Gota de H₂O depositada en la cavidad manteniendo una forma de casquete esférico. c) Gota de IPA deposita y expandida por toda la cavidad. 82

Fig. 5. 14 Registro de la desviación de $\Delta C(t)_{des}$ debido al depósito de una gota de agua con volumen inicial de 4.5 μ l en posiciones fuera del centro de la cavidad del sustrato. La diferencia entre la magnitud de la señal para las diferentes posiciones se debe a que existe una ligera inclinación entre los electrodos. ($DT = 2.5$ mm, 300 kHz, 30% HR, 18 °C)..... 84

Fig. 5. 15 Comparación de las curvas teóricas $\Delta C(t)$ de una gota de EtOH de 3.5 μ l considerando tres diferentes meniscos con una curva experimental $\Delta C(t)$ de una gota de EtOH de 3.5 μ l. ($DT = 2$ mm, 300 kHz, 31% HR, 21 °C). 85

Fig. 5. 16 Comparación de las curvas teóricas $\Delta Z(t)$ de una gota de MeOH de 2.5 μ l considerando tres diferentes meniscos con una curva experimental $\Delta Z(t)$ de una gota de MeOH de 2.5 μ l. ($DT = 1.5$ mm, 300 kHz, 22% HR, 26 °C)..... 86

Fig. 5. 17 Curvas experimentales de la magnitud inicial de la capacitancia diferencial frente al tiempo de una gota de H₂O a diferentes volúmenes. ($DT = 1.45$ mm, 300 kHz, 37% HR, 20 °C)..... 88

Fig. 6. 1 Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de tres líquidos diferentes con un volumen inicial 3 μ l. En las curvas se observan regiones lineales, contantes y cambios de pendiente suaves. Cuando finaliza la volatilización de la gota, la señal eléctrica se estabiliza en la línea base. (55% HR, 19 °C y $Dt = 2$ mm). 91

Fig. 6. 2 Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de tres líquidos diferentes con un volumen inicial 2.5 μ l. En las curvas se observan regiones lineales, contantes con cambios de pendiente suaves. La señal eléctrica se estabiliza en la línea base indicando el final de la medición. (55% de humedad relativa, 23 °C y $Dt = 2$ mm)..... 93

Fig. 6. 3 Secuencia de imágenes del proceso de depósito y evaporación de una gota de IPA sobre la cavidad del portaobjetos comercial. Se observa como la gota, en primera instancia, se expande por toda la cavidad cambiando su radio de contacto. Cuando llega a su máximo diámetro de expansión, su radio comienza a reducirse. (55% de humedad relativa y 25 °C). 94

Fig. 6. 4 Registro del proceso de volatilización y tiempo de vida de una gota de agua que se evapora con volumen inicial de 0.1 μ l. Se observa que el cambio volumétrico de la gota es aproximadamente lineal y constante durante la mayor parte de todo el proceso. Finalmente, la señal eléctrica se estabiliza en la línea base indicando el final de la medición. (50% de humedad relativa, 25 °C y $D_T = 1.4$ mm)..... 95

- Fig. 6. 5 Dia 1.** Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron depositadas con volumen inicial 3.5 μ l. Se observa que el tiempo de vida de la suspensión se ve afecta por la concentración del surfactante. (45% de humedad relativa, 24 °C y $Dt = 2$ mm). 98
- Fig. 6. 6** El intercambio de moléculas en la interfaz liquido – aire se ve interferido por la presencia de una “barrera” de moléculas de un SDS insoluble que cubre dicha interfaz. Por lo que las moléculas del líquido quedan confinadas en la gota. Dicha “barrera” de SDS produce el fenómeno de “fijación” de la gota [118]. 99
- Fig. 6. 7 Dia 2.** Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μ l. Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afecta por la concentración del surfactante. (50% de humedad relativa, 25 °C y $Dt = 2$ mm). 99
- Fig. 6. 8 Dia 3.** Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μ l. Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afecta por la concentración del surfactante. (35% de humedad relativa, 21 °C y $Dt = 2$ mm). 100
- Fig. 6. 9 Dia 4.** Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μ l. Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afecta por la concentración del surfactante. (53% de humedad relativa, 25 °C y $Dt = 2$ mm). 101
- Fig. 6. 10 Dia 5.** Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μ l. Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afecta por la concentración del surfactante. (51% de humedad relativa, 25 °C y $Dt = 2$ mm). 102
- Fig. 6. 11** Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la evaporación de una gota de EtOH puro, MeOH puro y sus mezclas (ver leyenda), todas las gotas fueron de 3.5 μ l de volumen inicial. ($DT = 2$ mm, 19°C y 29% HR). 104
- Fig. 6. 12** Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la volatilización de una gota sésil de MeOH puro, H₂O puro y sus mezclas (ver leyenda), todas las gotas fueron de 2.5 μ l de volumen inicial. ($DT = 1.4$ mm, 22°C y 26% HR). 105
- Fig. 6. 13** Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la evaporación de una gota de EtOH puro, H₂O y sus mezclas (ver leyenda), todas las gotas fueron de 2 μ l de volumen inicial. (23°C, 21% HR, $DT = 1.5$ mm). 106

Fig. 6. 14 Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la volatilización de una gota de EtOH puro, y mezclas EtOH/H₂O (ver leyenda), todas las gotas fueron de 2 µl de volumen inicial. (25°C, LL% HR, $DT = 1.6$ mm). 107

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. 1 Resumen de técnicas experimentales para el estudio de gotas [28] | 16 |
| Tabla 3. 1 Comparación de los resultados obtenidos a 300 kHz para el PCV. | 28 |
| Tabla 3. 2 Algunos parámetros de los solventes utilizados [76]..... | 37 |
| Tabla 3. 3 Resumen de resultado diferenciales a 300 kHz con $l_g = 20 \mu\text{m}$ a diferentes σ | 42 |
| Tabla 4. 1 Comparación de los resultados analíticos con FEM. | 54 |
| Tabla 4. 2 Comparación de los resultados analíticos versus FEM..... | 57 |
| Tabla 5. 1 Valores de los parámetros para la configuración de una medición | 76 |

Capítulo 1

1. Introducción

Uno de los campos de investigación que han llamado la atención por varias décadas y actualmente es un tema vigente, es el referente a la evaluación del tiempo de vida (*lifetime*) y la cinética de evaporación (*evaporation kinetics*) de gotas apoyadas sobre una superficie sólida (*sessile droplets*) debido a sus numerosas aplicaciones, que van desde problemas industriales hasta biológicos [1-3]. Por tiempo de vida, se entiende el tiempo que tarda una gota sésil, desde el momento en que se deposita sobre una superficie sólida, hasta el momento que se evapora por completo.

1.1. Evaporación de una gota sobre un sustrato plano.

Por evaporación se entiende de manera general, el cambio o proceso continuo de una sustancia que se encuentra en estado líquido a vapor. Se efectúa en la superficie del líquido y ocurre a cualquier temperatura hasta que se satura de vapor el espacio inmediato al líquido [4]. Este proceso es un fenómeno muy complejo, en el que la transferencia de calor y masa se combinan en el cambio de fase de líquido a vapor [5]. En la literatura existen numerosos estudios disponibles donde se demuestra que la evaporación de una gota sobre una superficie plana depende de diferentes parámetros como condiciones ambientales, forma de la gota, tensión superficial entre el líquido y el sustrato, etc. [6-9]. También se menciona que la combinación de la advección y convección, flujo de Marangoni influyen significativamente en la tasa de evaporación (*evaporation rate*) y el tiempo de vida de las gotas sésiles. De igual forma cuando la gota tiene partículas suspendidas los movimientos brownianos y fuerzas coloidales influyen en su tasa de evaporación [10-13]. Por lo tanto, de lo anterior se puede decir que la cinética de evaporación y el tiempo de vida no son

características intrínsecas de la gota, es un fenómeno muy complejo que depende de los alrededores de la gota.

Desde un enfoque general, si no existe algún tipo de flujo de aire, el estudio de la evaporación de una gota sobre un sustrato plano se considera como un proceso físico reversible de difusión. En este caso se pueden considerar dos modelos de evaporación [14, 15], ver [figura 1.1](#):

I.- Modo de radio de contacto constante (RCC), en el que el área de contacto de la gota con la superficie plana permanece constante durante todo el proceso de secado.

II.- Modo de ángulo de contacto constante (ACC), cuando el radio de contacto de la gota con el sustrato disminuye con el tiempo, pero el ángulo de contacto permanece invariable.

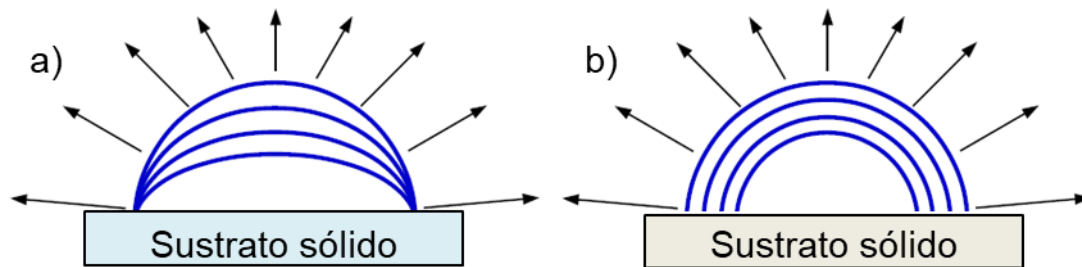


Fig. 1. 1. Diagrama esquemático de (a) radio de contacto constante (RCC) y (b) ángulo de contacto constante (ACC). Los diferentes colores del sustrato indican que el modo RCC y ACC pueden depender del sustrato incluso para el mismo líquido. Si no existe algún tipo de flujo de aire, la evaporación se considera por difusión [16].

El modo que predomina depende del líquido, las características del sustrato, el entorno, tamaño, la forma de la gota, etc. Sin embargo, si todas las condiciones ambientales, el volumen de deposición y los alrededores se mantienen constantes, es posible comparar el tiempo de vida y la cinética de evaporación de diferentes gotas e inferir información física y química del líquido que conforma dicha gota. Además, en una línea de pensamiento diferente, el tiempo de vida de una gota de un líquido bien caracterizado se puede utilizar para determinar con precisión el volumen de la gota justo después de la deposición.

Este comportamiento transitorio de las gotas sésiles ha sido estudiado experimentalmente y ha sido informado en términos de variación del ángulo de contacto, radio de la base, volumen o peso residual [17-19]. Estos parámetros se han obtenido con diferentes técnicas que se describen brevemente a continuación.

1.2. Técnicas experimentales para medir parámetros de gotas sésiles

Actualmente existen diferentes métodos y técnicas para medir el tiempo de vida, tasa de evaporación, parámetros geométricos, etc, de pequeñas gotas sobre un sustrato. En la [tabla 1.1](#) se describen de manera general algunas de las técnicas experimentales comúnmente aplicadas para este tipo de estudios.

La técnica que por lo general es la más usada para obtener la información básica del perfil de las gotitas y su evolución en tiempo real es por medio de la captura lateral de imágenes ópticas por medio de una cámara. Luego estas imágenes son procesadas para obtener la información geométrica temporal de la gota y donde la resolución del análisis de la imagen depende de la resolución de la lente óptica y de la resolución de la cámara. El error de medición suele surgir del contraste de la imagen, de la alineación, errores de calibración y de la precisión del procesamiento de la imagen [20, 21].

Otra técnica es la termográfica IR que es capaz de mapear la distribución de temperatura a través de la superficie. Sin embargo, la precisión se ve afectada por el estado de la superficie del objeto, así como por la temperatura ambiental y la humedad relativa. Se necesitan correcciones al hacer las mediciones para eliminar las desviaciones provocadas por el medio ambiente y la diferencia de propiedades entre distintos materiales [22, 23].

También podemos mencionar la técnica μ -PIV que consiste en un enfoque representativo y poderoso para rastrear el campo de flujo dentro de una gota que se evapora. Esta técnica evalúa el campo de velocidad dentro de una gota al rastrear las trayectorias de movimiento de partículas fluorescentes suspendidas en el interior de la gota [24, 25].

La cromatografía de gases es de igual forma una técnica típica que se utiliza en química analítica para separar y analizar compuestos que pueden vaporizarse sin descomposición. Con la ayuda de esta técnica, es posible rastrear la concentración promedio de una gota

volátil binaria, mientras que es difícil mapear la distribución de la concentración. Hasta la fecha, la cromatografía de gases ha hecho posible rastrear la evolución de la concentración de componentes individuales dentro de una gota, de modo que puede predecir correctamente el tiempo de vida de una gota multicomponente [26, 27].

Para el caso de gotas de mezclas binarias existen técnicas basadas en refractometría en las que grafican el índice de refracción de la gota y comparan con una curva de índice de refracción versus concentración establecida previamente. De la resolución de la técnica de refractometría y de la curva de calibración depende la precisión para medir el tiempo de vida de una gota, mientras que su mérito radica en la excelente sensibilidad del tiempo [34, 35]. Los métodos de índice de refracción variable solo se pueden aplicar a gotas de una mezcla binaria.

Otro método es el denominado de visualización y rastreo (*Visualization by dissolving particles*) de la distribución de partículas fluorescentes de poliestireno. Con el cual es posible visualizar la distribución preferencial del flujo de masa interfacial y la evolución de la concentración interfacial. Sin embargo, tal método es meramente aplicable a un tipo específico de gotitas de múltiples componentes [36].

Otros métodos aparentemente muy atractivos consisten en obtener la cinética de evaporación y tiempo de vida de gotas sésiles a partir de la medición del peso de la gota como función del tiempo. Empleando micro balanzas electrónicas de ultra precisión se dificulta el seguimiento preciso de los cambios volumétricos de gotas muy pequeñas debido a su baja resolución y no proporcionan datos satisfactorios al final del tiempo de vida de la gota [37]. Además, dichas micro balanzas necesitan protección contra corrientes de aire y partículas de polvo. Es decir, deben estar en un entorno muy aislado y posicionarse sobre una mesa antivibraciones [38]. Otra alternativa sensible al cambio de masa de gotas muy pequeñas es el uso de microbalanzas de cristal de cuarzo (QCMs por sus siglas en inglés). Sin embargo, los QCMs son sensibles solo al área de contacto de la gota, por lo que la pérdida de masa en la superficie no se registra hasta que el área de contacto disminuye [30, 39]. También es posible usar microscopios de fuerza atómica (*AFM cantilevers* por sus siglas en inglés) para medir la masa de una gota como función del tiempo. Pero estos requieren de un volumen de gotas menor a 35 μm de diámetro, por lo que se requiere un equipo muy sofisticado de deposición de gotas [31, 40].

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1 Resumen de técnicas experimentales para el estudio de gotas [28]

| Técnica experimental | Parámetros de estudio | Principio de operación |
|--|---|--|
| CCD (microscope) Camera. | Altura, radio de contacto, ángulo de contacto, etc. | Imágenes ópticas |
| IR thermography | Temperatura interfacial | Detecta energía infrarroja emitida convirtiéndola en distribución de temperatura |
| μ -PIV | Campo de flujo | Evalúa el campo de velocidades dentro de la gota, al rastrear las trayectorias de movimiento de partículas fluorescentes distribuidas en el líquido. |
| Gas injection chromatography | Concentración promedio | Basado en un equilibrio de partición de un analito entre una fase o cambio de líquido viscoso a un gas móvil. |
| Refractometer | Campo de temperatura | Medición de la concentración de mezclas líquidas con base a la curva de calibración del índice de refracción construida previamente. |
| Visualization by dissolving particles | Campo de concentración | Seguimiento del campo de concentración durante la disolución de partículas de poliestireno en una mezcla de <i>Pyrrolidinone</i> y agua desionizada. |
| Electronic balances [29] | Cambios de peso | Miden la fuerza que actúa sobre la bandeja. Esta fuerza se convierte en una señal eléctrica que pasa por convertidor A/D. |
| QCM (quartz crystal microbalance) [30] | Área de contacto o radio | Conectado generalmente a un circuito oscilador y a un analizador de redes que analiza los cambios de fase, voltaje y frecuencia de resonancia debido a una masa sobre su superficie. |
| AFM (atomic force microscopy) [31] | Tiempo de evaporación | Medición de la deflexión de un <i>cantilever</i> debido a la tensión superficial del líquido, presión de Laplace del líquido y cambios de tensión interfacial. |
| Cross capacitor [32] | Volumen, constante dieléctrica | Cambios de permitividad en la región de los electrodos, cuando cruza una gota momentáneamente. |
| Interdigitated capacitors [33] | Tiempo de evaporación | Medición de propiedades eléctricas debido a perturbaciones de campo eléctrico sobre la superficie de los electrodos. |

Otra alternativa más es usar sensores eléctricos. Por ejemplo, se ha demostrado que un sistema de condensadores cruzados (*cross capacitors*) ofrecen una alta sensibilidad a la presencia de gotas de líquido; suficiente para monitorear el tránsito de pequeñas gotas con

volúmenes inferiores a 10 μl a través de un dispositivo eléctrico, determinar su velocidad y volumen, o constante dieléctrica [32]. Sin embargo, no son prácticos para monitorear el proceso de evaporación de una gota y su precisión en determinar el volumen de una gota no es suficiente para medir el tiempo de vida de una gota.

También los sensores capacitivos de electrodos coplanares (*interdigitated*) se han utilizado para generar una señal que depende del tamaño de una gota. Sin embargo, la señal depende en gran medida de la posición y/o la forma de la gota y la interpretación de la señal se realiza con modelos analíticos muy aproximados o con simulaciones numéricas que consumen mucho tiempo de cómputo [33, 41]. En este tema, nuestros estudios previos [33, 42], se informó de una alta resolución y sensibilidad del sensor capacitivo de electrodos coplanarios para mediciones diferenciales temporales de la cinética de evaporación de gotas de solvente. No obstante, interpretar cuantitativamente los resultados de este tipo de sensores resultó ser un desafío. Por ejemplo, en etapas posteriores a la evaporación de una gota, que inicialmente cubría muchos electrodos del capacitor, la gota restante finalmente tuvo dimensiones más pequeñas que la separación entre electrodos. Ya sea que la gota restante esté encima de un electrodo o entre electrodos, modifica la relación entre la señal capacitiva y el volumen y la forma de la gota. Dando como resultado una falta de reproducibilidad de las mediciones al final del proceso de evaporación.

Cabe mencionar que recientemente se han reportado técnicas ópticas por interferometría para medir el tiempo de vida de una gota y toda su cinética de evaporación. Sin embargo, reflexionando sobre el uso de estas técnicas encontramos que están muy fuertemente limitadas por la curvatura de la superficie de las gotas y básicamente necesitan que la gota tome la forma de una película delgada y uniforme sobre un sustrato plano [43].

1.3. Algunas aplicaciones de la evaporación de gotas sésiles.

Entre las aplicaciones tecnológicas importantes que motivan el estudio del proceso de evaporación de una gota y tiempo de vida, se pueden mencionar los que van dirigidos a la impresión por inyección de tinta (*inkjet printing*) [44], rociado de pesticidas [45] y fabricación de dispositivos semiconductores [46]. También está atrayendo la atención de las comunidades médicas y forenses en el campo del reconocimiento de patrones de manchas de sangre [47, 48] y para el reconocimiento de enfermedades [49, 50]. En la

fabricación de pinturas, donde se utiliza una variedad de aditivos para asegurarse de que los pigmentos permanezcan uniformemente dispersos durante el secado [51]. Además, en la fabricación de nuevos materiales electrónicos se emplea la evaporación por goteo, con el fin de fabricar por ejemplo transistores poliméricos de película delgada [52].

En la época actual podemos mencionar que las aplicaciones de interés están dirigidas a la evaluación de sustancias químicas volátiles peligrosas, por ejemplo, envenenamiento por metanol que ocurre ya con frecuencia y con cientos de víctimas debido al alcohol adulterado a partir del COVID-19 [53, 54]. En el ámbito industrial, Brasil es uno de los países líder en producción [55] y en el uso de biocombustibles a base de etanol para vehículos *Flex* (que tienen un motor de combustión interna que es capaz de operar con gasolina y/o cualquier mezcla de gasolina con etanol) por lo que el control de calidad del etanol es de vital importancia, ya que el procedimiento más común para la adulteración del etanol es la adición de agua, dando como resultado un producto fuera de especificación que puede dañar o producir mal funcionamiento de los motores [56, 57].

1.4. Área de oportunidad.

Como se puede apreciar en la discusión referente a la sección 1.2, actualmente no existen dispositivos o técnicas que permitan registrar de principio a fin y de manera confiable el proceso de evaporación de una gota con volumen inicial del orden de los microlitros (μl) [37]. Dada las muchas posibles aplicaciones de medir con precisión el tiempo de vida y la cinética de evaporación de gotas líquidas, que son de interés tanto en la industria como en la academia, se presenta como un área de oportunidad el desarrollar nuevas técnicas y dispositivos para monitorear el proceso de evaporación completo de gotas con mayor precisión que las alternativas actuales. Para que una nueva técnica sea atractiva en la práctica cotidiana sería muy deseable que el dispositivo relacionado sea fácil de modelar matemáticamente y que produzca señales fáciles de interpretar. En consecuencia, aquí se presenta una propuesta de una metodología simple y novedosa desde una perspectiva de sensores eléctricos que tiene por objetivo ayudar y/o complementar a las técnicas ya existentes y/o establecidas para el estudio, registro, monitoreo preciso e interpretación de la evolución temporal de gotas sésiles de principio a fin. Entre las muchas aplicaciones de dicha metodología, en esta trabajo nos enfocamos en la posibilidad de emplear dicha metodología en dos problemas de interés actual: La detección de contaminantes emergentes [58] y la cuantificación de agua en alcohol etílico (EtOH) y alcohol metílico

(MeOH) para mezclas de gasolina (gasohol) [59]. Además, con los nuevos retos de enseñanza, el presente análisis y metodología pretende plasmar una guía para el desarrollo de sensores eléctricos para las nuevas generaciones de estudiantes.

1.5. Objetivo de la investigación

El objetivo de esta investigación fue desarrollar un sensor de capacitancia variable (SCV) para medir la cinética de evaporación y el tiempo de vida con precisión de una gota sécil en un sustrato de vidrio cóncavo comercial. Se buscó que el SCV sea fácil de fabricar, robusto, que proporcione una señal reproducible, tenga una alta resolución y que su respuesta pueda modelarse analíticamente con precisión. Un objetivo secundario fue analizar la posibilidad de evaluar cambios de la impedancia completa (Z) del sensor (incluyendo resistencia (R) y fase (θ)) debido a las gotas.

Se consideraron tres aspectos principales que componen la técnica propuesta: (1) un diseño práctico de sensor que permita obtener un modelo analítico y permita entender la señal eléctrica medida, (2) el acoplamiento a un sistema de medición temporal de impedancia eléctrica que permita una muy alta resolución en la parte reactiva para registrar señales del orden de decimas de *femtofarads*. Lo cual hace posible obtener mediciones de los residuos volumétricos de una gota al final del proceso de volatilización y (3) que sea viable simular teóricamente las mediciones experimentales, potenciando la metodología eléctrica y las aplicaciones del sensor.

1.6. Contribución de la tesis

El presente trabajo de investigación demuestra por primera vez la viabilidad de usar un sensor capacitancia variable (SCV) modular, de tecnología simple y de bajo costo. Para monitorear la cinética de evaporación y tiempo de vida de gotas séciles transitorias en ordenes de volumen inicial de 0.2 a 4 μl . El dispositivo es sensible al cambio de volumen de la gota y al mismo tiempo, es poco sensible a la función dieléctrica de ésta. Una de las ventajas más importante del SCV propuesto es que al ser sensible al volumen permite la medición de la pérdida de masa de una gota con bastante precisión, con respecto a la alcanzable de manera práctica con dispositivos que miden peso.

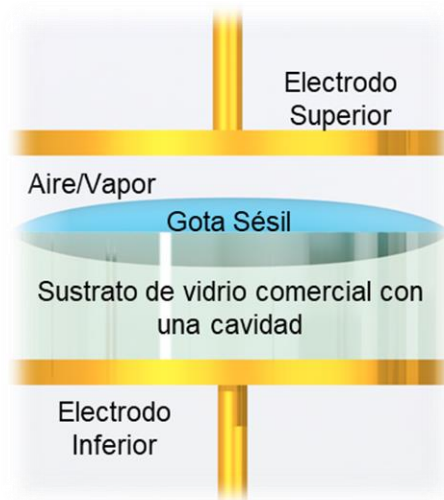


Fig. 1. 2 Representación hipotética del SCV evaluando una gota sésil de alcohol en un momento $m = 0$. Es decir, el momento cuando la gota se encuentra totalmente expandida sobre la cavidad del sustrato cóncavo comercial. El sustrato de vidrio con una cavidad permite inducir y controlar la forma geométrica a la gota.

El dispositivo propuesto ofrece ventajas comparado con otras alternativas eléctricas. Como la simplicidad para la interpretación de la señal y la reproducibilidad de las mediciones. Este consta de un par de electrodos planos paralelos y un sustrato de vidrio comercial removible con una cavidad donde se sostiene y posiciona la gota de líquido como se muestra de manera esquemática en la [figura 1.2](#). Dado que el dispositivo es capaz de proporcionar información rápida, tiene la viabilidad de formar parte de un proceso de pre-identificación de líquidos simples o complejos. Esto nos permite enforcarlo a aplicaciones de control de calidad.

1.7 Descripción de la investigación realizada en esta tesis.

1. Implementación de un sensor de capacitancia variable (SCV) con el cual se pueda controlar y posicionar en un mismo punto una gota sésil, registrar su evolución temporal y que la configuración permita realizar un análisis de circuito eléctrico equivalente.
2. El diseño del SCV nos posibilita desarrollar un análisis eléctrico detallado cuando se evalúa cambios volumétricos en el tiempo de las gotas. Esto permite calcular los

cambios de capacitancia (C) como parámetro principal a cualquier cambio de volumen. Nos brinda la posibilidad de evaluar de manera secundaria los parámetros de impedancia (Z), resistencia (R) y fase (θ).

3.- Dicho modelo analítico nos permite ampliar el estudio para observar el efecto de la forma de las gotas sobre el sustrato cóncavo (recipiente) que influye en su forma geométrica final. Dichas formas son reportadas en la literatura [60].

4. Adecuación de un sistema de medición eléctrico (SME) de muy bajo ruido y alta resolución. Donde dicho sistema de medición permite la configuración previa de los parámetros de medición. La automatización para realizar mediciones diferenciales y obtener en tiempo real de manera confiable todo el registro eléctrico de la evaporación de una gota sécil.

5. Se propone una metodología para efectuar experimentos con alcoholes para poder identificarlos. Los alcoholes utilizados en esta tesis son de uso común en muchos laboratorios.

6. Comparación de los resultados analíticos con los resultados experimentales, posibilitando la predicción del tiempo de vida una gota sobre un sustrato comercial cóncavo.

7. Finalmente, se propone un par de aplicaciones. La primera encaminada a la detección de contaminantes emergentes (tensoactivos). La segunda dirigido hacia la cuantificación de agua (H_2O) en etanol ($EtOH$), según la Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles (ANP) de Brasil. Dicha ANP asegura los parámetros de calidad del $EtOH$ para su correcto uso como biocombustible [57].

1. INTRODUCCIÓN

Capítulo 2

2. Marco Teórico

En este capítulo, se presentan los conceptos básicos necesarios para el análisis eléctrico de nuestro dispositivo sensor para la medición de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota sécil. Se explora la teoría de circuito equivalente de un dispositivo de interfaces plano - paralelas dieléctrico-conductoras.

2.1. Impedancia eléctrica.

La impedancia eléctrica es una medida de la oposición que presenta un elemento pasivo a una corriente eléctrica y generalmente se expresa en el dominio de la frecuencia. De forma práctica nos permite evaluar las propiedades eléctricas de un material de prueba (MdP) cuando se le aplica un campo eléctrico por medio de un voltaje V midiendo la corriente I que se induce y que circula través de él.

Si imaginamos un circuito eléctrico conformado por componentes pasivos lineales que no varían en el tiempo [61] y le aplicamos un voltaje a frecuencia angular ω dado por:

$$V(t) = \text{Re}\{Ve^{j\omega t}\} = |V| \cos(\omega t + \theta), \quad (2.1)$$

donde $|V|$ y $\theta = \angle V$ es la magnitud y la fase de la señal respectivamente, dicho voltaje produce una corriente de la forma:

$$I(t) = R_e\{Ie^{j\omega t}\} = |I| \cos(\omega t + \theta), \quad (2.2)$$

siendo $|I|$ la magnitud y $\theta = \angle I$ la fase de la señal respectivamente. Cabe resaltar que estamos usando la convención de una dependencia en el tiempo dada por el factor $e^{j\omega t}$ que es la usual en circuitos eléctricos. En esta convención las partes imaginarias de la impedancia y funciones dieléctricas son cantidades negativas. Las expresiones de corriente y voltaje anteriores nos permiten obtener una ecuación que define la impedancia eléctrica Z del circuito, como el cociente entre el fasor de voltaje y el fasor de la corriente, donde esta razón es conocida como la ley de Ohm [61]:

$$Z(j\omega) = \frac{V}{I}. \quad (2.3)$$

El inverso de la ecuación 2.3 se conoce como admitancia Y del circuito y se define como:

$$Y(j\omega) = \frac{I}{V}. \quad (2.4)$$

Ahora, conociendo $Z(j\omega)$ del circuito es posible definir su parte real y su parte imaginaria como:

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \equiv R + jX, \quad (2.5)$$

donde $Z' = R$ se denomina la parte real y $Z'' = X$ se define como la parte imaginaria de la impedancia. Si nos enfocamos en la parte imaginaria y considerando un capacitor de capacitancia C la reactancia capacitiva X_c esta dada por [62]:

$$X_c = \frac{1}{j\omega C}. \quad (2.6)$$

De forma análoga a $Z(j\omega)$, la admitancia $Y(j\omega)$ puede ser representado como un número complejo. Podemos escribir:

$$Y(j\omega) = Y' + jY'' \equiv G + jB, \quad (2.7)$$

aquí $Y' = G$ se denomina la conductancia y $Y'' = B$ la susceptancia del circuito. Conociendo la parte real e imaginaria de $Z(j\omega)$ podemos obtener un diagrama Argand (plano complejo) que representa la tangente de pérdida o factor de pérdida $\tan(\theta)$, que representa la disipación de energía en el circuito eléctrico contra la frecuencia [63].

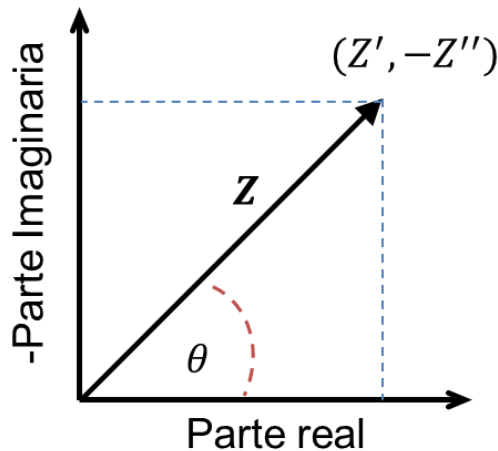


Fig. 2. 1 Diagrama Argand o fasor de la impedancia compleja Z a una frecuencia específica. Si conocemos el valor de la parte real e imaginaria del vector Z es posible calcular el ángulo de pérdida.

En la [figura 2.1](#) se observa el diagrama Argand del vector Z a una frecuencia específica y por trigonometría podemos definir:

$$\tan \theta = \frac{-Z''}{Z'}. \quad (2.8)$$

2.2. Modelo de impedancia eléctrica y circuito equivalente.

Cuando un sistema presenta propiedades dieléctricas, conductoras y una dependencia a la frecuencia del campo eléctrico aplicado, una forma de modelar su respuesta eléctrica de manera intuitiva es utilizar circuitos equivalentes [64].

2.2.1. Circuito equivalente de un sistema con una interfaz plana paralela dieléctrico-conductora.

Si se posiciona un MdP dieléctrico con pérdidas entre dos conductores planos paralelos,

es posible medir la impedancia Z de dicho MdP. El cual al ser una magnitud compleja y despreciando los efectos magnéticos y de borde, podemos obtener por lo tanto la parte real y la imaginaria de Z .

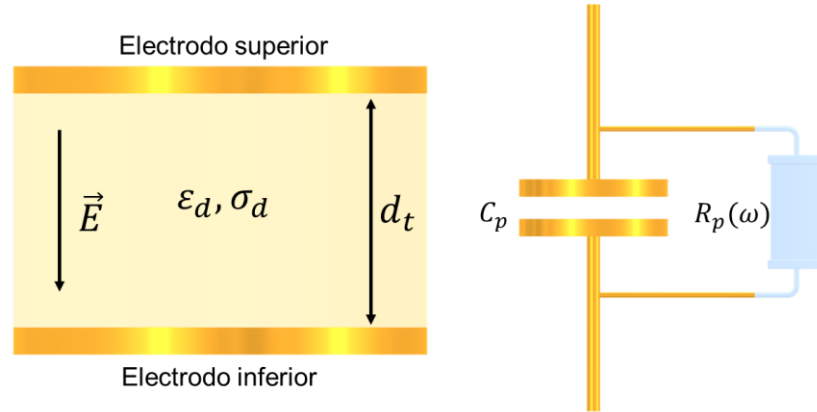


Fig. 2. 2 Circuito equivalente de un sistema dieléctrico con pérdidas. a) Un MdP posicionado en medio de un par de electrodos planos. b) Circuito eléctrico en paralelo del MdP conformado por un capacitor y una resistencia en paralelo.

Ahora si vemos la [figura 2.2](#) y aplicamos la definición de potencial eléctrico ϕ entre los electrodos, considerando que dicho campo eléctrico entre estos es constante, podemos escribir [65]:

$$\phi(\omega) = E_n(\omega)d_t, \quad (2.9)$$

donde $E_n(\omega)$ es la magnitud del campo eléctrico entre los electrodos en dirección normal y d_t la separación entre las placas. La corriente inducida en el material en dirección normal se obtiene como el producto de la densidad de corriente $J(\omega)$ y el área A de las placas:

$$I(\omega) = J(\omega)A. \quad (2.10)$$

Donde la condición de frontera en la interfaz dieléctrico – conductor para $J(\omega)$ se define como [65]:

$$J_{nd} - J_{ne} = -j\omega\rho_s, \quad (2.11)$$

aquí ρ_s es la densidad de carga superficial en el electrodo, el subíndice n se refiere a la

2. MARCO TEÓRICO

componente normal, el subíndice d se refiere al MdP y el subíndice e al electrodo. Para la componente normal del campo eléctrico la condición de frontera se escribe como [65]:

$$E_{nd} - E_{ne} = \frac{\rho_s}{\epsilon_0}. \quad (2.12)$$

Luego, si sustituimos la ecuación 2.12 en 2.11 y sabiendo que E dentro del conductor es cero, obtenemos:

$$J_{ne} = J_{nd} + j\omega\epsilon_0 E_{nd}. \quad (2.13)$$

Ahora si consideramos la ley de ohm en forma microscópica para la corriente que circula en el MdP podemos definir una componente de la densidad de corriente de conducción y otra de la densidad de corriente de polarización como $J_{nd} = \sigma_d E_d + j\omega\epsilon_0 \chi_d E_{nd}$ y sustituyendo en la ecuación 2.13 tenemos:

$$J_{ne} = j\omega\epsilon_0 \left(1 + \chi_d + \frac{\sigma_d}{j\omega\epsilon_0}\right) E_{nd}. \quad (2.14)$$

Para obtener una expresión para la corriente total I en el electrodo que es la que nos interesa y es la que se mide, multiplicamos la ecuación 2.14 por el área de las placas resultando:

$$I(\omega) = j\omega\epsilon_0 \tilde{\epsilon}_d E_{nd} A. \quad (2.15)$$

donde $\tilde{\epsilon}_d$ es la constante eléctrica del MdP y ϵ_0 la permitividad del vacío. Por último, si sustituimos las ecuaciones 2.9, 2.15 en la ecuación 2.4 nos permite obtener $Y(j\omega)$ y si además consideramos a $\tilde{\epsilon}_d$ como un numero complejo $\tilde{\epsilon}_d(\omega) = \tilde{\epsilon}' - j\tilde{\epsilon}''$ se tiene:

$$Y_p(\omega) = \frac{j\omega\epsilon_0 \tilde{\epsilon}(\omega) A}{d_t} = \frac{\omega\epsilon_0 \tilde{\epsilon}''(\omega) A}{d_t} + j \frac{\omega\epsilon_0 \tilde{\epsilon}'(\omega) A}{d_t} \quad (2.16)$$

$$Y_p(\omega) = \frac{1}{R_p(\omega)} + j\omega C_p \quad (2.17)$$

Entonces se observa que a partir de la ecuación 2.17 el MdP dentro de los electrodos, es posible representarlo eléctricamente como una conductancia $G = 1/R(\omega)$ y un capacitor C en paralelo como se observa en la [figura 2.2](#).

2.2.2. Impedancia de un sistema con una interfaz plana paralela dieléctrico-conductora

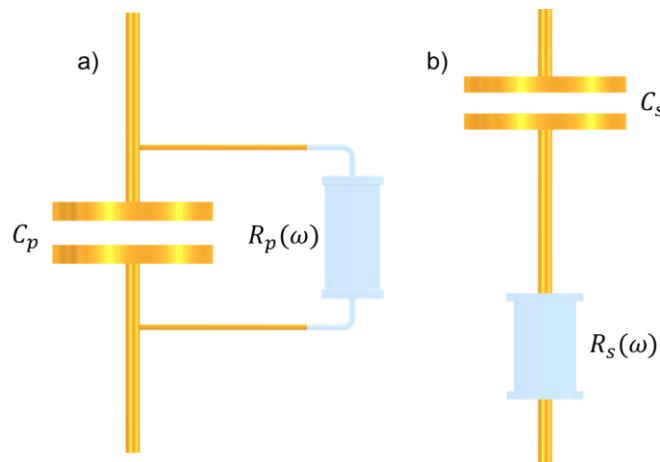


Fig. 2. 3 Conversión de circuito equivalente en paralelo de la figura 2.2 a un circuito equivalente en serie. Se resalta que esta equivalencia es válida a una misma frecuencia. a) Circuito en Paralelo y b) Circuito en serie.

Aplicando el inverso a la ecuación 2.17 nos permite obtener la impedancia del circuito paralelo de la [figura 2.2](#) como:

$$Z_p(\omega) = \frac{1}{Y_p(\omega)} = \frac{R_p(\omega)}{1 + j\omega R_p(\omega)C_p}. \quad (2.18)$$

Ahora, viendo la impedancia de la ecuación 2.18 desde el punto de vista de un circuito en serie conformado por una resistencia $R_s(\omega)$ y un capacitor C_s podemos escribir:

$$Z_s(\omega) = \frac{1 + j\omega R_s(\omega)C_s}{j\omega C_s}. \quad (2.19)$$

En la [figura 2.3](#) se observa la conversión paralelo - serie del circuito de la [figura 2.2](#). Aquí los modelos de circuito serie y paralelo son matemáticamente equivalentes a una misma frecuencia [66].

2.2.3. Impedancia de un sistema de múltiples interfaces planas paralelas dieléctrico-conductoras

De manera análoga al caso anterior, podemos obtener una expresión que nos permita obtener la impedancia de un sistema heterogéneo de n medios, donde cada medio tiene una permitividad $\varepsilon(\omega)$ y una conductividad $\sigma(\omega)$.

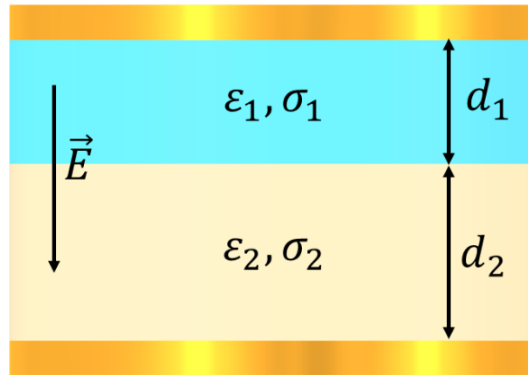


Fig. 2. 4 En un sistema de múltiples interfaces planas paralelas, el campo eléctrico es perpendicular a la interfaz entre cada uno de los medios dieléctrico-conductoras.

Considerando las interfaces planas de la [figura 2.4](#), el campo eléctrico \vec{E} atraviesa perpendicularmente la interfaz entre los medios 1 y 2. En la frontera entre los medios la condición de frontera para las componentes normales de \vec{E} se escriben como [65]:

$$E_{n1}\varepsilon_1 = E_{n2}\varepsilon_2. \quad (2.20)$$

La relación entre las componentes de la densidad de corriente entre cada una de las interfaces se define como [65]:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\sigma_1 E_{n1}}{\sigma_2 E_{n2}} = \frac{\sigma_1 \varepsilon_2}{\sigma_2 \varepsilon_1}. \quad (2.21)$$

La permitividad total o efectiva $\tilde{\epsilon}_f$ puede ser obtenida usando la ecuación de un capacitor de placas paralelas que ignora los efectos de borde:

$$C = \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_f(\omega) \frac{A}{d}, \quad (2.22)$$

donde se observa que $d = d_1 + d_2$. Entonces cada uno de los medios entre los electrodos se pueden modelar como un capacitor individual de espesor d_i , escribiendo:

$$\frac{d}{\tilde{\epsilon}_{eff} - j \frac{\sigma_{eff}}{\omega \epsilon_0}} = \frac{d_1}{\tilde{\epsilon}_1 - j \frac{\sigma_1}{\omega \epsilon_0}} + \frac{d_2}{\tilde{\epsilon}_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega \epsilon_0}}. \quad (2.23)$$

Viendo desde el punto de vista de un circuito paralelo, a partir de la ecuación 2.18 la impedancia total estaría dado por la impedancia de cada medio como:

$$Z_p = \frac{R_1(\omega)}{1 + j\omega R_1(\omega)C_1} + \frac{R_2(\omega)}{1 + j\omega R_2(\omega)C_2}. \quad (2.24)$$

En la figura 2.5 se observa el circuito equivalente del sistema de la figura 2.4.

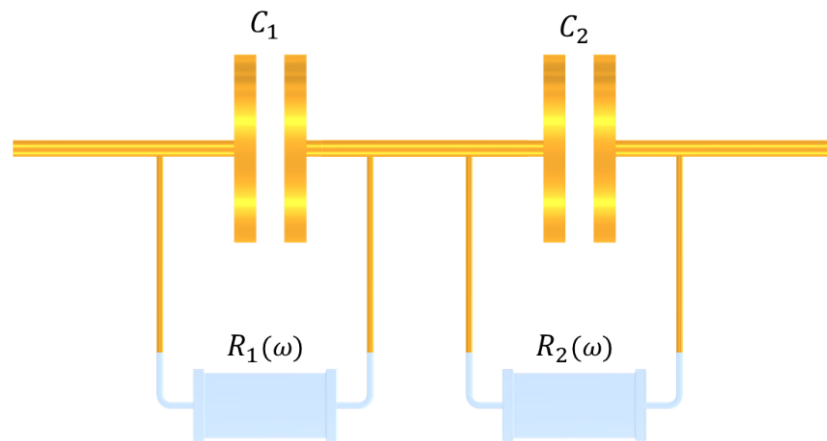


Fig. 2.5 Circuito equivalente de un sistema de dos interfaces planas paralelas, el cual está compuesto por la conexión en serie de dos circuitos $R - C$ paralelos.

Generalizando podemos definir la impedancia en modo paralelo de un sistema de n medios como:

$$Z = \sum_{i=1}^n \frac{R_i(\omega)}{1 + j\omega R_i(\omega)C_i}. \quad (2.25)$$

2.3. Bloqueo de electrodos

Si un condensador de placas paralelas tiene sus electrodos recubiertos de acero inoxidable o aluminio (el acero inoxidable es bastante inerte y el aluminio es poco reactivo porque tiene una capa de óxido) y se utiliza para evaluar un MdP líquido (fig. 2.2), se dice que sus electrodos son de “bloqueo” (*blocking electrode*) [67]. El electrodo de bloqueo es aquel en el que no son posibles las reacciones faradaicas (transferencia de carga entre electrodos y la solución), por lo que se comporta como un condensador casi ideal. Generalmente los electrodos de bloqueo se utilizan en espectroscopia de impedancia, donde el comportamiento experimental que se observa se puede atribuir a la formación de una doble capa eléctrica (*electric double layer*) en la superficie del electrodo en contacto con el líquido [67]. En esos casos, se debe considerar la capacitancia de la doble capa eléctrica cuando se determina el circuito equivalente como se observa en la figura 2.6:

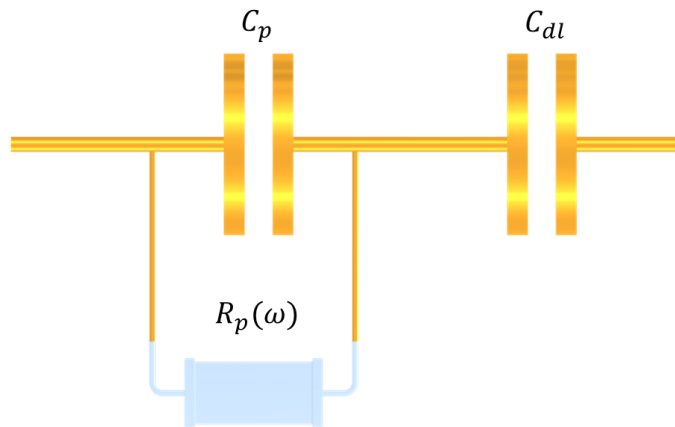


Fig. 2. 6 Circuito equivalente para representar los electrodos de bloqueo, donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área y puede obtenerse como $C_{dl} = \varepsilon/\lambda_D$ donde λ_D es la longitud de Debye [68].

Generalmente C_{dl} es de un orden de magnitud grande, cerca de los μF [68]. La impedancia del circuito de la figura 2.6 se puede obtener matemáticamente como:

$$Z = \frac{1}{j\omega C_{dl}} + \frac{R_p}{j\omega C_p R_p + 1}. \quad (2.26)$$

Capítulo 3

3. Selección de frecuencia para un prototipo de interfases plano – paralelas

En este capítulo se presenta un análisis simple de un prototipo de capacitancia variable (PCV) preliminar pero representativo del sensor de capacitancia variable (SCV) propuesto más adelante. Esto con el fin de seleccionar la frecuencia de operación del sensor que permita registrar eléctricamente la cinética de evaporación y el tiempo de vida (*lifetime*) de gotas de líquidos en el orden de los μL . Se asume que el PCV está conformado por un capacitor de electrodos circulares planos-paralelos y que en medio de estos electrodos contiene tres medios geoméricamente uniformes: un sustrato de vidrio, una capa de aire y una capa de líquido.

3.1. Circuito equivalente del prototipo de capacitancia variable.

En la [figura 3](#) observamos la representación esquemática del PCV y del SCV. Dicho PCV lo consideramos como un capacitor ideal (ignorando efectos de borde entre los electrodos) que está conformado por un par de placas circulares paralelas y separadas una distancia D_T . En medio de estas placas se disponen tres diferentes capas o medios dieléctrico-conductoras de geometrías regulares y que se encuentran en una disposición paralela entre los electrodos. Estos medios ejemplifican de manera preliminar un sustrato de vidrio, una gota (capa líquida) y a una separación de aire entre la capa líquida y el electrodo superior respectivamente, como se observa en la [figura 3.1a](#). Cada capa se considera que tiene una

geometría simple de sección transversal circular y un espesor l_a , l_g y l_v correspondiente al medio aire, medio líquido y al sustrato de vidrio respectivamente.

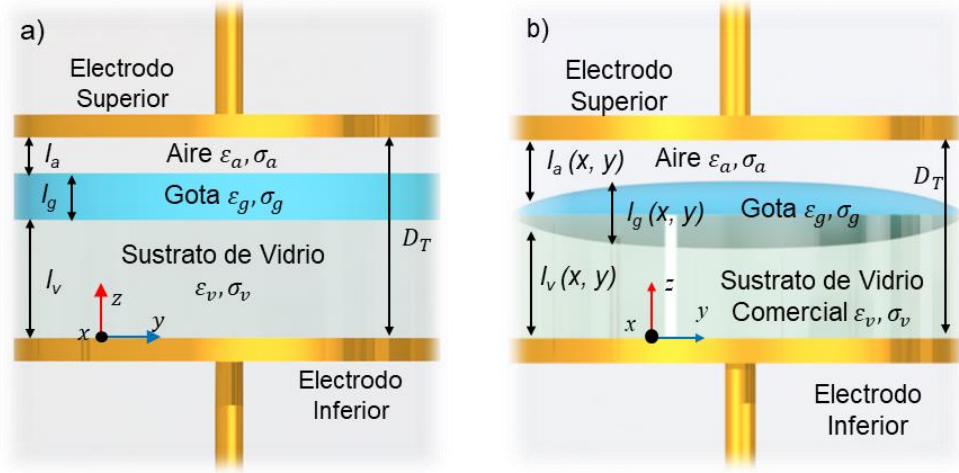


Fig. 3. 1 Representación esquemática, a) Prototipo de capacitancia variable (PCV) evaluando de manera hipotética una gota sésil de geometría planar. b) Sensor de capacitancia variable (SCV) analizado en el siguiente capítulo con una gota sésil en un sustrato de vidrio cóncavo comercial que determina-la forma geométrica de la gota.

En la [figura 3.1a](#) se observa que cada uno de los medios dispuestos entre los electrodos del capacitor están definidos por su permitividad eléctrica $\epsilon = \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_r$ (se asume como real) correspondiente. Donde los términos ϵ_0 , $\tilde{\epsilon}_r$ corresponden a la permitividad del vacío y constante dieléctrica. Los subíndices a , g y v hacen referencia a la capa aire, capa de líquido y el sustrato de vidrio respectivamente. También se contempla la conductividad σ de cada medio.

Adaptando la ecuación 2.16 para esta disposición geométrica del PCV y basándonos en la [figura 3.2a](#) podemos escribir la admitancia total del prototipo como:

$$Y_T = \left(\frac{\omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_v'' A}{l_v} + \frac{j \omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_v' A}{l_v} \right) + \left(\frac{\omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_g'' A}{l_g} + \frac{j \omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_g' A}{l_g} \right) + \left(\frac{\omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_a'' A}{l_a} + \frac{j \omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_a' A}{l_a} \right), \quad (3.1)$$

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

donde A es el área de los electrodos, l el espesor del medio correspondiente, $\tilde{\epsilon}$ la constante dieléctrica de cada medio en su parte real $\tilde{\epsilon}'$ e imaginaria $\tilde{\epsilon}''$, ω la frecuencia angular y ϵ_0 la permitividad eléctrica el vacío. De esta ecuación 3.1 se puede observar que, cada término en la sumatoria de admitancias que corresponden a cada uno de los medios se puede representar eléctricamente como una conductancia $G = 1/R$ y un capacitor C en paralelo [69]. Por lo tanto, podemos interpretar eléctricamente el PCV como la sumatoria en serie de tres circuitos $R - C$ en paralelo, donde cada uno de estos circuitos representa los medios correspondientes entre los electrodos del prototipo. Ahora si consideramos que el valor de la resistencia R que corresponde a la capa aire y al vidrio como $R \approx \infty$, entonces dichas resistencias se pueden interpretar como circuito abierto. Dada esta consideración anterior, en la figura 3.2b se observa el circuito equivalente del PCV considerando los tres medios entre sus electrodos y donde solo se dispone como un capacitor con pérdidas al medio líquido.

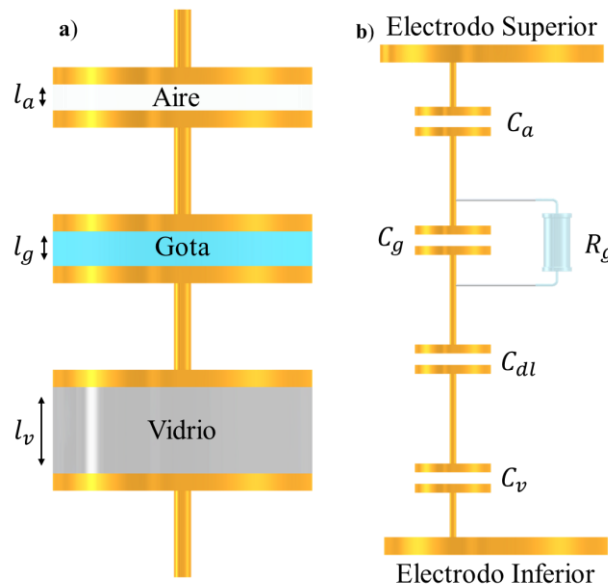


Fig. 3. 2 Circuito eléctrico equivalente del PCV. a) Cada medio entre los electrodos se pueden ejemplificar como capacitores ideales de placas paralelas conectados en serie para obtener la admitancia total. b) Circuito equivalente a los tres medios dispuestos entre los electrodos.

También se puede visualizar en la figura 3.2b la incorporación de una capacitancia adicional que hace referencia a la formación de manera hipotética de una doble capa eléctrica (DCE) en la interfase líquido-sólido. Se considero esta capacitancia

correspondiente a la DCE con el fin de profundizar en el análisis y observar su posible efecto en nuestra evaluación de líquidos. Esta doble capa eléctrica que introduciría una capacitancia adicional en serie [70] y que denominamos C_{dl} se encontraría en serie entre la capacitancia el líquido C_g y la capacitancia del sustrato de vidrio C_v .

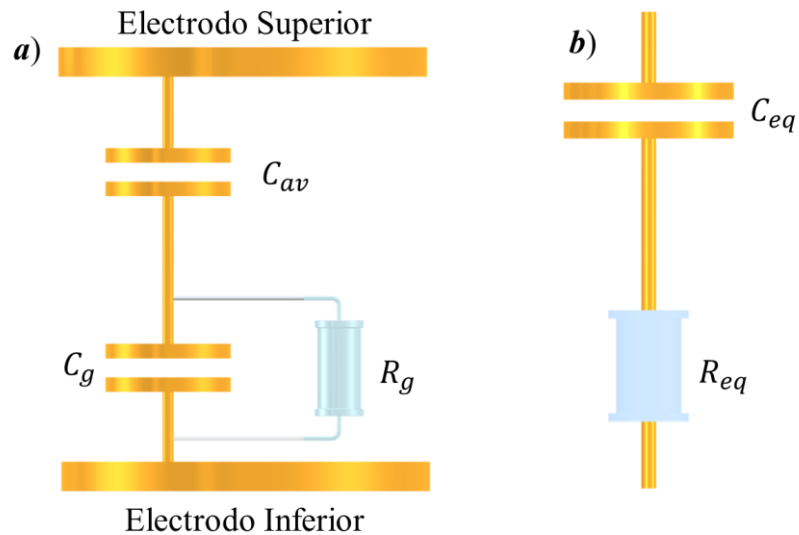


Fig. 3. 3 Circuito equivalente reducido del PCV. a) Modelo de circuito equivalente simplificado. b) Modo de medición en serie seleccionado en un medidor LCR para evaluar el prototipo.

Entonces ya teniendo definido el circuito equivalente correspondiente a nuestro prototipo, los capacitores de aire C_a , sustrato de vidrio C_v y doble capa C_{dl} se pueden combinar en una sola capacitancia equivalente que denominaremos C_{av} como se muestra en la [figura 3.3a](#). Lo anterior se realiza efectuando la sumatoria de los inversos de C_a , C_v , C_{dl} y luego tomando su valor recíproco, es decir:

$$C_{av} = \left[\frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_v} + \frac{1}{C_{dl}} \right]^{-1}. \quad (3.2)$$

De la ecuación 3.2, podemos ver qué valor de C_{av} siempre será menor que los valores de C_a , C_v y C_{dl} . Ahora como el valor del espesor efectivo de la DCE l_{dl} se encuentra en el rango de los nanómetros, el valor de C_{dl} tiende a ser del orden de los μF [70]. Entonces se puede visualizar también en esta ecuación 3.2 que si se considera el caso donde los valores de C_a y C_v se definen en el orden de los pF, la contribución de C_{dl} al valor de C_{av}

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

no sería significativa. En otras palabras, como el valor del recíproco C_{dl} sería mucho menor al valor de los recíprocos de C_a y C_v , su contribución a la sumatoria no sería significativa. Lo anterior se puede lograr haciendo el espesor de la capa de aire l_a y el espesor del sustrato l_v mucho mayor que el espesor de la DCE l_{dl} .

Ahora, si pudiéramos medir la capacitancia del PCV usando un medidor LCR comercial y de acuerdo con lo analizado anteriormente, tendríamos que definir un modo de medición en el LCR para el prototipo. Esto se realiza definiendo un capacitor equivalente C_{eq} con una resistencia R_{eq} , ya sea en serie o en paralelo. Aquí supondremos un modo de medición en serie equivalente que consta de un capacitor ideal con una resistencia en serie como se muestra en la [figura 3.3b](#), para las futuras mediciones a efectuarse empleando un LCR.

3.2. Ejemplo práctico del prototipo

Supongamos una primera medición utilizando el PCV para una pequeña gota de líquido con volumen inicial de $3.5 \mu\text{m}$. Al ejemplificar un sustrato de vidrio comercial con una cavidad, estamos limitados por el grosor de dicho sustrato. Por la hoja de datos [71] de los portaobjetos de vidrio comerciales con una cavidad cóncava en su centro, estos se encuentran disponibles con un espesor mínimo promedio de alrededor de $700 \mu\text{m}$ y un radio promedio de 7.5 mm . Por lo tanto, para nuestro prototipo simplificado de placas paralelas, imaginemos un sustrato de vidrio de espesor $l_v = 700 \mu\text{m}$ y electrodos de radios de 7.5 mm . Ahora para evaluar gotas sésiles, que pueden no extenderse por toda la cavidad del sustrato (como el ejemplo el agua), y permitir su evaporación sin que entre en contacto con el electrodo superior, definimos un espesor l_a de aproximadamente $780 \mu\text{m}$ considerando que dichas gotas se evaporan en un intervalo de tiempo razonable que nos permite medir su tiempo de vida.

Imaginando que pudiéramos definir geoméricamente una gota como una película delgada y con disposición cilíndrica, podemos emplear la fórmula de volumen para dicho cilindro y calcular su espesor. El cálculo nos arrojó un espesor $l_g = 20 \mu\text{m}$ correspondiente a una gota de $3.5 \mu\text{l}$ de volumen y radio de 7.5 mm . Entonces de acuerdo con los parámetros geométricos definidos para este prototipo de interfaces planas paralelas la separación entre los electrodos resulta de $D_T = 1.4 \text{ mm}$. También, haciendo la suposición de que la gota sea agua, definimos que su constante eléctrica es de 80, su conductividad de 1.25×10^{-3}

Sm^{-1} . Estos valores eléctricos seleccionados para el agua se encuentran dentro del rango establecido por la referencia [72]. Para el sustrato de vidrio definimos una constante dieléctrica de 6 y un valor de conductividad insignificante. Una vez definidos todos los parámetros anteriores procedemos a calcular C_{eq} y R_{eq} del PCV.

Como primer paso, se procedió a obtener los valores de cada una de las capacitancias que nos permiten obtener C_{av} . Estas capacitancias son C_v , C_a , C_{dl} y se pueden calcular fácilmente con la ecuación 2.22 para un condensador de placas paralelas con pérdidas que ignora los campos marginales. Donde A y l son el área y la longitud o separación, $\tilde{\epsilon}$ es la constante dieléctrica de cada medio entre placas respectivamente. Luego utilizando la ecuación 3.2 se obtuvo C_{av} . Para obtener el valor de C_g se utilizó nuevamente la ecuación 2.22 y la resistencia R_g de la capa de gota se calculó como $R = l / \sigma_g A$ donde σ es la conductividad de la sustancia líquida [65]. Usando las fórmulas anteriores los valores de C_{av} , C_g and R_g son 1.6186 pF, 6.3198 nF, y 89.663 Ω respectivamente.

3.3. Cálculo de la capacitancia, resistencia e impedancia equivalente

La impedancia del circuito eléctrico equivalente que corresponde al PCV y que se presentó en la [figura 3.3a](#) se obtiene como:

$$Z_{PCV}(\omega) = \left(\frac{1}{R_g} + j\omega C_g \right)^{-1} + \frac{1}{j\omega C_{av}}, \quad (3.3)$$

mientras que la impedancia que corresponde al modo de medición en serie de la [figura 3.3b](#) se calcula como:

$$Z_{eq}(\omega) = R_{eq} + \frac{1}{j\omega C_{eq}}, \quad (3.4)$$

donde $\omega = 2\pi f$ siendo ω y f la frecuencia angular y la frecuencia respectivamente. Igualando la parte real y parte imaginaria de las ecuaciones 3.3 y 3.4 tenemos:

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

$$R_{eq} = \frac{R_g}{1 + [\omega C_g R_g]^2}, \quad (3.5)$$

$$C_{eq} = \left(\frac{\omega^2 C_g R_g^2}{1 + [\omega C_g R_g]^2} + \frac{1}{C_{av}} \right)^{-1}. \quad (3.6)$$

En la [tabla 3.1](#) observamos la comparación de los valores R_{eq} y C_{eq} obtenidos por medio de este análisis de modelo de circuito equivalente con los calculados con el método de elemento finito (FEM), considerando una frecuencia fija de 300 kHz que es la frecuencia máxima disponible del LCR presente en el laboratorio.

Tabla 3.1 Comparación de los resultados obtenidos a 300 kHz para el PCV.

| Método de calculo | $R_{eq}[\Omega]$ | $C_{eq} [F]$ | $ Z_{eq} [\Omega]$ |
|----------------------|------------------|-----------------|--------------------|
| Circuito equivalente | 41.8813 | $1.7447E^{-12}$ | $3.0408E^5$ |
| FEM | 42.29 | $1.7447E^{-12}$ | $3.0406E^5$ |

3.4. Respuesta en frecuencia

El siguiente análisis nos ayudó determinar los criterios para seleccionar la frecuencia de operación óptima del prototipo que ofrece viabilidad de llevar a cabo el registro preciso de la cinética de evaporación de gotas en la práctica. Partiendo de las ecuaciones 3.5, 3.6 y haciendo el límite $\omega \rightarrow 0$, tenemos:

$$Z_{eq \rightarrow \omega=0} \begin{cases} R_{eq} = R_g \\ C_{eq} = C_{av} \end{cases}. \quad (3.7)$$

Del resultado anterior podemos observar que como los valores de R_{eq} y C_{eq} dependen de la frecuencia, la resistencia R_g , las capacitancias C_g , C_{av} , a frecuencias próximas a cero estos se aproximarían al valor de la resistencia eléctrica de la gota y a la suma de capacitancias del aire y vidrio en serie.

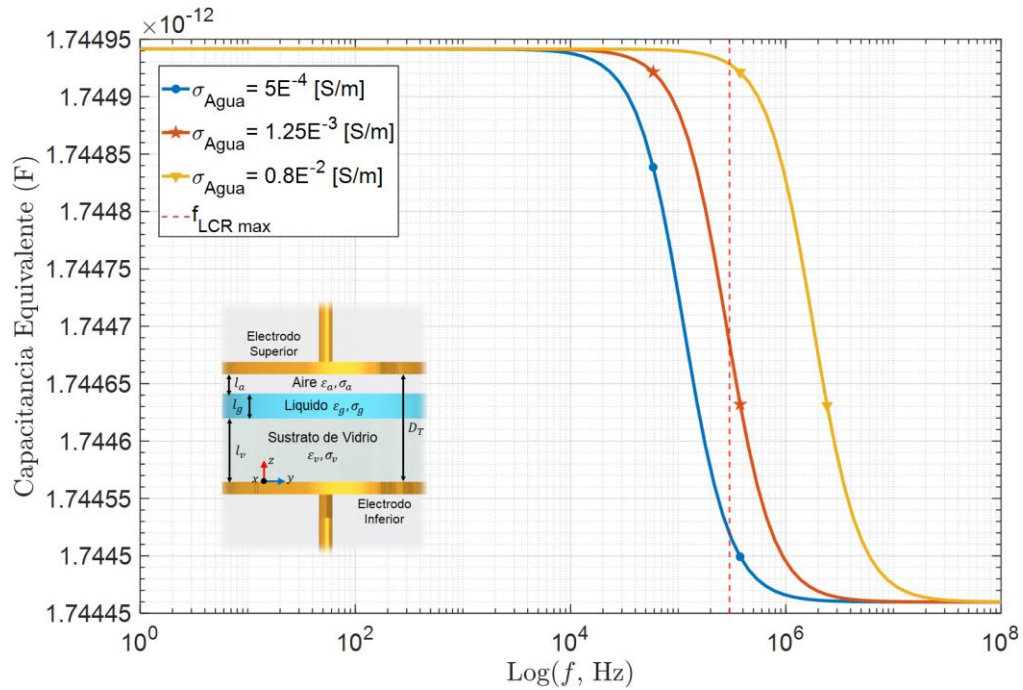


Fig. 3.4 Curva de respuesta $C_{eq} - f$ del PCV evaluando una gota de agua con geometría regular a tres diferentes conductividades. La línea roja discontinua define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL a un valor de 300 kHz.

En la [figura 3.4](#) se observa la gráfica de la respuesta de capacitancia equivalente versus la frecuencia ($C_{eq} - f$) de la ecuación 3.6 a tres diferentes valores de conductividad σ de líquido $5E^{-4} \text{ Sm}^{-1}$, $1.25E^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ y $0.8E^{-2} \text{ Sm}^{-1}$. Dichos valores de σ se encuentran dentro del rango de conductividad para el agua (*drinking water*) de acuerdo con la referencia [72]. Como se puede ver, hasta el orden de frecuencia aproximadamente 10^4 Hz, la capacitancia C_{eq} del prototipo sería igual al valor de C_{av} para los tres valores de σ . Es decir, el prototipo sería “ciego” a la contribución de los parámetros eléctricos de la gota de líquido. Por encima de 10^4 Hz la respuesta del dispositivo para un valor de $\sigma = 5E^{-4} \text{ Sm}^{-1}$ comenzaría a presentar un cambio en el valor de la capacitancia equivalente en el orden de las decimas de *femtoFarad*. Lo que indicaría que los parámetros eléctricos de la delgada capa de líquido a dicha conductividad comenzarían a tener una contribución al valor de C_{eq} . Al seguir incrementando el valor de la frecuencia para este mismo valor de σ , y como también se puede deducir de la ecuación 3.6, el termino izquierdo del sumando iría incrementando su valor que al sumarse con el inverso de C_{av} resultaría en un incremento. Pero posteriormente al aplicar el inverso a toda esta sumatoria se traduce en

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

un decremento de la señal como se observa en la [figura 3.4](#). El valor de la respuesta del PCV a frecuencias superiores a 10^6 Hz para $\sigma = 5E^{-4}$, se estabilizaría a un mínimo manteniéndose constante. Esto indicaría que la frecuencia provocaría que el sumando izquierdo de la ecuación 3.6 llegue a su máximo valor por lo que la contribución de C_{av} ya no sería significativa.

También se aprecia en esta [figura 3.4](#) que la respuesta del PCV para los valores de $\sigma = 1.25E^{-3}$ Sm⁻¹ y $\sigma = 0.8E^{-2}$ Sm⁻¹ presentan las mismas formas de señal solo que desplazadas en frecuencia. Se nota que para los valores de frecuencias mayores al valor de la frecuencia máxima de un LCR E4980AL $f_{max} = 300$ kHz (línea roja punteada) disponible en el laboratorio, la respuesta del PCV sería “ciego” para conductividades mayores a $\sigma = 0.8E^{-2}$ Sm⁻¹ aproximadamente.

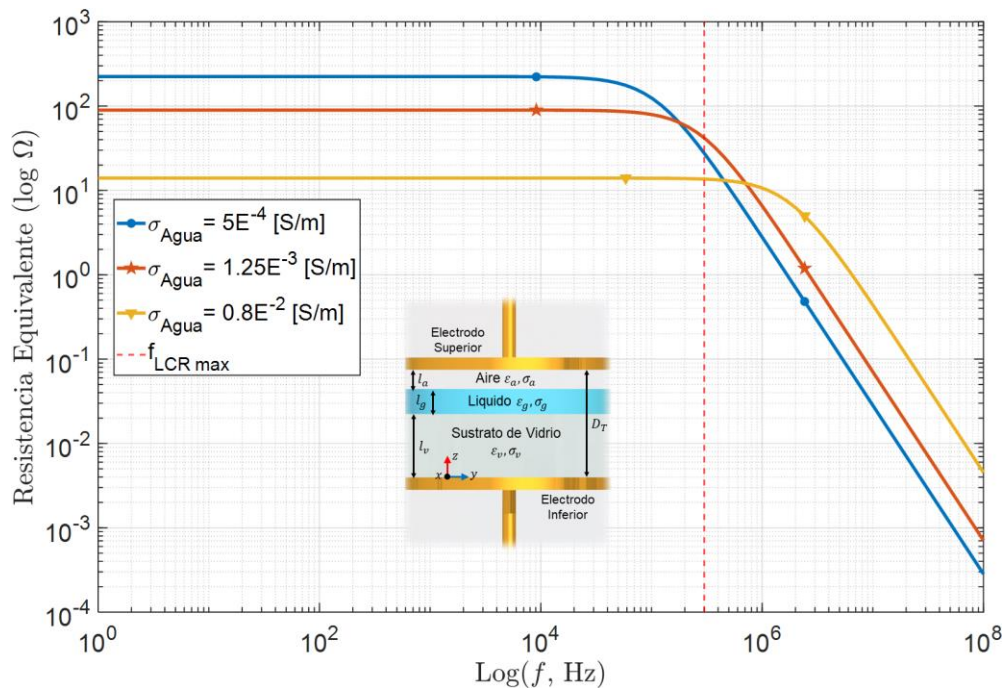


Fig. 3.5 Curva de respuesta $R_{eq} - f$ del PCV evaluando una gota de agua con geometría regular a tres diferentes conductividades. La línea discontinua roja define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL que es de 300 kHz.

Para conocer la respuesta de resistencia equivalente versus la frecuencia ($R_{eq} - f$) del prototipo se presenta la [figura 3.5](#), evaluando tres diferentes valores de conductividad. Se aprecia que, de acuerdo con la ecuación 3.7 y a esta misma figura, a frecuencias por debajo

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

de 10^5 Hz aproximadamente, el valor de R_{eq} sería proporcional al valor de la conductividad de la gota. Por encima de 10^5 Hz y como también se puede deducir de la ecuación 3.5, la frecuencia hace que el denominador sea de un valor grande, lo que se traduce en un decremento de la respuesta de R_{eq} . En este punto desde otra perspectiva, la respuesta R_{eq} no sería solamente proporcional al valor de resistencia de la gota, sino también a la capacitancia del líquido.

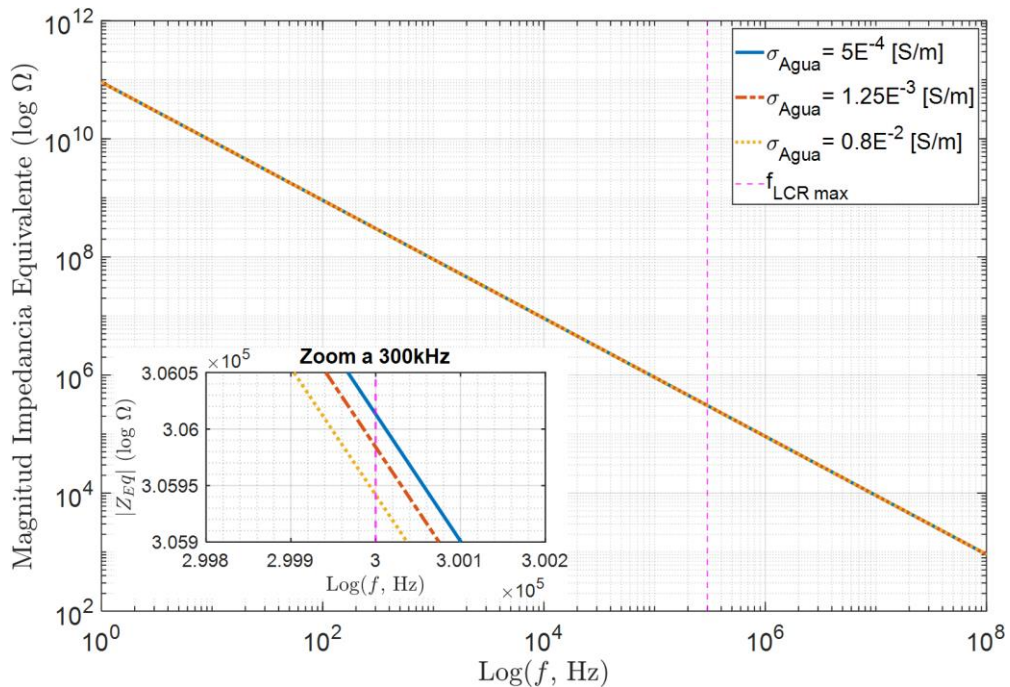


Fig. 3. 6 Curva de respuesta $|Z_{eq}| - f$ del PCV evaluando una gota de agua a tres diferentes conductividades. La línea discontinua roja define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL que es de 300 kHz.

Ahora con base a las figuras 3.4 y 3.5 es de esperarse que la respuesta de la magnitud de la impedancia equivalente versus frecuencia ($|Z_{eq}| - f$) del PCV para los tres valores de conductividad mencionados, presente diferencias mínimas. Lo anterior se visualiza en la figura 3.6 donde a escala logarítmica se observa una respuesta lineal para las tres curvas. En el recuadro de esta figura 3.6 se observa la respuesta de $|Z_{eq}|$ para los tres diferentes valores de conductividad mencionados anteriormente. Para el valor de frecuencia 300 kHz, Z_{eq} estaría en el orden de las decimas de M Ω .

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

Para profundizar el análisis, se procedió a adaptar la ecuación 2.8 con el fin de aplicarlo a nuestro PCV y poder obtener su tangente de pérdida ($\tan \theta$) de acuerdo con las tres diferentes conductividades mencionadas. Entonces tenemos que:

$$\tan \theta = \frac{-1}{R_{eq} \omega C_{eq}}. \quad (3.8)$$

Las curvas obtenidas con la ecuación 3.8 se plasman en la **figura 3.7**. Para este ejemplo específico, θ parece ser sensible a la conductividad de la gota, ya que la cresta de las curvas se aleja de $-\pi / 2$ (es decir, -90°). También se observa que la pendiente negativa de cada curva indicaría que θ estaría dominada por la parte real de Z_{eq} , es decir, la conductividad de la gota. Para el caso opuesto donde la curva tiene pendiente positiva estaría dominada por la parte reactiva del PCV. A 300 kHz se presentaría una cresta para $\sigma = 1.25E^{-3} \text{ Sm}^{-1}$, es decir, esta sería la mejor frecuencia para operar el PCV.

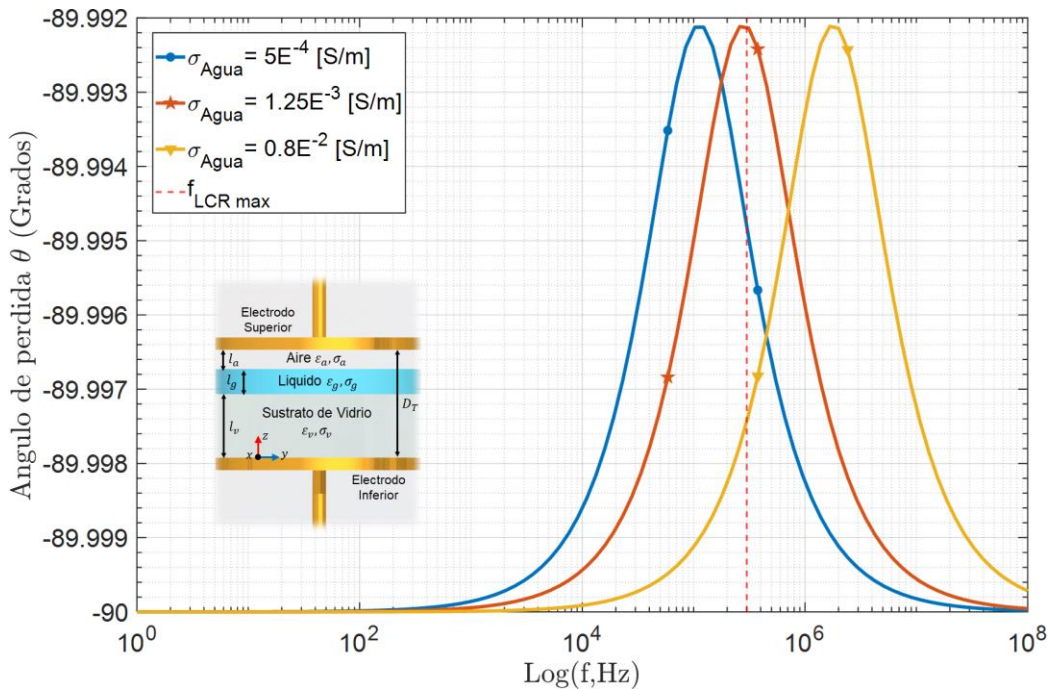


Fig. 3. 7 Curvas de respuesta ($\theta - f$) del PCV evaluando una gota de agua con geometría regular a tres diferentes conductividades. La línea discontinua roja define la frecuencia máxima de un LCR E4980AL a 300 kHz.

Como se observó anteriormente para líquidos con conductividades más altas o bajas, el valor C_{eq} básicamente no cambia si no que solamente se desplaza. Este desplazamiento provoca que el pico en la curva θ se mueva de igual forma al cambio de conductividad y frecuencia respectivamente. Por ejemplo, para una muestra de agua con una conductividad correspondiente al agua de mar de $\sigma = 4.5 \text{ Sm}^{-1}$, el máximo de θ se encuentra en el orden de los GHz de frecuencia aproximadamente, por lo tanto, la frecuencia de operación óptima para el PCV sería una frecuencia mucho más alta. Por el contrario, para muestras líquidas de conductividades pequeñas, como líquidos puros (alcoholes o agua de llave) que tienen conductividades en el rango de E^{-3} a $E^{-6} \text{ Sm}^{-1}$ [72, 73], la frecuencia óptima sería inferior a 300 kHz. En estos casos, se debe buscar un compromiso entre ser más sensible a la capacitancia o a la conductividad del líquido como también se observa en la [figura 3.7](#). Por último, podemos notar que la ubicación del ángulo máximo de pérdida no sería sensible al volumen de la muestra líquida.

Lo ideal sería que se pudiera medir de forma simultánea a una sola frecuencia fija, tanto la capacitancia como la resistencia de la gota. Pero como lo predicen los gráficos anteriores es necesario definir un criterio de selección de la frecuencia a emplear. Entonces, si uno no está interesado en medir la conductividad del líquido sino solo la capacitancia y monitorear el cambio en el tiempo durante un proceso de evaporación, entonces la frecuencia de operación la podemos definir a 300 kHz. Esto para asegurarnos de cubrir el rango de conductividades de los líquidos puros mencionados. Aunque este criterio no impide que la frecuencia de operación pudiera ser más grande que 300 kHz. Sin embargo, para frecuencias más altas se debe tener en cuenta los efectos inductivos de los cables.

3.5. Relación entre la capacitancia y el volumen de una gota.

En la mayoría de los estudios sobre evaporación de gotas sésiles, uno de los parámetros importantes que se busca graficar, es la evolución temporal del volumen ΔV de una gota durante su proceso de volatilización. Dicho cambio volumétrico proporciona información del tiempo de vida y de la cinética de evaporación de dicha gota [74, 75]. El interés de graficar ΔV radica en que experimentalmente, es difícil registrar la cinética de evaporación al final del tiempo de vida de las gotas con dispositivos ópticos y balanzas analíticas como se discutió en el capítulo 1 [37].

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

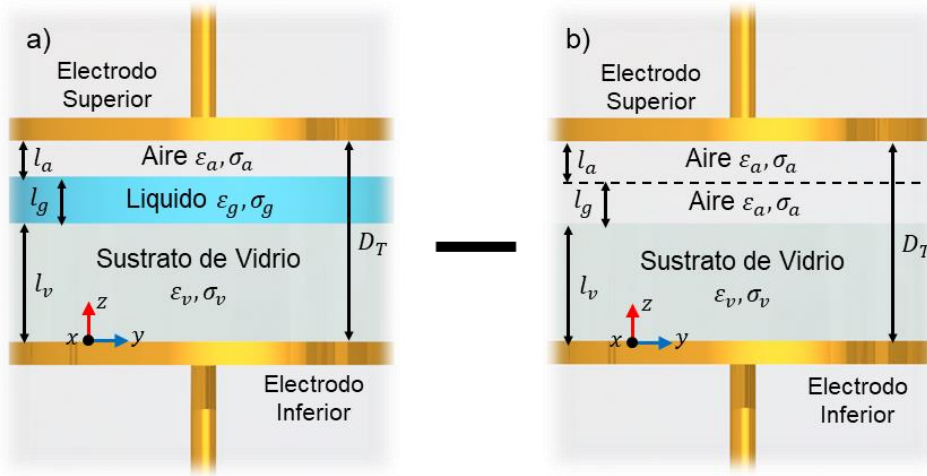


Fig. 3. 8 Representación esquemática del PCV para obtener el valor de ΔC_{eq} . a) Configuración para obtener el valor de C_{eq} debido a una gota con geometría regular. b) Configuración para obtener C_{eq0} , donde el volumen del líquido se sustituye por un espacio de aire con las mismas dimensiones.

Debido a que el PCV es básicamente un condensador que depende tanto de parámetros geométricos y eléctricos como se ha discutido, se procede a verificar la hipótesis de que una señal de capacitancia diferencial equivalente resultante ΔC_{eq} sería proporcional al volumen del líquido. Esto nos brindara el soporte para demostrar su viabilidad para registrar cambios volumétricos ΔV de gotas ofreciendo una ventaja con respecto a las balanzas analíticas, debido a que las mediciones de volumen son menos susceptibles a perturbaciones. En la [figura 3.8](#) se presenta un esquemático que muestra en que consiste dicha medición diferencial ΔC_{eq} . Ahora matemáticamente para obtener ΔC_{eq} , primero se obtiene la capacitancia equivalente C_{eq} evaluando una muestra líquida ([fig. 3.8a](#)), para que seguidamente se reste a C_{eq} una capacitancia equivalente C_{eq0} que no evalúa dicho líquido ([fig. 3.8b](#)) básicamente. Se puede observar que para obtener el valor de C_{eq0} el espacio geométrico que ocupaba el líquido ahora estará ocupado por un volumen de aire manteniendo las mismas dimensiones. Aplicando la fórmula geométrica para un condensador de placas paralela y la sumatoria de capacitores en serie, como se efectuó en la sección 3.2, se obtuvo C_{eq} y C_{eq0} resultando:

$$C_{eq} = \frac{\epsilon_0 A \tilde{\epsilon}_g \tilde{\epsilon}_v}{l_a \tilde{\epsilon}_g \tilde{\epsilon}_v + l_g \tilde{\epsilon}_v + l_v \tilde{\epsilon}_g}, \quad (3.9)$$

$$C_{eq0} = \frac{\varepsilon_0 A \tilde{\varepsilon}_v}{l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v}, \quad (3.10)$$

donde definimos que $l_A = l_a + l_g$ que simplemente es el valor de la suma del espesor de la capa de aire y del líquido respectivamente. Para obtener analíticamente la capacitancia diferencial ΔC_{eq} se realizó la siguiente operación:

$$\Delta C_{eq} = C_{eq} - C_{eq0}, \quad (3.11)$$

$$\Delta C_{eq} = \frac{C_v l_v \tilde{\varepsilon}_g}{l_a \tilde{\varepsilon}_g \tilde{\varepsilon}_v + l_g \tilde{\varepsilon}_v + l_v \tilde{\varepsilon}_g} - \frac{C_v l_v}{l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v}. \quad (3.12)$$

Al desarrollar el algebra y descomponer el termino C_v tenemos que:

$$\Delta C_{eq} = A l_g \varepsilon_0 \frac{\tilde{\varepsilon}_v (\tilde{\varepsilon}_g - \tilde{\varepsilon}_v)}{(l_a \tilde{\varepsilon}_g \tilde{\varepsilon}_v + l_g \tilde{\varepsilon}_v + l_v \tilde{\varepsilon}_g)(l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v)}, \quad (3.13)$$

donde A es el área de la base y l_g la altura de la muestra líquida definida cilíndricamente respectivamente. Esto nos permite agrupar y definir el termino V_g que representa el volumen de la muestra líquida. Introduciendo que $l_A = l_a + l_g$ podemos escribir:

$$\Delta C_{eq} = V_g \varepsilon_0 \frac{\tilde{\varepsilon}_v (\tilde{\varepsilon}_g - \tilde{\varepsilon}_v)}{(l_A \tilde{\varepsilon}_g \tilde{\varepsilon}_v + l_g \tilde{\varepsilon}_v \{1 - \tilde{\varepsilon}_g\} + l_v \tilde{\varepsilon}_g)(l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v)}. \quad (3.14)$$

Ahora a partir de la ecuación 3.14 vemos que es posible realizar algunas consideraciones. Primero si se considera un valor de l_g muy pequeño con respecto a l_A y l_v , el término $l_g \tilde{\varepsilon}_v \{1 - \tilde{\varepsilon}_g\}$ no sería significativa a la sumatoria en el denominador. Entonces bajo esta condición podemos escribir:

$$\Delta C_{eq} \approx V_g \varepsilon_0 \frac{\tilde{\varepsilon}_v (\tilde{\varepsilon}_g - \tilde{\varepsilon}_v) / \tilde{\varepsilon}_g}{(l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v)(l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v)} = V_g \varepsilon_0 \frac{\tilde{\varepsilon}_v (1 - \tilde{\varepsilon}_v / \tilde{\varepsilon}_g)}{(l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v)^2}. \quad (3.15)$$

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

La ecuación 3.15 nos indicaría que la capacitancia diferencial sería de manera proporcional igual a V_g (volumen del líquido), siempre que el espesor de dicha gota l_g sea de un valor inferior a l_A y l_v . Donde dicho volumen estaría multiplicado por una razón que dependería de l_A , l_v y de las permitividades que, en nuestro caso, todos estos parámetros son de un valor fijo. Por lo tanto, si en la práctica se cumple esta condición de $l_g \ll l_A$ y l_v , analíticamente podemos concluir que la capacitancia diferencial equivalente ΔC_{eq} sería igual a:

$$\Delta C_{eq} \approx V_g \cdot F_c, \quad (3.16)$$

donde F_c representaría un factor constante con unidades F/m^3 y V_g con unidades m^3 . Por lo tanto, con la ecuación 3.16 podemos validar la hipótesis de que ΔC_{eq} sí es proporcional al cambio volumétrico de la gota multiplicado por un factor F_c siempre y cuando se cumpla la condición antes mencionada.

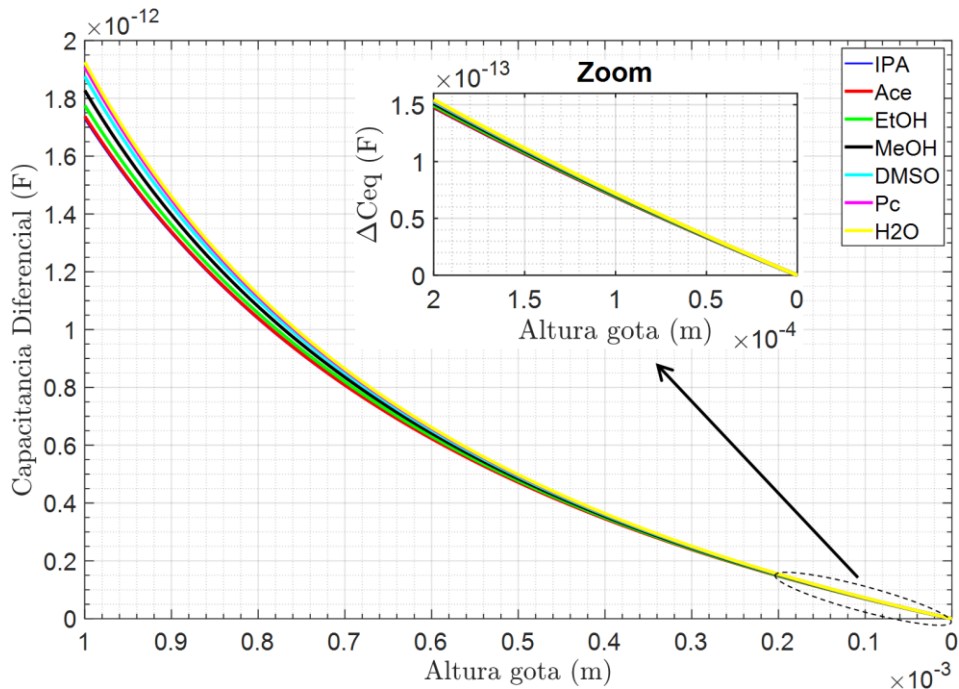


Fig. 3. 9 Curvas de respuesta $\Delta C_{eq} - \Delta l_g$ ejemplificando hipotéticamente la evaluación de diferentes líquidos que van perdiendo volumen al disminuir l_g . Se observa que para gotas de altura menores a $0.17E^{-3}$ m aproximadamente, la respuesta eléctrica ΔC_{eq} sería proporcional al cambio volumétrico de la gota.

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

Ahora para obtener una estimación sobre los órdenes de espesor que debe tener la muestra líquida que nos permitan cumplir con la condición anterior, se presenta en la [figura 3.9](#) curvas capacitancia diferencial equivalente versus cambio de altura ($\Delta C_{eq} - \Delta l_g$) suponiendo hipotéticamente la evaluación de diferentes muestras líquidas. Los líquidos consideramos y sus respectivos parámetros que nos ayudaron a realizar esta [figura 3.9](#) se observan en la [tabla 3.2](#). La disposición geométrica del PCV fueron, $D_T = 2.1$ mm, $l_v = 700$ μm y las alturas de las muestras líquidas se variaron desde una altura inicial de $l_g = 1$ mm hasta $l_g = 0$ mm.

Tabla 3. 2 Algunos parámetros de los solventes utilizados [76].

| Líquido | Otro nombre | Contante dieléctrica ϵ_g | Presión de vapor kPA |
|------------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Alcohol Isopropílico | IPA | 19.92 | 4.4 |
| Acetona | Ace | 20.7 | 30 |
| Etanol | EtOH | 24.55 | 12.4 |
| Metanol | MeOH | 32.7 | 16.9 |
| Dimetilsulfóxido | DMSO | 46.68 | |
| Carbonato de propileno | Pc | 64.9 | |
| Agua | H ₂ O | 80.1 | 2.4 |

Dada la disposición geométrica del prototipo podemos relacionar Δl_g a una perspectiva de cambio de volumen y con esto, ejemplificar la volatilización de las diferentes muestras líquidas. Es decir, el cambio de altura en este caso ejemplifica también un cambio de volumen a un área fija. Entonces, de acuerdo con las curvas de la [figura 3.9](#) donde se observa el cambio volumétrico de los diferentes líquidos, para una altura inicial de $l_g = 1$ mm hasta $l_g = 0.2E^{-3}$ m, el cambio de ΔC_{eq} no sería lineal con respecto al ΔV_g . En otras palabras, ΔC_{eq} no sería proporcional al volumen de la muestra cuando esta cambie su volumen de $l_g = 1$ mm a $l_g = 0.2E^{-3}$ m, sino que también dependería de las variaciones de l_g . Pero para valores de cambio de altura de muestra líquida menores a $0.19E^{-3}$ m aproximadamente se puede ver que las curvas de respuesta ΔC_{eq} presentarían un comportamiento lineal. Lo que nos indicaría que en esta región cuando la muestra se volatilice cambiando su volumen de $l_g = 190$ mm a $l_g = 0$, el valor de ΔC_{eq} sí sería proporcional al cambio volumétrico de las sustancias. Por lo tanto, para valores de Δl_g menores a 190 mm nos ayudarían a cumplir con la condición antes discutida para que

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

ΔC_{eq} siga de manera proporcional el cambio de volumen de una gota que se evapora como lo indica la ecuación 3.16.

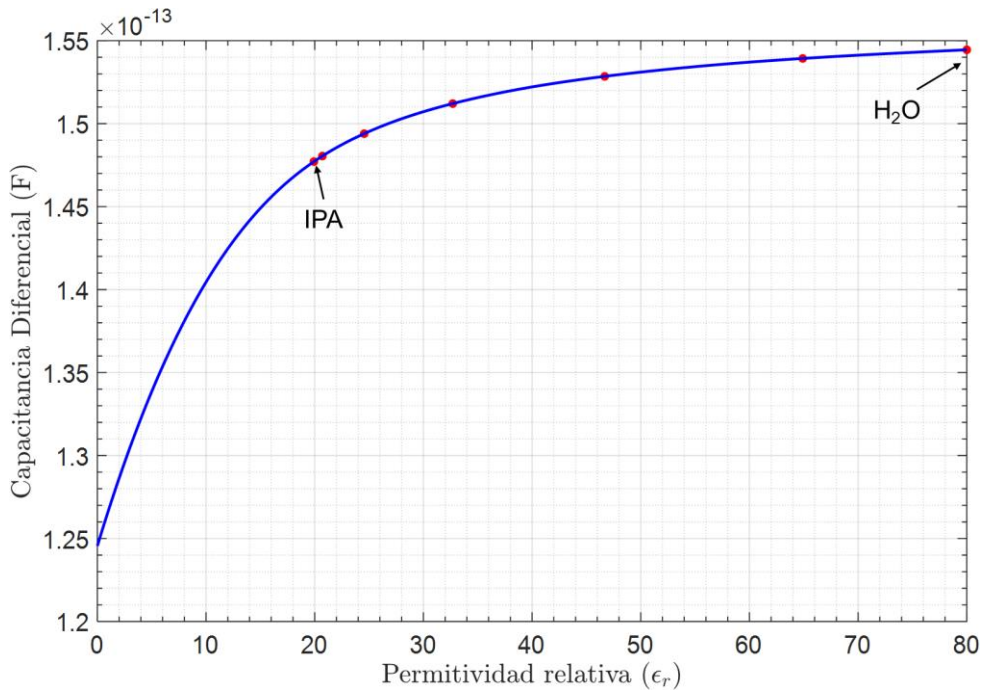


Fig. 3. 10 Gráfico de la respuesta ΔC_{eq} a diferentes valores de constante dieléctrica de acuerdo con las sustancias de la tabla 3.2, para una altura fija del líquido de 0.19 mm. Se visualiza un comportamiento logarítmico, demostrando que el sensor sería poco sensible a ϵ_r bajo las condiciones mencionadas.

El resultado anterior es muy importante ya que nos permite calcular un estimado del orden volumétrico para evaluar gotas sésiles en la práctica. Tomando $l_g = 0.19E^{-3}$ m como el máximo espesor de gota para cumplir la condición antes discutida y el área cilíndrica de las sustancias $A = 176.71E^{-6}$ m², obtenemos un valor volumétrico del líquido de $33.57E^{-9}$ m³. Ahora convirtiendo este valor volumétrico a litros obtenemos un orden de 33.57 μ L. Este resultado en microlitros sería la cantidad máxima aproximada de litros a utilizar en la práctica para asegurarnos que la respuesta ΔC_{eq} sea proporcional o siga al cambio volumen de una gota que se evapora. También de la [figura 3.9](#) se puede visualizar que la magnitud de ΔC_{eq} sería poco sensible al valor de la constante dieléctrica de cada sustancia enlistadas en la [tabla 3.2](#). Por ejemplo, para una altura de líquido de 1 mm, la diferencia del valor de capacitancia diferencial entre el IPA y el H₂O sería aproximadamente 0.187 pF. Para las alturas de sustancias menores a 0.2 mm, las curvas

predicen que prácticamente no existiría diferencia entre los valores de capacitancia diferencial. Por lo podemos concluir que la contribución de la constante dieléctrica de los diferentes líquidos no sería significativa al valor de ΔC_{eq} .

Para tener una mayor claridad sobre la contribución de la constante dieléctrica de los líquidos mencionados, en la [figura 3.10](#) se graficó cómo cambia el valor de ΔC_{eq} a una altura fija de 0.19 mm para las diferentes sustancias de la [tabla 3.2](#). En esta curva se observa un comportamiento similar a una función logaritmo de base a entre los diferentes valores de constante dieléctrica de los líquidos. Por ejemplo, si comparamos el valor de ΔC_{eq} para el IPA y el H₂O vemos que se presenta una diferencia de valor de capacitancia diferencial de 6.8 fF.

3.6. Respuesta diferencial

Como ya se vio en la sección 3.5, bajo un volumen de gota menor a 33.57 μL , ΔC_{eq} sería en gran medida proporcional al volumen de dicha gota. Entonces se procede a obtener los gráficos correspondientes de capacitancia diferencial ΔC_{eq} , resistencia diferencial ΔR_{eq} y la magnitud de la impedancia diferencial $\Delta|Z_{eq}|$ equivalentes contra la frecuencia para estimar el orden de magnitud que mediríamos en la práctica al evaluar una gota de H₂O de 3.5 μL . Es importante mencionar que las mediciones diferenciales en la práctica también nos permiten minimizar la contribución de inductancias parásitas debido a las conexiones, así como reducir de igual manera la contribución de los campos marginales alrededor de los bordes de los electrodos del sensor [77].

Comenzamos por obtener $\Delta C_{eq} - f$, recordando que los parámetros utilizados para calcular C_{eq} y C_{eq0} están conforme a la sección 3.2 y para el cálculo de ΔC_{eq} está de acuerdo con la [figura 3.8](#) utilizando las ecuaciones 3.6, 3.10 y 3.11. Lo anterior nos permite escribir:

$$C_{eq} = \frac{(C_{av})(1 + [\omega C_g R_g]^2)}{\omega^2 C_g R_g^2 C_{av} + 1 + [\omega C_g R_g]^2}, \quad (3.17)$$

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

$$C_{eq0} = \frac{\varepsilon_0 A \tilde{\varepsilon}_v}{l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v} \quad (3.18)$$

Realizando la sustracción correspondiente tenemos:

$$\Delta C_{eq} = \frac{(C_{av})(1 + [\omega C_g R_g]^2)}{\omega^2 C_g R_g^2 C_{av} + 1 + [\omega C_g R_g]^2} - \frac{\varepsilon_0 A \tilde{\varepsilon}_v}{l_A \tilde{\varepsilon}_v + l_v} \quad (3.19)$$

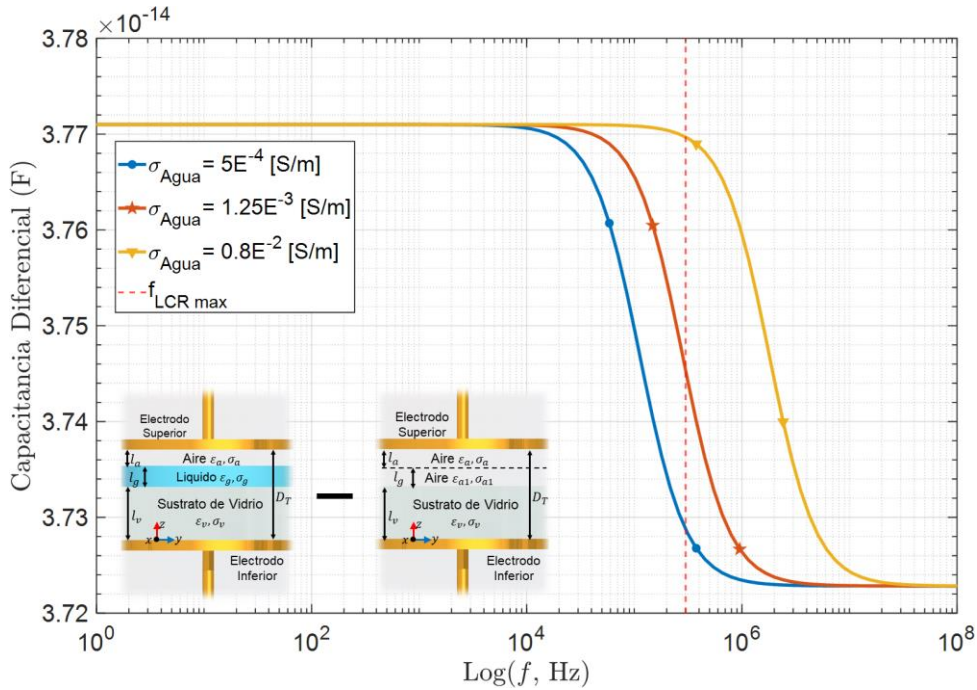


Fig. 3. 11 Gráficos de la respuesta $\Delta C_{eq} - f$ para las tres diferentes conductividades mencionadas en la sección 3.4 al evaluar una gota de H_2O con volumen inicial de $3.5 \mu L$. La línea discontinua representa la frecuencia máxima que ofrece un medidor LCR E4980AL.

Graficando esta ecuación 3.19 ejemplificando un volumen de gota de $3.5 \mu L$ para las tres diferentes conductividades mencionadas con anterioridad, nos proporcionó una estimación de la magnitud de la capacitancia diferencial del PCV al evaluar dicha gota. En la **figura 3.11** se observan las curvas obtenidas ($\Delta C_{eq} - f$). Por ejemplo, a una $\sigma = 1.25E^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ mediríamos a la frecuencia máxima del LCR disponible en el laboratorio un valor de $\Delta C_{eq} = 37.45 \text{ fF}$ aproximadamente. Es de mencionar que como se ha visto

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

con anterioridad, a bajas frecuencias el valor de ΔC_{eq} correspondería solamente a C_{av} , lo cual no es de nuestro interés.

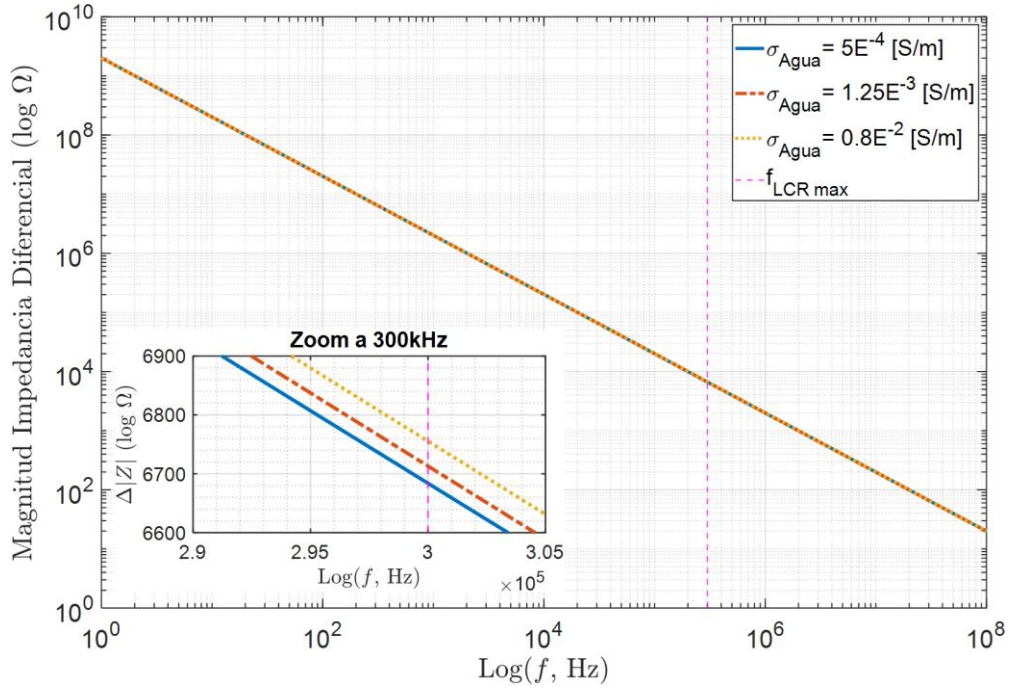


Fig. 3. 12 Gráficos de la respuesta $\Delta|Z_{eq}| - f$ para las tres diferentes conductividades mencionadas en la sección 3.4 al evaluar una gota de H_2O con volumen inicial de 3.5 μL . La línea discontinua representa la frecuencia máxima que ofrece un medidor LCR E4980AL.

Para el valor de $\Delta R_{eq} - f$, se consideró la ecuación 3.5. Pero como se mencionó en la sección 3.1, el espacio de aire sería prácticamente un circuito abierto en la parte real de su impedancia. Teniendo en cuenta esta consideración y haciendo una analogía del caso ΔC_{eq} , podemos escribir:

$$\Delta R_{eq} = R_{eq} - R_{eq0}, \quad (3.20)$$

$$\Delta R_{eq} = \frac{R_g}{1 + [\omega C_g R_g]^2} - 0, \quad (3.21)$$

3. SELECCIÓN DE FRECUENCIA PARA UN PROTOTIPO

$$\Delta R_{eq} = \frac{R_g}{1 + [\omega C_g R_g]^2} \quad (3.22)$$

Como se observa en la ecuación (3.22), prácticamente la resistencia diferencial sería igual a la resistencia del líquido, es decir, $\Delta R_{eq} \approx R_{eq}$ y la curva de respuesta sería igual a la [figura 3.5](#).

Por último, las curvas correspondientes a $\Delta|Z_{eq}| - f$ se observan en la [figura 3.12](#). Donde a una $\sigma = 1.25E^3$ se mediría a una frecuencia de 300 kHz una magnitud de impedancia diferencial de 6.4 k Ω aproximadamente.

En la [tabla 3.3](#) se presenta un resumen de los resultados diferenciales obtenidos para un valor de frecuencia fija de 300 kHz, los cuales nos dan una idea de los posibles ordenes de magnitud que deberíamos medir en la práctica para un volumen de 3.5 μ L de agua.

Tabla 3.3 Resumen de resultado diferenciales a 300 kHz con $l_g = 20 \mu\text{m}$ a diferentes σ .

| $\sigma [Sm^{-1}]$ | $\Delta R_{eq} [\Omega]$ | $\Delta C_{eq} [F]$ | $\Delta Z_{eq} [\Omega]$ |
|--------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------|
| $5E - 4$ | 25 | $3.7283E^{-14}$ | $6.3741E^3$ |
| $1.25E - 3$ | 45 | $3.7444E^{-14}$ | $6.409E^3$ |
| $0.8E - 2$ | 14 | $3.7696E^{-14}$ | $6.4431E^3$ |

Capítulo 4

4. Modelo eléctrico de una gota en evaporación sobre un sustrato cóncavo

En este capítulo, presentamos un modelo físico simple de una gota que se evapora sobre la cavidad cóncava de un sustrato comercial. Dicho modelo nos permitió obtener la respuesta del sensor de capacitancia variable (SCV) presentado en la [figura 3.1b](#). Dado que la cavidad cóncava del sustrato donde se deposita la gota sésil tiene una curvatura suave, podemos usar la aproximación de altura local (LHA por sus siglas en inglés) para modelar la capacitancia, la resistencia y la impedancia del SCV. La validez del modelo se prueba inicialmente comparando con cálculos de elementos finitos (FEM por sus siglas en inglés). También probamos que usando la LHA nos ayuda a predecir con bastante precisión los valores de capacitancia diferencial para cualquier cambio de volumen de una gota.

4.1. Capilaridad de un líquido

La capilaridad se puede definir de manera general como la elevación de un líquido que se encuentra dentro de un frasco debido a las fuerzas intermoleculares adhesivas o cohesivas que interactúan entre el líquido y las paredes del frasco [78]. Las fuerzas de cohesión se refieren a las fuerzas ejercidas entre moléculas que las mantienen unidas. Las fuerzas de adhesión se presentan entre diferentes tipos de moléculas, por ejemplo, entre las moléculas de un líquido con una superficie. Ahora imaginemos que depositamos agua dentro de un frasco de vidrio, entonces dicha sustancia líquida mojaría las paredes del frasco porque

sus moléculas son fuertemente atraídas por las moléculas del recipiente. Como resultado el agua subiría ligeramente por las paredes del frasco. Aquí la interfaz entre el agua y el aire es llamada menisco, y adquiere una forma cóncava o curvada hacia adentro. Un caso opuesto al agua se presentaría si depositamos mercurio dentro de un frasco ya que este es un líquido que no moja. En este caso del mercurio las fuerzas cohesivas que consisten en enlaces metálicos entre sus átomos son fuertes. Por lo que su menisco adquiere una forma convexa o curvada hacia afuera. En la [figura 4.1](#) se observan los meniscos correspondientes al agua y al mercurio respectivamente. La causa de estos fenómenos de capilaridad es la reacción a la tensión superficial que actúa tangencialmente a los meniscos y en los puntos de contacto del líquido con la pared del frasco [79].



Fig. 4. 1 El agua moja el recipiente de vidrio, por lo que tendería a subir por las paredes del frasco formando un menisco cóncavo, donde la parte inferior de este menisco está por debajo del nivel de la línea de contacto entre el agua y el vidrio. Con el mercurio ocurre el caso opuesto ya que no moja el vidrio, por lo que se forma un menisco convexo donde la parte superior de dicho menisco está por encima de la línea de contacto entre el mercurio y el vidrio.

De manera similar al caso de un frasco de vidrio, cuando una gota de líquido se esparce y moja una superficie plana o se retiene y no moja dicha superficie, depende de las fuerzas de cohesión y adhesión básicamente. Si las fuerzas cohesivas son fuertes en comparación con las fuerzas adhesivas, una gota mantiene su forma al depositarse sobre un sustrato plano. Si las fuerzas adhesivas son lo suficientemente fuertes, el requerimiento de energía

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

para esparcir la gota en la superficie del sustrato se cumple a través del trabajo realizado por la gota que colapsa [80], es decir, se esparce.

En la mayoría de los estudios sobre la evaporación de una gota sécil de agua sobre un sustrato plano, se considera por lo general que dicha gota adquiere una geometría de casquete esférico (*spherical caps*) o casquete elipsoidal (*ellipsoidal cap*). Pero para el caso de sustancias líquidas como los alcoholes, hemos observado que estos no adquieren una forma definida cuando se depositan y se esparcen sobre un sustrato plano. Además, es importante mencionar que suponemos que estas gotas son lo suficientemente pequeña para ignorar la influencia de la gravedad e inducir en su forma [18, 19].

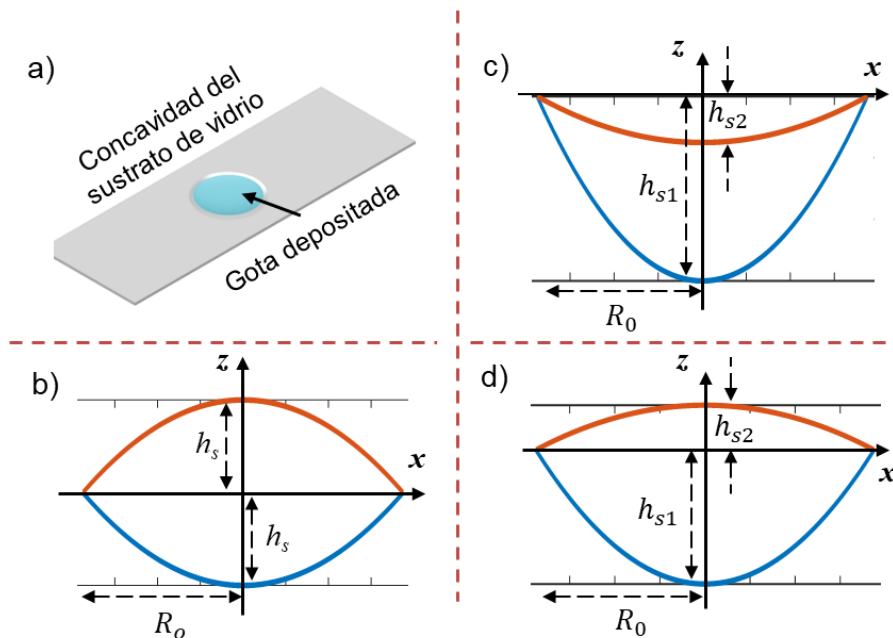


Fig. 4. 2 Representación cualitativa de la sección transversal sobre el plano normal a la superficie de las posibles formas geométricas de una gota sobre la cavidad de un sustrato comercial. Se indican las alturas centrales en el momento inicial $m_t = 0$. a) Gota depositada y expandida. b) Gota con menisco equiconvexo. c) Gota con menisco cóncavo. d) Gota con menisco convexo.

Debido a lo anterior con el fin de poder evaluar diferentes tipos de sustancias líquidas, se buscó que el diseño del SCV contenga un sustrato comercial con una cavidad en su centro donde se deposite una gota, análogo al depósito de un líquido dentro de un frasco. Dicha cavidad obliga a que la gota permanezca estática sobre el centro de la cavidad durante el

proceso de evaporación, manteniendo así una forma simétrica alrededor del eje vertical que cruza el centro de la cavidad. Entonces de manera general podemos decir que la forma de la cavidad del sustrato comercial, el volumen de la gota, su tensión superficial, las fuerzas de cohesión y adhesión en las interfaces determinarían la forma exacta de dicha gota [81]. Ahora considerando el caso de una gota que se expande inicialmente por toda la cavidad y definiendo un momento inicial $m_t = 0$, existen tres tipos de menisco reportados en la literatura [60, 82]. Como se observa en la [figura 4.2](#), suponemos que estos meniscos están definidos geoméricamente por superficies parabólicas circulares, donde cada menisco tendría diferente valor de área expuesta A_{la} en la interfaz líquido – aire.

Entonces geoméricamente podemos definir en el momento $m_t = 0$ al menisco equiconvexo de una gota, como dos superficies parabólicas circulares donde las aberturas de cada superficie se encuentran en direcciones opuestas y que tienen las mismas alturas centrales e iguales radios de curvatura ([fig. 4.2b](#)). Al menisco cóncavo de una gota como dos superficies parabólicas donde sus aberturas se encuentran en la misma dirección, teniendo diferentes alturas centrales y diferentes radios de curvatura ([fig. 4.2c](#)). Por último, el menisco convexo de una gota como dos superficies parabólicas con sus aberturas en la misma dirección, con diferentes alturas en su centro y diferentes radios de curvatura ([fig. 4.2d](#)).

Por simplicidad, en la siguiente sección iniciamos analizando una gota con forma de menisco equiconvexo. Donde suponemos que dicha gota se encuentra depositada sobre la cavidad de un sustrato comercial con el fin de desarrollar un modelo analítico para obtener el valor de capacitancia del sensor.

4.2. Disposición geométrica del sensor al evaluar una gota sobre un sustrato cóncavo comercial

El sensor de capacitancia variable (SCV) aquí propuesto consiste en un condensador de electrodos planos paralelos de sección circular donde la normal de los electrodos está orientada a la dirección de la fuerza gravitacional \vec{F}_g y separados a una distancia D_T como se observa en la [figura 4.3](#). En medio de estos electrodos, se introduce un sustrato de vidrio comercial delgado que contiene una cavidad cóncava en su centro y que se sostiene en el electrodo inferior ([fig. 4.3a](#)). Cuando se coloca una gota en la cavidad del sustrato,

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

podemos esquematizar la parte central del dispositivo como un sistema de tres medios o capas de espesores variables (fig. 4.3b).

El medio superior es un espacio de aire (Aire/vapor) entre el electrodo superior y la superficie de la gota. Dicho espacio de aire es esencial para que las moléculas que se encuentran en la superficie de la gota puedan “escapar o ingresar” al ambiente permitiendo el proceso de evaporación. El espesor de esta capa de aire es un parámetro importante que determina el tanto la señal generada por el dispositivo como el tiempo de vida de las gotas en su interior [83, 84].

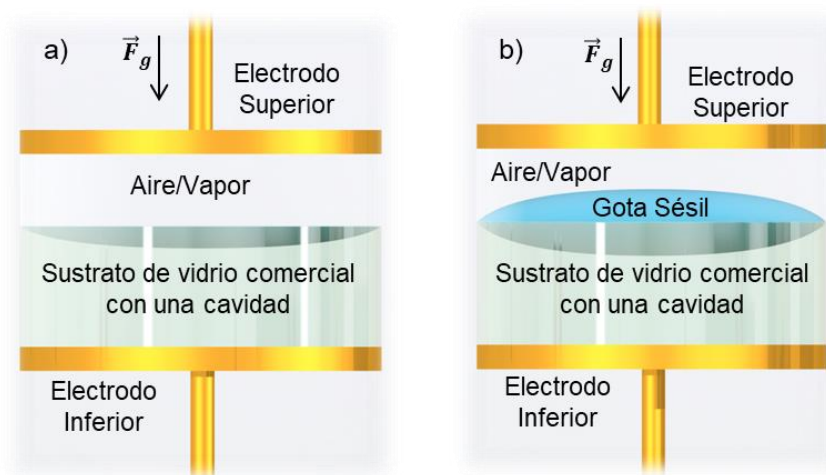


Fig. 4. 3 Representación esquemática de la sección transversal del SCV. a) La separación de aire y el sustrato de vidrio comercial con la cavidad forman parte del sensor por diseño. b) El dispositivo evaluando una gota depositada en la cavidad del sustrato donde dicha gota adquiere un hipotético menisco equiconvexo. La separación entre electrodos es la misma para ambos casos.

4.3. Modelo de aproximación de altura local

Considerando la geometría mostrada en la sección 4.2, los cálculos exactos de la capacitancia solo se podrían realizar con simulaciones numéricas utilizando, por ejemplo, algún método de elementos finitos (FEM por sus siglas en inglés). Sin embargo, estos métodos requieren mucho tiempo y recursos informáticos [85]. Además, no es práctico para el análisis del diseño del dispositivo ni para simular situaciones donde se requiera ir variando por ejemplo el volumen de una gota que se volatiliza. Por lo tanto, fue necesario

desarrollar un modelo analítico simple pero preciso que nos permita calcular la capacitancia del sensor a cualquier cambio volumétrico de una gota.

Dado que la cavidad cóncava en el sustrato tiene una curvatura suave, podemos usar la aproximación de altura local (LHA por sus siglas en inglés) [86] para modelar y obtener la capacitancia total C_T del sensor. El LHA consiste en dividir el SCV en N circuitos equivalentes infinitesimales o capacitancias equivalentes diferenciales (dC) todos ellos en paralelo. Donde a su vez cada una de estas dC consisten en tres condensadores conectados en serie que representan los tres medios entre los electrodos (aire-gota-sustrato). Dichos condensadores en serie tienen las mismas secciones transversales, es decir, de área diferencial $dA = dx dy$, como se observa en la figura 4.4. Al final todos los N circuitos equivalentes infinitesimales están todos dispuestos de forma paralela entre sí, donde sus condensadores conectados en serie tienen la función de tomar en cuenta la separación local entre electrodos a la correspondiente posición lateral dentro del dispositivo.

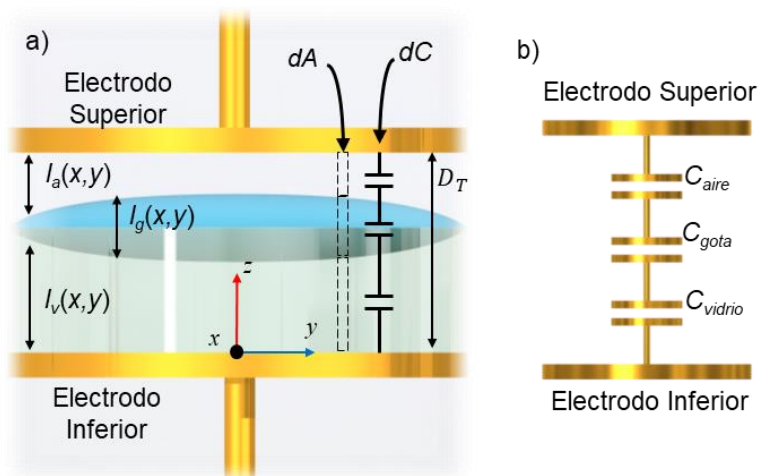


Fig. 4. 4 a) Vista de la sección transversal del SCV propuesto evaluando una gota sésil de menisco equiconvexo. Se indican las distancias variables entre las interfaces vidrio-gota y gota-aire. b) Circuito equivalente de un elemento N de capacitancia equivalente diferencial $dC(x, y)$.

Entonces, de acuerdo con la figura 4.4 el diferencial de potencial ΔV entre los electrodos del SCV para un $dC(x, y)$ se puede obtener realizando la integral de línea de la normal del campo eléctrico \vec{E} como:

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

$$\Delta V_{dc} = - \int_{D_T}^0 \vec{E} \cdot d\vec{z} = E_a l_a + E_g l_g + E_v l_v, \quad (4.1)$$

donde los puntos 0 y D_T hacen referencia a la trayectoria desde electrodo inferior al superior, E es la componente normal del campo eléctrico para cada medio y donde l_v , l_g , l_a son las alturas locales del sustrato de vidrio cóncavo comercial la gota sésil y el espacio de aire, respectivamente. Para definir las condiciones de frontera entre cada interfaz nos apoyamos en la ecuación 2.20 y sustituyendo en la ecuación 4.1 obtenemos:

$$\Delta V_{dc} = E_v l_v + E_v \frac{\epsilon_v}{\epsilon_g} l_g + E_v \frac{\epsilon_v}{\epsilon_a} l_a. \quad (4.2)$$

Despejando para la componente normal del campo eléctrico en el vidrio:

$$E_v = \frac{\Delta V_{dc}}{l_v + \frac{\epsilon_v}{\epsilon_g} l_g + \frac{\epsilon_v}{\epsilon_a} l_a}. \quad (4.3)$$

Ahora, a partir de la ecuación 2.12 se obtiene la densidad de carga superficial para cada dC de acuerdo con su diferencial de área, como:

$$\rho_{dc} = E_v \epsilon_v = \frac{\Delta V_{dc} \epsilon_v}{l_v + \frac{\epsilon_v}{\epsilon_g} l_g + \frac{\epsilon_v}{\epsilon_a} l_a}. \quad (4.4)$$

Seguidamente, para encontrar la carga superficial Q de cada dC , tenemos que multiplicar por su dA correspondiente. Por lo que la ecuación 4.4 se puede escribir de la siguiente forma:

$$Q_{dc} = \rho_{dc} dA = \frac{\Delta V_{dc} \epsilon_v}{l_v + \frac{\epsilon_v}{\epsilon_g} l_g + \frac{\epsilon_v}{\epsilon_a} l_a} dA. \quad (4.5)$$

En este punto, conociendo Q_{dc} y ΔV_{dc} es posible obtener una expresión para calcular la contribución de cada N circuito infinitesimal de tres capacitores conectados en serie a la capacitancia total C_T como (recordando que $C = Q/\Delta V$):

$$dC(x, y) = \frac{dA}{\frac{l_v(x, y)}{\varepsilon_v} + \frac{l_g(x, y)}{\varepsilon_g} + \frac{l_a(x, y)}{\varepsilon_a}}, \quad (4.6)$$

donde ε_v , ε_g , ε_a son las permitividades eléctricas correspondientes de cada medio. Por último, la capacitancia total C_T se obtiene realizando la suma de todos los $dC(x, y)$, haciendo el límite $dA \rightarrow 0$ la suma se convierte en una integral, resultando:

$$C_T = \sum dC(x, y) = \varepsilon_v \iint \frac{1}{l_v(x, y) + \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_g} l_g(x, y) + \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_a} l_a(x, y)} dx dy. \quad (4.7)$$

Podemos ver en la ecuación 4.7 que C_T depende de los parámetros geométricos del sensor y de la gota, la permitividad eléctrica del aire, de la gota, del sustrato y del área de los electrodos. Una vez conociendo el valor de C_T y retomando la ecuación 2.22 para un condensador de placas plano-paralelas y reordenando podemos escribir:

$$\tilde{\varepsilon}_f = \frac{C_T \cdot D_T}{\varepsilon_0 \cdot A}, \quad (4.8)$$

donde $\tilde{\varepsilon}_f$ es la constante dieléctrica efectiva, D_T la separación total entre los electrodos (considerada constante en nuestro dispositivo), A el área de los electrodos del SCV. Considerando $\tilde{\varepsilon}_f = \tilde{\varepsilon}_f' - j\tilde{\varepsilon}_f''$ como un número complejo, la ecuación 2.16 y tomando la parte imaginaria de $\tilde{\varepsilon}_f$ de la ecuación 4.8 podemos obtener la admitancia total Y_T del sensor como:

$$Y_T = G_T + j\omega C_T = \frac{\omega \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_f'' A}{D_T} + j\omega C_T, \quad (4.9)$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío y $\omega = 2\pi f$. Ahora viendo desde el punto de vista de un modo de medición de circuito equivalente en serie, podemos obtener una expresión para calcular el valor de la resistencia total R_T y la impedancia total Z_T del dispositivo al evaluar una gota sésil de menisco equiconvexo como:

$$R_T = \frac{G_T}{(G_T)^2 + (\omega C_T)^2} \quad (4.10)$$

$$Z_T = \frac{1}{Y_T} = \frac{1}{G_T + j\omega C_T} \quad (4.11)$$

4.4. Altura local de un sustrato de vidrio cóncavo y de la separación de aire.

Una vez conociendo las expresiones analíticas que nos ayudaran a calcular la capacitancia, resistencia e impedancia del dispositivo, se procese a calcular C_T del sensor conforme a la [figura 4.5](#), recordando que la capa de aire y el sustrato cóncavo comercial forman parte de este por diseño. Para efectuar lo anterior, primero definimos las alturas locales l_v y l_a que corresponden al vidrio cóncavo y a la separación de aire de acuerdo con su disposición geométrica dentro del SCV. Esto nos permite dibujar la representación geométrica del sustrato en el plano cartesiano la cual se observa en la [figura 4.5b](#).

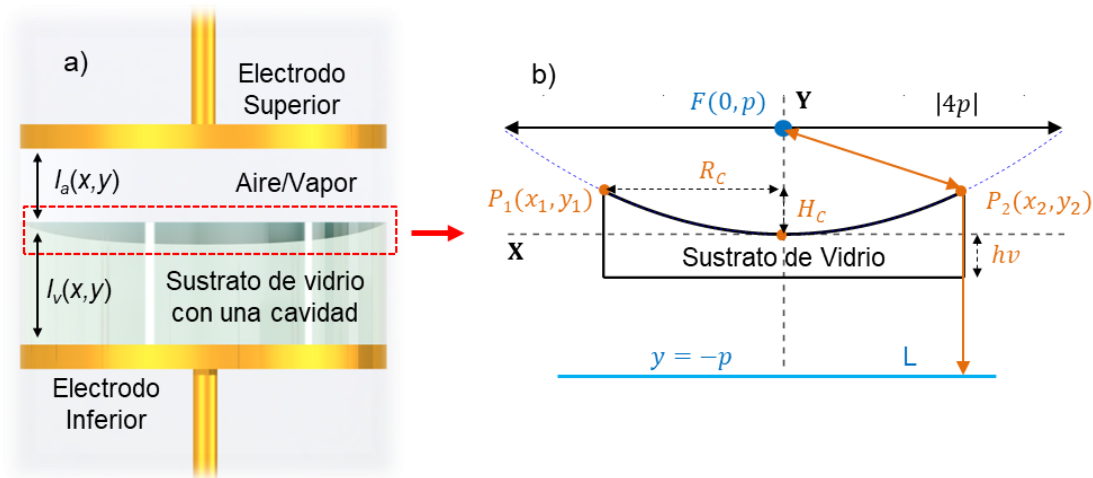


Fig. 4.5 Definición geométrica de la cavidad del sustrato de vidrio. a) Vista de la sección transversal del sensor. b) Representación 2D de la cavidad del sustrato de vidrio en el plano cartesiano.

Partiendo de la [figura 4.5b](#), la cavidad del sustrato de vidrio cóncavo comercial se definió como una parábola que rota teniendo su vértice en el origen del plano cartesiano y su eje en plano y. El foco de esta parábola se define en $F(0, p)$ y su directriz en L . Por definición

de parábola, el segmento de recta que pasa por F y que es perpendicular al eje de la parábola se denomina lado recto o “latus rectum” de la parábola. Si $P(x, y)$ es un punto cualquiera de la parábola, la recta FP que une el foco con dicho punto se llama radio focal [87].

De acuerdo con la hoja de datos del fabricante del sustrato de vidrio cóncavo [71], se especifica que el valor promedio del radio de la cavidad es $R_c = 7.5$ mm y el valor promedio de la profundidad de la cavidad es $H_c = 0.3$ mm. Partiendo de estos datos podemos definir los puntos $P_1(x, y) = -7.5$ mm, 0.3 mm y $P_2(x, y) = 7.5$ mm, 0.3 mm. Estos puntos nos permiten trazar el radio focal de la parábola el cual, nos ayudara a conocer el valor de la longitud del lado recto $|4p|$ de la misma, la cual define el valor de abertura a^2 que pasa por los puntos P_1 y P_2 . Conocer el valor de a es de suma importancia ya que nos permitirá definir geoméricamente la cavidad del sustrato, que a su vez induce la forma de la gota sésil.

Conociendo los puntos P_1 y P_2 , podemos establecer la condición geométrica que se debe satisfacer para conocer la abertura a^2 de la parábola. Esta condición es que la longitud del radio focal debe ser igual a la longitud de cualquier punto P a la directriz de la parábola. Seleccionando el punto P_2 , la condición anterior se expresa analíticamente como:

$$|\overline{FP_2}| = |\overline{P_2L}|. \quad (4.12)$$

Expresando $|\overline{FP_2}|$ como la distancia entre dos puntos y $|\overline{P_2L}|$ como la distancia entre un punto a una recta, la condición geométrica puede reescribirse analíticamente como:

$$\sqrt{(y_2 - p)^2 + x_2^2} = |y_2 + p|. \quad (4.13)$$

Elevando al cuadrado ambos miembros, simplificando y sustituyendo los valores de P_2 definidos anteriormente obtenemos que:

$$|4p| = 0.1875[m]. \quad (4.14)$$

El resultado de la ecuación 4.14 nos permite conocer el valor de a^2 que tendría la cavidad del sustrato de vidrio considerando dicha cavidad como una parábola. Pero, como se mencionó anteriormente, si consideramos que esta es una parábola que rota sobre su

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

vértice, entonces debemos representarla como una superficie tridimensional. Entonces esta superficie se definió como un paraboloide de revolución, cuya formula canónica nos permite escribir la altura del sustrato cóncavo comercial como:

$$l_v = \frac{x^2 + y^2}{a^2} + h_v, \quad (4.15)$$

donde a^2 es el valor de la abertura del paraboloide de revolución y h_v es la profundidad del vértice a un plano que corta sobre su eje.

Seguidamente, de manera análoga a la definición de l_v del sustrato de vidrio, como la forma geométrica de la separación de aire está condicionada por la geometría de la cavidad del portaobjetos, podemos definir la altura local de dicha separación de aire de la siguiente manera:

$$l_a = -\frac{x^2 + y^2}{a^2} + h_a, \quad (4.16)$$

donde h_a es la distancia del vértice a un plano que corta sobre el eje del paraboloide.

Tabla 4.1 Comparación de los resultados analíticos con FEM.

| Valores de parámetros asumidos | | | Método de calculo | $C_T [F]$ | $R_T [\Omega]$ | $ Z_T [\Omega]$ |
|--------------------------------|-------|-----------------------|-------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Distancia entre electrodos | D_T | 2 mm | Analítico | 1.2515E ⁻¹² | 2.725E ³ | 4.2409E ⁵ |
| Mínimo espesor del sustrato | h_v | 700 μm | | | | |
| Radio de cavidad del sustrato | R_C | 7.5 mm | | | | |
| Lado recto | a^2 | 187.5 mm | FEM | 1.2513E ⁻¹² | 2.8052E ³ | 4.2394E ⁵ |
| Permitividad del aire | e_a | 1 | | | | |
| Permitividad del sustrato | e_v | 8 - j1E ⁻⁵ | | | | |

Conociendo las expresiones analíticas las alturas correspondientes al portaobjetos y a la separación de aire, se procedió a implementar un código en Matlab para obtener los

resultados analíticos de C_T , R_T y $|Z_T|$ del sensor. Dichas expresiones de alturas locales se introdujeron en las ecuaciones 4.7, 4.10, 4.11. En la [tabla 4.1](#) tenemos la comparación de los resultados analíticos con los calculados con FEM utilizando la frecuencia de operación definida en el capítulo 3.

4.5. Altura local de una gota sésil con menisco equiconvexo.

Ahora, como se ha comentado anteriormente suponiendo que la gota que se deposita en el centro de la cavidad cóncava se expanda y adquiera una forma equiconvexa, se procede a calcular C_T , R_T y Z_T del sensor evaluando dicha gota. De acuerdo con la disposición vertical del SCV, se asume que el posicionamiento del centro de la gota permanece estático sobre el centro de la cavidad durante todo el proceso de evaporación. Esto conlleva a que la forma de la gota resulte ser siempre simétrica con respecto al eje vertical que cruza su centro a cualquier cambio de volumen, es decir, manteniendo una distribución radial [81].

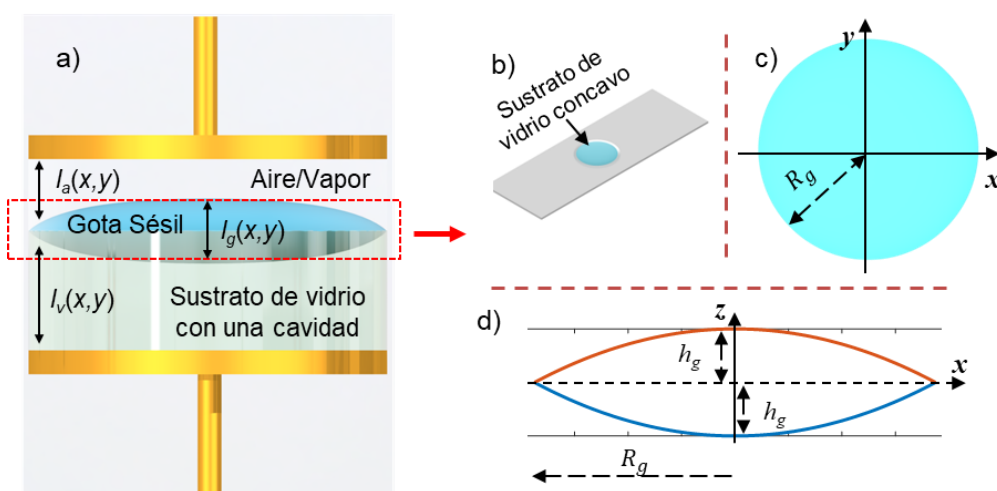


Fig. 4. 6 Representación geométrica de una hipotética gota equiconvexa mojando en su totalidad la cavidad del sustrato de vidrio en el momento $m_t = 0$. a) Sección transversal del SCV evaluando la gota. b) Gota expandida. c) Vista superior de la gota expandida totalmente. d) Definición 2D de la gota en el plano cartesiano.

La [figura 4.6](#) muestra la representación esquemática de lo descrito en el párrafo anterior, suponiendo como un primer caso de estudio un menisco equiconvexo. En la [figura 4.6a](#), observamos la altura local l_g de la gota dentro de los electrodos del sensor y que se

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

encuentra “encapsulada” por el sustrato de vidrio y la separación de aire. La [figura 4.6c](#) presenta una vista superior del mojado radial que efectúa la gota sobre el sustrato. Por último, en la [figura 4.6d](#) se presenta una vista 2D de la gota en el plano cartesiano, la cual se encuentra definida por las interfaces sustrato-gota y aire-gota considerando dichas interfaces como superficies parabólicas. Efectuando un análisis análogo al de la sección 4.4, se procedió a delimitar las alturas locales l_v , l_g , l_a en función de sus respectivas coordenadas laterales (x, y) , cuando la gota cumpla con $x^2 + y^2 \leq R_g^2$ ([fig. 4.6c](#)), donde R_g es el radio de la sección transversal de la gota y que es igual al radio de la cavidad R_c del sustrato. Entonces podemos definir las respectivas alturas locales como:

$$\begin{aligned} l_v(x, y) &= \frac{x^2 + y^2}{a^2} + h_v, \\ l_g(x, y) &= 2 \left[-\frac{x^2 + y^2}{a^2} + h_g \right], \\ l_a(x, y) &= \frac{x^2 + y^2}{a^2} + h_a, \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde a^2 es el lado recto de los paraboloides circulares, h_v es la distancia desde el electrodo inferior hasta el vértice de la cavidad de vidrio, h_g es la mitad del espesor de la gota en su centro, h_a es la distancia desde el electrodo superior hasta el vértice superior de la gota, y $R_g = a\sqrt{h_s}$. De lo anterior se puede deducir que cuando $x^2 + y^2 > R_g^2$, la ecuación 4.17 se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} l_v &= h_v + h_g, \\ l_g &= 0, \\ l_a &= h_a + h_g. \end{aligned} \quad (4.18)$$

También de la ecuación 4.17 se puede observar que la suma de las tres alturas nos proporciona la separación total entre los electrodos $D_T = h_v + h_g + h_a$ para todo (x, y) .

Para finalizar, de igual forma que en la sección 4.4, se comparó los resultados obtenidos para C_T , R_T y Z_T de manera analítica y con los calculados por FEM considerando solamente el momento $m_t = 0$. El valor de los parámetros geométricos, de las constantes

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

dieléctricas empleados para realizar los cálculos se pueden visualizar en la [tabla 4.2](#) donde también se presentan los resultados del cálculo en LHA y FEM. Podemos ver que ambos cálculos difieren entre sí en menos del 0,07 % para el valor de capacitancia, lo que demuestra que la aproximación LHA ofrece un análisis preciso para cuando se consideran las dimensiones y las geometrías descritas.

Tabla 4. 2 Comparación de los resultados analíticos versus FEM.

| Valores de parámetros asumidos | | | Método de calculo | $C_T [F]$ | $R_T [\Omega]$ | $ Z_T [\Omega]$ |
|--------------------------------|--------|--------------------|-------------------|------------------------|----------------|----------------------|
| Distancia entre electrodos | D_T | 2 mm | Analítico | 1.4659E ⁻¹² | 715.879 | 3.6190E ⁵ |
| Mínimo espesor del sustrato | h_v | 700 μm | | | | |
| Radio cavidad | R_c | 7.5 mm | | | | |
| Volumen gota | V_g | 33 μl | | | | |
| Espesor gota | $2h_g$ | 200 μm | | | | |
| Radio gota | R_g | 7.5 mm | FEM | 1.4667E ⁻¹² | 722.281 | 3.6168E ⁵ |
| Lado recto | a^2 | 187.5 mm | | | | |
| Permitividad aire | e_a | 1 | | | | |
| Permitividad gota | e_g | 80 - $j1.25E^{-3}$ | | | | |
| Permitividad sustrato | e_v | 3.75 - $j1E^{-10}$ | | | | |

4.6. Modelado de una gota en evaporación.

En este apartado adaptamos en modelo eléctrico descrito en la sección anterior para simular la señal del SCV cuando se produce un cambio de volumen de una gota. Continuando con el caso hipotético de un menisco equiconvexo para una gota y considerando que una vez expandida dicha gota sobre la cavidad del sustrato está se encuentre en equilibrio, su área expuesta (A_{la}) en su interfaz líquido – aire siempre será menor con respecto al área expuesta de una gota que se deposite sobre una superficie plana. Es decir, A_{la} esta en función de la disminución o el aumento de la curvatura de la superficie que sostiene a la gota. Por lo tanto, la cinética de evaporación se vería afectada directamente por la humectabilidad de la superficie, que a su vez rige la forma de la gota

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

y el A_{la} . Además, se reporta en la literatura que la energía superficial en la interfaz líquido – sólido y la curvatura del sustrato modifican el ángulo de contacto efectivo en dicha interfaz, al alterar la forma de la gota y sus parámetros geométricos [88]. También es de mencionarse que la tasa de disminución del volumen en el tiempo para una gota de líquido puro con forma de casquete esférico sobre un sustrato plano ha sido estudiada [19, 89]. Solo pocos trabajos han empleado sustratos curvos cuando se aborda la evaporación de las gotas, donde el interés en utilizar superficies curvas radica en la necesidad de que el centro de la gota este en una posición fija y conocida, y lograr que su forma sea repetible para experimentos con gotas del mismo líquido [81, 90].

Continuando con nuestro caso de estudio, y con el fin de poder incorporar más adelante todo tipo de menisco de gota y representar de una manera sencilla su cambio volumétrico ΔV_g , se redefinió la representación cartesiana de la gota. Dicha nueva representación se muestra en la [figura 4.7](#), donde se puede observar que el origen de coordenadas se sitúa ahora en el vértice inferior de la gota, el eje z apuntando hacia arriba y manteniendo los lados rectos iguales. También se redefinieron las alturas centrales de la gota como, altura centra inferior h_i y altura central superior h_s .

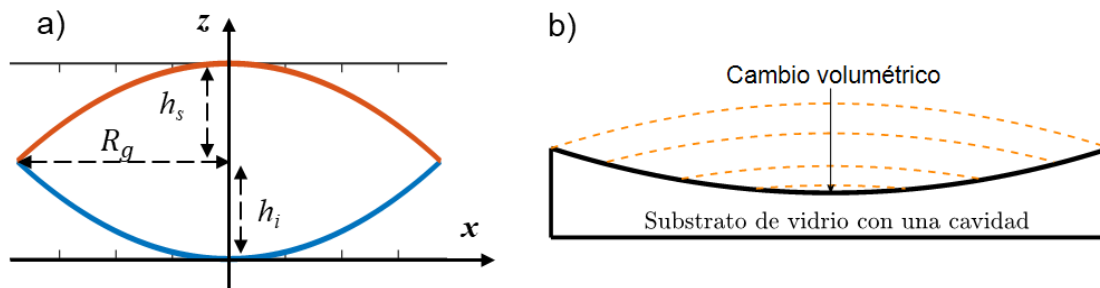


Fig. 4. 7 Redefinición cartesiana de una hipotética gota equicovexa sobre el sustrato cóncavo comercial. a) Vista frontal, de los parámetros geométricos. b) Ilustración del proceso de ΔV_g , donde geoméricamente se fue reduciendo de manera simultánea el valor de las alturas h_s y h_i .

Considerando nuestro caso más general en el que cada uno de los paraboloides que delimitan la interfaz vidrio – gota y gota - aire tenga diferentes lados rectos y diferentes alturas en su centro h_i y h_s , las ecuaciones de dichos paraboloides se pueden reescribir como:

$$\frac{(y^2 + x^2)}{a_1^2} - z = 0, \quad (4.19)$$

$$h_i + h_s - \frac{(y^2 + x^2)}{a_2^2} - z = 0, \quad (4.20)$$

donde $a_1 = R_g/\sqrt{h_i}$, $a_2 = R_g/\sqrt{h_s}$, son los lados rectos de la parábola correspondiente, h_i es la altura inferior, h_s es la altura superior y R_g es el radio máximo de la sección transversal de la gota. Se puede ver que la ecuación 4.20 es para la superficie superior de la gota, y la ecuación 4.19 es para la superficie inferior que es igual a la cavidad cóncava del sustrato de vidrio. Ahora usando estas ecuaciones 4.19 y 4.20 podemos calcular las alturas $l_v(x, y)$, $l_g(x, y)$ y $l_a(x, y)$ y luego sustituir en la ecuación 4.7. Lo anterior nos permite calcular la capacitancia total C_T en cualquier punto de cambio de radio de una gota con cualquier tipo de menisco mencionado anteriormente.

Ahora si consideramos que en nuestro caso la densidad de la gota es constante en el tiempo y el espacio [91], podemos asumir que la tasa de evaporación de dicha gota (tasa de cambio del volumen ΔV) es proporcional a su área expuesta A_{la} cómo se mencionó al principio de esta sección [19]. Esto se puede escribir como:

$$\frac{dV}{dt} = -\beta A_{la}, \quad (4.21)$$

donde β se define como un parámetro o constante de proporcionalidad. Cabe mencionar que no es nada trivial obtener analíticamente el valor de β ya este depende de la temperatura del líquido - vapor, temperatura del ambiente, de la densidad del líquido, la concentración de vapor en la superficie, etc [92], por lo que la idea es ajustar dicho parámetro de forma experimental. Continuando con el análisis y de acuerdo con la forma hipotética de gota asumida, el volumen de dicha gota en cualquier instante de tiempo lo podemos calcular como:

$$V_g(t) = \frac{\pi}{2} R_g^2 [h_i + h_s]. \quad (4.22)$$

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

Entonces el volumen de la gota en el tiempo $t + \Delta t$ se obtiene a partir de su valor en el tiempo t usando una aproximación de diferencias finitas de acuerdo con la ecuación 4.21 como:

$$\Delta V_{g(t+\Delta t)} = V_g(t) - \beta A_{la}(t)\Delta t. \quad (4.23)$$

Para realizar la simulación considerando $\Delta V_{g(t+\Delta t)}$, comenzamos asumiendo un conjunto de valores iniciales para R_g , $h_i(t=0)$ y $h_s(t=0)$ que corresponden al volumen inicial $V_g(t=0)$ de una gota específica. Luego calculamos el volumen de la gota en tiempos posteriores usando la ecuación 4.23 y así sucesivamente hasta que el volumen de la gota llegue al valor de cero. En la figura 4.8 se puede observar el procedimiento descrito de cambio volumétrico de una gota donde nos permite visualizar cómo cambian los parámetros geométricos de la gota ejemplificando su proceso de evaporación. Hay que recordar de que se trata del caso de menisco equiconvexo donde, a_1 y a_2 permanecen iguales a cualquier cambio de radio de gota.

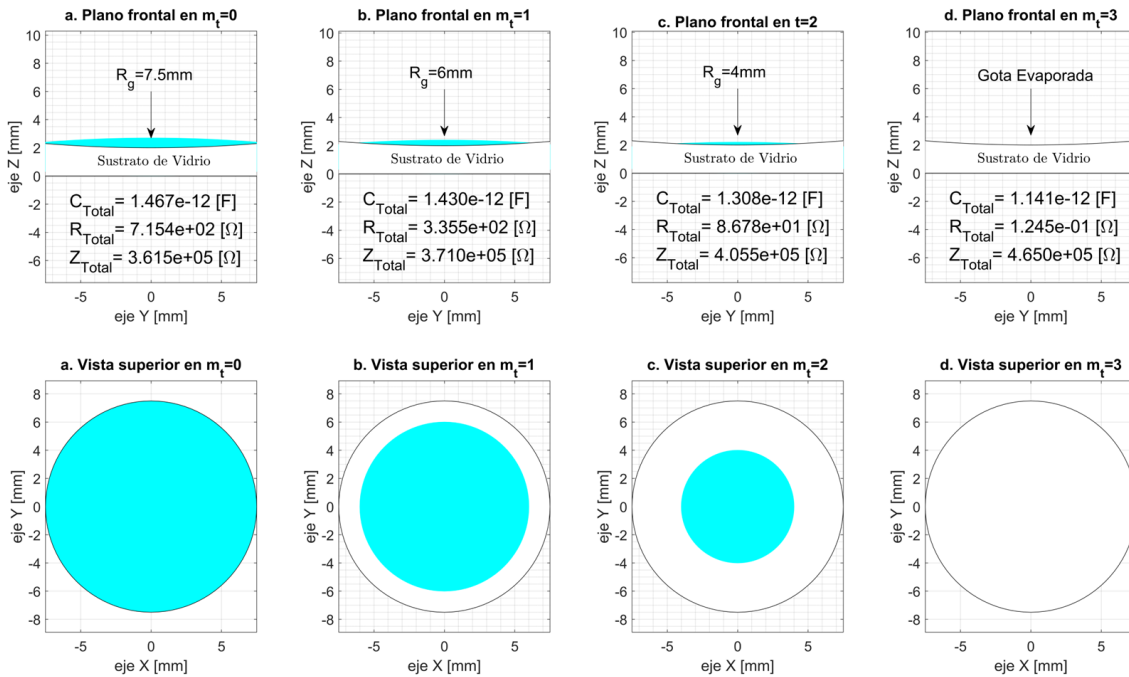


Fig. 4. 8 Valores capacitancia C_T , resistencia R_T e impedancia $|Z_T|$ debido al cambio volumétrico de una hipotética gota equiconvexa asumiendo un volumen inicial de 33 μ l, la cual se encuentra expandida de forma radial sobre un sustrato cóncavo. Los parámetros eléctricos para esta gota están de acuerdo con la sección 3.2 y la tabla 4.2.

La [figura 4.8](#) muestra de manera grafica nuestra suposición con respecto a la evolución del volumen ΔV_g de la gota considerando diferentes radios de dicha gota. Cabe mencionar que nuestra suposición corresponde a lo que se llama modo de evaporación en ángulo de contacto constante (ACC) [14] y que bajo las condiciones mencionadas para este caso en particular determinaría la cinética del proceso de volatilización de la gota. El modo alternativo de evaporación radio de contacto constante (RCC) no se considera en nuestro análisis.

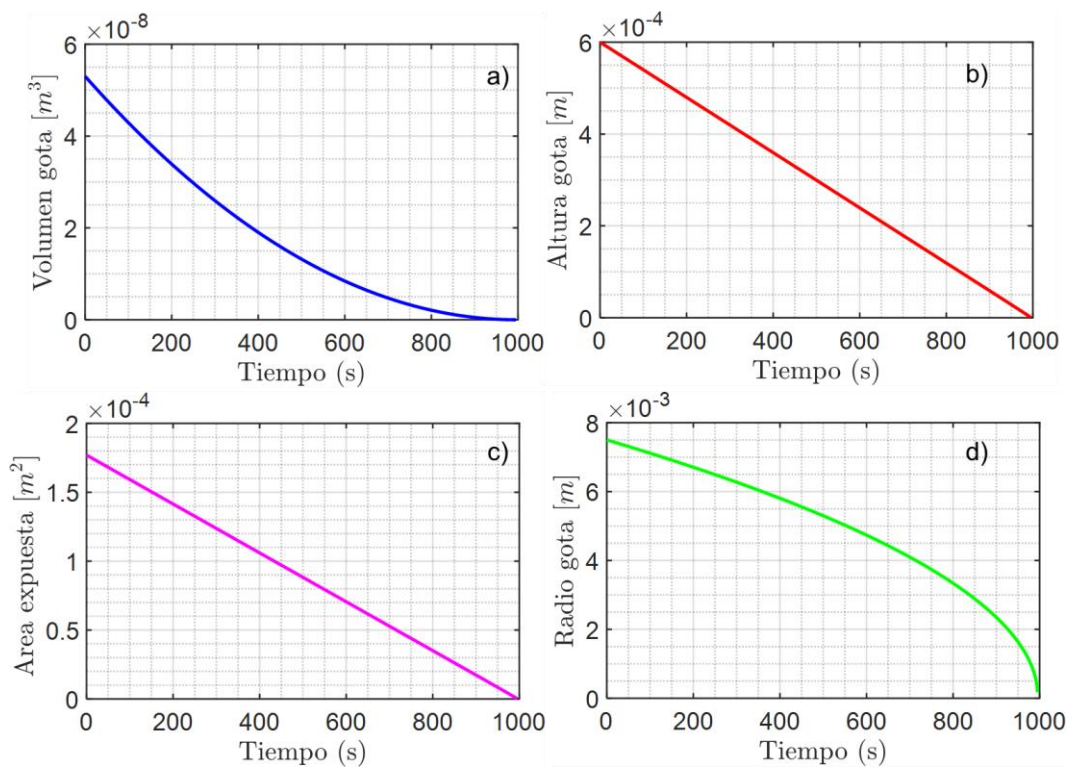


Fig. 4.9 Curvas extraídas con respecto a la perdida de volumen de una gota de menisco hipotético equiconvexo de $33 \mu l$ de volumen inicial en modo de evaporación ACC. a) su cambio de volumen, b) cambio de altura, c) cambio en su área expuesta y d) evolución de su radio.

Ahora en las gráficas de la [figura 4.9](#) se presentan las curvas correspondientes al cambio de volumen $\Delta V_g(t)$, de radio $R_g(t)$, de altura $h_i(t) + h_s(t)$ y área expuesta $A_{la}(t)$ de la gota respectivamente. La forma de la curva $\Delta V_g(t)$ ([fig. 4.9a](#)) coincide cualitativamente con los gráficos predichos en la referencia [14] donde se considera una gota de casquete esférico depositada sobre una superficie plana y el modo de evaporación de ángulo de

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

contacto constante. De igual manera, la curva correspondiente a la dependencia lineal de A_{la} (fig. 4.9e) coincide con lo reportado en la referencia [30].

En general como se ha mencionado, nuestro análisis se puede adaptar a las diversas formas de superficies superior e inferior descritas con anterioridad y a muchas más que no se mencionan en este trabajo de tesis. Por ejemplo, se pueden considerar casos de gotas hemisféricas y/o planas, respectivamente. En cualquier caso, las ecuaciones 4.19, 4.20 pueden modificarse en consecuencia y utilizarse en la ecuación 4.7 para obtener el valor de capacitancia correspondiente.

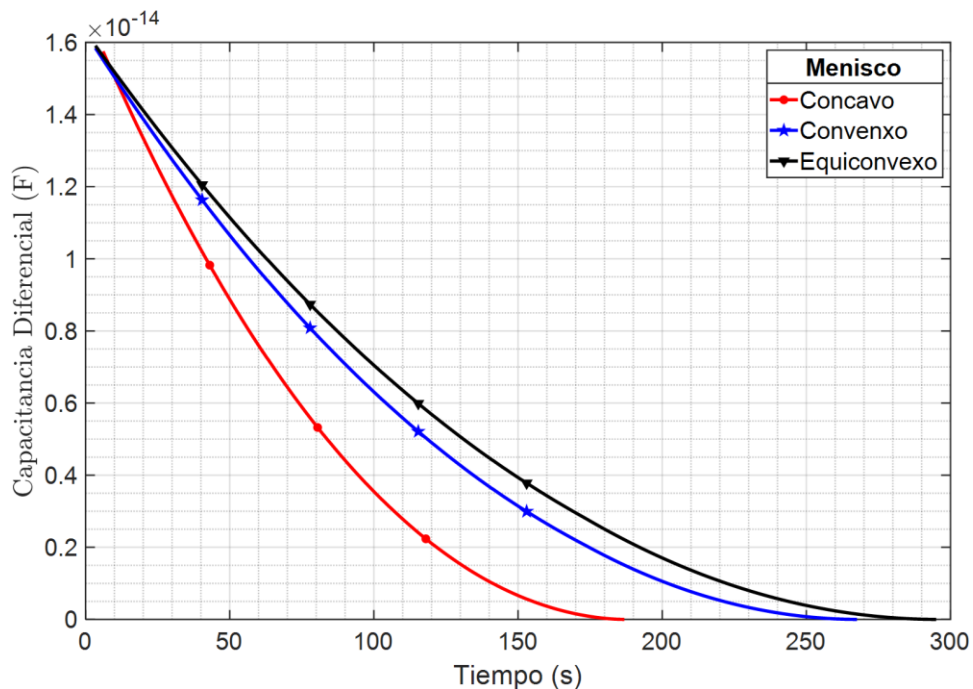


Fig. 4. 10 Curvas de capacitancia diferencial frente al tiempo $\Delta C(t)$ para un caso hipotético de evaluación de una gota de volumen inicial de $3.5 \mu\text{l}$ de EtOH que se evapora, donde se compara cada uno de los tres diferentes meniscos mencionados en el texto a 300 khz.

Para finalizar esta sección, se realizaron las predicciones usando el modelo teórico comparando las tres formas de menisco mencionadas de gota que se presentaron en la figura 4.2. Para esto, se procede a obtener las curvas $\Delta C(t)$ y $\Delta R(t)$ de acuerdo con cada menisco y definiendo el mismo valor de la constante β para todos los casos. De igual forma, con el fin de ejemplificar un caso hipotético más real, se suponen valores nominales

como si se usara etanol (EtOH) que es una sustancia que pertenece a la familia de los alcoholes. Entonces asumiendo que la disposición geométrica del SCV para este caso tiene una distancia entre electrodos de $D_T = 2$ mm y el radio de la cavidad del sustrato un valor de 7.5 mm, definimos que el volumen inicial de la gota de EtOH sea $V_g(0) = 3.5$ μl . Además, suponemos que en $t = 0$ el radio inicial de la sección transversal de la gota sea $R_g(0) = 4$ mm, con los parámetros de alturas centrales $h_i(0) = 85.33$ μm y $h_s(0) = 53.93$ μm para un menisco convexo, $R_0(0) = 5$ mm, $h_i(0) = 133.3$ μm , y $h_s(0) = -44.3$ μm para un menisco cóncavo, y $R_0(0) = 3.8$ mm, $h_s(0) = h_i(0) = 77$ μm para un menisco equiconvexo. Para este caso se supone una constante dieléctrica para el vidrio de 5 [72] y $\beta = 500E^{-9}$.

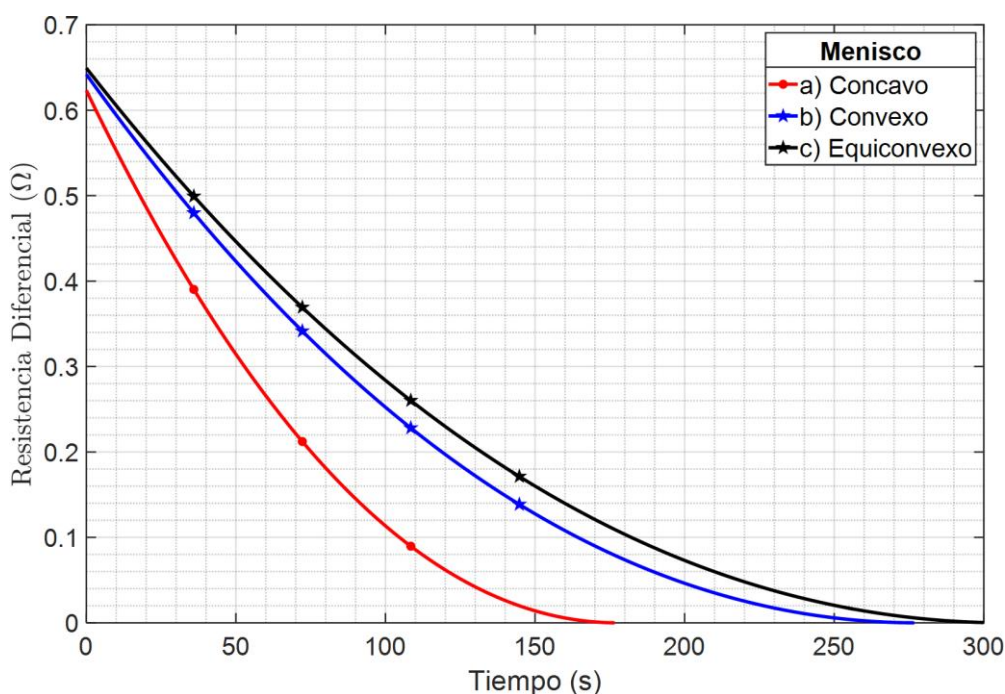


Fig. 4. 11 Curvas de resistencia diferencial frente al tiempo $\Delta R(t)$ para un caso hipotético de evaluación de una gota de volumen inicial de 3.5 μl de EtOH que se evapora, donde se compara cada uno de los tres diferentes meniscos mencionados en el texto a 300 khz.

Las curvas teóricas de capacitancia diferencial $\Delta C(t)$ de la [figura 4.10](#) se obtuvieron de forma análoga a la sección 3.6. En estas curvas se visualiza que la forma de menisco inicial de la gota no afectaría significativamente el valor inicial de la señal $\Delta C(t)$. Sin embargo, estas muestran que el tiempo de vida de la gota si depende de la forma de menisco inicial.

4. MODELO ELÉCTRICO DE UNA GOTA EN EVAPORACIÓN

Esto es consistente con lo discutido al inicio de esta sección acerca del área expuesta de la gota A_{Ia} . Entonces el hecho de que el valor inicial de $\Delta C(t)$ no dependa de manera importante de la forma de la gota implica que la capacitancia diferencial depende principalmente del volumen de la gota como se discutió en el capítulo 3. Esta conclusión también está de acuerdo con la referencia [14] en el que se demuestra teóricamente que el cambio de masa en el tiempo considerando una gota en forma de casquete esférico es proporcional a su volumen. Por lo que estas curvas son un resultado importante ya que permiten una interpretación sencilla de la señal del dispositivo suponiendo el caso de la evaporación de una gota de un líquido puro en el que la permitividad y la densidad de masa permanecen constantes durante la evaporación.

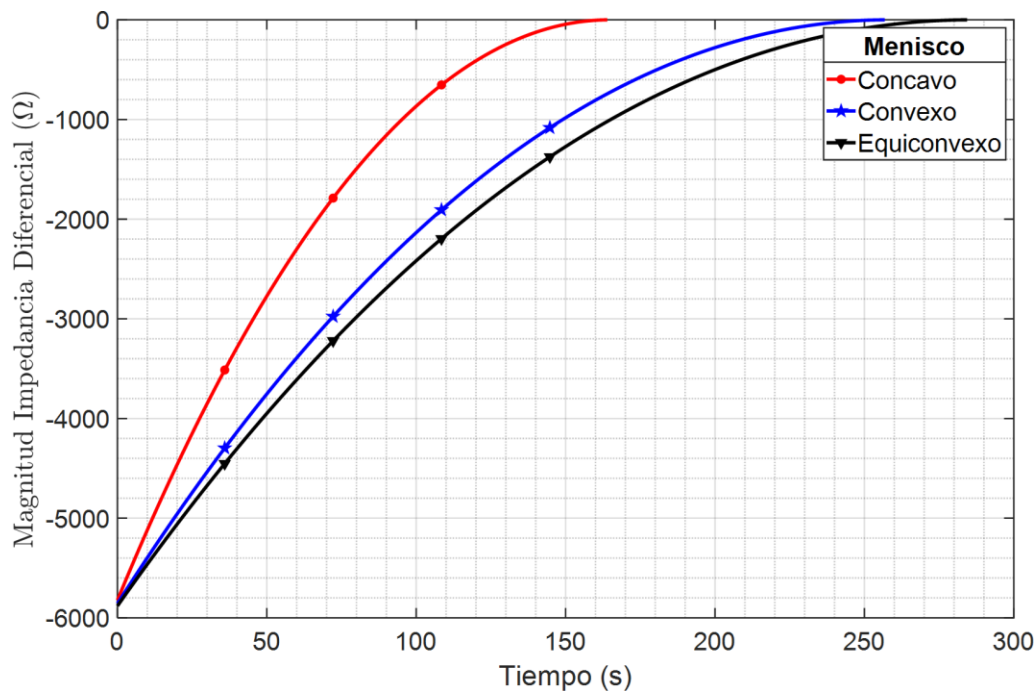


Fig. 4. 12 Curvas de la magnitud de la impedancia diferencial frente al tiempo $\Delta|Z(t)|$ para un caso hipotético de evaluación de una gota de volumen inicial de $3.5 \mu\text{l}$ de EtOH que se evapora, donde se compara cada uno de los tres diferentes meniscos mencionados en el texto a 300 khz.

En la [figura 4.11](#) se presentan las curvas teóricas del cambio de resistencia diferencial contra el tiempo $\Delta R(t)$ para una gota de EtOH con diferente menisco. Aquí cabe recordar que como $\Delta R(t) = R(t)$ cómo se discutió en el capítulo 3. Al igual que en el caso de $\Delta C(t)$ estas curvas también predicen que la forma de menisco inicial de la gota no

afectaría significativamente el valor inicial de $R(t)$ y presentan las mismas formas de señal. Pero, aunque la forma de la señal $\Delta R(t)$ sería similar al caso de $\Delta C(t)$, estas no serían proporcionales al volumen ni a al valor de resistencia de la gota como se discutió en la sección 3.4.

Las curvas teóricas del cambio de la magnitud de la impedancia diferencial contra el tiempo $\Delta|Z(t)|$ para una gota de EtOH con diferente menisco se presentan en la [figura 4.12](#), donde se observa el mismo orden en las curvas con respecto al tiempo de vida para cada menisco. Aquí podemos mencionar que el valor de $\Delta|Z(t)|$ cuando la gota no está presente dentro del sensor es de un valor grande y que, al momento de depositar dicha gota sobre el sustrato, este valor de $\Delta|Z(t)|$ disminuye.

Los resultados anteriores nos dan un panorama general de los órdenes de magnitud de las señales que se medirían en un caso real. Para esto fue necesario adaptar un sistema de medición de bajo ruido y alta precisión. Además, se debe tener en cuenta que en una medición real después de depositar la gota esta comenzaría a expandirse y volatilizarse, por lo que, durante los primeros segundos, el pequeño espacio de aire entre los electrodos se llenaría con el vapor molecular de la gota. Estas moléculas también contribuirían al valor de la capacitancia diferencial ya sea que estén dentro de la gota o en el aire que la rodea. Por lo tanto, la capacitancia comenzaría a disminuir una vez que las moléculas de vapor se difunden fuera del espacio entre los electrodos, es decir, cuando ya la presión de vapor de la gota ya no se encuentre en equilibrio. Nuestro modelo teórico no considera este proceso descrito. Así que, en las curvas teóricas de las [figuras 4.10](#), [4.11](#) y [4.12](#) asumimos que el proceso de cambio de volumen comienza al momento de depositar la gota sobre la cavidad. A pesar de esto, podemos concluir que este tipo de respuesta nos permitiría medir con bastante precisión en cualquier instante dado la pendiente de la curva ajustando el parámetro β experimentalmente.

Capítulo 5

5. Sistema de medición

En este capítulo se presenta la adecuación de un sistema de medición eléctrico (SME) del cual el SCV forma parte. En dicho sistema de medición se implementaron técnicas que nos permitieron obtener señales del orden de las decimas de *femto*Farads. También permite automatizar la medición experimental, almacenar y desplegar en tiempo real la señal eléctrica al momento de estar volatilizándose la gota y determinar las estadísticas de la señal obtenida a una frecuencia específica. Por último, comparamos la respuesta experimental utilizando el SME debido a una gota de alcohol con las curvas teórica obtenidas con nuestro modelo discutido en el capítulo 4. Se discute y propone una metodología para monitorear la cinética de evaporación de una gota y su tiempo de vida.

5.1. Fabricación del sensor de capacitancia variable

La construcción y diseño CAD del SCV, se realizó utilizando un programa para circuitos eléctricos, donde se dibujó una mascarilla con los electrodos que nos permitió su fabricación utilizando técnicas comunes para la elaboración de circuitos impresos (PCB). En la práctica el electrodo superior se diseñó con un radio $R_s = 10$ mm y el electrodo inferior con un radio $R_i = 7.5$ mm. Este electrodo inferior está rodeado por un anillo de guarda o “guard ring” [93] y es donde se encontrará sostenida la cavidad del portaobjetos. Este anillo de guarda nos permite mantener perpendiculares las líneas de campo eléctrico en la parte central del SCV como lo demostraron las simulaciones en FEM, y es en esta parte donde se deposita y posiciona la cavidad del sustrato de vidrio que contendrá la gota a evaluar.

Después de grabar los electrodos en la placa PCB, se les aplico una pequeña capa de estaño para su protección contra la corrosión. En la [figura 5.1](#) se observan las imágenes del sensor ensamblado, la placa PCB con los electrodos estañados y cortados en secciones de acuerdo con el diseño del sensor.

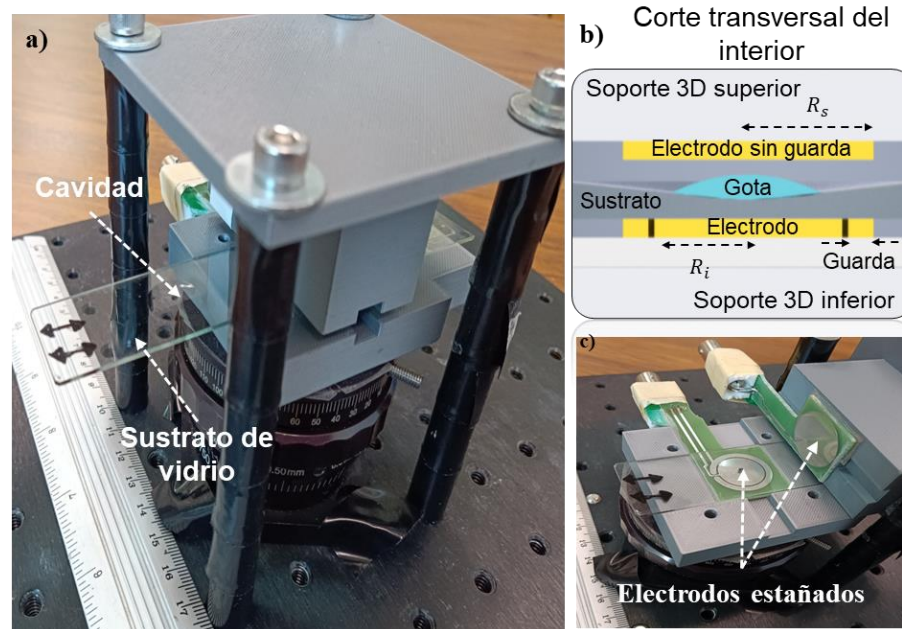


Fig. 5. 1 (a) Fotografía del SCV ensamblado. Se observa el sustrato de vidrio con la cavidad lista para contener una gota e inmediatamente ser insertada entre los electrodos. (b) Esquema 3D de la vista frontal del interior del SCV evaluando una gota sésil. (c) Fotografía del sensor abierto, cabe recordar que el sustrato de vidrio cóncavo forma parte del sensor por diseño.

Como se observa en la [figura 5.1c](#) las secciones de PCB cortadas que contienen los electrodos se insertaron y pegaron en un par de bloques de PLA impresos en 3D, con el fin de sujetar dichos electrodos. El primer bloque que contiene al electrodo inferior se fabricó con una ranura la cual nos permite insertar y extraer el portaobjetos de vidrio comercial en una sola dirección horizontal, quedando la cavidad del sustrato de vidrio centrada sobre el electrodo inferior. Esto a su vez, permite que la gota sésil depositada en dicha cavidad quede posicionada en el centro del electrodo. Además, este bloque inferior se fijó a una plataforma de posicionamiento XYZ, con el fin de poder inducirle pequeños desplazamientos a este electrodo. El segundo bloque que sostiene al electrodo superior es

5. SISTEMA DE MEDICIÓN

sujetado por cuatro postes permitiendo a posicionar este electrodo superior de forma centrada sobre el electrodo inferior, formando así el sensor de capacitancia variable.

5.2. Elementos del Sistema de Medición

En la [figura 5.2](#) se pueden observar los elementos que conforman el SME: un medidor LCR *E4980AL* de precisión de la marca Keysight con rango de frecuencia de 20 Hz a 300 kHz, una placa de acondicionamiento de conexiones (PAC) de bajo costo, una computadora portátil/escritorio que contiene un instrumento virtual (VI) que controla el LCR y por último el SCV.

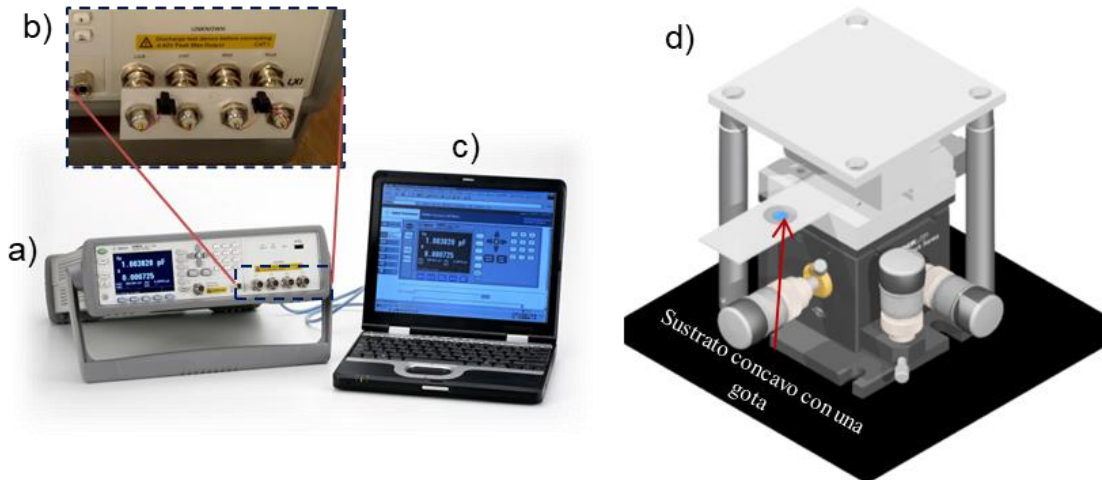


Fig. 5.2 Sistema de medición eléctrico (SME). a) Medidor LCR E4980AL. b) Montura de conexiones (PAC). c) Computadora portátil/escritorio con instrumentación virtual (VI). d) Representación 3D de SCV antes de evaluar una gota sésil.

De acuerdo con los cálculos teóricos presentados en los capítulos tres y cuatro, los valores obtenidos para Z nos muestran que el dispositivo es de muy alta impedancia. Por lo que se implementó la configuración denominada 3T (*Three-terminal configuration*) en la fabricación de la placa de acondicionamiento PAC. Este tipo de configuración es óptimo para medir rangos de impedancia altos, pero no para mediciones de impedancias bajas. En otras palabras, el rango de impedancia típico para esta configuración se extiende por encima de los 100Ω de impedancia [94]. El PAC o *test fixture* (montura de conexiones) también nos permitió acoplar el SCV al medidor LCR utilizando cables de tipo coaxial y conectar el blindaje de malla de estos cables a la terminal de protección (chasis) del LCR.

Lo anterior como una estrategia para reducir los efectos de las inductancias parásitas y obtener mediciones estables.

Un VI (instrumento virtual) fue desarrollado con el fin de permitir personalizar el medidor LCR por medio de una computadora y agregarle opciones automatizadas facilitando así la medición experimental. Este VI además, permite la visualización de los gráficos en tiempo real con el fin de observar cómo varían los parámetros eléctricos previamente seleccionados debido a la gota que se evapora. También nos posibilita obtener las estadísticas correspondientes de la señal registrada de manera automática. El uso del portátil nos habilita la generación de un archivo de extensión *.txt* donde se guardan los datos de la medición de forma ilimitada, ampliando de esta manera la capacidad de almacenamiento de datos con respecto a la capacidad limitada que tiene el LCR. El panel de control principal del VI se observa en la [figura 5.3](#).



Fig. 5. 3 Panel de control principal del instrumento virtual (VI) desarrollado para la manipulación del LCR. Se observa las diferentes pestañas que permiten configurar y automatizar la medición experimental. Las ventanas de parámetro primario y secundario despliegan las señales obtenidas en tiempo real.

5.3. Respuesta en frecuencia del sistema de medición

Todos los dispositivos pasivos no ideales (resistencias, inductores y capacitores) en la práctica pueden ser representados por un circuito equivalente el cual puede estar conformado por un componente real (resistencia) ya sea en serie o en paralelo con un componente reactivo (capacitancia o inductancia). Dichos componentes representan al dispositivo o sensor bajo condiciones de su funcionamiento. Al final dicho circuito equivalente define el modo de medición y también define el valor de impedancia total del sensor a una frecuencia específica. Donde los valores de las componentes real y reactiva también dependen del modo de medición que se utilice [94].

La figura 5.4 muestra el modo de medición general típico de circuito equivalente para evaluar un condensador. En este modo de circuito equivalente, C es la capacitancia del dispositivo, L representa las componentes parásitas inducidas por los cables de conexión, R_p representa la componente real en paralelo y R_s la componente real en serie respectivamente [95].

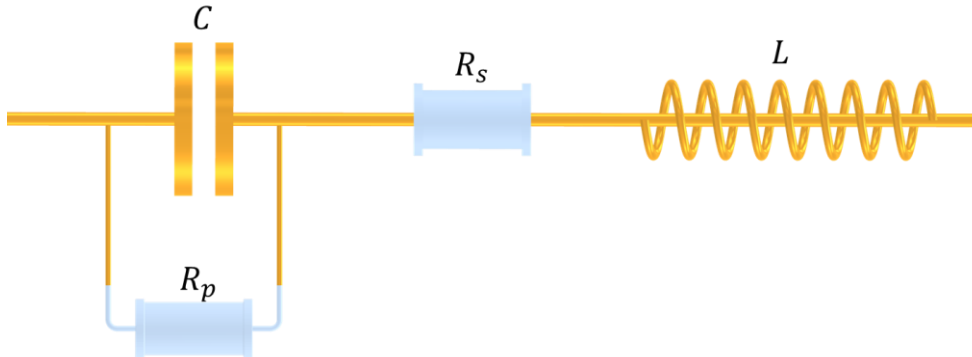


Fig. 5. 4 Circuito equivalente típico para describir el funcionamiento de un capacitor. El valor de R_p , R_s dependen de la frecuencia y del modo de medición seleccionado. Los efectos parásitos de los cables y de las conexiones se representan por una inductancia L . Generalmente en mediciones a bajas frecuencias se desprecian los efectos de L .

Ahora de manera general, al realizar una medición el medidor *LCR* básicamente mide el módulo y la fase de la impedancia. Luego calcula los parámetros correspondientes según el modo de circuito equivalente seleccionado. Como recomendación general de los fabricantes de equipos de medición, para las frecuencias en las que R_s es de un valor insignificante en comparación con la reactancia capacitiva, el modo paralelo ofrece una

buena representación del sensor. Mientras que para las frecuencias en las que R_s es de valor comparable a la reactancia capacitiva (un divisor de voltaje no despreciable), el modo serie sería la mejor representación [96].

En nuestro caso, se procedió a verificar que modo de circuito equivalente define de mejor manera el funcionamiento de nuestro SCV antes de efectuar cualquier medición de una gota. Para esto se efectuaron mediciones de capacitancia en modo serie C_s y en modo paralelo C_p para obtener la curva de respuesta capacitancia versus frecuencia ($C-f$) del sistema de medición. Los resultados se compararon con las curvas obtenidas con el modelo teórico de la sección 4.3 y se observan en la [figura 5.5](#).

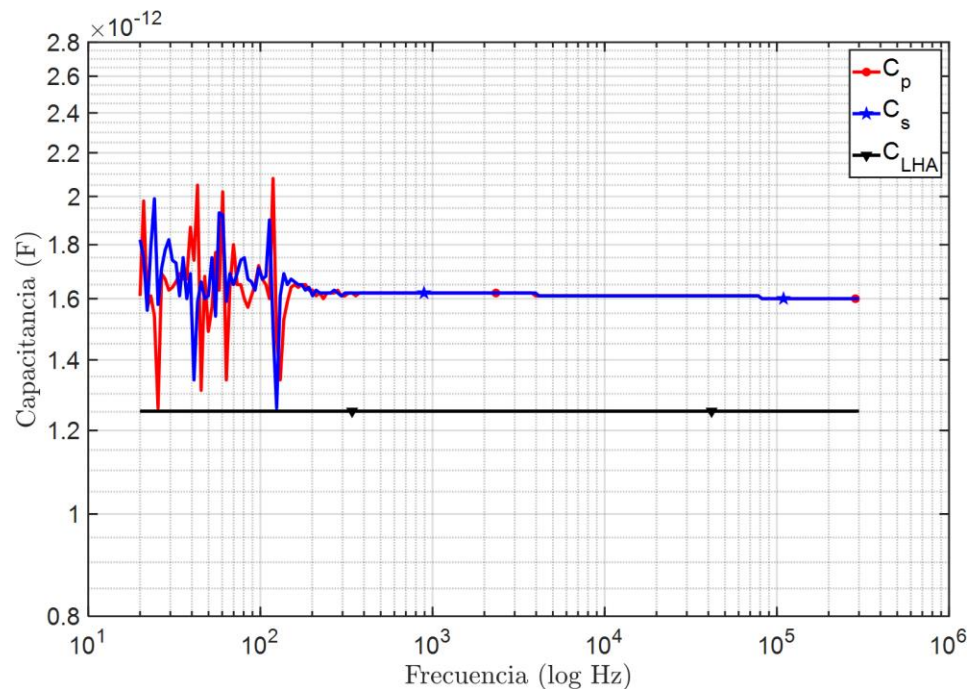


Fig. 5.5 Curvas de respuesta $C - f$ hasta una frecuencia de 300 kHz. Siendo C_p y C_s las capacitancias obtenidas con el medidor LCR en modo paralelo y en modo serie respectivamente. La curva C_{LHA} es la capacitancia obtenida con el modelo teórico de la sección 4.3 con los valores de acuerdo con la tabla 4.1 que no considera los efectos de borde (29% HR, 20 °C).

Como se puede visualizar en la [figura 5.5](#), el valor de C_p medido se mantiene casi sin cambios en el rango de frecuencia de 300 Hz hasta los 300 kHz. Se observa también que el valor de C_s registrado se mantiene sin cambios en el mismo rango de frecuencia que C_p .

5. SISTEMA DE MEDICIÓN

Estas respuestas “planas” correspondientes a C_p y C_s indican que el SCV efectivamente se comporta como un capacitor de placas paralelas. Ya que este tipo de respuesta plana es representativa de un valor de capacitancia geométrica que no depende de la frecuencia como lo indica la ecuación 4.7 que se graficó como C_{LHA} . Los valores de los parámetros para graficar la curva C_{LHA} son los empleados en el apartado 4.4. Por lo tanto, podemos concluir con base a estas curvas que en el rango de frecuencias de 300 Hz a 300 kHz no existe diferencia con respecto al modo de medición cuando se trata de medir capacitancia. Por lo que resulta indiferente qué modo de medición sea seleccionado si se desea medir $\Delta C(t)$. La diferencia que se presenta entre los valores experimentales y el valor teórico es de aproximadamente $0.3485E^{-12}$ F, donde esta diferencia se debe muy posiblemente a que nuestro modelo LHA no contempla los efectos de borde de los electrodos. También se ve que por debajo de los 300 Hz se presentan perturbaciones que afectan los valores de capacitancia, probablemente estas variaciones se deban al ruido de baja frecuencia [97].

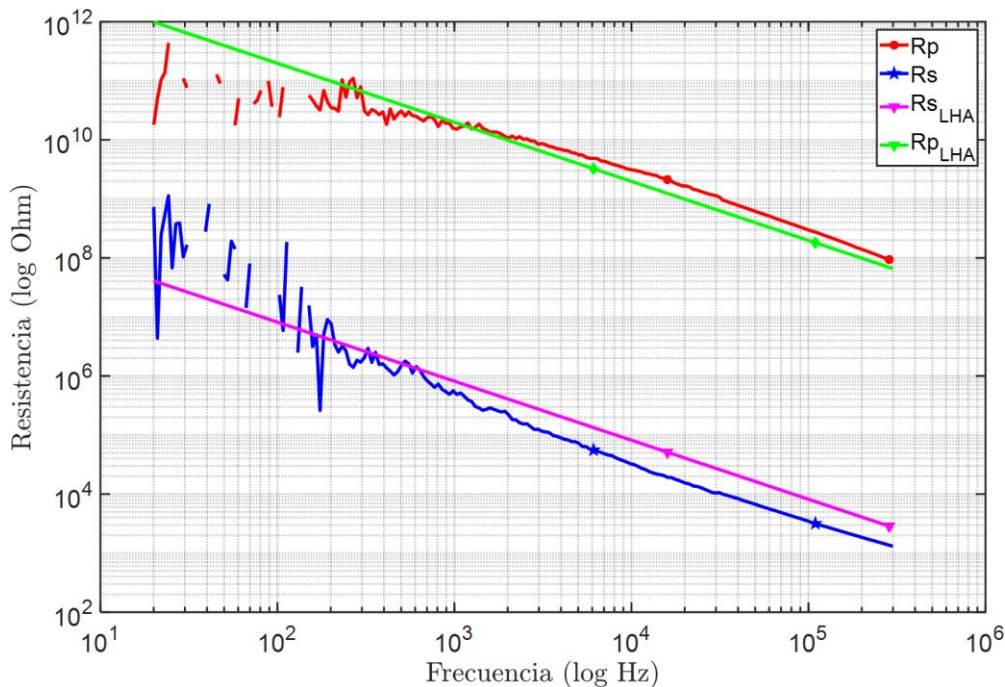


Fig. 5. 6 Curvas de respuesta $R - f$ hasta una frecuencia de 300 kHz. Siendo R_p y R_s las resistencias obtenidas con el medidor LCR en modo paralelo y en modo serie respectivamente. Las curvas $R_{s_{LHA}}$ y $R_{p_{LHA}}$ son la resistencia en serie teórica y resistencia en paralelo teórica respectivamente de acuerdo con el modelo teórico de la sección 4.3 (29% HR, 20 °C).

En la [figura 5.6](#) que se encuentra en escala logarítmica se observa que, de acuerdo con el modo de circuito seleccionado, los valores de R_p y R_s medidos cambian en orden de magnitud y presentan una respuesta lineal en el rango de frecuencia de 300 Hz hasta los 300 kHz. En donde para el caso de la medición de resistencia en paralelo R_p a 300 kHz tenemos que su valor se encuentra en el orden de magnitud de $10E^8 \Omega$, mientras que para el caso de una medición de resistencia en serie R_s su valor se encuentra en el orden de magnitud de $10E^4 \Omega$. Estos valores altos de resistencia se deben principalmente a la nula conductividad de la capa de aire y del sustrato de vidrio que forman parte del diseño del sensor. Por lo tanto, podemos deducir que en la práctica esto nos limitaría significativamente cuando se desee medir pequeños cambios de resistencia debido a las gotas. A pesar de lo anterior, el grafico nos indica que el modo de medición en serie sería lo más conveniente, aunque en la práctica estaría limitada dicha medición de resistencia. Los valores teóricos R_{s_LHA} y R_{p_LHA} se obtuvieron de acuerdo con la sección 4.3.

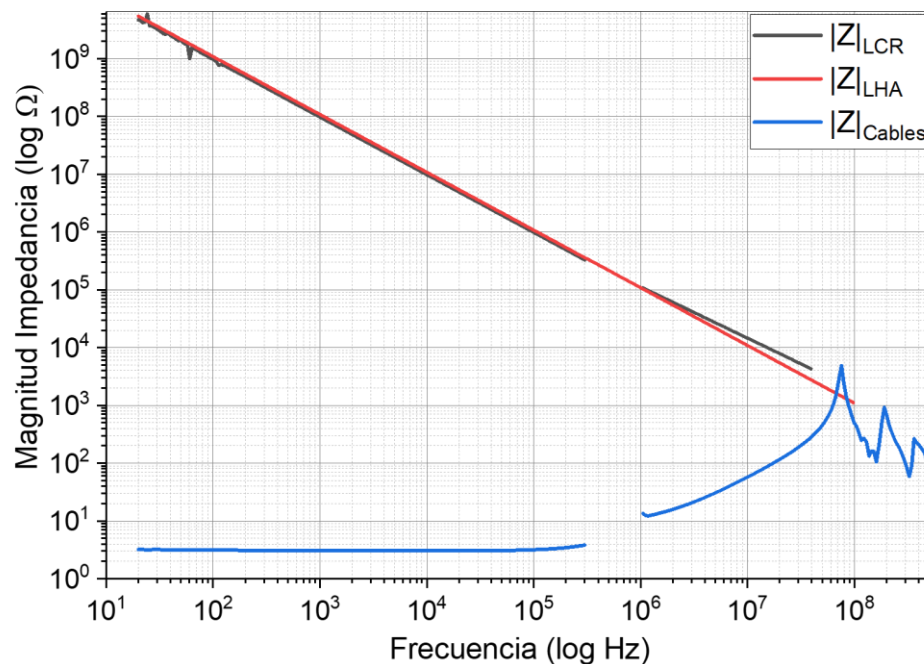


Fig. 5.7 Curvas de respuesta $|Z| - f$ hasta una frecuencia del orden de los GHz. Siendo $|Z|_{LCR}$ la respuesta obtenida con el sistema de medición, $|Z|_{LHA}$ la respuesta obtenida con el modelo teórico de la sección 4.3 con los valores de acuerdo con la tabla 4.1 y $|Z|_{cables}$ la respuesta de los cables blindados de conexión para observar los efectos y su contribución. (32% HR, 21.5 °C).

La respuesta característica de impedancia versus frecuencia ($|Z| - f$) del SME se muestra en la [figura 5.7](#) en escala logarítmica. Como se observa, la impedancia disminuye linealmente con la frecuencia en un rango de 20 Hz hasta $10E^7$ Hz, tanto para la impedancia medida $|Z|_{LCR}$ como para la obtenida teóricamente $|Z|_{LHA}$. La respuesta experimental prácticamente se sobrepone a la respuesta teórica, lo que indicaría que el ángulo de fase (θ) de nuestro sensor está próximo a -90° , indicando una reactancia capacitiva. A frecuencias por encima del orden de $10E^8$ Hz se observa como la respuesta del sensor se comenzaría a desviar del valor teórico muy probablemente se estaría aproximando a la frecuencia de resonancia del dispositivo.

De igual forma se midió la impedancia de los cables blindados $|Z|_{cables}$ para observar el efecto de estos cables de acuerdo con la frecuencia. En un rango de 20 Hz a 300 kHz prácticamente se mantiene estable la magnitud de impedancia de dichos cables con un valor de 5Ω aproximadamente. Por encima de 1 MHz se observa como comienza a incrementarse su valor de impedancia. Para los valores de frecuencia próximos al orden $10E^8$ Hz se observa la aparición de los efectos inductivos, por lo que L de acuerdo con la [figura 5.4](#) ya no podría ser despreciada en este orden de frecuencias. Esta curva también nos indica que la impedancia de los cables (5Ω hasta 300 kHz) afectaría la medición de pequeñas variaciones de resistencia ya que Z_{cables} se encontraría en serie con el modo R_s . Por tanto, podemos concluir que, en la práctica la impedancia de los cables hasta el orden de frecuencia de 300 kHz, sería de valor estable y que se puede despreciar su influencia de la parte reactiva de estos. Pero para medir pequeños cambios de resistencia debido a una microgota es necesario utilizar acoplamientos de conexión más robustos.

5.4. Metodología para evaluar una gota sécil

En este apartado se describe el procedimiento básico de medición que se desarrolló e implementó en el laboratorio para registrar la cinética de evaporación y el tiempo de vida de una gota sécil utilizando el sistema de medición eléctrico.

5.4.1. Configuración del sistema de medición eléctrico

En la [figura 5.8](#), se observa el diagrama de bloques que indica las acciones básicas a seguir para configurar el instrumento virtual que controla el sistema de medición y que nos

permiten realizar un correcto registro de los datos debido al cambio volumétrico de una gota que se evapora. El bloque modo de circuito equivalente nos permite establecer qué tipo de parámetro de lectura deseamos obtener $|Z|$, C o R y seleccionar el tipo de circuito equivalente: modo paralelo (p) o modo serie (s) [94].

En la [tabla 5.1](#) se muestran los valores de los parámetros configurados en el VI del sistema de medición, antes de efectuar el registro del tiempo de vida de la gota. Cabe mencionar que activando el bloque ΔABS y seleccionando la opción *Absolute* en las pestañas *Modo de Desviación* ([fig. 5.3](#)) el sistema de medición se configura automáticamente para efectuar mediciones diferenciales.

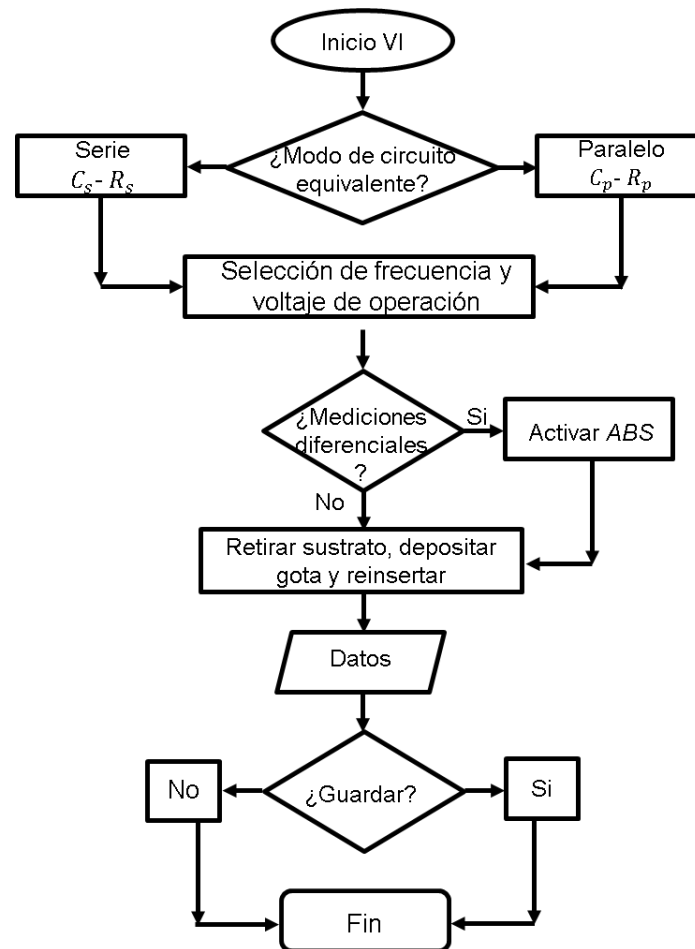


Fig. 5. 8 Diagrama de bloques donde se observan las acciones básicas para configurar el sistema de medición antes y después de una medición de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota.

Tabla 5. 1 Valores de los parámetros para la configuración de una medición

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| Selección de parámetro | $C_s - R_s$ |
| Tipo de Señal (Aplicada) | Voltaje |
| Amplitud de la Señal (<i>RMS</i>) | 1 V |
| Frecuencia de la Señal Aplicada | 300 kHz |

5.4.2. Medición diferencial

Se procede a describir el procedimiento para registrar mediciones diferenciales de capacitancia frente al tiempo $\Delta C(t)$ y que será análogo cuando se requiera medir $\Delta R(t)$ o $\Delta|Z(t)|$ si resultara ser de interés.

Entonces para obtener $\Delta C(t)$ de forma automatizada debido a una gota sécil que se evapora, como primer paso teniendo introducido entre los electrodos del SCV el sustrato de vidrio cóncavo vacío activamos la opción ΔABS . Bajo esta condición el VI registra los valores de la capacitancia $C(t)$ durante 100 s aproximadamente, almacenando en el portátil dichos datos y obteniendo la media $C(t)_{med}$ y desviación estándar $C(t)_{std}$ de estos.

Seguidamente el VI “resta” el valor de $C(t)_{med}$ a $C(t)$. Esta diferencia comienza a generar la línea base de la señal, es decir, $\Delta C(t)_{min}$ el cual también se almacena en el portátil por 100 s aproximadamente y se calcula de igual forma su media $\Delta C(t)_{med}$ y desviación estándar $\Delta C(t)_{std}$. Después de registrar $\Delta C(t)_{min}$ por 100 s se extrae el sustrato de vidrio y se deposita con cuidado una gota de líquido en el centro de la cavidad cóncava usando una micropipeta marca Eppendorf modelo EP 3123000020. Es de mencionarse que aun con los cuidados al momento de depositar la gota, debido a que se trata de un procedimiento manual, estará presente una pequeña incertidumbre en la posición de la gota con respecto al centro de la cavidad. Luego del depósito de la gota sobre el sustrato cóncavo, se inserta inmediatamente de nueva cuenta entre los electrodos del SCV. Esta acción provoca un cambio en el valor de la capacitancia diferencial debido a la gota $C_g(t)$ que se registra como $\Delta C(t) = \Delta C(t)_{min} + C_g(t)$, hasta que el valor de $\Delta C(t)$ alcance nuevamente el valor de $\Delta C(t)_{min}$ (dentro del ruido) significando que la gota se ha evaporado por completo.

Otra de las razones para efectuar mediciones diferenciales $\Delta C(t)$ es que se busca reducir al mínimo las contribuciones de los efectos parásitos durante las mediciones y los efectos de los campos marginales alrededor de los bordes de los electrodos. El ruido base obtenido del sistema de medición al momento de registrar la línea base fue de $N\Delta C_{RMS} = 0.273$ fF y las condiciones ambientales promedio al momento del registro fueron 19 °C y 39 % HR. Debido a la gran estabilidad del ruido base debido al acoplamiento realizado se define la resolución del sistema de medición en el orden de $0.4E^{-15}$ F.

5.4.3. Incertidumbre inducida por el posicionamiento del sustrato

Desafortunadamente, por el momento la extracción e inserción del sustrato de vidrio cóncavo en medio de los electrodos del SCV es producto de movimientos manuales. Por esta razón, fue necesario que el canal que se encuentra en la base de PLA que sostiene al electrodo inferior y que es por donde se extrae e inserta dicho portaobjetos, tenga un ancho micrométricamente mayor al ancho del sustrato. Esto con el fin de que pueda desplazarse sin dificultad por todo el canal hasta su posicionamiento final. Esta diferencia de anchura genera desplazamientos laterales micrométricos que se traducen en perturbaciones de la señal diferencial. Con el fin de cuantificar y valorar estas perturbaciones se procedió a registrar el valor de $\Delta C(t)_{min}$ al momento de sustraer e insertar varias veces el sustrato de vidrio cóncavo sin depositar ninguna gota en el centro de la cavidad.

En la [figura 5.9](#) se observa el registro de la alteración de la señal de línea base $\Delta C(t)_{min}$ debido a la sustracción e inserción del portaobjetos sin gota dentro de los electrodos del SCV. Podemos observar que el valor máximo registrado de perturbación que denominamos $\Delta C(t)_{inc}$ fue de $0.75 \pm E^{-15}$ F aproximadamente. Estos valores de $\Delta C(t)_{inc}$ se pueden traducir como un nivel de offset debido a los desplazamientos micrométricos mencionados y que no repercuten en el valor de resolución del sistema de medición establecido anteriormente.

Cabe mencionar que esta incertidumbre es posible reducirla adaptando un mecanismo de sustracción e inserción del portaobjetos de vidrio de opere de forma mecánica y que solo permita desplazamientos milimétricos únicamente en la dirección de inserción y sustracción. Esto debe potenciar la capacidad del sensor para permitir cuantificar, por ejemplo, diminutas partículas contaminantes que quedaran expuestas una vez evaporada una gota.

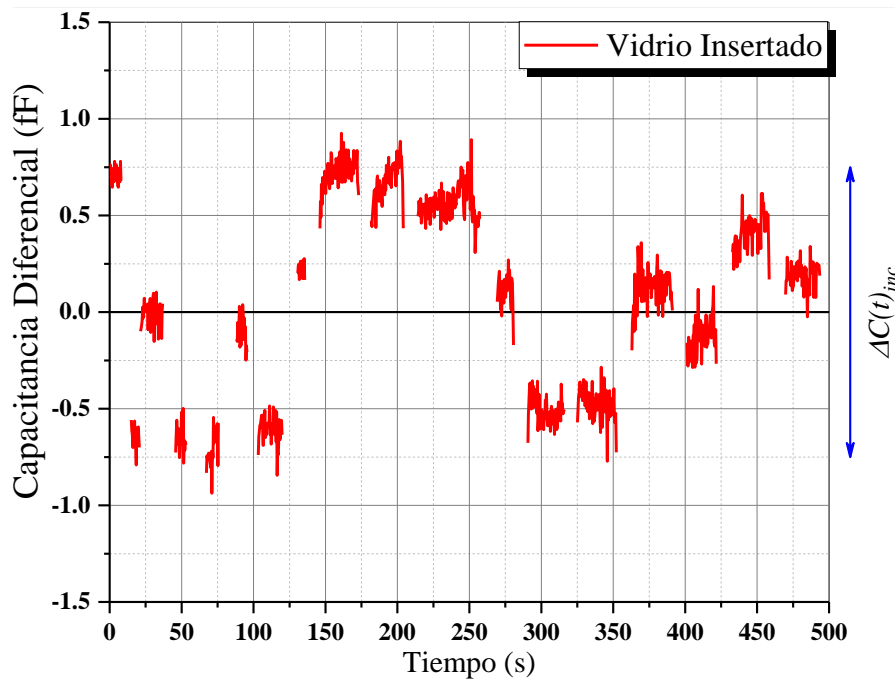


Fig. 5. 9 Registro de la incertidumbre $\Delta C(t)_{inc}$ al momento de sustraer e insertar el portaobjetos de vidrio cóncavo sin una gota en su centro. Debido a los pequeños desplazamientos laterales el valor de la línea base $\Delta C(t)_{min}$ se ve afectado restando capacidad de cuantificar residuos que quedasen expuestos una vez evaporada una gota. ($D_T = 2$ mm, 300 kHz, 32% HR, 21 °C).

5.4.4. Señal eléctrica debido a una gota sésil de alcohol y agua.

Se efectuaron mediciones preliminares con el fin de observar la forma de la señal de $\Delta C(t)$ que registra el SME debido al depósito y evaporación de una gota de alcohol isopropílico (IPA) y de agua (H_2O). Cabe mencionar que el volumen mínimo de gota que podemos depositar con la micropipeta Eppendorf de acuerdo con su hoja de datos es de 0.5 μ l. Ahora para cuantificar el volumen máximo alcohol que puede contener la cavidad del portaobjetos sin que el líquido desborde, se fueron depositando volúmenes aleatorios en la cavidad y de manera visual se obtuvo que el volumen máximo es de 4 μ l. Para obtener el volumen máximo de agua se fue depositando volúmenes aleatorios del líquido y se midió el tiempo que demora evaporarse hasta conseguir el volumen que se evapora en un tiempo razonable. Además, se procuró que dicho volumen no tocara al electrodo superior. Por ejemplo, para una separación entre electrodos $D_T = 2$ mm el volumen de agua no

debe exceder de $3.5 \mu\text{l}$ pero el tiempo de evaporación no es razonable. La incertidumbre de la pipeta con respecto al volumen depositado es del orden del 5 % para los alcoholes, esto fue obtenido pesando volúmenes de diferentes alcoholes con una balanza analítica.

Es de mencionar que, todas las mediciones se llevaron a cabo entre el horario 12:30 hrs a 15:30 hrs (CDMX). Ya que de acuerdo con los registros del higrómetro la temperatura ambiente y la humedad relativa prácticamente se mantenían constantes en ese rango de tiempo. También nos aseguramos de que no se presentara “corrientes” de aire durante las mediciones cerca del sensor.

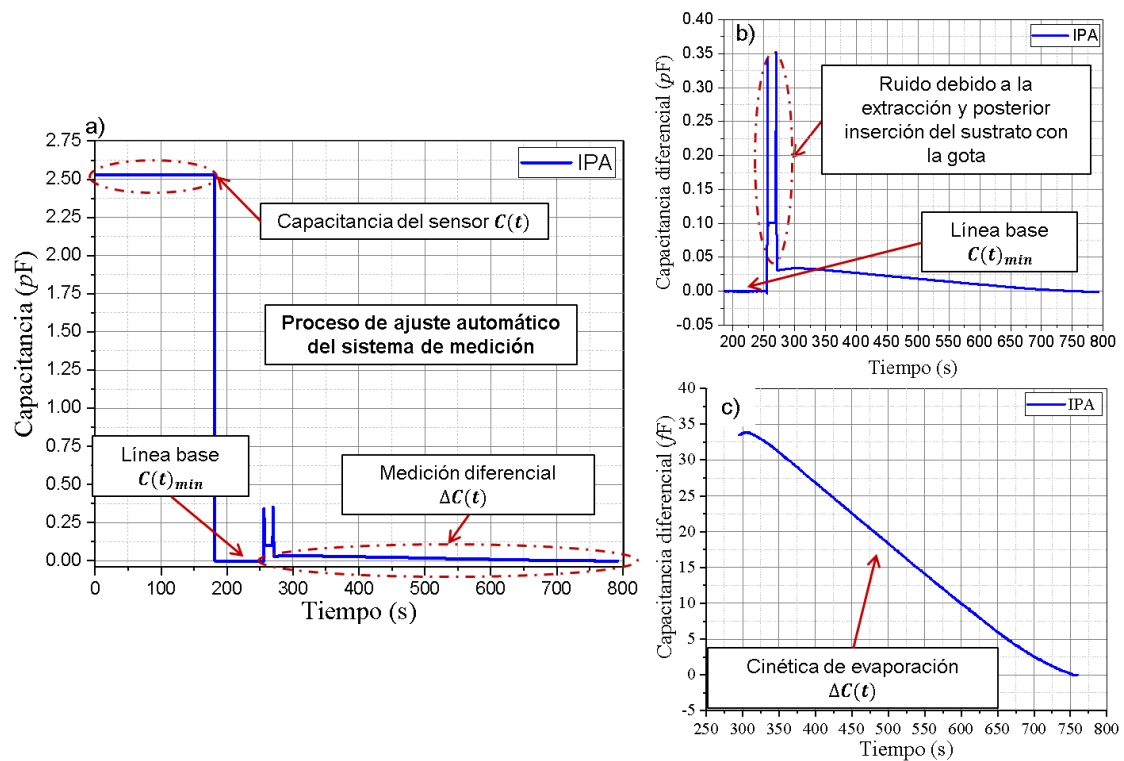


Fig. 5. 10 Registro del procedimiento completo automatizado para obtener $\Delta C(t)$ de una gota de IPA con volumen inicial de $3.5 \mu\text{l}$ que se evapora. a) Gráfico de todos los datos que se almacenan antes del depósito de la gota, durante y después de la volatilización de esta. b) Datos correspondientes a $\Delta C(t)$ al depósito de la gota sobre el sustrato y su evaporación. c) Datos correspondientes a la cinética de evaporación y tiempo de vida de la gota. ($D_T = 2 \text{ mm}$, 300 kHz , $45\% \text{ HR}$, $19 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la [figura 5.10](#) observamos el registro completo de todo el procedimiento que conlleva realizar una medición diferencial debido a la evaporación de una gota de alcohol

5. SISTEMA DE MEDICIÓN

isopropílico (IPA) de $3.5 \mu\text{l}$ y que fue descrito en la sección 5.4.2. Como se observa al inicio de la medición, se deja un tiempo con el fin de registrar el nivel de $C(t)$. Seguidamente se obtiene el nivel de $C(t)_{min}$ y después de unos segundos se extrae el sustrato de vidrio, con el fin de depositar la gota de alcohol. Cuando se reinserta el sustrato con la gota se registra la señal $\Delta C(t)$, la cual al final del proceso de evaporación debe retornar al mismo nivel de $C(t)_{min}$, es decir, retornar cero. Este retorno al nivel de línea base de la señal nos indica de manera visual por medio del panel del VI, el fin de la medición y que la gota se ha evaporado por completo cómo se ve en la [figura 5.10c](#). Se puede visualizar que el tiempo de vida de la gota de IPA se registra con alta resolución desde el momento en que se inserta dicha gota entre los electrodos hasta que se volatiliza por completo. En este caso se contabiliza un tiempo de vida de 475 ± 2 s aproximadamente para la gota de IPA de $3.5 \mu\text{l}$ de volumen inicial. La separación entre electrodos D_T del SCV y las condiciones ambientales registradas durante las mediciones se especifican en los pies de cada figura de aquí en adelante.

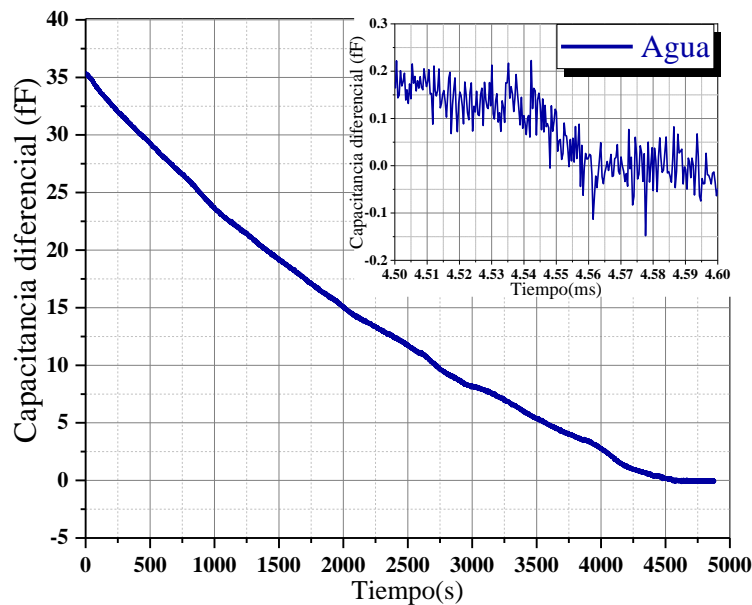


Fig. 5.11 Registro de la cinética de evaporación de una gota de agua con volumen inicial de $3.5 \mu\text{l}$ que se volatiliza, midiendo la capacitancia diferencial contra el tiempo. Se aprecia en el recuadro que $\Delta C(t)$ retorna a la línea base $\Delta C(t)_{min}$ cuando la gota se ha evaporado por completo. ($D_T = 2$ mm, 300 kHz, 40% HR, 20 °C).

La [figura 5.11](#) presenta el tiempo de vida de una gota de agua de $3.5 \mu\text{l}$ de volumen inicial. Como se concluyó en el capítulo 3, el gráfico experimental del valor de $\Delta C(t)$ no depende

de manera significativa de la forma de la gota, si no que principalmente es proporcional al volumen de esta. La tasa de evaporación se puede medir con bastante precisión después de insertar el cubreobjetos con la gota en cualquier instante dado calculando la pendiente de la curva experimental. En este caso, el tiempo de vida se puede estimar en 4560 ± 2 s. La última incertidumbre proviene del ruido en la señal que dificulta el momento exacto en que la capacitancia diferencial alcanza el valor de cero (ver recuadro). Por lo tanto, de acuerdo con los recuadros de las figuras 5.10c y 5.11 podemos definir que el tiempo de vida de las gotas de un volumen inferior a aproximadamente $3.5 \mu\text{l}$ se puede medir con una precisión inferior al 2 %. Cabe mencionar que de aquí en adelante solo se mostrarán los cambios de $\Delta C(t)$ que es el parámetro que sigue el cambio volumétrico de las gotas durante su volatilización.

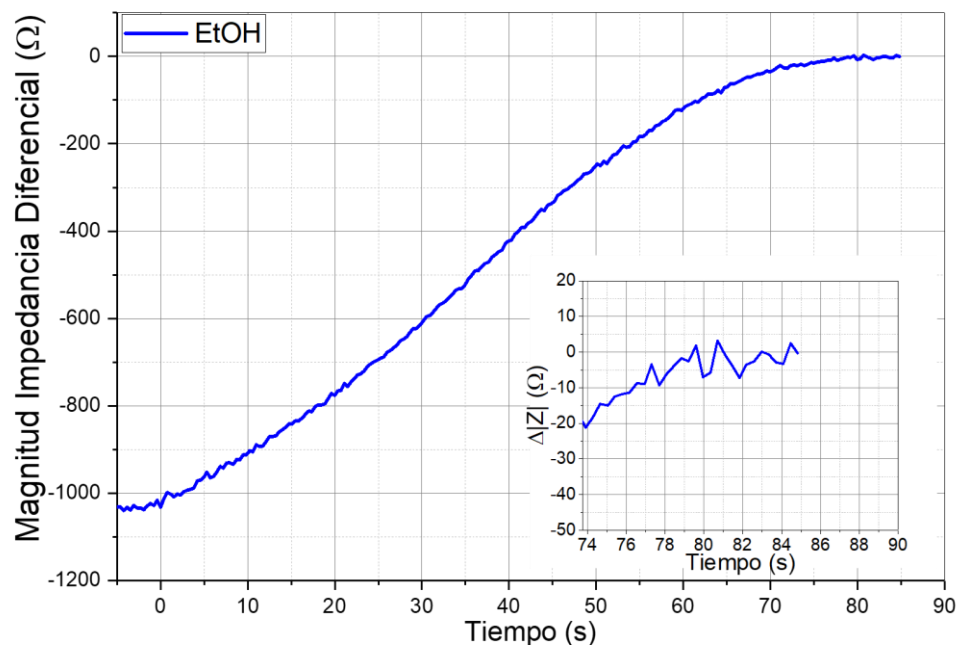


Fig. 5. 12 Registro de la cinética de evaporación de una gota de EtOH de $2.5 \mu\text{l}$ que se volatiliza midiendo la magnitud de la magnitud de la impedancia diferencial contra el tiempo. ($D_T = 1.5$ mm, 300 kHz, 26% HR, 22°C).

Ahora se presenta el registro de la cinética de evaporación de una gota de $2.5 \mu\text{l}$ de etanol (EtOH) en la figura 5.12 midiendo en este caso la impedancia diferencial $\Delta|Z(t)|$. Vemos que el parámetro $\Delta|Z(t)|$ también mide de manera precisa el tiempo de vida de la gota de EtOH la cual demora aproximadamente 85.5 ± 2 s en evaporarse por completo. Es de

5. SISTEMA DE MEDICIÓN

mencionarse que el gráfico experimental de $\Delta|Z(t)|$ parte de un valor diferencial alto el cual, al momento de introducir el cubreobjetos con la gota, dicho valor de impedancia decrece. Conforme la gota pierde masa con el tiempo $\Delta|Z(t)|$ se va aproximando a su valor inicial (de acuerdo con el ruido base) antes del depósito de la gota. De igual forma que para el caso $\Delta C(t)$ la tasa de evaporación se puede medir con bastante precisión después de insertar el cubreobjetos con la gota en cualquier instante dado calculando la pendiente de la curva experimental.

Debido a que la evaporación de un líquido se trata de un proceso endotérmico, la muestra líquida recibe energía en forma de calor del medio ambiente, que incluye la superficie del vidrio en contacto con la muestra líquida. Por lo tanto, las moléculas de la interfaz líquido – aire son las primeras que ingresan hacia el medio ambiente a causa de una mayor energía cinética debido al incremento de su energía interna [98]. De hecho, el proceso está sucediendo, estando la gota en la micropipeta lo que nos genera una incertidumbre al momento de depositar un volumen inicial en la cavidad del sustrato. Esta incertidumbre es más significativa cuando se trata de alcoholes muy volátiles como la acetona.

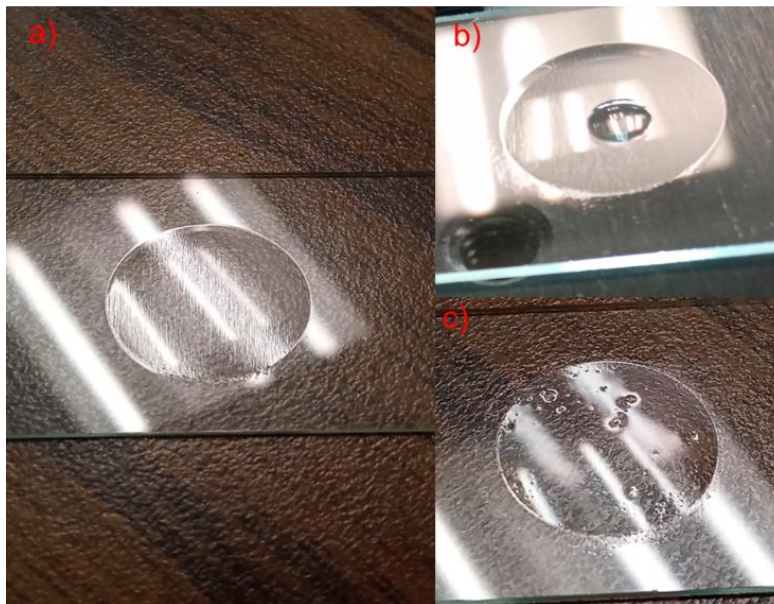


Fig. 5. 13 Vista de una gota de agua y una gota de IPA después de ser depositadas sobre la cavidad del portaobjetos comercial. a) Portaobjetos limpio y listo para contener a una gota. b) Gota de H_2O depositada en la cavidad manteniendo una forma de casquete esférico. c) Gota de IPA deposita y expandida por toda la cavidad.

Se pudo observar que cuando se deposita una gota de agua sobre la cavidad del sustrato, debido a las fuerzas de cohesión, esta adquiere una forma de casquete esférico (*spherical caps*) como se reporta en la literatura. Cuando se depositan gotas de alcoholes puros como el IPA, estas se expanden cubriendo la totalidad de la cavidad manteniendo una geometría radial como se observa en la [figura 5.13](#).

5.4.5. Efecto del no paralelismo entre los electrodos

Otro de los aspectos importantes que se debe considerar, es tratar de depositar la gota en el mismo punto (centro de la cavidad). Lo cual se conseguía marcando por debajo del sustrato un punto central con un marcador permanente para visualizar el centro de la cavidad. Depositar la gota fuera del centro de la cavidad provoca que la magnitud inicial de la señal $\Delta C(t)$ se vea afectada porque la distancia de la interfaz gota - aire cambia con respecto a los electrodos. De igual manera es importante la posición de la micropipeta al momento de depositar la gota. Procurando siempre conseguir el mismo ángulo (45° aproximadamente) de inclinación entre la micropipeta y el plano del cubreobjetos, con el fin de depositar de gota bajo las mismas condiciones, de lo contrario la respuesta del sensor se ve afectado. De igual forma depositar una gota de alcohol fuera del centro de la cavidad provocaba que la gota se expanda fuera del área de la cavidad.

Una manera de comprobar el efecto que produce depositar una gota fuera del centro de la cavidad del sustrato fue evaluar una gota de agua de $4.5 \mu\text{l}$ posicionándola en diferentes puntos sobre el cubreobjetos. Para esto, se ajustó la separación de los electrodos para que la gota no tocara al electrodo superior y se dividió la cavidad del sustrato en 4 puntos como se observa en el recuadro de la [figura 5.14](#). Luego se depositó la gota en cada punto marcado y se registró la capacitancia diferencial por un tiempo. Las curvas resultantes nos indican que existe una ligera inclinación de los electrodos hacia los puntos 2 – 4 lo que nos produce una diferencia de 10 fF aproximadamente con respecto a los puntos 3 – 1. Depositar la gota en el centro donde se encuentra la mayor separación nos produjo un valor de 50 fF . A pesar de esta ligera inclinación, manteniendo fijo el dispositivo y depositando la gota en el centro bajo con estas condiciones, no debe afectar el registro de la cinética de evaporación ni el tiempo de vida de la gota. Solamente cuando se requiera usar la magnitud de la capacitancia diferencial para otros cálculos, hay que tener en cuenta estas diferencias y la cual es posible corregir empleando técnicas de fabricación más robustas.

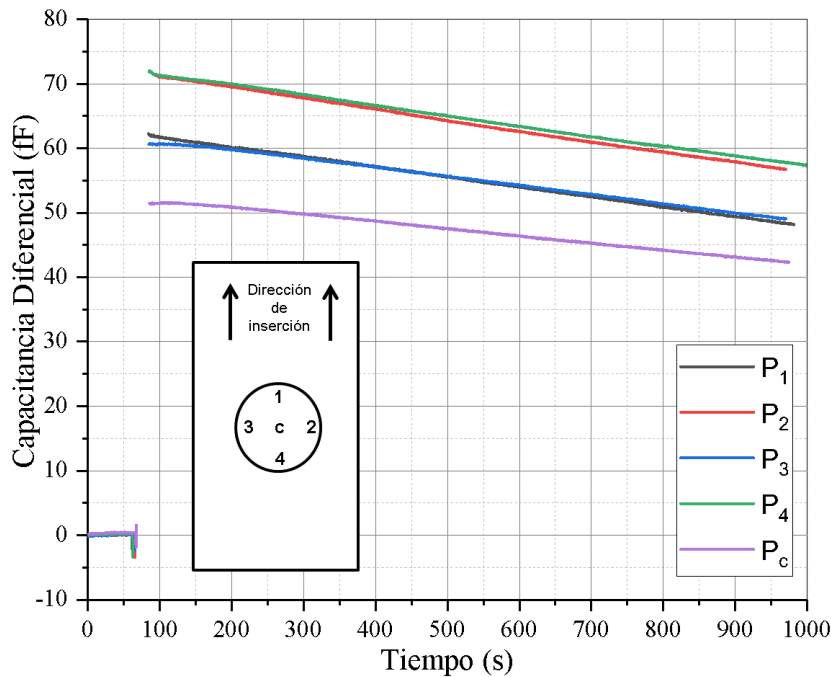


Fig. 5. 14 Registro de la desviación de $\Delta C(t)_{des}$ debido al depósito de una gota de agua con volumen inicial de $4.5 \mu\text{l}$ en posiciones fuera del centro de la cavidad del sustrato. La diferencia entre la magnitud de la señal para las diferentes posiciones se debe a que existe una ligera inclinación entre los electrodos. ($D_T = 2.5 \text{ mm}$, 300 kHz , $30\% \text{ HR}$, $18 \text{ }^\circ\text{C}$).

Por último, cabe mencionar que al finalizar cualquier medición siempre se limpiaba la superficie de la cavidad del sustrato con un baño de acetona y papel óptico con el fin de eliminar las impurezas que adquiere debido del ambiente. Y con esto asegurar la correcta expansión del líquido sobre la superficie de la cavidad.

5.5. Comparación de la predicción teórica con experimentos

En esta sección comparamos las predicciones del modelo teórico descrito en el capítulo IV con una curva experimental obtenida con nuestro VCS y siguiendo la metodología indicada en el apartado 5.4. Para dicha comparación utilizamos una gota de EtOH de $3.5 \pm 0.1 \mu\text{l}$ y registramos su cinética de evaporación, después de depositar la gota en el centro de la cavidad del sustrato y extenderse cubriendo la toda cavidad cóncava hasta su radio $\pm 7.5 \text{ mm}$.

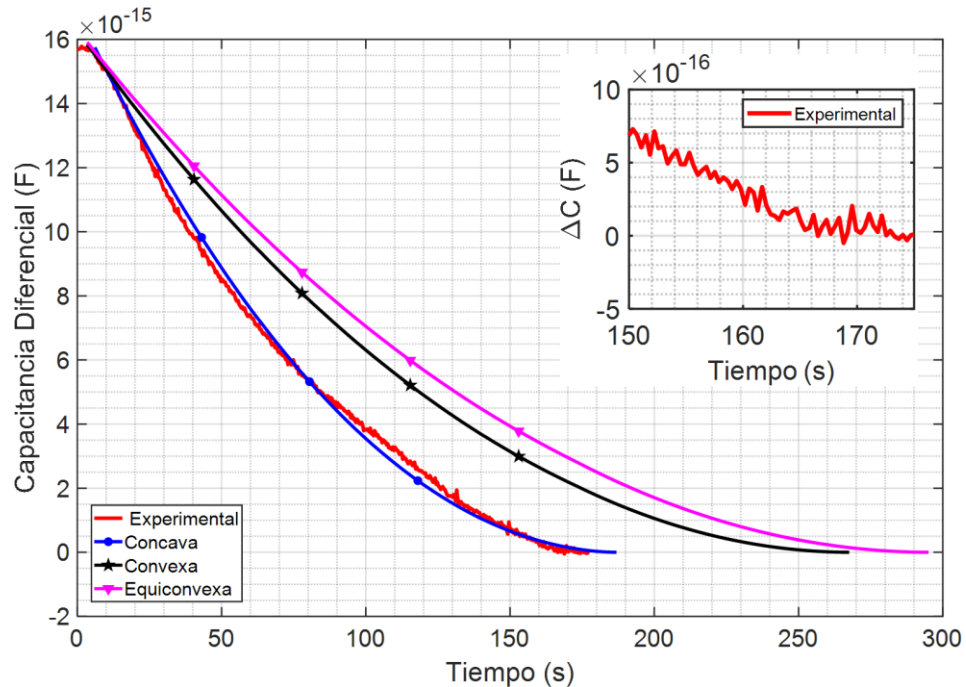


Fig. 5.15 Comparación de las curvas teóricas $\Delta C(t)$ de una gota de EtOH de $3.5 \mu\text{l}$ considerando tres diferentes meniscos con una curva experimental $\Delta C(t)$ de una gota de EtOH de $3.5 \mu\text{l}$. ($D_T = 2 \text{ mm}$, 300 kHz , $31\% \text{ HR}$, $21 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la [figura 5.15](#) se observa la curva experimental $\Delta C(t)$ obtenida al medir dicha gota de etanol de $3.5 \mu\text{l}$ correspondiente a su volumen inicial. En donde esta curva experimental se trazó sobre las curvas teóricas obtenidas del capítulo IV, donde supusimos hipotéticamente que dichas curvas teóricas representan una medición real de una gota de etanol (EtOH) con tres diferentes meniscos correspondientes una gota cóncava, convexa y equiconvexa con volúmenes iniciales de $3.5 \mu\text{l}$. A partir de la observación del diámetro máximo de una gota de EtOH colocada sobre el sustrato de vidrio cóncavo, concluimos que dicho diámetro concuerda con el valor teórico del diámetro definido para la hipotética gota de EtOH con menisco cóncavo. Dicho menisco se definió en la sección 4.6 utilizando el mismo volumen de $3.5 \mu\text{l}$. Entonces se procedió a ajustar el valor $\beta = 500 \text{ E}^{-9} \text{ ms}^{-1}$ para que la curva teórica que corresponde al menisco cóncavo coincida con la curva $\Delta C(t)$ experimental.

La curva experimental de la [figura 5.15](#) también ilustra la precisión que se puede lograr al determinar la vida útil de una gota con el SCV. En este caso, se puede estimar que la vida

5. SISTEMA DE MEDICIÓN

útil es de 168 ± 2 s. Esta última incertidumbre proviene del ruido en la señal que dificulta el momento exacto en que la capacitancia diferencial alcanza un valor cero (recuadro [fig. 5.15](#)). Esta curva experimental también muestra que la precisión alcanzable al medir la vida útil de la gota es inferior al 2%. Además, debemos tener en cuenta que, al inicio del proceso, la tasa de evaporación es casi constante durante unos segundos y luego comienza a aumentar rápidamente. La razón es que, durante los primeros segundos, el espacio entre los electrodos se llena con vapor molecular de la gota que se evapora. Estas moléculas contribuyen a la capacitancia ya sea que estén dentro de la gota o en el aire que la rodea. Por lo tanto, la capacitancia comienza a disminuir una vez que las moléculas de vapor se difunden fuera del espacio entre los electrodos. Este efecto también se observa en las curvas experimentales que se muestran en el capítulo 6, donde en algunos casos, se observa un aumento pequeño y lento antes de que la señal comience a disminuir. Como se mencionó anteriormente nuestro modelo teórico no considera este proceso.

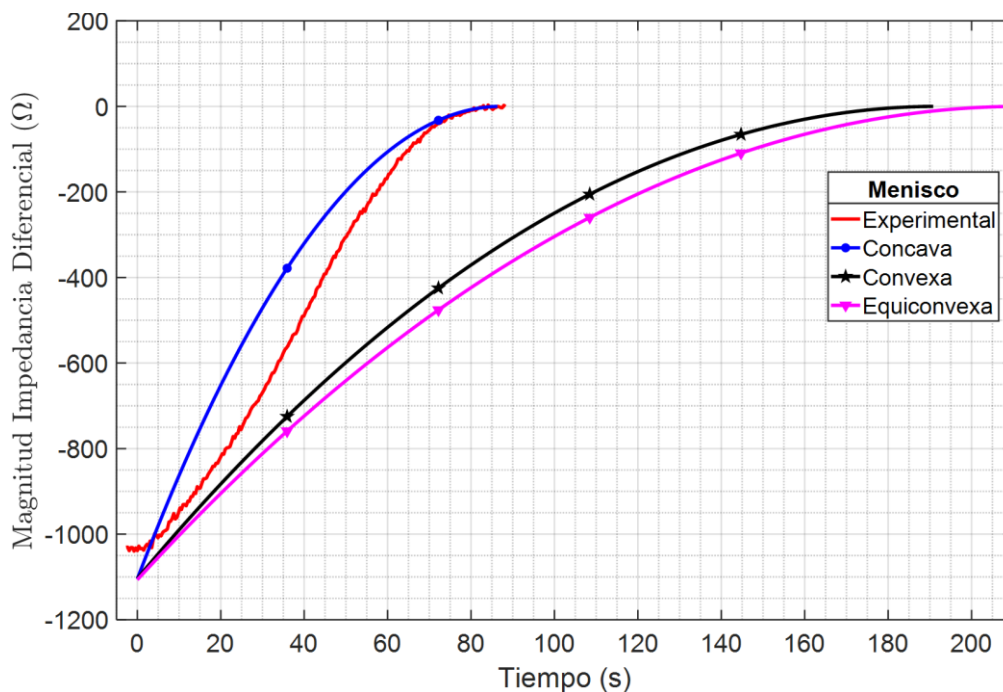


Fig. 5. 16 Comparación de las curvas teóricas $\Delta|Z(t)|$ de una gota de MeOH de 2 μ l considerando los tres diferentes meniscos y una curva experimental $\Delta|Z(t)|$ de una gota de MeOH de 2 μ l. ($D_T = 1.5$ mm, 300 kHz, 22% HR, 26 °C)

También podemos ver en la curva experimental de la [figura 5.15](#) que la cinética de evaporación se puede seguir desde el principio hasta el final de la vida útil de la gota. La

tasa de evaporación se puede medir con bastante precisión después de los primeros segundos en cualquier instante determinado calculando la pendiente de la curva experimental.

Para finalizar, en la [figura 5.16](#) se observa la curva experimental de la medición de la cinética de evaporación de una gota de metanol a volumen inicial de 2 μL , midiendo la magnitud de la impedancia diferencial y comparando con las curvas teóricas de obtenidas en el capítulo 4. De igual forma que en el caso de la medición de $\Delta C(t)$ se ajustó el valor de $\beta = 320 E^{-9} \text{ ms}^{-1}$ para que la curva teórica que corresponde al menisco cóncavo coincida con la curva experimental. Entonces se puede observar como al principio de la medición, la curva teórica correspondiente al menisco cóncavo se separa de la curva experimental. Dicha separación entre curvas se debe probablemente a que la medición de la impedancia si fuera sensible al modo de evaporación de la gota como más adelante se discutirá. Pero también ilustra como al final dichas curvas teórica y experimental convergen por lo que nos permite estimar que la vida útil en 84 ± 2 s. Por lo que para el caso de nuestro modelo de impedancia aun es necesario un ajuste quedando como trabajo a futuro.

5.6. Sensibilidad volumétrica

Como se ha mencionado en apartados anteriores la separación D_T entre los electrodos es un parámetro importante, ya que nos permite definir el espesor de la capa de aire afectando la magnitud inicial de la señal. Además, tiene por efecto ser en términos generales directamente proporcional a la sensibilidad, al tiempo de evaporación de la gota entre los electrodos aunado a las condiciones ambientales y al valor de la magnitud de $\Delta C(t)$.

Entonces para evaluar la sensibilidad del SCV para detectar cambios de volumen del orden de decimas de microlitros midiendo $\Delta C(t)$ se realizaron mediciones de 0.3 μl a 1.1 μl de una gota de agua. Aquí se ajustó previamente el valor de D_T antes de realizar estas mediciones con el fin de incrementar la magnitud inicial de la señal de capacitancia diferencial. La razón de utilizar agua se debe a que es difícil con la metodología actual depositar volúmenes pequeños de un alcohol, ya que estos se evaporan con mucha facilidad con respecto al agua y al límite de depósito de la micropipeta.

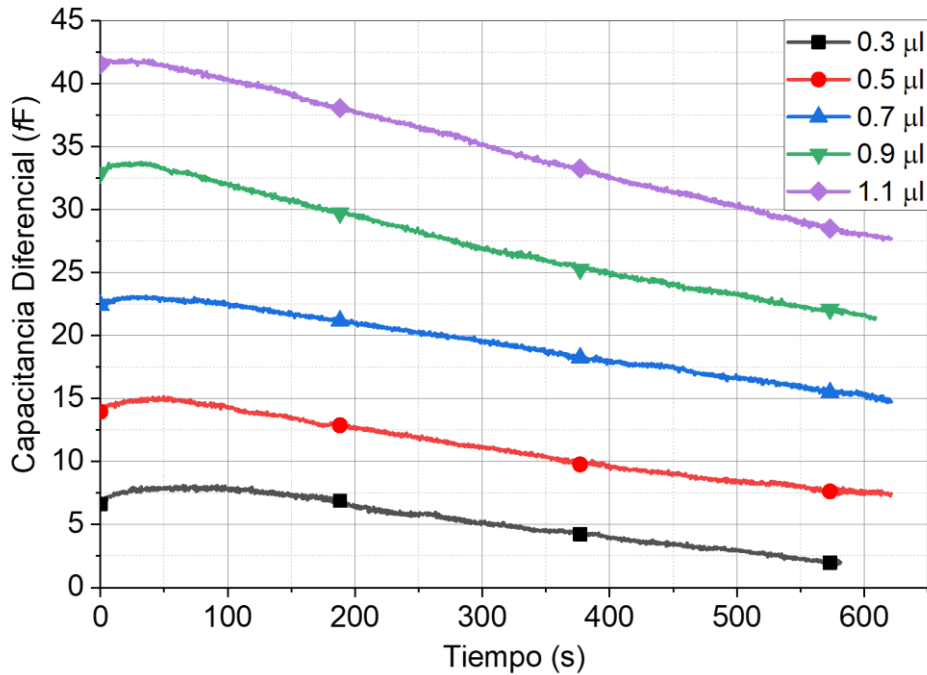


Fig. 5. 17 Curvas experimentales de la magnitud inicial de la capacitancia diferencial frente al tiempo de una gota de H₂O a diferentes volúmenes. ($D_T = 1.45$ mm, 300 kHz, 37% HR, 20 °C).

Las curvas experimentales de la [figura 5.17](#) muestran que la magnitud inicial de $\Delta C(t)$ del SCV cambia dependiendo del volumen de agua depositado. Aquí se ajustó una separación entre electrodos de 1.45 mm, con el fin de incrementar la magnitud de la señal $\Delta C(t)$ así como su sensibilidad. Entonces estas curvas nos permiten definir la sensibilidad S_{scv} del sensor para detectar cambios de volumen de una gota de H₂O con respecto a la magnitud inicial $\Delta C(t)$ como:

$$S_{scv} = \frac{\partial \Delta C}{\partial V} \approx \frac{9 \text{ fF}}{0.2 \mu\text{l}} \approx 45 \frac{\text{fF}}{\mu\text{l}} \approx 45 \frac{\text{fF}}{\text{mg}}$$

Por lo tanto, si tomamos en cuenta nuestro nivel de resolución definido anteriormente, podemos concluir que el sensor propuesto bajo las condiciones mencionadas presenta un potencial para registrar cambios de volumen, la cinética de evaporación y tiempo de vida de las gotas del ordenes de volumen inicial de 20 nL aproximadamente que correspondería a un peso de 20 µg. Cabe indicar, que la plataforma de posicionamiento donde se encuentra el SCV nos permitiría reducir hasta unas 200 µm más la separación entre los electrodos y por ende esta acción nos permitiría aumentar la sensibilidad del sensor.

Capítulo 6

6. Aplicaciones

Se presentan los resultados de la metodología de medición discutida anteriormente demostrando la viabilidad del sistema para su aplicación a dos aplicaciones de interés actual. En primera instancia se presenta la propuesta para la detección de contaminantes emergentes (tensoactivos) en un líquido puro, debido a los problemas ambientales y de consumo humano que conlleva [28]. La segunda instancia demuestra una aplicación al control de calidad del etanol anhidro (*anhydrous ethanol*, también conocido en la industria como etanol puro o absoluto), donde se cuantifica el porcentaje de agua en etanol, de acuerdo con la Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles (ANP) de Brasil.

6.1. Tiempo de vida de gotas sésiles puras en evaporación por difusión

Antes de proceder con las potenciales aplicaciones del dispositivo, presentamos los resultados que muestran como el SCV es capaz de diferenciar entre distintas sustancias puras, registrando de manera precisa la cinética de evaporación y tiempo de vida de gotas. En la literatura se reporta que generalmente los cambios de masa en función del tiempo normalmente se pueden medir con un cámara hasta el 80 - 90 % del tiempo de vida de la gota [37]. Por lo que para determinar el tiempo restante de vida de dichas gotas se emplean métodos de aproximación lineal para extrapolar los datos medibles. Evidentemente, esta extrapolación del tiempo de vida puede conducir a una subestimación de dicho tiempo porque los cambios transitorios generalmente no son lineales [37]. También se menciona

que generalmente se considera que el proceso de volatilización está dominado por la difusión de vapor desde la interfaz de la gota hacia el medio ambiente, como lo demostraron en [99].

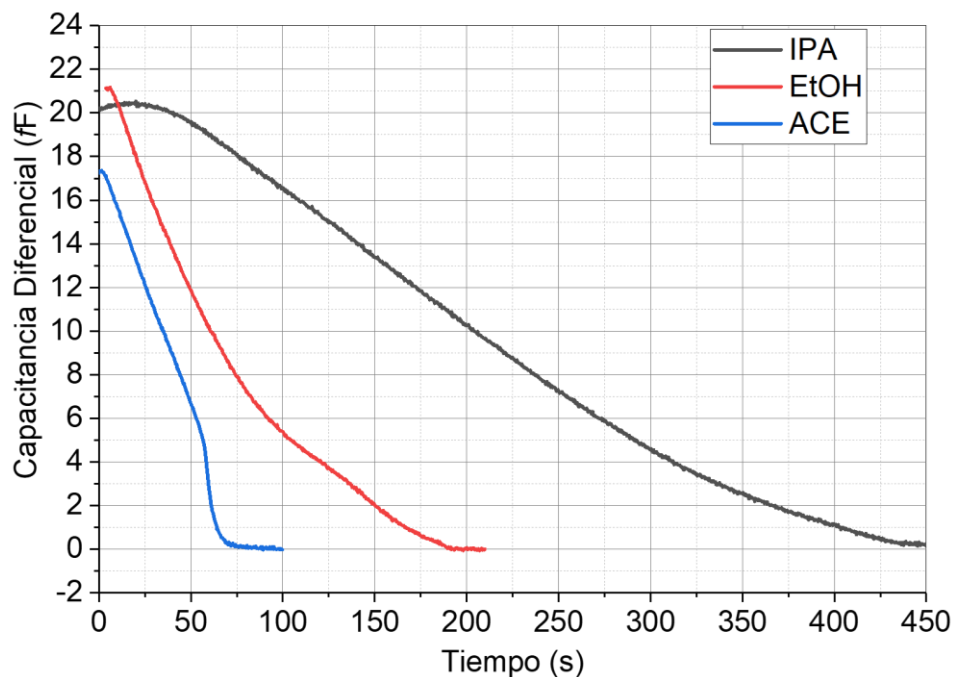


Fig. 6. 1 Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de tres líquidos diferentes con un volumen inicial 3 μl . En las curvas se observan regiones lineales, constantes y cambios de pendiente suaves. Cuando finaliza la volatilización de la gota, la señal eléctrica se estabiliza en la línea base. (55% HR, 19 $^{\circ}\text{C}$ y $D_t = 2$ mm).

En la [figura 6.1](#) se puede ver el registro de $\Delta C(t)$ para tres diferentes gotas de líquido solvente. Dicho cambio de capacitancia diferencial básicamente sigue el volumen de cada una de las gotas sésiles durante su evaporación (como se justificó en capítulo 3). El valor máximo de $\Delta C(t)$ al principio de la medición representa el momento en que la gota se encuentra en medio de los electrodos con su volumen inicial. Posteriormente al ir perdiendo masa, la capacitancia diferencial cambia registrando dicha pérdida. En nuestro caso, experimentalmente damos por concluido que la gota sésil se ha volatilizado por completo cuando $\Delta C(t)$ regresa al nivel de línea base inicial $\Delta C(t)_{min}$, es decir, significa que la señal que genera el sistema regresó a sus condiciones iniciales antes del depósito de la muestra líquida (la señal $\Delta C(t)$ entró a un intervalo de incertidumbre dado por el ruido alrededor del valor promedio de cero). En este punto, desde una perspectiva

geométrica significaría que el ángulo de contacto de la gota con la superficie del vidrio es $\theta_c = 0$ y que el radio de contacto de dicha gota con la superficie del vidrio es $R_c = 0$. Esto a su vez significa que la masa residual (volumen residual) de la gota es igual a 0. Por lo tanto, de la [figura 6.1](#) podemos obtener los tiempos de vida de las tres diferentes gotas sésiles, contabilizando 55 ± 2 , 190 ± 2 y 435 ± 2 segundos aproximadamente para acetona, etanol e isopropílico respectivamente. Desafortunadamente como se explicó en el capítulo 5, con la metodología actual de depósito manual de gotas utilizando la micropipeta presenta una incertidumbre al momento de depositar un volumen inicial. Esto se refleja en la magnitud de $\Delta C(t)$ inicial básicamente.

Se puede explicar que una gota de EtOH se evapora primero con respecto al IPA considerando sus valores correspondientes de presión de vapor. En general se puede definir la presión de vapor como una propiedad intrínseca que determina la tasa a la cual un líquido se volatiliza a temperatura y presión ambiente. Es decir, una molécula con una presión de vapor alta es más volátil [79]. Entonces si consideramos el valor de presión de vapor para el Ace, EtOH e IPA reportados en la literatura ([tabla 3.2](#)), el orden observado con respecto al tiempo de vida de cada gota en la [figura 6.1](#) se correlacionan bien. Se debe recordar que las condiciones ambientales promedio registradas durante la medición, el volumen inicial depositado para las tres gotas y la disposición geométrica de los electrodos son mencionados en las respectivas figuras.

En la [figura 6.2](#) se puede observar el registro de la capacitancia diferencial para tres gotas de MeOH, EtOH e IPA de volumen inicial de $2.5 \mu\text{l}$. Para este caso también es posible observar y contabilizar los tiempos de vida de cada sustancia, contabilizando 65 ± 2 , 170 ± 2 y 240 ± 2 segundos para metanol, etanol e isopropílico respectivamente. De igual forma, el orden observado con respecto al tiempo de vida de cada gota se correlaciona bien con los datos de presión de vapor de cada sustancia.

También se evidencia en las [figuras 6.1](#) y [6.2](#) que las curvas experimentalmente para los alcoholes presentan regiones aproximadamente lineales y constantes con cambios de pendiente suaves. Este comportamiento de señal coincide con lo reportado en la literatura, donde se describe que la evaporación de gotitas sésiles de alcoholes sobre un sustrato plano sería la combinación de los dos modos de evaporación mencionados, radio de contacto constante (RCC) y ángulo de contacto constante (ACC) [92]. Donde, el comportamiento lineal se debería a que la gota se estaría evaporando en el modo ACC

debido a cambios pequeños de radio del contacto, lo que concuerda con nuestras predicciones teóricas, y por esto, la tasa de evaporación de las gotas sésiles sería casi constante durante este modo. El modo RCC estaría representado por los cambios suaves en la pendiente de la señal.

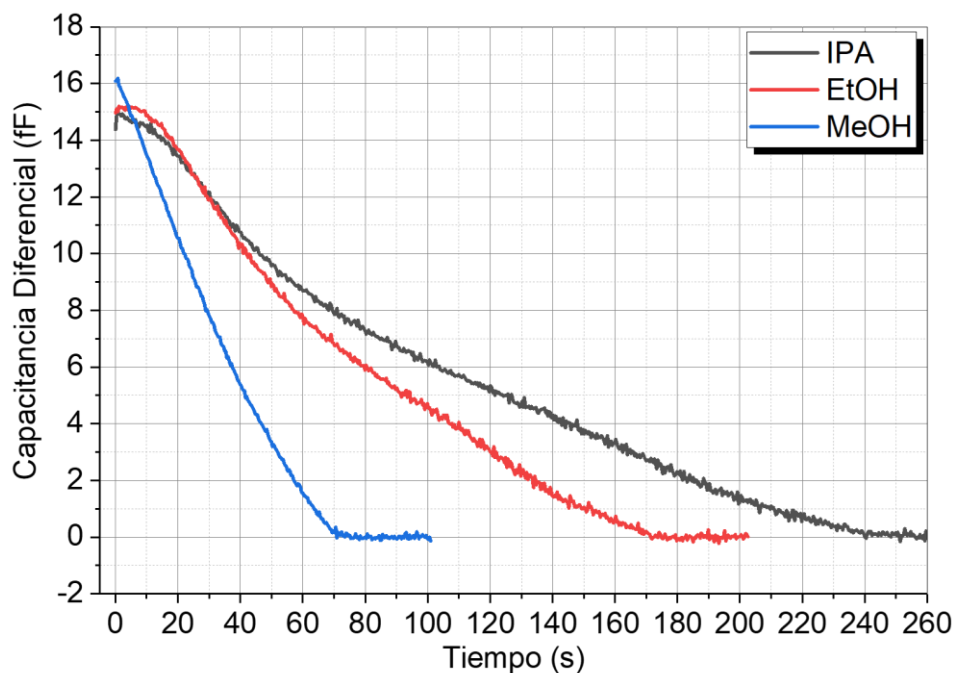


Fig. 6. 2 Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de tres líquidos diferentes con un volumen inicial 2.5 µl. En las curvas se observan regiones lineales, contantes con cambios de pendiente suaves. La señal eléctrica se estabiliza en la línea base indicando el final de la medición. (55% de humedad relativa, 23 °C y $D_t = 2$ mm).

En la [figura 6.3](#) se presenta una secuencia de imágenes obtenidas de un video donde se filmó el depósito, expansión y por ende el cambio volumétrico de una gota de IPA sobre el sustrato cóncavo. Es de mencionarse que el video fue grabado teniendo el portaobjetos cóncavo totalmente expuesto al ambiente, es decir, no se encontraba dentro del SCV. En los primeros momentos del video ([fig. 6.3 b - e](#)) se observa notablemente cómo una vez depositada la gota, su radio de contacto se expande hasta llegar a un máximo mientras va perdiendo masa. Después de haberse expandido el líquido totalmente ([fig. 6.3 f - j](#)) podemos visualizar claramente como el radio de contacto comienza a disminuir hasta que el líquido desaparece por completo. Cabe mencionar que este proceso descrito se lleva a cabo de manera más lenta cuando la gotita se encuentra “encapsulada” dentro del SCV.

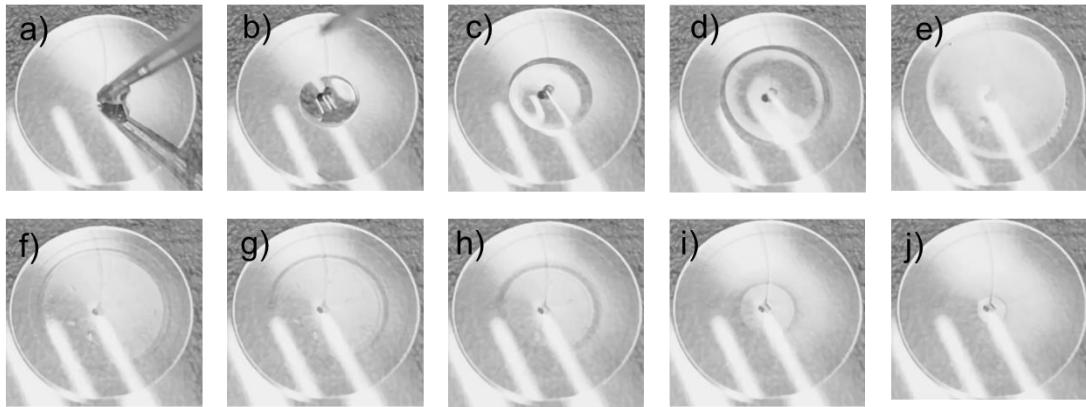


Fig. 6.3 Secuencia de imágenes del proceso de depósito y evaporación de una gota de IPA sobre la cavidad del portaobjetos comercial. Se observa como la gota, en primera instancia, se expande por toda la cavidad cambiando su radio de contacto. Cuando llega a su máximo diámetro de expansión, su radio comienza a reducirse. (55% de humedad relativa y 25 °C).

En general de acuerdo lo observado y a las referencias podemos resumir el esparcimiento cualitativo de una gota sésil de líquido solvente puro sobre nuestra cóncava superficie como [92]:

- (1) Etapa de esparcimiento. Durante esta breve etapa inmediatamente después de la deposición, el radio de la gota cambia en mayor proporción.
- (2) Etapa I. La sustancia va perdiendo masa en la superficie expuesta, lo que produciría que su radio de contacto disminuya lentamente.
- (3) Etapa II. Se presenta el momento en que su radio de contacto permanece constante, mientras que su ángulo de contacto disminuye.
- (4) Etapa III. El momento final donde tanto el ángulo como el radio de contacto disminuyen hasta que la gota desaparece por completo.

Ahora en la [figura 6.4](#) se muestran la medición del tiempo de vida de una gota sésil de agua con un volumen inicial de 0.1 μl , donde se ajustó previamente la separación entre electrodos Dt . En dicha figura se observa una curva prácticamente lineal, con ligeros cambios suaves. De acuerdo con lo reportado en la literatura para una gota de agua sobre

un sustrato plano, el diámetro de contacto de la gota debe permanecer casi sin cambios durante la mayor parte del tiempo que dure el proceso de volatilización de dicha gota. Por lo tanto, el modo que debe predominar sería RCC, por lo que el comportamiento lineal se debería en este caso a que la gota se estaría evaporando con cambios pequeños de ángulo de contacto, manteniendo la tasa de evaporación de la gota de agua constante. Entonces, nuestra medición sobre la variación de cambio volumétrico de una gota de agua de $0.1 \mu\text{l}$ también concuerda con lo publicado en [100], demostrando de igual forma que nuestro sensor es sensible solamente al cambio de volumen y en este caso no al modo de evaporación. Podemos contabilizar un tiempo de evaporación lento que tiene una duración de aproximadamente $422 \pm 2 \text{ s}$.

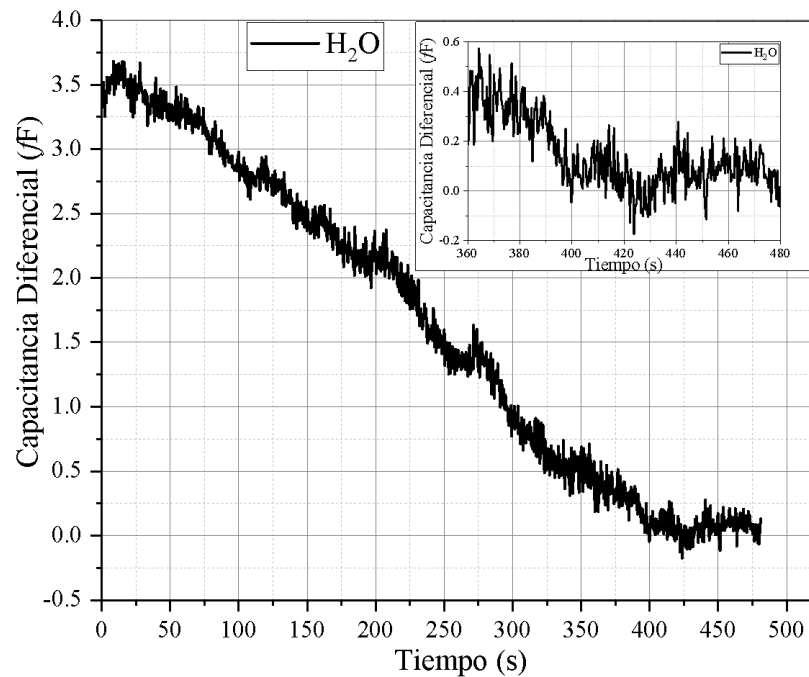


Fig. 6. 4 Registro del proceso de volatilización y tiempo de vida de una gota de agua que se evapora con volumen inicial de $0.1 \mu\text{l}$. Se observa que el cambio volumétrico de la gota es aproximadamente lineal y constante durante la mayor parte de todo el proceso. Finalmente, la señal eléctrica se estabiliza en la línea base indicando el final de la medición. (50% de humedad relativa, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $D_T = 1.4 \text{ mm}$).

Este resultado muestra claramente que ajustando DT podemos incrementar la sensibilidad del SCV permitiendo para este caso obtener una relación señal a ruido de aproximadamente 15. Por último, podemos agregar que a partir de la [figura 6.4](#) el cambio

de volumen en una gota de agua que podría registrar el sensor estaría alrededor de 10 nL bajo estas condiciones.

6.2. Detección de un contaminante emergente (tensoactivo)

Durante y después de la pandemia por COVID-19, lavarse las manos con detergentes demostró ser una actividad que reduce de manera importante la transmisión del virus. Por lo que dicha actividad se convirtió en una de las principales recomendaciones para prevenir la propagación de la infección entre personas y en los centros de atención médica [101]. El término “detergente” se refiere a cualquier producto que pueda usarse como agente de limpieza [102]. Por lo tanto, actualmente se ha incrementado el consumo de productos de higiene donde se estima que hoy en día, una persona utiliza en promedio de 0.4 ml a 9 ml de jabón en cada lavado de manos [103].

Por su composición química los detergentes se pueden clasificar en dos grandes grupos básicamente: naturales y sintéticos. Donde los sintéticos son los que se encuentran elaborados con mezclas de tensoactivos y otros aditivos. Dichos tensoactivos o surfactantes hoy en día se encuentran catalogados como una sustancia o contaminante emergente [57], es decir, una sustancia que ha sido detectada en el medio ambiente pero que actualmente no está incluida en programas de monitoreo de rutina. Por lo que el comportamiento y efectos (eco)toxicológicos de dicho tensoactivo aún no se comprenden, ni se han establecido los límites de concentraciones tóxicas. Lo anterior ha despertado preocupaciones ambientales y de salud debido a que después del uso de dichos detergentes, estos son liberados directamente al sistema de drenaje y por consiguiente al medio ambiente. Existen reportes en la literatura que una alta concentración de detergentes en los ríos de agua dulce puede causar espuma masiva en la superficie, reduciendo la tasa de penetración de oxígeno en el agua [104]. Esta situación impide que el oxígeno disuelto sea efectivamente absorbido por los organismos acuáticos. También puede alterar parámetros químicos y físicos del agua como el pH, la turbidez, la salinidad y la temperatura [105].

Debido a la falta de regulaciones estrictas, solo se encontró una norma croata la cual especifica los límites de varios agentes peligrosos en agua [106]. Entre dichos agentes se menciona el SDS (Sodium dodecyl sulphate) que está descrito como un tensoactivo aniónico. La concentración máxima de SDS permitida por dicha norma es de 1 mgL⁻¹ para

mantos acuíferos de agua dulce para que no produzcan cambios importantes en los parámetros de calidad del agua y pueda ser de consumo humano.

6.2.1. Preparación de las suspensiones

Para evaluar la viabilidad para la detección de pequeñas cantidades de tensoactivo, se realizaron varias suspensiones a base de un alcohol puro, con el fin de observar como la presencia de un tensoactivo modifica la cinética de evaporación y el tiempo de vida de una gota. En este experimento se utilizó IPA debido a que su tiempo de volatilización es menor que el agua. El surfactante empleado fue el Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) $\geq 98.0\%$, de la marca Sigma Aldrich y que dentro de su descripción está dirigido para aplicaciones como detergente aniónico [115]. Un tensoactivo aniónico es el que tiene una carga negativa en su extremo hidrofílico y en general se aplican a una amplia gama como la eliminación de manchas y residuos aceitosos [107]. Empleando 5 frascos pequeños de boca ancha se prepararon las siguientes suspensiones de SDS a base de IPA: 1.44 gL^{-1} , 0.144 gL^{-1} , 0.06 gL^{-1} , 0.014 gL^{-1} y 0.0014 gL^{-1} . Cada una de estas suspensiones fueron preparada en días diferentes y antes de realizar la medición. Una balanza analítica de la marca Acculab AL-64 disponible en el laboratorio con resolución hasta 0.1 mg nos permitió obtener los pesos correspondientes de tensoactivo. Un “baño ultrasónico” de la marca Branson 200 nos permitió “agitar” los diferentes frascos para evitar la sedimentación entre las mediciones. Se realizaron tres mediciones independientes para cada frasco en diferentes días y se utilizó el promedio. El volumen utilizado para todas las mediciones fue de $3.5 \pm 0.1 \mu\text{l}$.

6.2.2. Resultados

En la [figura 6.5](#) podemos apreciar la medición que se realizó en el día 1 empleando el frasco con 1.44 g/L de SDS suspendido en IPA. En estas curvas se observa una clara diferencia entre la señal de referencia y la señal de la suspensión con el agente contaminante. La señal de referencia para comparación se obtuvo registrando la capacitancia diferencial versus tiempo para una gota de IPA. En dicha curva de referencia podemos ver que tiene la forma de una “s” invertida muy suave y que demora $240 \pm 2 \text{ s}$ en evaporarse dicha gota. En comparación, la curva correspondiente a la cinética de evaporación de la suspensión con el tensoactivo muestra una tasa de evaporación

6. APLICACIONES

constante durante todo el proceso. La curva es recta y finaliza en 445 ± 2 s. Este resultado nos indica que el tiempo de vida de la gota de la suspensión de SDS sufrió un cambio con respecto al disolvente puro.

De acuerdo con [108], la presencia del surfactante en la interfaz gota-aire puede dificultar la tasa de evaporación. Es decir, las moléculas de tensioactivo ocuparían parte del área de dicha interfaz tendiendo a retardar la evaporación interfacial al bloquear el paso de las moléculas líquidas al medio ambiente.

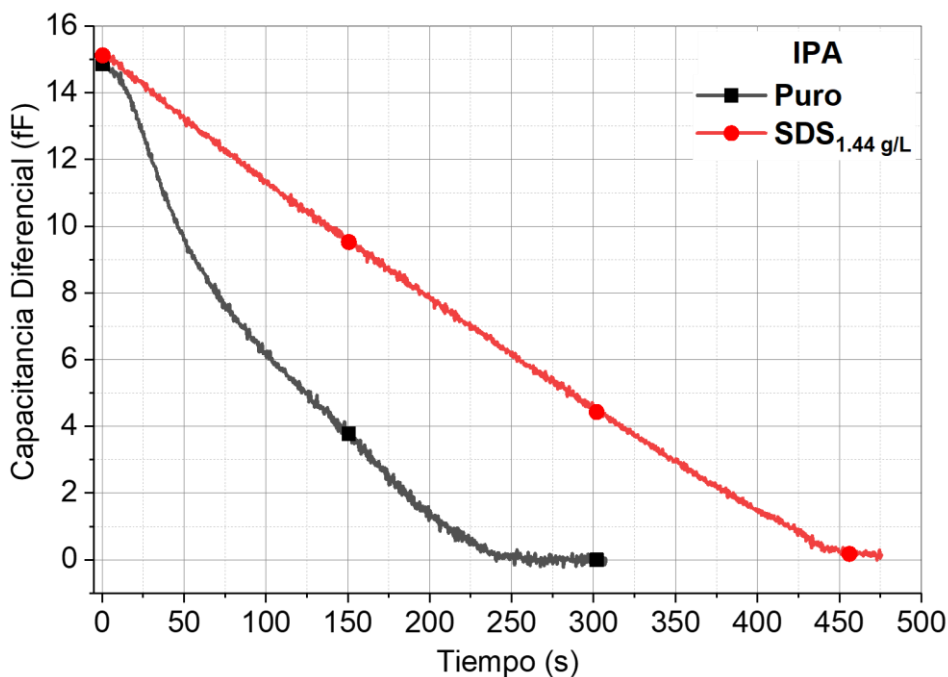


Fig. 6. 5 Dia 1. Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron depositadas con volumen inicial 3.5 μ l. Se observa que el tiempo de vida de la suspensión se ve afectada por la concentración del surfactante. (45% de humedad relativa, 24 °C y $D_t = 2$ mm).

Entonces la diferencia de 205 ± 2 s de tiempo de vida entre la gota de referencia y la gota de suspensión es consistente con la idea anterior de que las moléculas de surfactantes están interfiriendo con el intercambio de moléculas. Esto al provocar una especie de “fijación de la gota” y retardando su proceso de volatilización. Este comportamiento de “fijación” es debido a los tensoactivos [109].

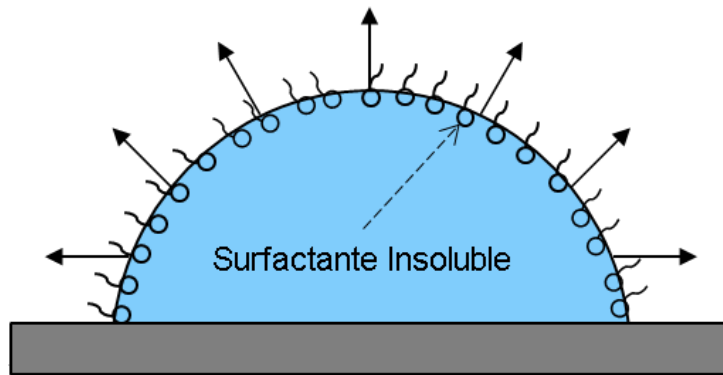


Fig. 6. 6 El intercambio de moléculas en la interfaz líquido – aire se ve interferido por la presencia de una “barrera” de moléculas de un SDS insoluble que cubre dicha interfaz. Por lo que las moléculas del líquido quedan confinadas en la gota. Dicha “barrera” de SDS produce el fenómeno de “fijación” de la gota [118].

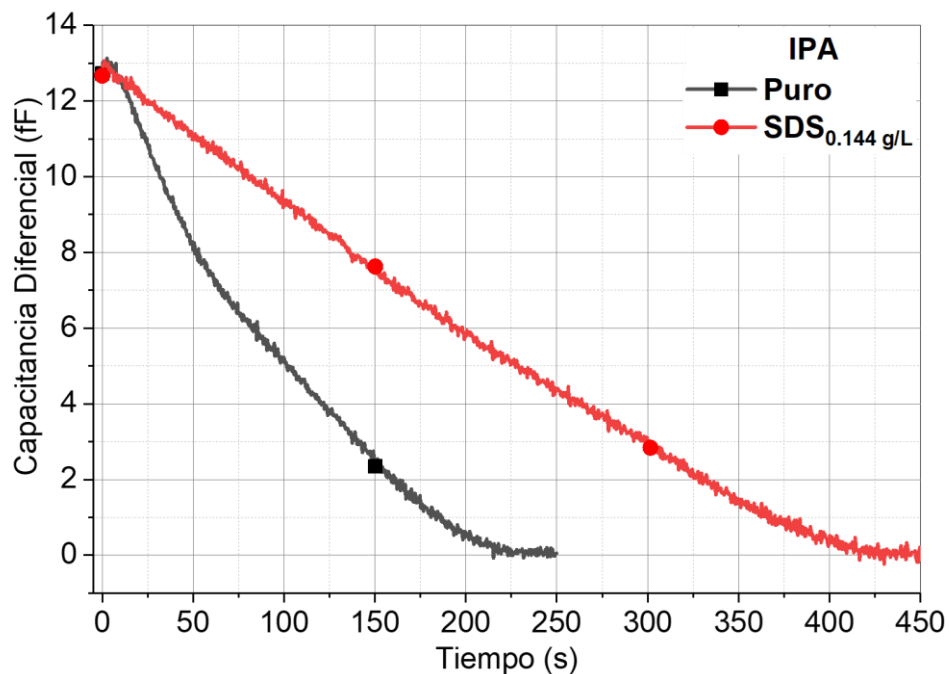


Fig. 6. 7 Dia 2. Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μl . Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afectada por la concentración del surfactante. (50% de humedad relativa, 25 $^{\circ}\text{C}$ y $D_t = 2$ mm).

En la [figura 6.6](#) se presenta un esquemático para ilustrar el efecto del surfactante en la gota. Las moléculas de SDS debido a los flujos convectivos dentro de la gota, se

transportan a la interfaz líquido – vapor y sólido – líquido, creando una barrera que interfiere con el intercambio de moléculas por difusión entre la gota y el medio ambiente. A pesar de que el SDS utilizado es un tensioactivo aniónico soluble, vemos que de igual forma se produce un efecto de retardo de la evaporación de la gota, que según la literatura dicho efecto del surfactante soluble es mucho menor con respecto a los surfactantes insolubles [92].

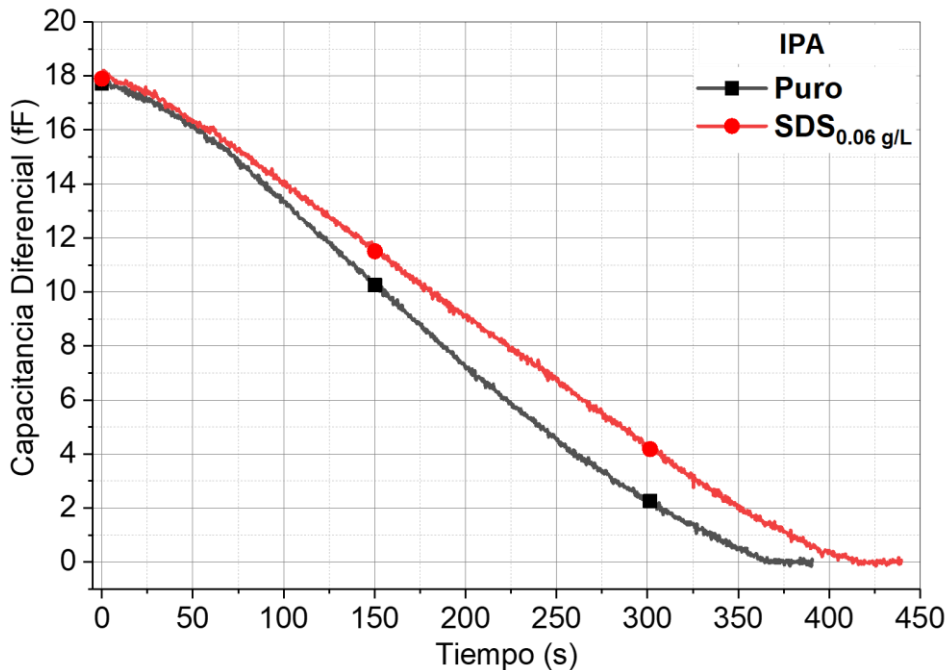


Fig. 6. 8 Dia 3. Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μl . Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afectada por la concentración del surfactante. (35% de humedad relativa, 21 °C y $D_t = 2$ mm).

Ahora en las [figuras 6.7 – 6.10](#) se observa las curvas correspondientes a los días 2, 3, 4 y 5 utilizando los frascos de 0.144 g/L, 0.06 g/L, 0.014 g/L, 0.0014 g/L de SDS suspendido en IPA respectivamente. Se visualiza que el mismo comportamiento de una curva de pendiente constante se presenta en todas estas figuras. Pero para la última [figura 5.10](#), que corresponde a 0.0014 g/L de SDS suspendido en IPA se ve que el SDS alcanzaría todavía a modificar la tasa de evaporación de la gotita. Esta concentración de 1 mg/L nos indicaría que estaríamos al límite de concentración mínima detectable con la separación entre electrodos de 2 mm. Por lo tanto, podemos decir que con este valor de separación nuestro

límite de detección (LoD por sus siglas en inglés) se define en $\text{LoD} = 1 \text{ mg/L}$. Es importante recordar que, podemos aumentar la sensibilidad del dispositivo reduciendo la separación de los electrodos como se discutió en la sección 5.6. Aunque esto conllevaría a disminuir el volumen de líquido utilizado y requerir de una micropipeta más especializada.

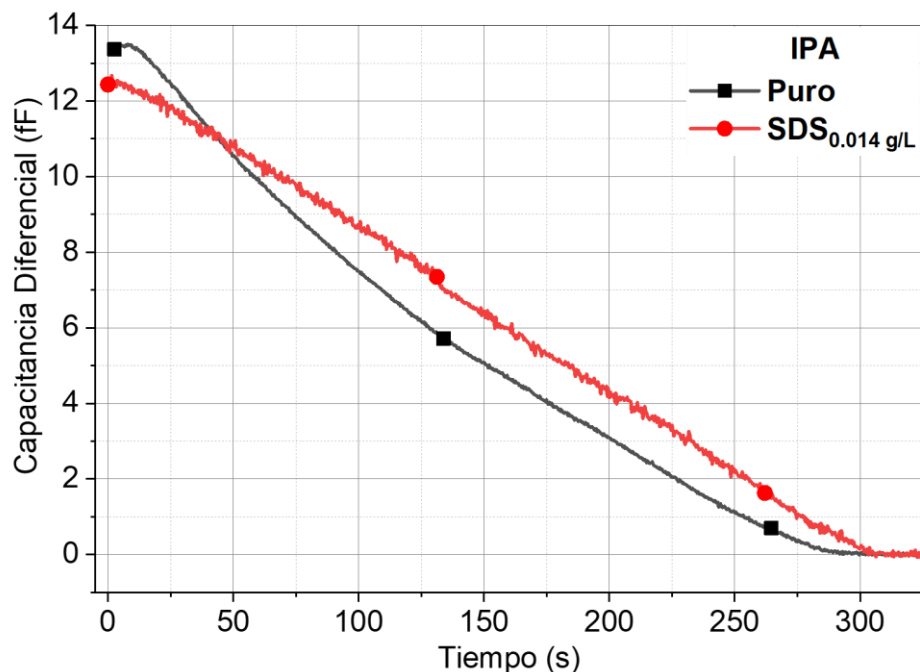


Fig. 6. 9 Dia 4. Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μl . Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afectada por la concentración del surfactante. (53% de humedad relativa, 25 °C y $D_t = 2 \text{ mm}$).

Para finalizar, podemos concluir que estos resultados demuestran la viabilidad del dispositivo para la detección de contaminantes, registrando la cinética de evaporación de las gotas y comparando con una gota de sustancia pura, ajustando previamente la separación entre electrodos para mejorar la sensibilidad del sensor de acuerdo con el requerimiento deseado.

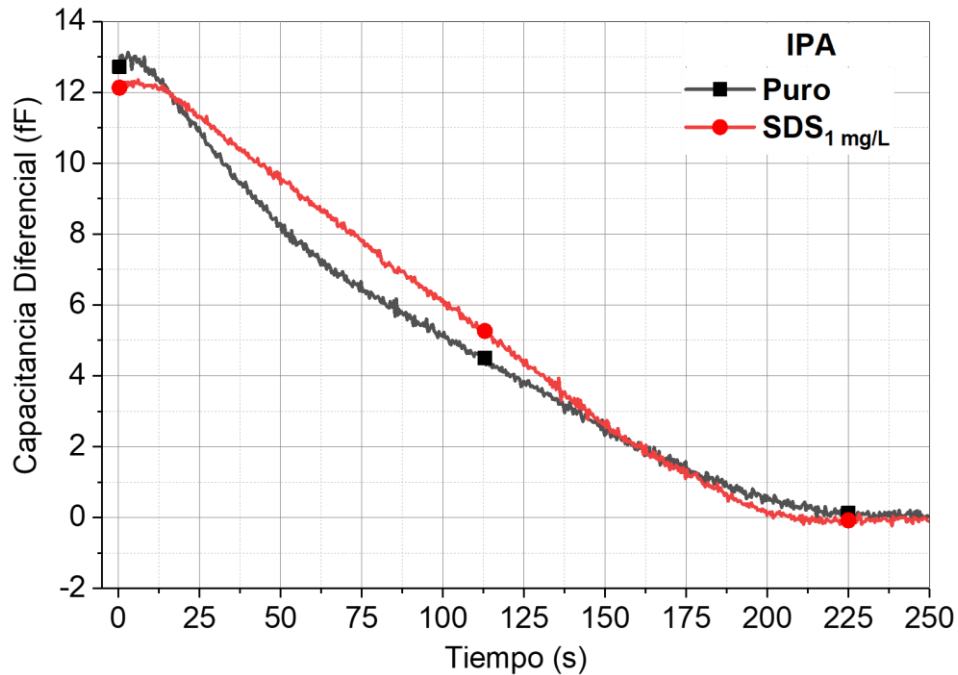


Fig. 6. 10 Dia 5. Registro de la cinética de evaporación y tiempo de vida de una gota de IPA y una gota de una suspensión de SDS. Dichas gotas fueron de volumen inicial 3.5 μl . Se observa que el tiempo de vida de la gota se ve afectada por la concentración del surfactante. (51% de humedad relativa, 25 °C y $D_t = 2$ mm).

6.3. Cuantificación de agua en alcoholes

Hoy en día, muchos países están investigando y desarrollando nuevas fuentes de energía alternativa debido a la necesidad de reducir nuestra dependencia a combustibles fósiles [110]. Entre estas alternativas, la que más llama la atención es el uso de etanol como biocombustible, el cual figura como una de las principales opciones para los motores de combustión interna. Donde su uso ha demostrado una adecuada eficiencia energética, baja tasa de emisión de gases de efecto invernadero [111] y una similitud funcional a la gasolina [112]. Esto ha llevado al auge en la producción de vehículos de combustible dual o flex, es decir, automóviles que usan gasolina con mezcla de etanol (o en algunos casos metanol) y que dicha mezcla es conocida comercialmente como gasohol [113]. Otra de las ventajas del etanol es que se produce a partir de fuentes renovables como el maíz o la caña de azúcar [114] siendo Brasil uno de los mayores productores de etanol [115].

En el caso brasileño, debido al fin de la producción y del monopolio estatal de combustibles en su mercado [116], se ha presentado un aumento en el número de distribuidores locales y extranjeros de materia prima para la elaboración de dichos biocombustibles. Por lo que apertura del mercado brasileño ha provocado una competencia de precios en donde la calidad de la materia prima no está garantizada. Uno de los principales problemas que se presenta es la adulteración del etanol con agua potable, debido a la facilidad con la que se le puede añadir dicha sustancia líquida al etanol. Resultando en una mezcla miscible e incolora que no produce ningún tipo de olor característico [117], lo que dificulta identificar una muestra adulterada. Esta mala práctica ha causado serios problemas a la industria automotriz del gigante sudamericano. También se ha reportado adulteración del etanol con diferentes solventes como el metanol [118]. Cabe mencionar que países con economías en desarrollo como India, Kenia, Nigeria y Marruecos también presentan estos problemas de adulteración de biocombustibles [119].

La Agencia Nacional del Petróleo (ANP) de Brasil, regula y establece que el máximo porcentaje de volumen de agua permitido en un volumen de etanol anhidro es de 5% (% v/v) para considerar dicha mezcla apta para su uso como biocombustible [57].

6.3.1. Preparación de las mezclas binarias.

Se prepararon soluciones binarias en frascos de boca ancha con ayuda de una micropipeta de acuerdo con la siguiente relación: etanol(EtOH)/metanol(MeOH), metanol(MeOH)/agua(H₂O) y etanol(EtOH)/agua(H₂O). Los diferentes porcentajes volumétricos (% v/v) utilizados para cada una de las relaciones mencionadas, se presentan en los recuadros de cada gráfica correspondiente. Se tuvo las debidas precauciones para minimizar la exposición de las muestras al ambiente, para evitar la absorción de humedad por parte de los alcoholes. Todas las mezclas se prepararon al momento de realizar la medición y fueron expuestas al “baño ultrasónico” de la marca Branson 200 para asegurar el correcto mezclado. Se realizaron tres mediciones independientes para cada relación en diferentes días y se utilizó el promedio.

6.3.2. Resultados

La [figura 6.11](#) muestra las curvas típicas de $\Delta C(t)$ correspondientes a la evaporación de gotas de $3.5 \pm 0.1 \mu\text{l}$ de etanol puro, metanol puro, mezclas 50/50 y 75/50 de EtOH/MeOH. Las cantidades de etanol o metanol se expresan en términos de porcentaje en volumen (% v/v) de la solución total (etanol/metanol). Claramente se observa, que las tasas de evaporación promedio disminuyen de EtOH puro a MeOH puro. Los tiempos de vida correspondientes registrados son aproximadamente 170 ± 2 , 70 ± 2 , 110 ± 2 y 135 ± 2 segundos, para las mezclas de etanol puro, metanol puro, 50/50 y 75/50 de gotas de EtOH/MeOH, respectivamente.

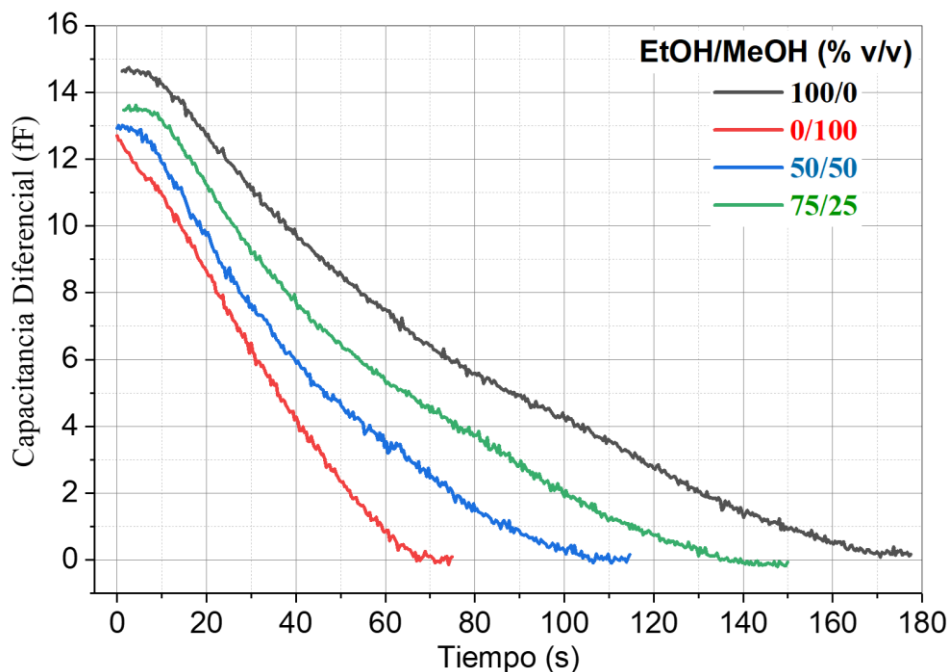


Fig. 6. 11 Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la evaporación de una gota de EtOH puro, MeOH puro y sus mezclas (ver leyenda), todas las gotas fueron de $3.5 \mu\text{l}$ de volumen inicial. ($D_T = 2 \text{ mm}$, 19°C y 29% HR).

Como se describió en la sección 6.1, estas curvas son consistentes con el hecho de que el MeOH tiene un valor de presión de vapor más alto que EtOH. Pero para el caso de las mezclas, podemos distinguir que se presentan diferentes etapas o pendientes durante el proceso de evaporación de las gotas las cuales dependerían también de la concentración inicial de etanol. Las tasas de evaporación al comienzo de las curvas son más cercanas a las del MeOH puro, mientras que al final de las curvas son más cercanas a las del EtOH

puro. Es decir, a medida que la concentración metanol disminuye en la gota, la curva de capacitancia frente al tiempo se aproxima a la curva del etanol puro. También la evaporación de mezclas binaria se presentarían tres etapas o pendientes cuando se registra cambios volumétricos. Una primera etapa corresponde al comportamiento volumétrico de la sustancia más volátil mientras que la tercera etapa correspondería al del componente menos volátil. Se define la existe una etapa intermedia (de transición) entre las etapas I y III donde la tasa de evaporación iría disminuyendo y que finaliza hasta que se estabiliza dicha tasa. También es de mencionarse que debido al depósito manual de la gota y a la micropipeta se presenta una ligera desviación en el volumen depositado, que se refleja en la magnitud de la señal inicial.

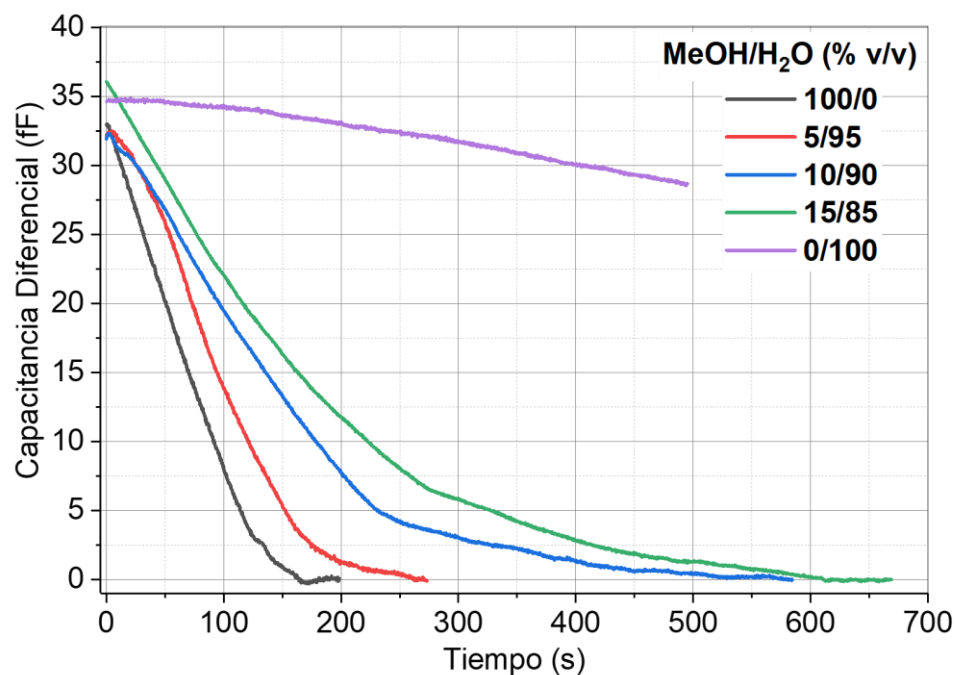


Fig. 6. 12 Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la volatilización de una gota sésil de MeOH puro, H₂O puro y sus mezclas (ver leyenda), todas las gotas fueron de 2.5 μ l de volumen inicial. ($D_T = 1.4$ mm, 22°C y 26% HR).

La razón de las etapas descritas según la literatura [129] se debe a que cuando se trata de soluciones completamente miscibles la tensión superficial de la mezcla debe ser homogénea. Entonces cuando se deposita una gota de dicha mezcla sobre un sustrato, las moléculas del líquido con menor tensión superficial y mayor hidrofobicidad tienden a moverse hacia la interfaz líquido/aire, produciendo un flujo convectivo desde el centro de

la gota hacia la interfaz. Así la superficie de la gota se vuelve rica en moléculas con la menor tensión superficial provocando una tasa de evaporación más rápida con respecto al líquido con mayor presión de vapor mezclado. Esto produce que la concentración de moléculas en la interfase sólido/líquido con mayor tensión superficial cambia más lentamente con respecto al líquido más volátil de la mezcla. Al mismo tiempo, el volumen de la gota disminuye debido a la evaporación.

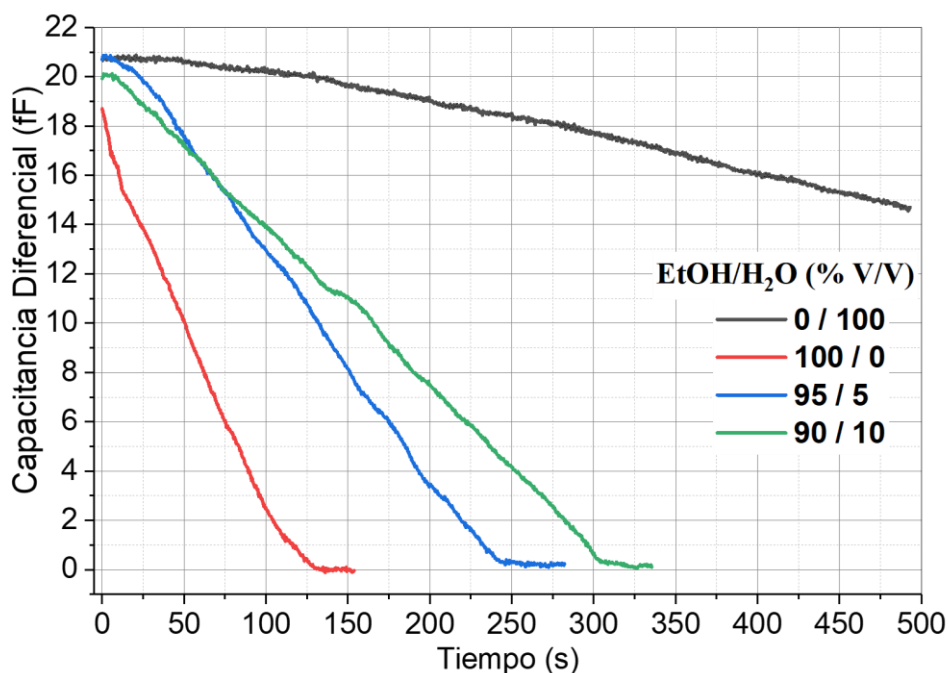


Fig. 6. 13 Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la evaporación de una gota de EtOH puro, H₂O y sus mezclas (ver leyenda), todas las gotas fueron de 2 μ l de volumen inicial. (23°C, 21% HR, $D_T = 1.5$ mm).

En la [figura 6.12](#) se observan las señales obtenidas que corresponden a la volatilización de gotas de 2.5 ± 0.1 μ l de metanol puro, agua y las mezclas MeOH/H₂O al 5/95, 10/90 y 15/85 (% v/v). Aquí se observa claramente como se presentan dos cambios de pendiente cuando se tratan de las mezclas metanol/agua además del incremento en la tasa de evaporación. Estos cambios de pendiente se deben a que el MeOH es demasiado volátil con respecto al H₂O, por lo que la pendiente pronunciada al inicio de la medición es consistente con el hecho de que el metanol se evaporaría primero, el momento en el que el agua ocupe el mayor porcentaje del volumen residual en la gota. En este punto las moléculas de agua comenzarían a ingresar al ambiente provocando una tasa de

evaporación más lenta que y un cambio de pendiente en la señal que se observa al final de las curvas.

Ahora para evaluar la posibilidad de cuantificar la cantidad de agua en una mezcla etanol/agua midiendo el tiempo de vida de las gotas, se procedió a realizar mediciones variando el porcentaje de volumen (% v/v) de H₂O en EtOH. Como se muestra en la [figura 6.13](#) las mediciones indican que cuanto mayor es el contenido de agua en la mezcla mayor es el tiempo de vida de la gota. También se puede observar que para este caso las curvas no presentaron un cambio forma (cinética de evapoaración) significativo con respecto a cada etapa de evaporación de los líquidos. Es decir, solamente se presentaron cambios con respecto al tiempo de vida de las gotas de acuerdo con el volumen de agua contenido en estas. Entonces el parámetro que nos permite diferenciar el porcentaje de agua en etanol es el tiempo de vida de la gota. Por lo que este resultado nos muestra la viabilidad del SCV para diferenciar porcentajes desconocido de agua en etanol, midiendo previamente una referencia pura bajo las mismas condiciones ambientales.

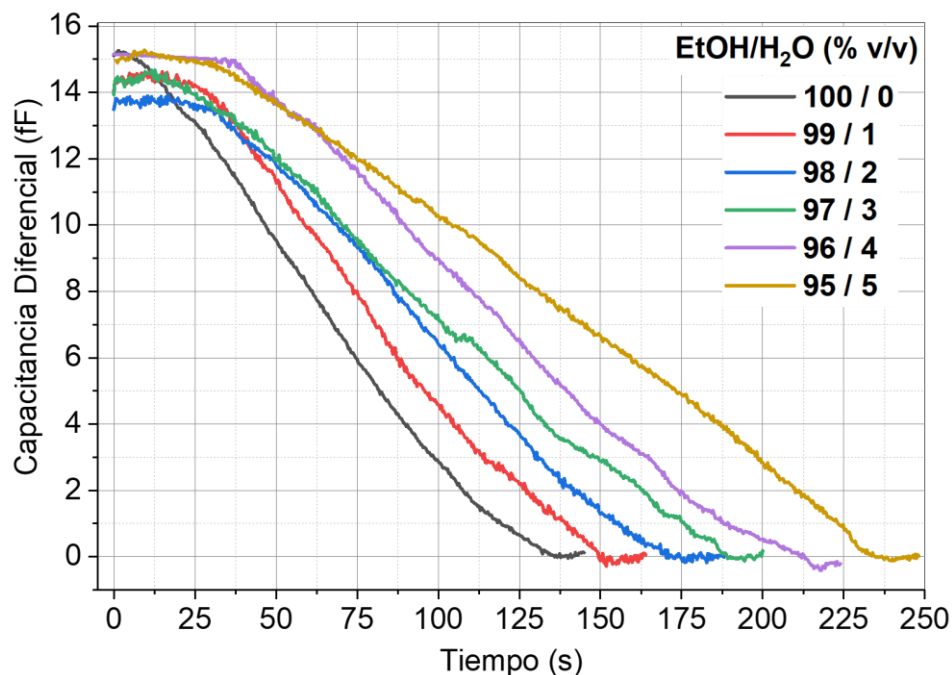


Fig. 6. 14 Curvas de capacitancia diferencial versus tiempo que corresponden a la volatilización de una gota de EtOH puro, y mezclas EtOH/H₂O (ver leyenda), todas las gotas fueron de 2 μ l de volumen inicial. (25°C, LL% HR, $D_T = 1.6$ mm).

6. APLICACIONES

Por último, evaluamos la respuesta del sensor en presencia de pequeños porcentajes que van desde el 1% al 5% de agua en etanol, con el fin de verificar la viabilidad de nuestro dispositivo para cumplir la norma brasileña. En la [figura 6.14](#) se presentan las curvas obtenidas de capacitancia diferencial al evaluar los porcentajes antes mencionados. Se observa que el aumento en la concentración de EtOH (reducción de contenido de H₂O) desplaza las curvas de $\Delta C(t)$ hacia la curva que corresponde al del EtOH puro. Lo anterior se considera una consecuencia debido a la mayor tasa de volatilización del EtOH con respecto al H₂O. Por lo que estas curvas nos indicarían que a mayor concentración de agua se incrementa el tiempo de vida de las gotas. Este resultado indica que el SCV pudo detectar el agua añadida en etanol de acuerdo con el requerimiento de la ANP de Brasil, ofreciendo una interpretación de señal simple, una técnica no destructiva y que puede hacerse portátil para su uso fuera del laboratorio.

Conclusiones y trabajo a futuro

En esta investigación se diseñó y analizó un sensor de capacitancia variable, para medir la cinética de evaporación y tiempo de vida de gotas sésiles con volumen del orden de microlitros. Se abordó el tema desde el punto de vista de mediciones eléctricas y se buscó que la señal fuera proporcional al volumen de la gota en el tiempo. Desarrollamos una metodología basada en un capacitor de electrodos plano-paralelos que nos permite registrar el proceso completo de evaporación de una gota, desde el momento de su depósito sobre un sustrato de vidrio hasta su completa volatilización.

El par de electros que conforman el sensor y entre los que se inserta el portaobjetos, tienen un radio de 10 mm para el superior, 7.5 mm para el inferior. La separación total entre estos es de una distancia no mayor a 2 mm. Además, el electrodo inferior incluye un anillo de guarda el cual está conectado al plano de tierra. La importancia de incluir en el diseño dicho anillo es para mantener perpendiculares las líneas de campo eléctrico que llegan a la interfaz líquido – aire de una gota y para reducir la susceptibilidad a perturbaciones eléctricas.

Un aspecto del sensor con respecto a su diseño fue la incorporación de un portaobjetos con una cavidad cóncava, el cual es insertado entre el par de electrodos plano-paralelos de geometría circular. El portaobjetos tiene dimensiones de 25 mm de ancho, 75 mm de largo y 1 mm de espesor. La cavidad cóncava tiene una profundidad de 300 μm que lo hace ideal para contener líquidos con volumen del orden de microlitros. Dicha cavidad nos permite inducir una forma y una posición reproducible de la gota que se deposite en

ella, dándole un valor agregado a nuestro sensor con respecto a otros dispositivos eléctricos donde no hay control de la gota. La capacidad volumétrica para alcoholes dentro de la cavidad cóncava observada es de 4 μL .

Se utilizó un medidor de impedancias comercial (Keysight E4980AL) para medir la capacitancia del sensor. Se fabricó una placa de acondicionamiento (PAC) para conectar el sensor con dicho medidor de impedancias que permite utilizar cables blindados para reducir interferencias electromagnéticas. Los anillos de guarda y la placa de acondicionamiento acoplados al medidor nos permitieron obtener una señal de ruido base de 0.27 fF.

Se desarrolló un modelo de capacitancia eléctrica basado en la llamada aproximación de altura local para relacionar la magnitud de la capacitancia diferencial del sensor con el volumen de la gota depositada en su interior. La validación del modelo propuesto se efectuó realizando simulaciones numéricas por medio de elementos finitos y comparando con las predicciones del modelo. Una vez validado el modelo, este se utilizó junto con otro modelo de evaporación de gotas para simular la señal del sensor durante la evaporación por difusión de una gota. El modelado de la señal del sensor se comparó con mediciones experimentales de la evaporación de gotas de diferentes alcoholes encontrando muy buena correspondencia. Esto mostró que el objetivo de tener una señal eléctrica que sea fácil de interpretar con respecto a otros dispositivos eléctricos se cumplió.

Para seguir en el tiempo el cambio de volumen de una gota durante su evaporación se propuso medir la capacitancia diferencial, es decir, la diferencia de la medición de la capacitancia del sensor sin la gota y con una gota para el monitoreo de la evaporación. En todos los experimentos reportados en esta tesis la señal se empieza a registrar desde el momento en que se deposita una gota con volumen inicial del orden de microlitros resultando en una capacitancia diferencial del orden de las decenas de *femto*Farads. Consideramos que la gota se volatilizado completamente una vez que la señal diferencial cae por debajo de las décimas de *femto*Farads. Ajustando una separación entre electrodos de 1.45 mm, nos permite alcanzar una sensibilidad de 45 fF/ μL . Si seleccionamos la señal debida a una gota de aproximadamente 0.1 μl de agua que fue el mínimo volumen de agua que nos permitió depositar la pipeta, obtenemos una relación señal a ruido de aproximadamente 15. Lo que quiere decir que el mínimo cambio de volumen en una gota de agua que puede registrar el sensor es de alrededor de 10 nL.

Las mediciones se realizaron bajo condiciones ambientales estables mas no controladas. Observando que el ruido, vibraciones, polvo, flujos de aire no afectaron dichas mediciones sobre todo en las etapas finales del proceso de evaporación de la gota. Debido a esto y al bajo ruido del sistema es que es posible medir volúmenes residuales de las gotas con alta resolución. Se estimó que el tiempo de vida de las gotas de un volumen inferior a aproximadamente 3 μl se puede medir con una precisión inferior al 2 %. Esta precisión es difícil de conseguir con las cámaras ópticas debido a que prácticamente son “ciegos” a los volúmenes residuales. En el caso de mediciones por peso de una gota, las balanzas analíticas típicas tienen una resolución de 0.1 mg que corresponde a un volumen de 0.1 μL . Por lo que el sensor desarrollado en esta tesis ofrece una mejor resolución (estimada en 10 nL). En el caso de las llamadas ultra balanzas afirman alcanzar una resolución de hasta 0.1 μg , que en agua corresponde a un volumen de 0.1 nL. Sin embargo, para alcanzar dicha resolución en peso dichas ultra balanzas necesitan encontrarse en entornos muy aislados, posicionarse sobre mesas antivibraciones y en un ambiente controlado. Lo que las ha hecho imprácticas para monitorear la evaporación de gotas. (Una búsqueda exhaustiva no arrojó ninguna publicación utilizando una ultra balanza para monitorear la evaporación de gotas.) Cabe recordar aquí que las micro balanzas de cuarzo no miden directamente el peso de una gota y son ciegos a cambios en la altura de una gota como se discutió en la introducción.

En cuanto a las aplicaciones exploradas se refiere, la metodología propuesta fue aplicada a la detección de tensoactivos o surfactantes en líquidos. Este es un tema de interés actual en salud pública. Las señales obtenidas demuestran claramente la posibilidad de detectar 1 mg/L de tensoactivo (el máximo recomendable por la norma croata en agua potable). Para el ámbito industrial la técnica ofrece un gran potencial para la detección de adulteración de alcoholes puros con agua. Se encontró que a través del tiempo de vida de una gota es posible detectar 1 % de agua en etanol y metanol. Consideramos este resultado importante dado que la norma brasileña, que regula el contenido de agua en estos alcoholes para su uso en biocombustibles, especifica un porcentaje máximo de agua de 5 %.

Como trabajo a futuro, pensando en una línea de investigación enfocado a la evaluación de agua, se puede pensar en construir un sensor de capacitancia variable de tamaño reducido con respecto a las dimensiones actuales. Por ejemplo, suponiendo una gota de agua de volumen inicial de 1 nL, un cubreobjetos de vidrio plano de 150 μm de espesor

y un ajuste en la separación de aire a $150\ \mu\text{m}$, estimamos obtener de acuerdo con nuestros cálculos una medición diferencial de aproximadamente $0.5\ \text{fF}$. Es de notar que este valor diferencial aún está por encima de nuestro nivel de ruido actual. Entonces, aunado a lo anterior si consideramos que en la parte del sistema de medición aún es posible mejorarlo, aplicando técnicas de acoplado y reducción de ruido más robustas que nos permitan alcanzar ordenes de attoFarads, estimamos poder medir ordenes de volumen de decimas de nano litros.

Finalmente, la presente investigación exploró diversas líneas de trabajo para aplicaciones de interés actual. Puede ser la base de futuros trabajos enfocados en el desarrollo y análisis de nuevos sensores eléctricos, así como de enseñanza. En particular, será de nuestro interés continuar con el estudio de la aplicación del sensor aquí presentado y la metodología asociada a la detección de adulteración de sustancias puras. Asimismo, el desarrollo de un sistema de medición portátil permitirá llevar a aplicar los resultados de esta tesis en un entorno real.

Referencias

- [1] Pradeep Gurralla, et al., “A Review on the Evaporation Dynamics of Sessile Drops of Binary Mixtures: Challenges and Opportunities,” *Fluid Dynamics & Materials Processing*, vol. 17, no. 2, 2021.
- [2] J. Frits Dijkmana and Anke Pierika, “Fluid dynamical analysis of the distribution of ink jet printed biomolecules in microarray substrates for genotyping applications,” *Biomicrofluidics*, vol. 2, no. 4, 2008.
- [3] Xiaohua Fang, et al., “Drying of DNA Droplets,” *Langmuir* 2006, 22, 14, 6308–6312.
- [4] A. Manzur y J. Cardoso, “Velocidad de evaporación del agua,” *Rev. mex. fis. E*, 2015, vol. 61, n. 1, pp. 31-34.
- [5] Jyoti Prakash, Basant Singh Sikarwar, “Modeling of Sessile Droplet Evaporation on Engineered Surfaces,” *J. Thermal Sci. Eng. Appl.* Dec 2019, 11(6): 061005.
- [6] H. Y. Erbil, “Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review,” *Adv. Colloid Interf. Sci.* 2012, 170, 67–86.
- [7] G. McHale, et al., “Analysis of droplet evaporation on a super-hydrophobic surface,” *Langmuir* 2005, 21, 24, 11053–11060.
- [8] Duyang Zang, et al., “Evaporation of a Droplet: From physics to applications,” *Physics Reports*, Volume 804, 29 April 2019, Pages 1-56.
- [9] K. Sefiane, et al., “On the effect of the atmosphere on the evaporation of sessile droplets of water,” *Physics of Fluids*, 21, 062101 (2009).
- [10] Hua Hu, Ronald G. Larson, “Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet,” *Langmuir* 2005, 21, 9, 3972–3980.

-
- [11] W. D. Ristenpart, et al., “Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops,” *Phys. Rev. Lett.* 99, 234502 – Published 3 December 2007.
- [12] F. Carle, B. Sobac, D. Brutin, “Experimental evidence of the atmospheric convective transport contribution to sessile droplet evaporation,” *Appl. Phys. Lett.* 102, 061603 (2013).
- [13] Omkar Hegde, et al., “Vapor mediated control of microscale flow in sessile droplets,” *Physics of Fluids* 30, 122103 (2018).
- [14] R.G. Picknett, R. Bexon, “The evaporation of sessile or pendant drops in still air,” *J. Colloid Interface Sci.* Volume 61, Issue 2, September 1977, Pages 336-350.
- [15] M. E. R. Shanahan, K. Sefiane, J. R. Moffat, “Dependence of Volatile Droplet Lifetime on the Hydrophobicity of the Substrate,” *Langmuir* 2011, 27, 8, 4572–4577.
- [16] Elizaveta Ya. Gatapova, et al., “Evaporation of a sessile water drop on a heated surface with controlled wettability,” *Colloids Surf. A.* Volume 441, 20 January 2014, Pages 776-785.
- [17] H. Yildirim Erbil, R. Alsan Meric, “Evaporation of Sessile Drops on Polymer Surfaces: Ellipsoidal Cap Geometry,” *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 35, 6867–6873.
- [18] R. Alsan Meric, H. Yildirim Erbil, “Evaporation of Sessile Drops on Solid Surfaces: Pseudospherical Cap Geometry,” *Langmuir* 1998, 14, 7, 1915–1920.
- [19] Tuan A.H. Nguyen, et al., “Theoretical and experimental analysis of droplet evaporation on solid surfaces,” *Chemical Engineering Science*, Volume 69, Issue 1, 13 February 2012, Pages 522-529.
- [20] Justin Rofeh, Luke Theogarajan, “Instantaneous tension measurements in droplet interface bilayers using an inexpensive, integrated pendant drop camera,” *Soft Matter*, 2020,16, 4484-4493.
- [21] M. Hoorfar, A. W. Neumann, “Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA),” *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 121, Issues 1–3, 13 September 2006, Pages 25-49.
- [22] P.J. Sáenz, et al., “Evaporation of sessile drops: a three-dimensional approach,” *Journal of Fluid Mechanics*, Volume 772, 10 June 2015, pp. 705 - 739.
- [23] K. Sefiane, “Self-excited hydrothermal waves in evaporating sessile drops,” *Appl. Phys. Lett.* 93, 074103 (2008).
- [24] A.M.J. Edwards, et al., “Density-driven flows in evaporating binary liquid droplets,” *Phys. Rev. Lett.* 121, 184501 – Published 1 November 2018.

- [25] Y. Li, et al., “Gravitational effect in evaporating binary microdroplets,” *Phys. Rev. Lett.* 122, 114501 – Published 18 March 2019
- [26] Y. Kita, et al., “Quantifying vapor transfer into evaporating ethanol drops in a humid atmosphere,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018,20, 19430-19440.
- [27] J. Hinrichs, et al., “An experimental and computational study on multicomponent evaporation of diesel fuel droplets,” *Fuel*, Volume 275, 1 September 2020, 117727.
- [28] Zhenying Wang, et al., “Wetting and evaporation of multicomponent droplets,” *Physics Reports*, Volume 960, 19 May 2022, Pages 1-37.
- [29] Yu-Shan Yeh, et al., “Characterizing the mass/force measurement capability of a microbalance,” *International Journal of Modern Physics: Conference Series Vol. 24*, 1360039 (2013).
- [30] M. J. Joyce, et al., “Evaporation of Sessile Drops: Application of the Quartz Crystal Microbalance,” *Langmuir* 2000, 16, 8, 4024–4033.
- [31] Elmar Bonaccorso, Hans-Jürgen Butt, “Microdrops on Atomic Force Microscope Cantilevers: Evaporation of Water and Spring Constant Calibration,” *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 1, 253–263.
- [32] Obaidur Rahman, et al., “Cross Capacitance Sensor for Insulation Oil Testing,” *IEEE Sensors Journal*, Volume: 21, Issue: 18, 15 September 2021.
- [33] Jorge Uc-Martín, et al., “Detecting the presence of nanoparticles in suspension in droplets with a coplanar differential capacitive sensor,” 2020 IEEE International Conference on Engineering Veracruz (ICEV).
- [34] F. Lemoine, G. Castanet, “Temperature and chemical composition of droplets by optical measurement techniques: a state-of-the-art review,” *Experiments in Fluids*, volume 54, Article number: 1572 (2013).
- [35] C.H. Jeong, et al., “Selective evaporation rate modeling of volatile binary mixture droplets,” *Int. J. Heat Mass Transfer*, Volume 178, October 2021, 121584.
- [36] H. Kim, H.A. Stone, “Direct measurement of selective evaporation of binary mixture droplets by dissolving materials,” *J. Fluid Mech.* Volume 850, 10 September 2018, pp. 769 - 783.
- [37] Tuan A. H. Nguyen, Anh V. Nguyen, “On the lifetime of evaporating sessile droplets,” *Langmuir* 28, 1924–1930 (2012).
- [38] T. Shimoda, et al., “A low-acceleration measurement using anti-vibration table with low-frequency resonance,” *Acta IMEKO*, Vol. 9 No. 5 (2020).

- [39] Brandon Murray, et al., “Quantifying the evaporation rate of sessile droplets using a quartz crystal microbalance,” *J. Appl. Phys.* 128, 035101 (2020).
- [40] Thomas Haschke, et al., “Sessile-drop-induced bending of atomic force microscope cantilevers: a model system for monitoring microdrop evaporation,” *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) 2273–2280.
- [41] Ismail Bilican et al., “Capacitive solvent sensing with interdigitated microelectrodes,” *Microsyst Technol*, 22, pages 659–668 (2016).
- [42] A. Guadarrama-Santanaa, et al., “Interdigitated capacitance sensors in the mm scale with sub-femtoFarad resolution suitable for monitoring processes in liquid films,” *Revista Mexicana de Física*, vol. 40, 2014.
- [43] Peng Sun, et al., “Visual measurement of the evaporation process of a sessile droplet by dual-channel simultaneous phase-shifting interferometry,” *Scientific Reports* volume 5, Article number: 12053 (2015).
- [44] Minxuan Kuang, et al., “Controllable Printing Droplets for High-Resolution Patterns,” *Adv. Mater.* 2014, 26, 6950–6958.
- [45] Y. Yu, et al., “Evaporation and coverage area of pesticide droplets on hairy and waxy leaves,” *Biosystems engineering*, Volume 104, Issue 3, November 2009, Pages 324-334.
- [46] Yayi Wei, Robert L. Brainard, “Advanced Processes for 193-nm Immersion Lithography,” *SPIE PRESS BOOK*, 2009.
- [47] T Heim, et al., “Deposition from a drop: morphologies of unspecifically bound DNA,” *J. Phys.: Condens. Matter* 17 S703 (2005).
- [48] Daniel Attinger, et al., “Fluid dynamics topics in bloodstain pattern analysis: Comparative review and research opportunities,” *Forensic Science International*. Volume 231, Issues 1–3, 10 September 2013, Pages 375-396.
- [49] Leila Bahmani, et al., “The study of drying and pattern formation of whole human blood drops and the effect of thalassaemia and neonatal jaundice on the patterns,” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 513, 5 January 2017, Pages 66-75.
- [50] T. A. Yakhno, V. G. Yakhno, “Structural evolution of drying drops of biological fluids,” *Technical Physics*, volume 54, pages 1219–1227 (2009).
- [51] Xiaolan Tang, et al., “A comparison of spreading behaviors of Silwet L-77 on dry and wet lotus leaves,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 325, Issue 1, 1 September 2008, Pages 223-227.
- [52] Poner el Artículo de uso del goteo para fabricar integrados.

REFERENCIAS

- [53] Mohammad Delirrad, Ali Banagozar Mohammadi, “New Methanol Poisoning Outbreaks in Iran Following COVID-19 Pandemic,” *Alcohol and Alcoholism*, Volume 55, Issue 4, July 2020, Pages 347–348.
- [54] Luke Yip, et al., “Serious Adverse Health Events, Including Death, Associated with Ingesting Alcohol-Based Hand Sanitizers Containing Methanol — Arizona and New Mexico, May–June 2020,” *MMWR Morb Mortal Wkly Rep.* 2020 Aug 14; 69(32): 1070–1073.
- [55] A.F.R. Silva, et al., “Resource recovery from sugarcane vinasse by anaerobic digestion – A review,” *Journal of Environmental Management*, Volume 295, 1 October 2021, 113137.
- [56] J. Belincanta, et al., “The brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics,” *Braz. J. Chem. Eng.* 33 (4), Oct-Dec 2016.
- [57] Resolución ANP N19 (in Portuguese) (Acceso: Febrero 2022) www.anp.gov.br
- [58] “Network of reference laboratories, research centers and related organizations for monitoring of emerging environmental substances” (Acceso: Enero 2023) <https://www.norman-network.net/>
- [59] Avinash Kumar Agarwal, et al., “Toxicity of exhaust particulates and gaseous emissions from gasohol (ethanol blended gasoline)-fuelled spark ignition engines,” *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2020,22, 1540-1553.
- [60] R. Valéry Roy, Leonard W. Schwartz, “On the stability of liquid ridges,” *Journal of Fluid Mechanics*, Volume 391, 25 July 1999, pp. 293 - 318.
- [61] C. A. Desoer, E. S. Kuh, “Basic circuit theory,” McGraw Hill international editions: Electrical and electronic engineering series, McGraw-Hill, 1 ed., 1969.
- [62] Charles K. Alexander, “Fundamentals of Electric Circuits,” 5th ed. Published by McGraw-Hill.
- [63] W. H. Hunter Woodward, “Broadband Dielectric Spectroscopy: A Modern Analytical Technique,” Chapter 1, pp 3-59. ACS Symposium Series Vol. 1375. February 24, 2021.
- [64] A. Barrera-Acevedo, et al., “Física y circuito equivalente de multicapas semiconductoras entre electrodos planos,” in *Memorias del LIX Congreso Nacional de Física*, 2016.
- [65] Fawwaz T. Ulaby, Umberto Ravaioli, “Fundamentals of applied electromagnetics”, 2015, Pearson Education, Inc.

- [66] Allan H. Robbins, Wilhelm C. Miller, "Circuit Analysis: Theory And Practice," 5 Ed. Cengage Learning, 2012.
- [67] Mohammad Ali, Toshihiro Hirai, "Relationship between electrode polarization and electrical actuation of dielectric PVC gel actuators", *Soft Matter*, 2012, 8, 3694.
- [68] Mahmoud Khademi, Dominik P. J. Barz, "Structure of the Electrical Double Layer Revisited: Electrode Capacitance in Aqueous Solutions," *Langmuir* 2020, 36, 4250–4260.
- [69] Anays Acevedo-Barrera, et al., "Viability and resolution of sensing hemolysis with a capacitive sensor," *Rev. Med. Hosp. Gen. Méx.* vol.83 no.1.
- [70] A. I. Ioanid, et al., "Static dielectric electrolyte permittivity in electric double layer," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, Jul-Sep 2011, Vol. 6 Issue 3, p. 1427-1434
- [71] Web: <https://www.globescientific.com/>
- [72] Web: <https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499>
- [73] B. Craig, "Predicting the Conductivity of Water-in-Oil Solutions as a Means to Estimate Corrosiveness," *Corrosion*, Vol. 54 (08), 1998.
- [74] Jung-Hoon Kim, et al., "Evaporation of Water Droplets on Polymer Surfaces," *Langmuir* 2007, 23, 11, 6163–6169.
- [75] C. Diddens, et al., "Modeling the evaporation of sessile multi-component droplets," *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 487, 1 February 2017, Pages 426-436.
- [76] The Engineering ToolBox (2006). Liquids - Vapor Pressures. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/vapor-pressure-d_312.html [Acceso Enero 2023].
- [77] Asur G. S., Miguel P. M. "Virtual instrumentation for biological process monitoring based on electric field perturbations", *Memorias Del Congreso Nacional De Ingeniería Biomédica*, 2(1), 144–148.
- [78] Charles W. Extrand, "Meniscus Formation in a Vertical Capillary Tube", *Langmuir* 2022, 38, 7, 2346–2353.
- [79] S Burbano, E Burbano, C Gracia, "Física general", Tébar flores ediciones, 2003
- [80] Stephen K. Wilson, Hannah-May D'Ambrosio, "Evaporation of Sessile Droplets", *Annual Review of Fluid Mechanics* 2023 55:1, 481-509.
- [81] Arnov Paul, et al., "Substrate concavity influenced evaporation mechanisms of sessile droplets," *Physics of Fluids* 33, 082003 (2021).

- [82] Dongyin Wu, et al., “Determination of contact angle of droplet on convex and concave spherical surfaces,” Volume 457, 18 August 2015, Pages 63-69.
- [83] Zhongyi Shen, et al., “Contact-free dielectric response measurement based on limit fitting by neural network,” IET Sci. Meas. Technol, Volume 15, August 202, Pages 499-507
- [84] Patrick P. Chavez. “Accurate Complex Permittivity Measurement with Two-Electrode Contact-Free Apparatus,” IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 25, No. 4; August 2018.
- [85] Rui Igreja, C.J. Dias, “Extension to the analytical model of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure,” Sensors and Actuators A, Volume 172, Issue 2, December 2011, Pages 392-399.
- [86] Neil C Bruce, et al., “Rough-surface capacitor: approximations of the capacitance with elementary functions,” Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 32, Number 20.
- [87] Charles H. Lehmann, “Geometría analítica,” LIMUSA; Primera edición, 1989.
- [88] C. W. Extrand, Sung In Moon, “Contact Angles on Spherical Surfaces,” Langmuir 2008, 24, 17, 9470–9473.
- [89] H. Hu, R. G. Larson, “Evaporation of a sessile droplet on a substrate,” J. Phys. Chem. B 2002, 106, 6, 1334–1344.
- [90] Yang Shen, et al., “Theoretical analysis of sessile evaporating droplet on curved substrate with interfacial cooling effect,” Langmuir 2020, 36, 20, 5618–5625.
- [91] Merve Dandan Doganci, et al., “Diffusion-controlled evaporation of sodium dodecyl sulfate solution drops placed on a hydrophobic substrate,” Journal of Colloid and Interface Science, Volume 362, Issue 2, 15 October 2011, Pages 524-531.
- [92] Sergey Semenov, et al., “Evaporation of Droplets of Surfactant Solutions,” Langmuir 2013, 29, 32, 10028–10036.
- [93] W. Chr. Heerens and F. C. Vermeulen, “Capacitance of Kelvin guard-ring capacitors with modified edge geometry”, Journal of Applied Physics, Vol. 46, No.6, June 1975.
- [94] Keysight Technologies, “Impedance Measurement Handbook A guide to measurement technology and techniques,” Application Note, 6th Edition.
- [95] Hao-Miao Yu, Yun He, “How to characterize capacitance of organic optoelectronic devices accurately. Chin. Phys. B, Vol. 27, No. 6 (2018) 067202.
- [96]. J. A. Carr; S. Chaudhary, “On accurate capacitance characterization of organic photovoltaic cells,” Appl. Phys. Lett. 100, 213902 (2012).

- [97] F. Mohd-Yasin, et al., “Low frequency noise measurement and analysis of capacitive micro-accelerometers”, *Microelectronic Engineering* Volume 84, Issues 5–8, May–August 2007, Pages 1788-1791.
- [98] A. Guadarrama Santana, A. Acevedo Barrera, J. Uc Martín. (2016). “Caracterización del proceso de volatilización de solventes líquidos con sensores de campo eléctrico”. Tercer Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica. Proceeding. (pp. 94–100).
- [99] Yuri O. Popov, “Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit,” *Phys. Rev. E* 71, 036313 – Published 28 March 2005.
- [100] Khellil Sefiane, et al., “Wetting and Evaporation of Binary Mixture Drops,” *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 36, 11317–11323.
- [101] Natalia Wiktorczyk-Kapischke, et al., “SARS-CoV-2 in the environment–non-droplet spreading routes,” *Sci. Total Environ.* Volume 770, 20 May 2021, 145260.
- [102] Penteadó JCP, et al., “Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica,” *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 5, 1038-1046, 2006.
- [103] Mahboobeh Rafieepoor Chirani, et al., “Environmental impact of increased soap consumption during COVID-19 pandemic: Biodegradable,” *Science of the Total Environment*, Volume 796, 20 November 2021, 149013.
- [104] Seyyed Alireza Mousavi, Farank Khodadoost, “Effects of detergents on natural ecosystems and wastewater treatment processes: a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, 26, pages 26439–26448 (2019).
- [105] SDS, puede alterar parámetros químicos y físicos del agua como el pH, la turbidez, la salinidad y la temperatura
- [106] Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama. [Croatian regulations on boundary limits of hazardous and other agents in the wastewater, in Croatian]. *Narodne novine* 40/1999.
- [107] Web: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/sial/55422>
- [108] R.T. Van Gaalen, et al., “The evaporation of surfactant-laden droplets: A comparison between contact line models,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 579, 1 November 2020, Pages 888-897.
- [109] Van Nguyen Truskett, Kathleen J. Stebe, “Influence of Surfactants on an Evaporating Drop: Fluorescence Images and Particle Deposition Patterns,” *Langmuir* 2003, 19, 20, 8271–8279.
- [110] James Eaves, Stephen Eaves, “Renewable corn-ethanol and energy security”. *Energy Policy*. Volume 35, Issue 11, November 2007, Pages 5958-5963.

REFERENCIAS

- [111] S. Phuangwongtrakul, et al., “Experimental study on sparking ignition engine performance for optimal mixing ratio of ethanol–gasoline blended fuels. *Applied Thermal Engineering*. Volume 100, 5 May 2016, Pages 869-879.
- [112] Filiz Karaosmanoğlu, et al., “Effects of a New Blending Agent on Ethanol–Gasoline Fuels,” *Energy Fuels* 1996, 10, 3, 816–820.
- [113] Muhammad Irshad, et al., “A miniaturized electronic sensor for instant monitoring of ethanol in gasohol fuel blends,” *RSC Adv.*, 2018, 8, 22952-22962.
- [114] Avinash Kumar Agarwal, “Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines,” *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 33, Issue 3, June 2007, Pages 233-271.
- [115] Lígia Bueno, Thiago R.L.C. Paixão, “A copper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of ethanol fuel with water,” Volume 87, 15 December 2011, Pages 210-215.
- [116] L.S.M. Wiedemann, et al., “Adulteration detection of Brazilian gasoline samples by statistical analysis,” *Fuel*, Volume 84, Issue 4, March 2005, Pages 467-473.
- [117] Monique K.-K. Figueiredo, et al., “Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method,” *Fuel*. Volume 91, Issue 1, January 2012, Pages 209-212.
- [118] Nicholas C. Speller, et al., “QCM virtual multisensor array for fuel discrimination and detection of gasoline adulteration,” *Fuel*, Volume 199, 1 July 2017, Pages 38-46.
- [119] Mustahsin Chowdhury, et al., “Rapid detection of fuel adulteration using microfabricated gas chromatography,” *Fuel*, Volume 286, Part 1, 15 February 2021, 119387.
- [120] K. Sefiane, L. Tadrist, M. Douglas, “Experimental study of evaporating water–ethanol mixture sessile drop: influence of concentration,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 46, Issue 23, November 2003, Pages 4527-4534.