

Determinación de concentración de metano con sensores semiconductores

ORDOÑEZ-MENDOZA, Aldo, FITZ-RODRÍGUEZ, Efrén, ESPINOSA-SOLARES, Teodoro, GONZÁLEZ-RANGEL, María del Carmen y VELÁZQUEZ-LÓPEZ, Noé

A. Ordoñez`, E. Fitz`, T. Espinosa `` , M. González`` y N. Velázquez````

`Departamento de Ingeniería Mecánica Agrícola, Universidad Autónoma Chapingo. km 38.5 carretera México-Texcoco, C.P. 56230, Chapingo, México

``Departamento de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Autónoma Chapingo. km 38.5 carretera México-Texcoco, C.P. 56230, Chapingo, México

````Departamento de Irrigación, Universidad Autónoma Chapingo. km 38.5 carretera México-Texcoco, C.P. 56230, Chapingo, México

efitzr@taurus.chapingo.mx

F. Pérez, D. Sepúlveda, R. Salazar, D. Sepúlveda (eds.) Ciencias Matemáticas aplicadas a la Agronomía. Handbook T-I.- ©ECORFAN, Texcoco de Mora, México, 2017.

## Abstract

The instruments used to determine the gas concentrations (such as,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) usually use infrared sensors (IR), which makes them very expensive. In this work it is proposed to develop a device based on semiconductor sensors, which are sensitive to low concentrations and are low cost. In particular it is proposed that with this device, methane concentrations ( $\text{CH}_4$ ) produced in a biodigester can be quantified. To determine methane concentration it was analyzed the conductivity change caused by air saturation with the biogas (55%  $\text{CH}_4$ ) extracted from an experimental biodigester. This procedure was conducted under normal environment conditions, evaluating the sensor dynamic response, during the air saturation process. Also, the sensor conductivity changes under low oxygen concentration also was analyzed. A possible application is looked for adapting these to an inline monitoring system for experimental biodigesters.

## 7 Introducción

El metano ( $\text{CH}_4$ ) es uno de los gases de efecto invernadero con mayor impacto a nivel mundial, y que contribuye al cambio climático. Una de las soluciones más comunes para disminuir este evento consiste en captar el metano producido durante la digestión anaerobia de desechos orgánicos. El estudio de este proceso presenta un reto por su gran complejidad, sin embargo existen parámetros indicadores para su control y monitoreo. Uno de estos parámetros es la cuantificación de la concentración de metano y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en el biogás producido.

La digestión anaeróbica es un proceso microbiano que produce biogás, el cual se compone principalmente de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ). La concentración de gas metano en el biogás producido en un digestor anaeróbico varía de acuerdo a las condiciones de producción. El principal método para la cuantificación de la concentración de  $\text{CH}_4$  es el análisis cromatográfico. Para este método se requiere de una muestra del biogás y medir el porcentaje de concentración de metano y dióxido de carbono en procesos de laboratorio. Esto resulta en la obtención de pocos datos y de alto costo; además, en de existir un número limitado de instrumentos para medir concentraciones de gases.

Algunos de los instrumentos para la detección más común, funciona con el principio de espectroscopia infrarroja, o espectroscopia acústica aunque estos resultan ser muy costosos.

Se propone como solución utilizar sensores semiconductores de óxido de metales, los cuales se pueden implementar para un sistema de monitoreo en línea. Estos sensores reaccionan ante la presencia de gases en el ambiente reduciendo su resistencia eléctrica mediante un material semiconductor a base de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), el cual al entrar en contacto con el gas metano y dióxido de carbono modifica sus propiedades conductivas, es decir la resistencia sensitiva se reduce, por consiguiente aumenta el voltaje de respuesta.

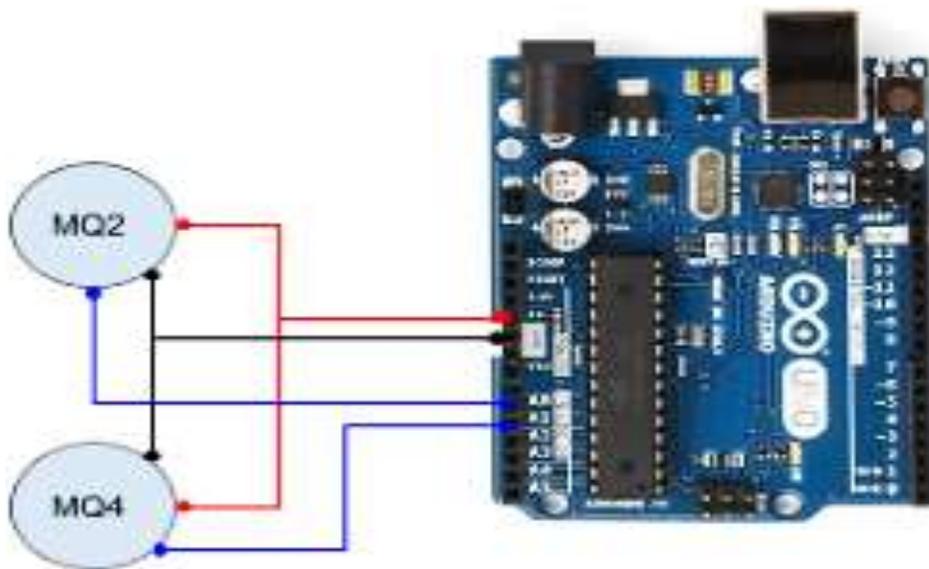
El óxido de estaño es un material capaz de modificar su conductividad ya que interactúa con las moléculas de gas presentes en el ambiente. Al absorber el oxígeno, la banda de conducción del material, expulsa los electrones absorbidos en forma de iones, lo cual deja una mayor superficie para la absorción de más electrones provenientes de los gases. La sensibilidad de los materiales basados en óxidos metálicos, cambia de acuerdo a los factores que influyen en las reacciones de su superficie, tales como composición química, modificación de la superficie, arreglos micro-estructurales, temperatura y humedad en el medio de interacción (Isolde et al, 2001).

## 7.1 Materiales y métodos

En el desarrollo del sistema de monitoreo en línea se implementaron dos sensores de gas (MQ2 y MQ4) de tipo semiconductor, basados en óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y diseñados para la detección de gases combustibles. Estos sensores trabajan a 5 V, con una resistencia de calentamiento a 5 V, bajo condiciones ambientales de hasta 10 000 ppm (MQ4) y 20 000 ppm (MQ2) de metano, en condiciones estándares de 21% de oxígeno, a una temperatura de 20°C y 65% de humedad relativa.

Los sensores se conectaron a un microcontrolador de plataforma abierta (Arduino UNO). Ambos sensores se conectaron a una fuente de 5 V y a tierra del mismo controlador. Los datos se transmitieron vía entradas analógicas A0 y A1 (Figura 7).

**Figura 7** Conexión de sensor MQ2 y MQ4 al microcontrolador Arduino UNO



Ambos sensores, requieren de un tiempo de precalentamiento, lo cual se logra con el suministro de 5 V y un elemento resistivo, antes de empezar a tomar lecturas. Se desarrolló un algoritmo (AnalisisMatlab.ino) y se implementó en el microcontrolador para realizar el proceso de calentamiento y de lectura de los sensores (Figura 7.1a).

En una primera etapa se tomaron lecturas aire del ambiente (a 21% de  $\text{O}_2$ ) e inmediatamente se saturó el volumen con biogás a una concentración del 55% de  $\text{CH}_4$ . Para determinar la respuesta de los sensores, se grafican los datos obtenidos.

En una segunda etapa se llenó el contenedor (una bolsa de plástico) con gas a bajas concentraciones de oxígeno, en donde se colocaron los sensores. Para eso se utilizó una jeringa de 25 mm, con la que se obtienen las muestras de gas del digestor experimental. El biodigestor es parte del equipamiento del Laboratorio de Bioprocesos de la Universidad Autónoma Chapingo (Figura 7.1b).

**Figura 7.1** a) Material empleado durante la prueba de sensores y b) Digestor anaeróbico experimental

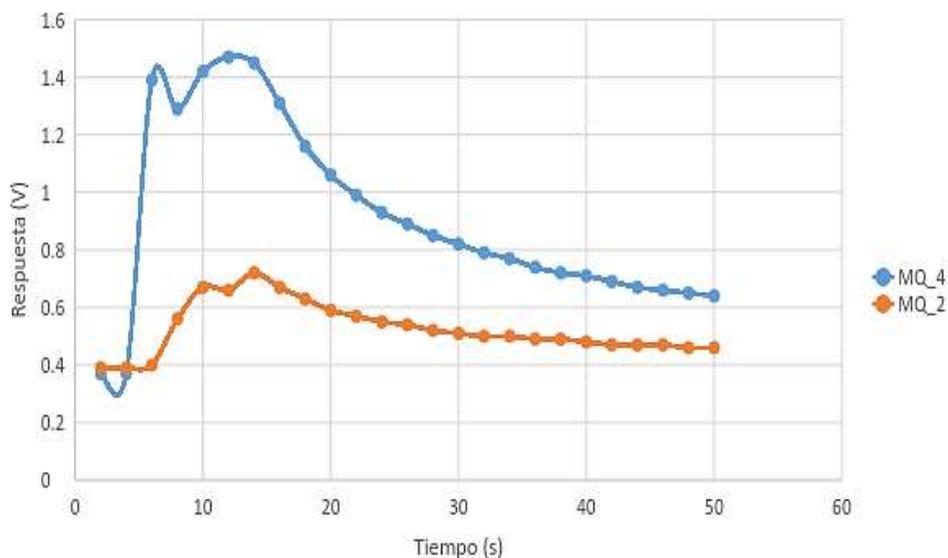


Los resultados obtenidos se grafican para analizar el cambio de conductividad que se observó en cada uno de los sensores. De acuerdo al comportamiento de los sensores se repitió el experimento 2 veces, en un periodo de medición de 60 segundos.

## 7.2 Análisis y discusión de resultados

Como se observa en los resultados (Gráfico 7), la respuesta de los sensores, a condiciones ambientales y a un 21% de  $O_2$ , el sensor MQ4 muestra una sensibilidad más alta (1.5 V) en un tiempo de 15 s, mientras que el MQ2 solo registra un voltaje de 0.7 V como máximo. Sin embargo, ambos sensores muestran sensibilidad en la presencia del gas metano.

**Gráfico 7** Lecturas de sensores MQ2 y MQ4, a una mezcla de aire al 21% de  $O_2$

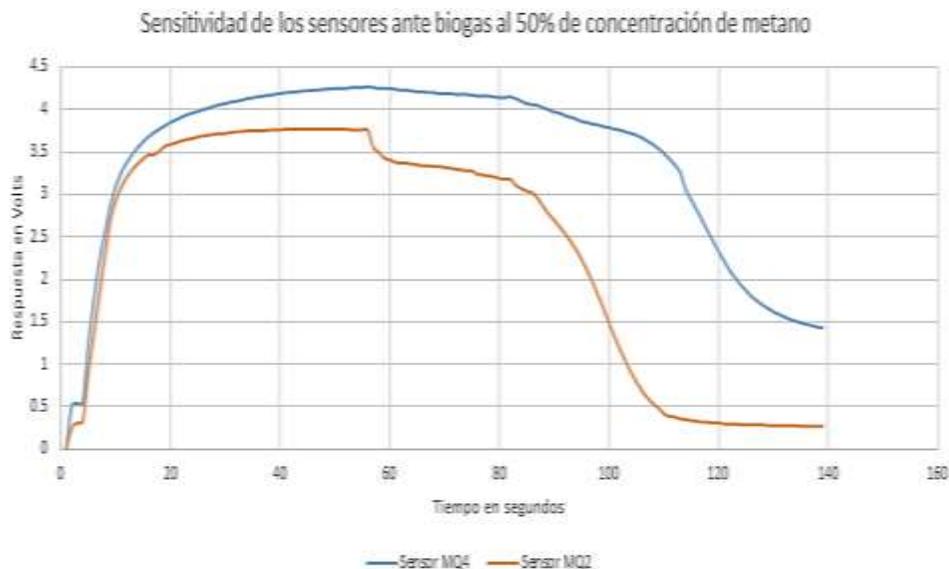


Los resultados obtenidos muestran datos interesantes en cuanto al sensor MQ2, pues la respuesta en cuanto a voltaje (Gráfico 7.1), se muestra la comparación entre los dos sensores durante un intervalo de 140 s.

La respuesta de ambos sensores, durante los primeros 10 segundos fue muy similar, y a los 20 s ambos sensores alcanzaron un punto de saturación, estabilizándose las lecturas del voltaje a 3.5 V (MQ2) y 4 V (MQ4) a los 35 s. Se puede observar que cuando el biogás se retiró de la probeta el sensor MQ2 reaccionó inmediatamente para luego disminuir su voltaje analógico de respuesta, pero se observó que el tiempo de respuesta fue de hasta 20 segundos ya que durante este tiempo la gráfica el comportamiento fue descendiendo linealmente a una razón del 2% aproximadamente. Después de este lapso de respuesta se registra una razón de cambio de hasta 10% logrando una respuesta estable a 50 s después de bajar la concentración de metano a valores ambientales. Mientras que para el sensor MQ4 el tiempo de respuesta cuando se expone a concentración ambiental fue de hasta 20 s después manteniendo un descenso en respuesta analógica del 2.6% durante 30 s aproximadamente, su tasa de cambio aumentó al 8.6% durante 20 s hasta que se estabilizó con una respuesta analógica de 1.5 V (Gráfico 7.1).

Durante la prueba los dos sensores experimentaron un cambio de voltaje debido al cambio de la resistencia eléctrica del sensor, se aprecia una diferencia considerable a pesar de estar basados en el mismo principio de funcionamiento, lo cual tiene explicación por tratarse de sensores fabricados para tener diferentes resistencias ante la presencia de diversos gases, esta diferencia se debe principalmente a la influencia que pueden tener los aditivos que constituyen al material sensitivo.

**Gráfico 7.1** Respuesta del sensor MQ2 y MQ4



### 7.3 Conclusiones

Los sensores semiconductores son muy sensibles a concentraciones bajas de metano, mientras que estos trabajan en condiciones ambientales normales de temperatura, humedad, presión y concentración de oxígeno. Cuando el sensor MQ2 se colocó en un medio de baja concentración de oxígeno fue capaz de mantenerse dentro de un rango aceptable para la medición, es decir registró un voltaje máximo de 3.7 V, manteniendo un comportamiento estable.

Por otro lado, el sensor MQ4 por resultar más sensible a las bajas concentraciones de oxígeno, este llega a un punto de saturación, pues se mantiene sin bajar la tensión eléctrica durante un periodo muy prolongado, lo que indica que esta característica no nos permitirá medir concentraciones de al menos el 50% de metano en un ambiente saturado de biogás.

El sensor MQ2 tiene un rango de medida aceptable por su dominio durante la medición este podría trabajarse para elaborar una curva de calibración que nos permita establecer su comportamiento ante distintas concentraciones de metano en el biogás, aunque existe incertidumbre en cuanto al periodo de tiempo durante el cual se pueden mantener datos confiables, condiciones ambientales de trabajo y la precisión del sensor. Para utilizar el sensor MQ4 se requiere caracterizar el sensor ante las condiciones de trabajo sometidas durante la prueba, ya que existen aspectos muy importantes como el punto de referencia "off-set" para su uso general.

#### 7.4 Referencias

Bothi, Kimberly Lynn. "Characterization of biogas from anaerobically digested dairy waste for energy use." May. 2007.

Isolde et al. "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance." *Sensors and Actuators B: Chemical* 73.1 (2001): 1-26.

Parajuli, Prakash. "Biogas measurement techniques and the associated errors." (2011).

Wang, Chengxiang et al. "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors." *Sensors* 10.3 (2010): 2088-2106.

Yiwen Liu, Keshab R. Sharma, Sudhir Murthy, Ian Johnson, Ted Evans & Zhiguo Yuan. «On-line monitoring of methane in sewer air.» *Scientific Reports*, 2014: 8.