



INFORME TÉCNICO

ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE POLIANILINA

LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Vázquez Victorio Gabriela*, Elizalde Torres Josefina, González Cardel Mario.

MARZO 2009

** Estudiante de Ingeniería Química, FQ-UNAM*

ÍNDICE

	Página
Resumen	4
Nomenclatura	5
Introducción	5
Capítulo 1. ESCALAMIENTO	10
1.1. Sistema original.	10
1.2. Sistema escalado y comparación con el sistema original.	11
1.3. Funcionamiento del sistema. Componentes.	13
1.3.1. Soportes del sistema.	16
1.4. Sistema de alimentación de los gases.	17
1.5. Sistema electrónico.	19
Capítulo 2. SENSADO DE CO₂	20
2.1. Sensado de gas Amoniaco (NH ₃) comparando sistemas original y escalado.	20
2.2. Sensado de gas Dióxido de Carbono (CO ₂) con el sistema escalado.	22
Capítulo 3. METODOLOGÍA	26
3.1. Alineación Óptica.	26
3.2. Balanceo de puente óptico.	29
3.3. Manejo de gases.	30
3.4. Adquisición de datos.	34
3.5. Caracterización por espectroscopía UV-Visible.	37
Capítulo 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	39
4.1. Intervalo Dinámico.	39
4.2. Tiempo de respuesta.	40
4.3. Sensibilidad.	43
4.4. Linealidad.	45
4.5. Repetibilidad.	47
4.5.1. Espectroscopía UV-Visible.	47
CONCLUSIONES	50

ANEXO	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

RESUMEN.

Debido a que actualmente la contaminación del aire enfrenta un problema de control, se observa la importancia que tiene la detección de gases tóxicos y por ende el desarrollo de instrumentación para tal fin. Una de las tendencias actuales de la Química Analítica es la búsqueda de tecnologías que permitan desarrollar: métodos de análisis rápidos y baratos, instrumentación sencilla (portátil) y; análisis *in situ*, en tiempo real (López, 2005). Es por ello que en este proyecto se plantea el escalamiento a menor dimensión de un sistema sensor de gases tóxicos basado en películas de polianilina (PANI). Con el sistema original se obtuvieron resultados favorables en la detección de NO_2 y NH_3 , se compararon con el sistema escalado, probando con NH_3 . Se caracterizó el sistema escalado la sensibilidad de la PANI probando el gas CO_2 obteniéndose resultados favorables en un rango de detección de 300 a 1000 partes por millón.

NOMENCLATURA.

ACGIH American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Organización de profesionales de organismos gubernamentales o instituciones educativas que participan en la seguridad y los programas de salud.

CO₂ Dióxido de Carbono.

λ Longitud de onda.

LED Light-Emitting Diode. Diodo emisor de luz.

NO₂ Dióxido de Nitrogeno.

NH₃ Amoniacó.

PANI Polianilina.

ppm Partes por millón. 1 ppm corresponde a 1 µg/g, 1 mg/kg ó 1 mg/L.

PVC Policloruro de Vinilo.

TLV - TWA (Valor límite umbral - Media ponderada en el tiempo): es la concentración, como media ponderada temporal, durante una jornada laboral de ocho horas (40 horas a la semana) a la cual se puede estar expuesto de manera repetida sin sufrir efectos adversos.

TLV – STEL (Valor límite umbral - Límite de exposición a corto plazo): es la concentración a la cual se puede estar expuestos durante un periodo breve (normalmente, 15 minutos) sin sufrir irritación, daños crónicos o irreversibles o un deterioro susceptible de aumentar daños por accidente, perjudicar la capacidad de autoprotección o reducir el rendimiento.

INTRODUCCIÓN

Monitorear los gases peligrosos para la calidad del aire, seguridad o control de procesos es una tarea compleja. Al contrario que con otros parámetros, en los que las medidas son directas como voltaje, temperatura, humedad, etc., la medida de gases es más complicada.

Existen cientos de gases diferentes y se encuentran en diferentes proporciones. Cada aplicación tiene unos requerimientos únicos. Por ejemplo, unas aplicaciones requieren la detección de un gas específico sin tener en cuenta las lecturas de otros gases de fondo. Otras situaciones pueden requerir las concentraciones de cada gas en una determinada área.

La mayor parte de los sensores no son específicos para un determinado gas sino que son sensitivos a un grupo o familia de gases. Para seleccionar un sensor o un sistema de detección de gases y conseguir el resultado óptimo se debe conocer los sensores disponibles y sus características de respuesta a varios gases. Tal es el caso de los sensores utilizados para determinar la calidad del aire, ya que ésta es una mezcla de gases.

Las principales fuentes de emisión de contaminantes en nuestro medio provienen de:

- Emisiones industriales.
- Emisiones por vehículos de motor.
- Contaminación en los hogares.
- Emisiones producidas por la incineración de basura.

Dióxido de Carbono (CO₂)

Es el principal gas causante del efecto invernadero. Se origina a partir de la combustión de carbón, petróleo y gas natural. En estado líquido o sólido produce quemaduras, congelación de tejidos y ceguera. La inhalación es tóxica si se encuentra en altas concentraciones, pudiendo causar incremento del ritmo respiratorio, desvanecimiento e incluso la muerte. Límites de exposición: TLV

(como TWA): 5000 ppm; 9000 mg/m³. (ACGIH 1997-1998). TLV (como STEL): 30,000 ppm; 54,000 mg/m³. (ACGIH 1997-1998) (FISQ, 2008).

Efecto invernadero.

El efecto invernadero es uno de los principales factores que provocan el calentamiento global de la Tierra, debido a la acumulación de los llamados gases invernadero CO₂, agua (H₂O), ozono (O₃), metano (CH₄) y Clorofluorcarbonos (CFC's) en la atmósfera.

El dióxido de carbono (CO₂) constituye el enlace indispensable que une al Sol con la Tierra por el intercambio bioquímico que permite que la energía luminosa se incorpore a los sistemas vivientes.

El ciclo natural del carbono, como sabemos, se ha alterado considerablemente como producto de la contaminación ambiental y la velocidad e intensidad con la que las plantas pueden utilizarlo en la fotosíntesis no es suficiente como para evitar que este gas se acumule en la atmósfera.

La quema de combustibles fósiles que mantuvieron por miles de años al carbono sedimentado en las profundidades y que ahora son utilizados como gas, petróleo y gasolina, ha puesto en circulación (en la atmósfera) enormes cantidades de carbono.

Sensores de CO₂

En la actualidad, debido a los múltiples usos del gas CO₂ y de las implicaciones ambientales que tiene, son de gran importancia los sensores CO₂ tanto en procesos fisiológicos como industriales. El análisis de este gas ha sido estudiado por absorción de infrarrojo principalmente. Recientemente, varios materiales sensibles en sistemas de monitoreo y control de CO₂ han sido desarrollados. Sin embargo, la mayoría de estos sensores operan a altas temperaturas. El mecanismo de este tipo de dispositivos esta basado en el comportamiento de adsorción o desorción de las moléculas de CO₂

Uno de los sistemas desarrollados recientemente opera con un polímero semiconductor, la polianilina (PANI) y su funcionamiento se basa en la variación de la conductividad eléctrica de la PANI en relación a la concentración del gas adsorbido sobre ésta (Takeda, 2000).

La adsorción de las moléculas de un gas, en una película de PANI, provocan un cambio de color, y por tanto un cambio en la transmitancia óptica de la película de PANI, este cambio es medido utilizando un puente nulo de dc, el cual entrega un voltaje proporcional al cambio en la transmitancia óptica (Argueta *et al*, 2000)

Fenómenos de adsorción y desorción.

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades.

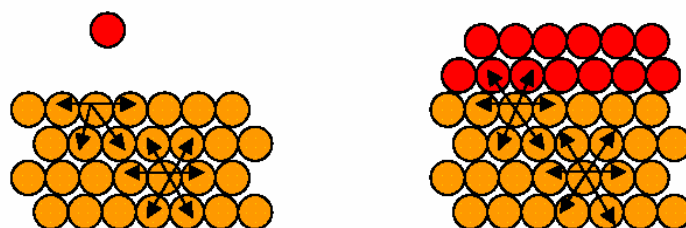


Figura 1.0. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie. En la figura 1 se observa, por ejemplo, como las moléculas de un gas son atraídas por las fuerzas de cohesión de la superficie de un sólido. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. El proceso inverso de la adsorción es la desorción.

Es importante no confundir este fenómeno con el de absorción, el cual, es un proceso en el que las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda.

Por otro lado tenemos el proceso de desorción de la superficie, que es la expulsión de una molécula adsorbida en la superficie, con lo cual se propicia el degasamiento del material.

También puede propiciar la desgasificación del adsorbente por exposición de la superficie a un elevado vacío. Es necesario mencionar que para conseguir una buena limpieza de la superficie, en algunas ocasiones se fluye un gas inerte sobre el adsorbente a elevadas temperaturas.

Los fenómenos de adsorción de un gas en una superficie pueden describirse mediante modelos matemáticos como lo son las isotermas de adsorción.

En el laboratorio de Materiales y Nanotecnología, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET, UNAM), son aprovechadas las propiedades ópticas de la PANI para llevar a cabo la detección de los gases, ya que al entrar en contacto con el gas a sensar, la película lo adsorbe y como consecuencia existe un cambio de color en la película delgada de PANI, pasa de un estado base de color verde a un estado oxidado de color azul, estos cambios son medidos con un puente óptico nulo de dc (Elizalde-Torres *et al*, 2004), que permite medir la transmitancia óptica de la película.

Anteriormente ya se contaba con un dispositivo capaz de detectar la presencia de gases tóxicos, el cual tiene como elemento sensor una película delgada de PANI, los inconvenientes de este sistema, con el que se había estado trabajando, eran, principalmente, la necesidad de un espacio muy amplio y que no podría ser desplazado con facilidad de un lugar a otro y existen interferencias luminosas. Es por ello que se presenta la idea de reducir las dimensiones de dicho sistema, es decir, se propone un escalamiento del mismo.

A continuación se presentan las diferentes etapas en las que se desarrolló el trabajo que se presenta en este informe.

1. ESCALAMIENTO.

1.1. Sistema original.

Como ya anteriormente se mencionó, en el laboratorio de materiales y nanotecnología, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET, UNAM), se ha tenido interés en aprovechar las propiedades ópticas de la PANI para llevar a cabo la detección de gases tóxicos y/o contaminantes, por tal motivo se han venido desarrollando dispositivos con este fin.

El Sistema Optoelectrónico original se muestra en la figura 1.1, utilizado para medir la sensibilidad de elementos sensores de gases a base de películas semiconductoras de PANI, este sistema fue probado con gases amoníaco y dióxido de nitrógeno, arrojando resultados favorables (fig. 1.2), obteniéndose señales de transmitancia óptica dadas en diferencia de voltaje, causadas por la adsorción o desorción de gas en los elementos sensores mencionados.



Figura 1.1. Sistema óptico desarrollado en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET, UNAM)

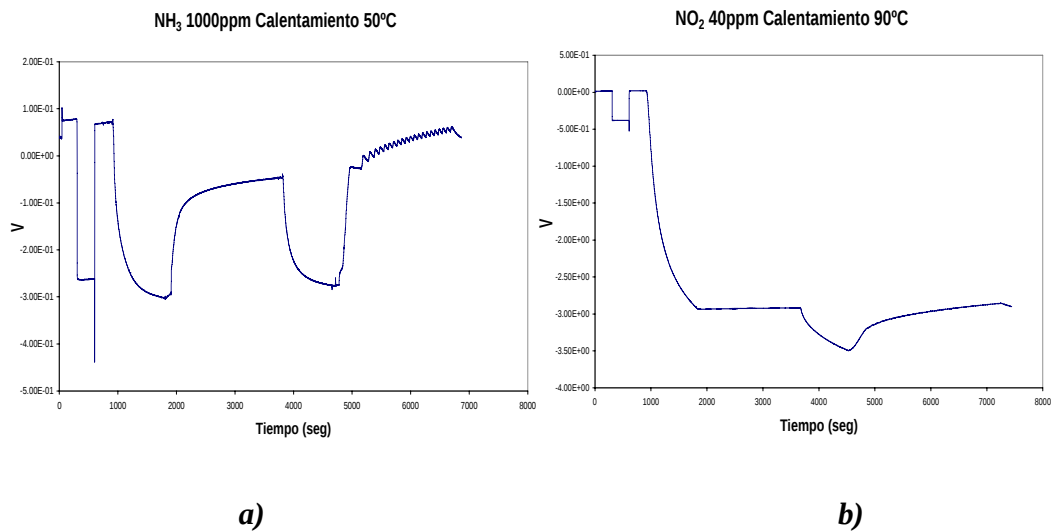


Figura 1.2. Procesos de adsorción y desorción del gas a) NH₃ a 1000 ppm y calentamiento a 50 °C; b) NO₂ a 40 ppm y calentamiento 90 °C. Datos obtenidos con el sistema original.

El sistema original, como podemos observar en la fotografía (fig. 1.1) un sistema robusto, se encontraba montado sobre unas placas metálicas donde la calibración no era muy sencilla, era lo que más tiempo consumía, por lo cual se cambió la placa por un riel que permite que sea fácil la calibración y es posible desplazarlo de un lugar a otro al reducir sus dimensiones y estar dentro de una carcasa que le sirve de caja para ser movido.

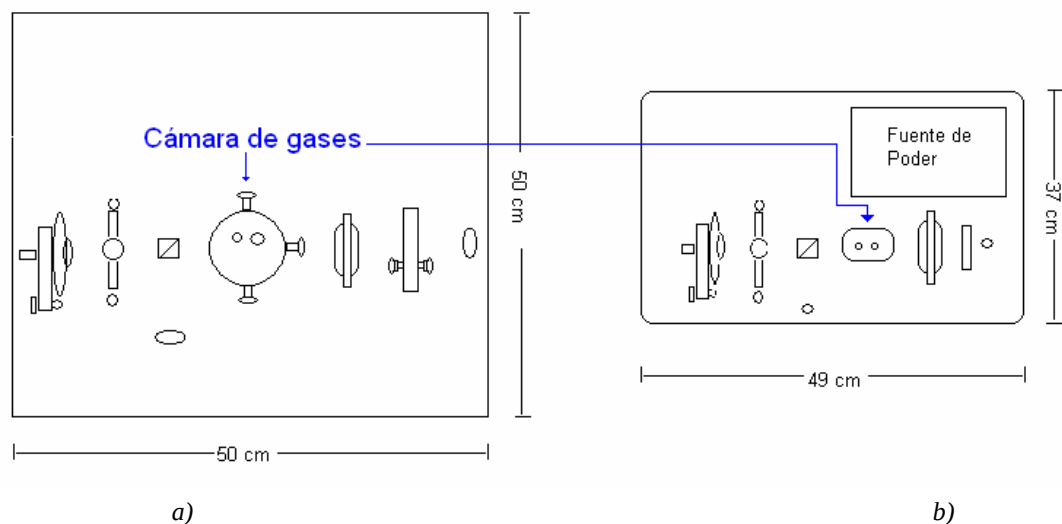
1.2. Sistema escalado y comparación con el sistema original.

Una reducción en el espacio ocupado, plantea un escalamiento del sistema, de modo que el sistema podría hacerse portátil y ser trasladado, fijando los componentes dentro de una carcasa que lo hiciera seguro de transportar.

El sistema escalado ya se encuentra montado en una carcasa acondicionada para soportar los componentes de nuestro sistema, los cuales son básicamente los mismos con los que ya se había trabajado, con excepción de la cámara de gases donde se soporta la película expuesta a los flujos de gases, la cual tuvo que reducirse en tamaño. Las bases sobre las que estaban montadas las

componentes se cambiaron puesto que también fue diseñado un riel óptico y las monturas necesarias, que facilitan la alineación del sistema óptico. Más adelante se describirá con detalle cada una de las partes del sistema.

En la figura 1.3 se muestra la comparación esquemática entre los arreglos experimentales a y b., Se observa, en la fig. 1.3 a), que la cámara de gases es de tamaño menor en el nuevo sistema, en ella es depositada la película y expuesta a los gases. En la figura 1.4, se muestra las fotografías del arreglo experimental a y b.



*Figura 1.3. Espacio ocupado por el sistema óptico. a) Arreglo original de los componentes del sistema;
b) Componentes localizados en el espacio del chasis de PC.*



a)

b)

Figura 1.4. Fotografía comparación de sistemas. a) Sistema original; b) Sistema escalado

1.3. Funcionamiento del sistema.

El funcionamiento de ambos arreglos experimentales, figura 1.4 a) y b), es básicamente el mismo, salvo por el sistema de calentamiento, el cual se retiró debido a que el material de la nueva cámara no soporta temperaturas elevadas (100 °C). La figura 1.5 muestra esquemáticamente el arreglo de los principales componentes del sistema sensor de gases.

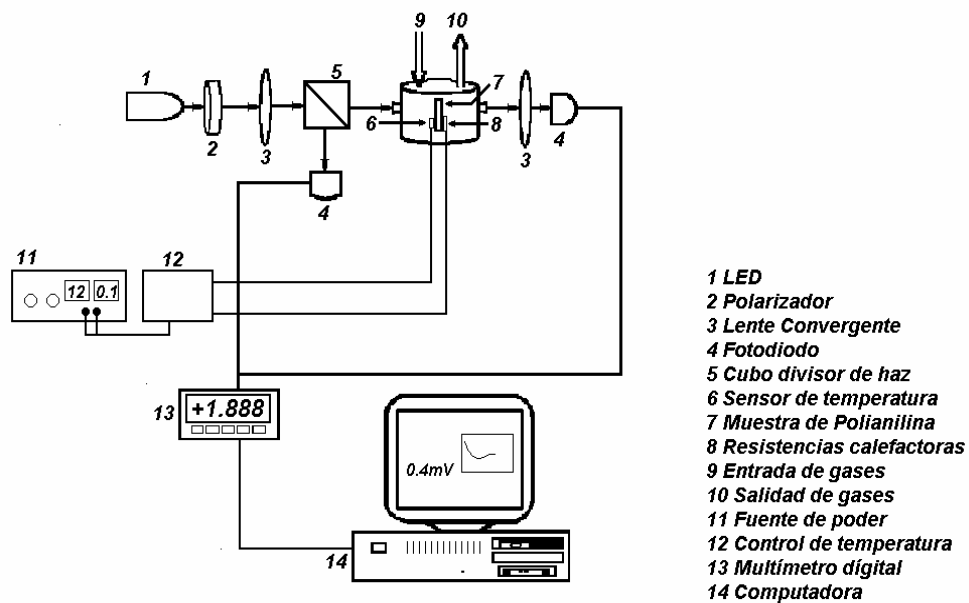


Figura 1.5. Esquema del arreglo experimental original

La fuente de emisión del haz que se incide en la película para medir la transmitancia óptica es un LED de color rojo, como el que se muestra en la figura 1.6, el cual, dentro del espectro electromagnético ocupa la región de $\lambda = 632.8$ nm, la elección de trabajar en esta región obedece a que los fotodiodos (detectores) son más sensibles a la región del rojo del espectro visible, además de que los cambios en el color de la PANI se encuentran en otra región del espectro. El LED, junto con el polarizador, se encuentran montados en el dispositivo mecánico que se muestra en la figura 1.6, el cual nos permite girar el polarizador para seleccionar la componente de la luz que nos da la intensidad que se requiere, además de que nos facilita el balanceo del puente óptico.

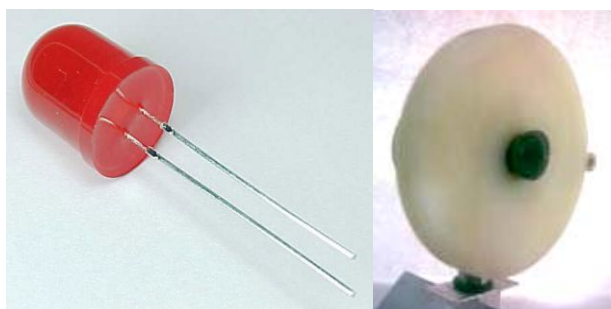


Figura 1.6. LED rojo de alta intensidad y dispositivo en el que se encuentra montado junto con el polarizador.

Una vez que obtenemos un haz polarizado, éste pasa por una lente convergente, la cual nos ayuda a dirigir el haz para hacerlo más puntual y no tener tanta dispersión de luz. Posteriormente el haz es dividido en un cubo divisor de haz polarizado, con la finalidad de obtener una señal de referencia, esto es, la mitad del haz es incidido en un detector (fotodiodo) al que denominamos *de referencia* y la otra parte continua su camino hacia el resto del sistema.



Figura 1.7. Componentes del sistema, de derecha a izquierda: cubo divisor de haz, lente convergente y al fondo sistema con polarizador y LED.

Una vez tomada nuestra referencia, la porción del haz que continúa su trayecto a través del sistema entra a la cámara de gases, dentro de ella se encuentra un soporte especialmente diseñado que soporta nuestra película de PANI (ver Anexo I, planos 5 y 6), el material del soporte de las placas es PVC y esta diseñado para dejar pasar el haz de luz a través de la película de PANI, además también permite el paso del gas a través de toda la cámara. La cámara, donde se coloca la película que estará en contacto con el flujo de gas a detectar, esta fabricada en acrílico y tiene un volumen de 30 mL como se muestra en la figura 1.8, la cámara cuenta con dos tapas laterales transparentes las cuales pueden removerse para introducir el soporte de la película. El gas, o la mezcla de gases entran y salen a través de dos pequeños pivotes que posee la cámara, los cuales se observan en las figuras 1.8 a) en la parte posterior de la cámara y 1.8 b) del lado derecho de la cámara.

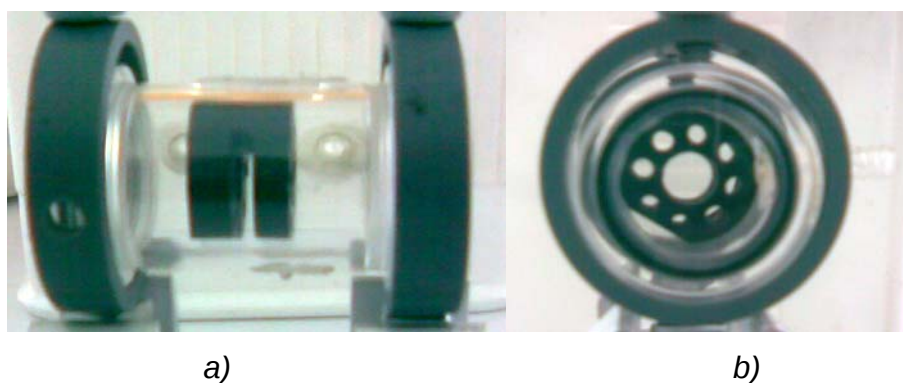


Figura 1.8. Cámara de donde se pone en contacto el elemento sensor y el flujo de gas a detectar.

Una vez que el haz pasa por la película de PANI, éste sale por el otro extremo de la cámara, y debido a la posible existencia de difracciones de luz, nuevamente se hace pasar a través de una lente convergente, con la finalidad de que al segundo detector (*de medición*) le llegue un haz lo más puntual posible. En la figura 1.9 se muestra la lente convergente por la que pasa el haz que sale de la cámara.



Figura 1.9. Componentes del sistema, de Izquierda a derecha: cámara, lente convergente y soporte del detector de medición.

1.3.1. Soportes del sistema.

Los componentes del sistema se encuentran soportados dentro de una carcasa que antes fuera el chasis de una computadora, (fig. 1.10) este chasis fue pintado de negro para evitar reflejos de la fuente de luz en las paredes y acondicionado a las necesidades de nuestro sistema. Adicionalmente se diseñó un riel óptico con la finalidad de que los componentes del sistema se puedan alinear más fácilmente (ver anexo 1, plano 1). También fueron diseñadas nuevas monturas para poder sujetar los componentes del sistema óptico. En las figuras 1.11 y 1.12 se observa el riel óptico y las monturas diseñadas sobre las que se soportan los componentes del sistema.



Figura 1.10. Chasis de computadora utilizado para contener al sistema óptico.



Figura 1.11. Riel óptico diseñado y monturas que soportan los componentes del sistema.

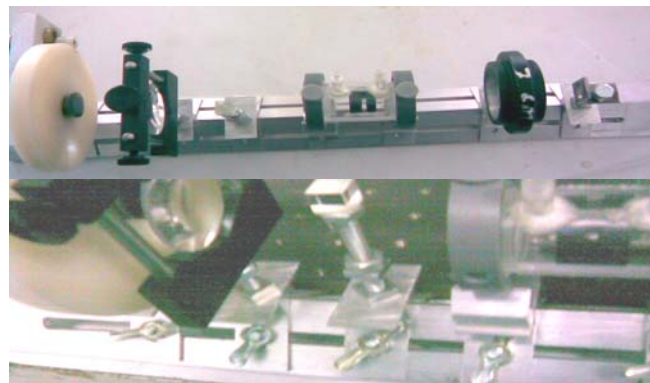


Figura 1.12. Componentes del sistema óptico montados en el riel y las bases que lo sujetan a éste.

1.4. Sistema de alimentación de los gases.

Otra parte importante para la caracterización de nuestros elementos sensores es el sistema de gases ya que para poder caracterizar a las películas es necesario cambiar y conocer las concentraciones de los gases a los que es expuesta la película. Para este trabajo experimental se utilizó un flujo de dos gases a sensar,

amoníaco y dióxido de carbono, diluidos en gas nitrógeno como y también se emplea para desorber el gas de la película de PANI.

En este caso se cuenta con tanques de gas con una concentración máxima de 1000 partes por millón (ppm), estos tanques son conectados a unos medidores de flujo (fig. 1.13) que nos permiten regular el flujo total deseado y la concentración del gas que se desea detectar. Para realizar la mezcla que se va a poner en contacto con la película delgada de PANI, se conecta el tanque de NH_3 o CO_2 , según el gas a determinar, a uno de los medidores y en el otro se conecta al tanque de N_2 , gas empleado para diluir la mezcla, y de acuerdo a la concentración que se desee de gas, se prepara la mezcla haciendo pasar el flujo de cada gas que se requiere a una pequeña probeta (fig. 1.13) y de ahí, la mezcla, pasa hacia la cámara donde se encuentra la película de PANI.

El flujo de gas (83 mL/min) entra por a la cámara y el gas saliente es burbujeado a una solución que lo neutraliza, esta solución varía de acuerdo al tipo de gas que se este utilizando. Para el caso de NH_3 se burbujea en una solución de bicarbonato de sodio y el CO_2 simplemente en agua.

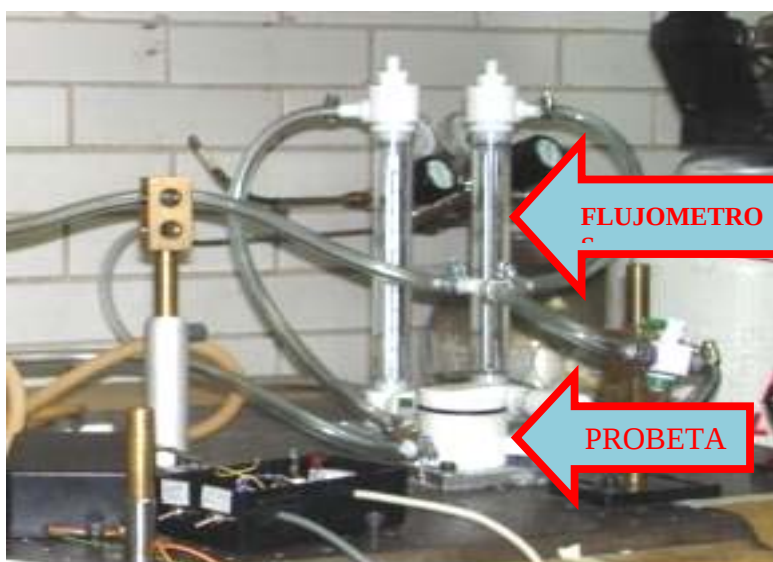


Figura 1.13. Flujometros y mezclador de gases.

1.5. Sistema electrónico.

Nuestro sistema también cuenta con un circuito electrónico (figura 1.14), el cual interpreta las señales enviadas por los fotodetectores, debido a la intensidad del haz de luz. Los fotodetectores envían una señal de voltaje, tenemos así que el voltaje de salida lo podemos describir con la ecuación (1.1)

$$V_S = -(i_r - i_m)R, \quad (1.1)$$

o bien por la ecuación (1.2):

$$V_S = (i_m - i_r)R. \quad (1.2)$$

Así, el voltaje de salida es proporcional a la diferencia de las corrientes, siendo el valor de la resistencia la constante de proporcionalidad, por lo que la señal registrada es un voltaje proporcional a la transmitancia óptica de la muestra en el interior de la cámara de gases. El circuito utilizado se muestra en la figura 1.14.

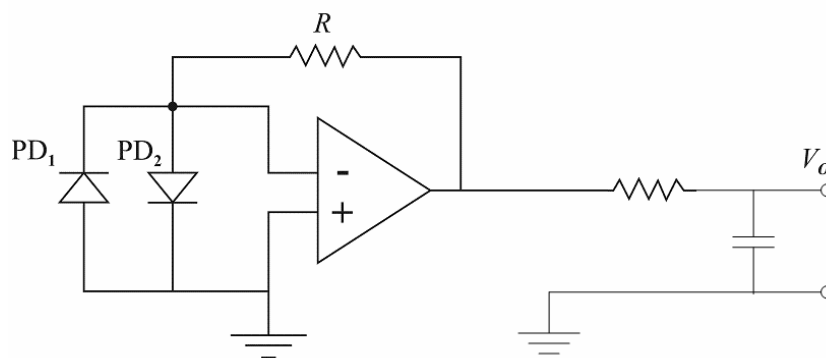


Figura 1.14. Circuito electrónico que utiliza el sistema.

Posteriormente esta señal de la diferencia de voltajes, enviada por el circuito es registrada por un multímetro digital, el cual a su vez esta conectado a una

computadora que nos permite realizar la adquisición de datos para su posterior interpretación. En la figura 1.15 se muestra como se observa el sistema conectado a estos dispositivos, mientras se realizan las pruebas de detección.



Figura 1.15. Vista externa del sistema mientras se realiza una prueba de detección de gases.

2. SENSADO DE CO₂.

2.1. Sensado de gas Amoniaco (NH₃) comparando sistemas: original y escalado.

Como se mencionó anteriormente, el sistema que se ha venido desarrollando ha sido probado para la detección de gases como referencia (fig. 1.2). En este trabajo se retomó esta información para poder calibrar el equipo, ya que el sistema se ha probado ampliamente en la detección de este gas, inclusive se cuenta con un modelado de los procesos de adsorción y desorción para este gas realizados con el arreglo experimental original (Vázquez *et al*, 2007).

Como se observa en la figura 2.1, el gas amoniaco y la superficie de la película de PANI son suficientemente afines para generar un cambio significativo en la transmitancia óptica de ésta, esto se observa como un cambio de voltaje, es decir, como una disminución del voltaje en el caso de la adsorción y un aumento o recuperación en el caso de la desorción, también podemos ver que se desorbe de manera sencilla, puesto que en este caso, bastó con pasar un flujo de 500 ml/min,

de gas N_2 por 900 segundos, aproximadamente, para observar una recuperación en la transmitancia óptica de la película (nuevamente se aprecia un aumento en la señal de voltaje). En este caso (fig. 2.1), en la segunda desorción se observa que, adicional al flujo de N_2 , el sistema original contaba con un sistema calefactor para acelerar este proceso, elevando la temperatura hasta 90 °C.

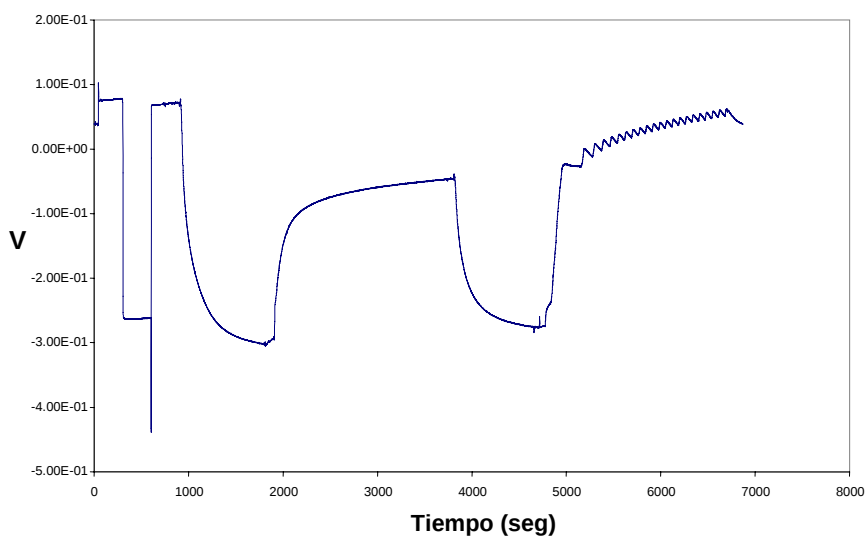


Figura 2.1. Gráfico de voltaje en función del tiempo, para dos ciclos de adsorción-desorción de gas NH_3 (1000 ppm) llevado a cabo con el sistema original.

Una vez montados los componentes del sistema en su nuevo contenedor, se inició con las pruebas de detección de gas amoníaco con la finalidad de comparar los resultados con los obtenidos en el arreglo experimental original. En la figura 2.2 se muestra el gráfico de los voltajes obtenidos con el sistema escalado, en un proceso de adsorción y desorción de gas amoníaco. Este nuevo arreglo experimental no cuenta con sistema de calentamiento ya que no lo requiere.

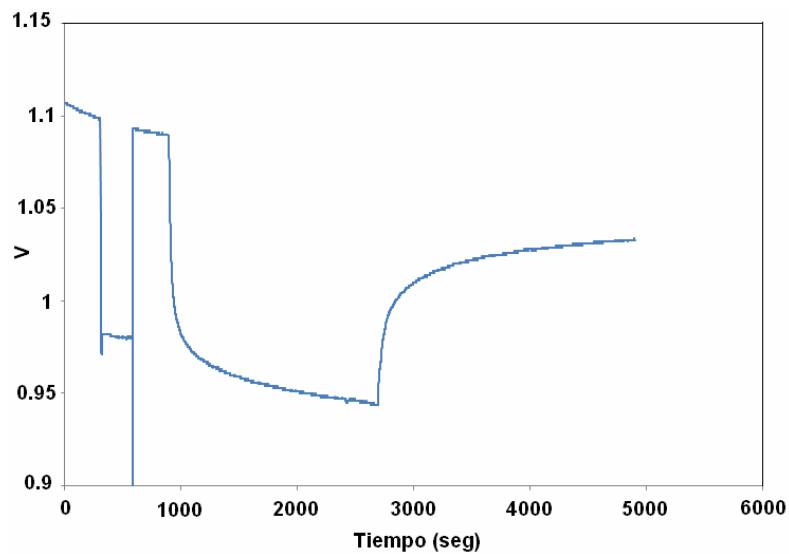


Figura 2.2. Gráfico de voltaje en función del tiempo, para un ciclo de adsorción-desorción de gas NH_3 (500 ppm) llevado a cabo con el sistema escalado.

2.2. Sensado de gas Dióxido de Carbono (CO_2) con el sistema escalado.

Se inició probando el sistema escalado con gas amoniacado y ya una vez que se obtuvo una señal de voltaje mostrando la adsorción de amoniacado por la PANI, se continuaron con pruebas del gas dióxido de carbono, la figura 2.3 muestra los resultados de los voltajes obtenidos para una concentración de CO_2 de 500 ppm.

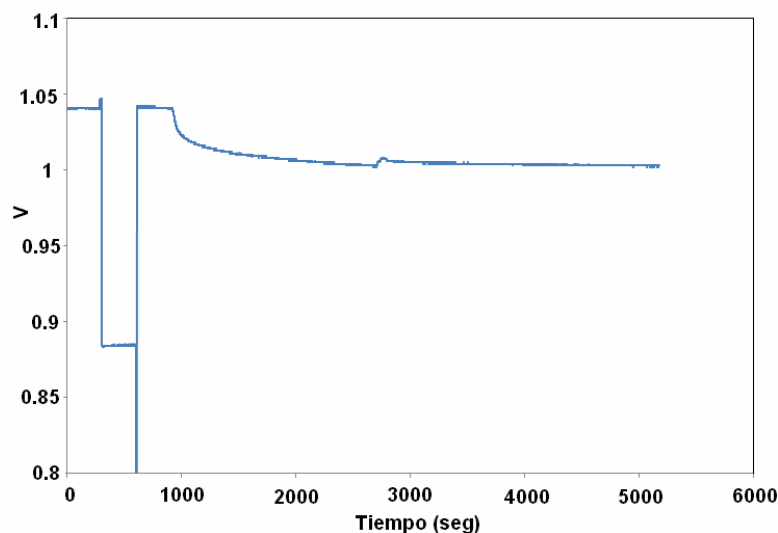


Figura 2.3. Gráfico de voltaje en función del tiempo, para un ciclo de adsorción-desorción de gas CO_2 (500 ppm) llevado a cabo con el sistema escalado.

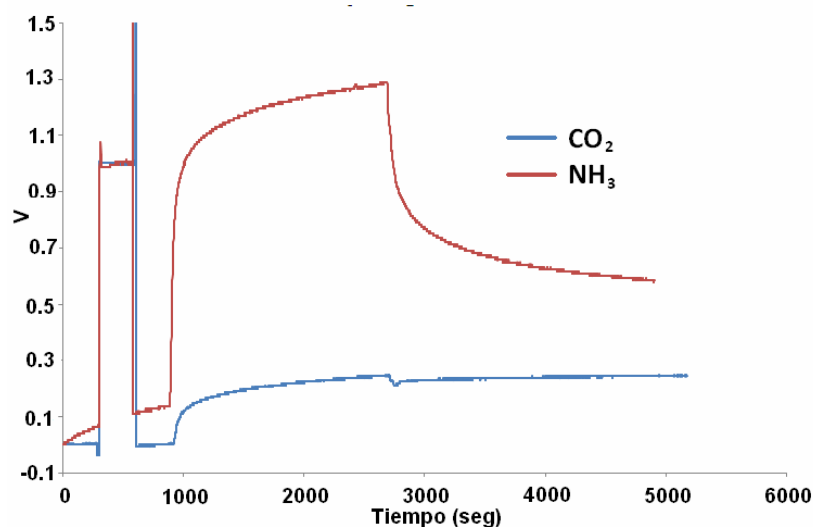


Figura 2.4. Comparación en los procesos de adsorción y desorción de CO_2 y NH_3 , [500 ppm].

Si comparamos las figuras 2.2 y 2.3 observamos que la señal que recibimos del proceso de adsorción del dióxido de carbono es muy pequeña comparada con la que se obtiene en el caso del amoníaco. Inclusive si graficamos ambos resultados (fig. 2.4) esta diferencia es más notoria, esto nos indica que la adsorción y desorción de los gases sobre las películas de PANI dependen de la naturaleza de cada gas.

Debido a que en la literatura lo que más se reportan, son cambios en las propiedades eléctricas de la PANI al adsorber el CO_2 (Ogura *et al*, 2000), no se cuenta con antecedentes que indiquen el comportamiento óptico en la adsorción de este gas por las películas de PANI. Por esta razón, inicialmente, se eligieron concentraciones arbitrarias para tener una idea de la sensibilidad de las películas a este gas.

La primera concentración con la que se trabajó fue 1000 ppm, esto debido a que es la concentración máxima que nos entrega el tanque del gas con el que se alimenta al sistema. Adicionalmente, esto nos daría una idea de la máxima señal que se esperaría, y en función de esta concentración proponer diluciones de otras concentraciones de trabajo. La siguiente concentración que se propuso fue de 100

ppm, pero aquí la señal de voltaje era muy pequeña e incluso podría pensarse que la resolución del multímetro podría interferir en estos resultados, por lo que se descartó dicha concentración.

Posteriormente se pensó en una concentración intermedia, por lo que la siguiente propuesta fue de 500 ppm. Se observaron señales más claras, aunque aun pequeñas. Con esto se propuso una concentración más baja, 300 ppm, la cual nos arrojó la señal más pequeña que podría ser representativa sin que la resolución del multímetro se viese reflejada en los resultados.

En la figura 2.5 se muestran algunos resultados de estas pruebas a diferentes concentraciones de gas CO_2 , en ella se muestra como, aun cuando la señal es pequeña en todos los casos en comparación con las que se obtienen con otro tipo de gas, por ejemplo amoniaco, existe una notoria diferencia entre las señales de cada una de las diferentes concentraciones.

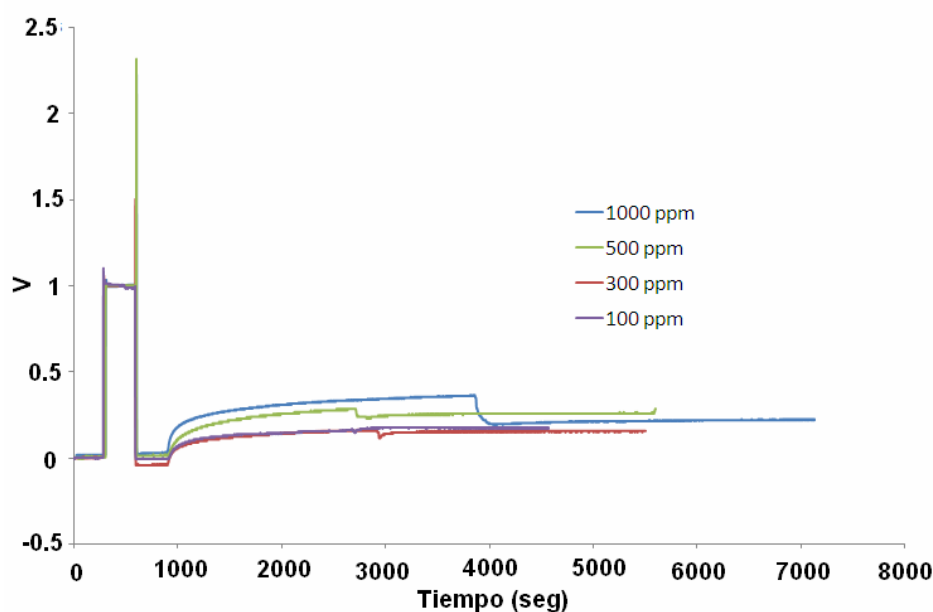


Figura 2.5. Adsorción de CO_2 , a diferentes concentraciones, sobre la PANI.

En la figura 2.5 se puede observar que la señal de voltaje a 100 ppm no muestra diferencia significativa en su respuesta, cuando se le hace pasar flujo de N_2 , lo cual nos dice que esta concentración no puede ser detectada de manera

confiable. Es por ello que se propuso que el intervalo de concentraciones de CO_2 a detectar sería de 300 a 1000 ppm.

La poca respuesta a este gas puede explicarse recordando las propiedades de la PANI explicadas en el Capítulo de Antecedentes, donde se menciona que la fórmula general de la PANI es $((-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}')_y(-\text{B}-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-)_{1-y})$, además sabemos que, $1-y$ describe el estado de oxidación: $1-y=0$ quiere decir polímero reducido (leucomeraldina); $1-y=0.5$ quiere decir polímero oxidado a la mitad (Emeraldina); $1-y=1.0$ polímero completamente oxidado (pernigranilina) y además, también recordemos que la polianilina sólo es conductora en su estado oxidado y que la sal de emeraldina (ES, estado oxidado al 50%) tiene un color verde oscuro. Si esta sal se pone en contacto con una solución básica, se transforma en la fase de base emeraldina (EB), que es un material aislante de color azul-violeta. Por lo que en este caso se utiliza la polianilina en su estado oxidado.

De esta manera pensemos que al tener la sal en su estado oxidado, al menos en un 50%, tenemos espacios donde las moléculas de gas pueden interaccionar con la superficie del sólido y quedarse adheridas a ella. En el caso del amoníaco, la presencia de un par de electrones libres en la molécula, facilita esa interacción, mientras que en el dióxido de carbono no existe ese par, aunque podría pensarse que la interacción puede darse por la existencia de resonancia después de un largo tiempo de exposición. Esto se ilustra en la figura 2.6.

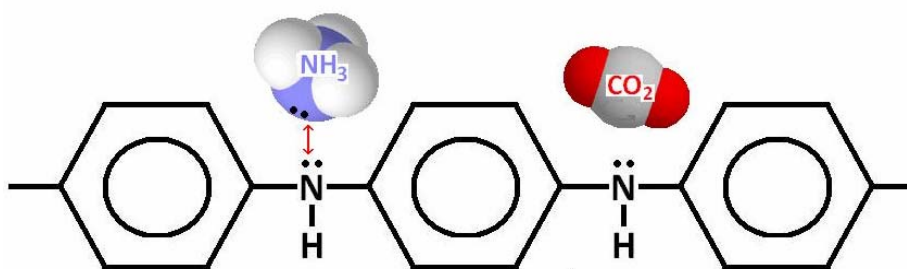


Figura 2.6. Esquema que muestra las interacciones de las moléculas de los gases con la superficie de la PANI.

Es por ello que la adsorción de CO_2 nos da señales pequeñas de diferencia de voltaje, sin embargo, podemos observar que a partir de una concentración de 300

ppm, estos cambios pueden apreciarse mejor en función de las diferentes concentraciones a las que es expuesta la película de PANI.

Una vez que se probó que la película es sensible al gas CO_2 y que se terminó un intervalo de concentraciones que va de 300 a 1000 ppm, se realizaron diversas pruebas para comprobar repetitividad de estos resultados, así como para poder caracterizar la adsorción de este gas en las películas delgadas de PANI.

3. METODOLOGÍA

3.1. Alineación Óptica

Una vez que todo nuestro arreglo experimental se montó dentro de su nuevo contenedor y que los componentes ópticos se montaron en las bases y el riel óptico diseñados, es necesario alinear los componentes para evitar, en la medida de lo posible, las dispersiones en el haz de luz utilizado para medir el cambio en la transmitancia óptica debido a la adsorción de los gases sobre las películas de PANI.

Para poder alinear nuestro sistema se cuenta con bases que pueden ser desplazadas a lo largo del riel óptico, además, estas bases también pueden ajustarse en cuanto a la altura de los componentes. La ventaja que nos da el tener estas bases montadas sobre el riel óptico (diseñado para este sistema) es que se evita el desplazamiento de los componentes fuera de la línea que nos marca el riel, como se muestra en la figura 3.1, de esta manera sólo tenemos que ajustar las alturas y las distancias entre los componentes.

En la figura 3.1 también se observa como las bases que soportan los componentes ópticos se encuentran sujetas al riel óptico por medio de unas mariposas y unos tornillos, de tal manera que cuando se requiera de un

desplazamiento a lo largo del riel, baste con liberar la tensión de la mariposa, desplazar la base y volverla a presionarla para fijarla nuevamente al riel.

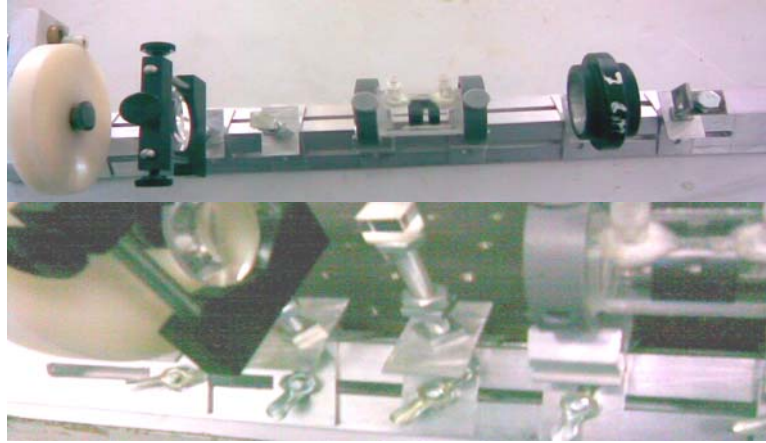


Figura 3.1. Componentes del sistema óptico montados en el riel óptico y las bases que lo sujetan a éste.

De esta manera, tenemos un sistema que resulta más fácil de alinear ópticamente, lo cual es una ventaja respecto al arreglo anterior. Cabe mencionar que la alineación del sistema no tiene que realizarse antes de cada una de las pruebas, básicamente se realiza cuando se cambia alguno de los componentes o varios componentes son retirados, sin embargo, es conveniente que antes de la realización de las pruebas se verifique que los componentes no tengan desviaciones de esta alineación que puedan ser significativas en los resultados obtenidos. A continuación se describe brevemente el procedimiento a seguir para alinear el sistema.

Debido a que el LED se encuentra montado en un dispositivo mecánico junto con el polarizador (como se describió en el segundo capítulo de esta tesis), este es el componente con el que se inicia la alineación ya que su altura está condicionada a la altura máxima de la carcasa donde se deposita el sistema, además debe evitarse el roce del disco giratorio de este dispositivo con el riel óptico. Una vez que se fija la altura y posición de este dispositivo que contiene al LED y al polarizador, se enciende el LED y, con ayuda de una pantalla, un cartoncillo

blanco por ejemplo, se sigue el camino del haz a través de cada uno de los componentes.

El siguiente componente que se ajusta es la lente convergente, se verifica primero la altura, de modo que el haz pase por la parte central de la lente y se coloca a la distancia del cubo divisor donde se aprecie que el haz se convierte en el punto más pequeño y claro. Una vez que se fija esta distancia se procede de manera similar con el divisor de haz. Es importante que el haz este lo más centrado al divisor puesto que esto, como se explicará más adelante, nos ayudará a obtener un balanceo adecuado del puente óptico. Una vez ajustada la altura del divisor y la distancia a la cual el haz queda dentro del área de la cara del divisor se continúa con la alineación de la cámara donde se deposita la película de PANI.

Para alinear el sistema no es necesario que se coloque la película de PANI dentro de la cámara, pero si que se encuentre colocado el soporte diseñado para colocar a ésta, de tal manera que se haga coincidir el paso del haz con el orificio del soporte, evitando la pérdida en la intensidad del haz o dispersiones de este, esto se logra ajustando la altura de las bases que soportan la cámara de tal manera que colocando la pantalla en el extremo de la cámara (opuesto al haz proveniente del divisor) se observe que no hay una obstrucción en el paso del haz.

Debido a que a través de su paso por los diferentes componentes, el haz comienza a dispersarse, se hace necesario el paso por una segunda lente convergente, la cual análogamente a lo que se hizo con la primera, se alinea conjuntamente con la base del segundo fotodetector (medición). Esto es, se ajusta la altura de la lente convergente y antes de fijarla al riel, se ajusta la altura de la base del fotodetector y se fijan las distancias entre ambas donde se aprecie el punto más pequeño en el detector.

El fotodetector de referencia, el cual no se encuentra montado sobre el riel óptico, simplemente se alinea con respecto al divisor de haz de manera que coincida el haz con el centro del fotodetector.

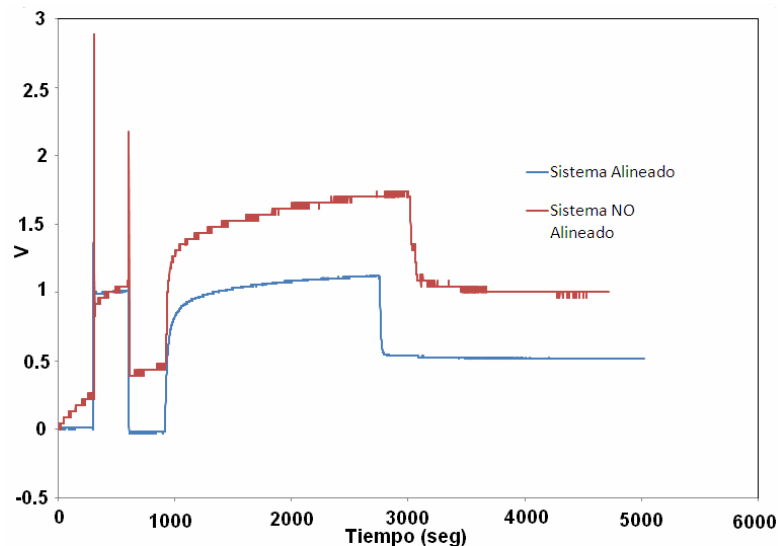


Figura 3.2. Comparación de resultados con el sistema alineado y no alineado.

Esta parte de la experimentación es muy importante debido a que se ha encontrado que si el sistema no se encuentra bien alineado se puede perder intensidad en la señal o de tener señales con ruido o poco claras, por lo que es importante que aún cuando no se realice antes de cada prueba, se verifique periódicamente la alineación de los componentes. La figura 3.2 nos muestra una comparación de resultados, cuando el sistema se encuentra alineado (línea azul) y no alineado (línea roja).

3.2. Balanceo de puente óptico.

El balanceo del puente consiste en hacer que las intensidades de luz que llegan a los fotodetectores sea la misma o lo más parecida posible, de tal manera que al conectarlos al circuito que realiza la diferencia de estas señales, y este a su vez al multímetro, obtengamos un valor de 0 V ó un valor muy cercano. El balanceo de

este puente se realiza mediante el dispositivo en el que se encuentran montados el LED y el polarizador,

El polarizador tiene como función “filtrar” una de las componentes (resultantes de las sumas de los campos eléctricos de la luz incidente) que emite el haz del LED, por tanto, al girar el disco (de color blanco en la fig. 3.3) al que se encuentra unido, lo que provocamos es el giro del polarizador para elegir la componente que nos de la misma intensidad en los haces que llegan a cada uno de los fotodetectores. Este disco se gira manualmente y para un ajuste más preciso se gira el perno que se encuentra en la parte de atrás del disco.

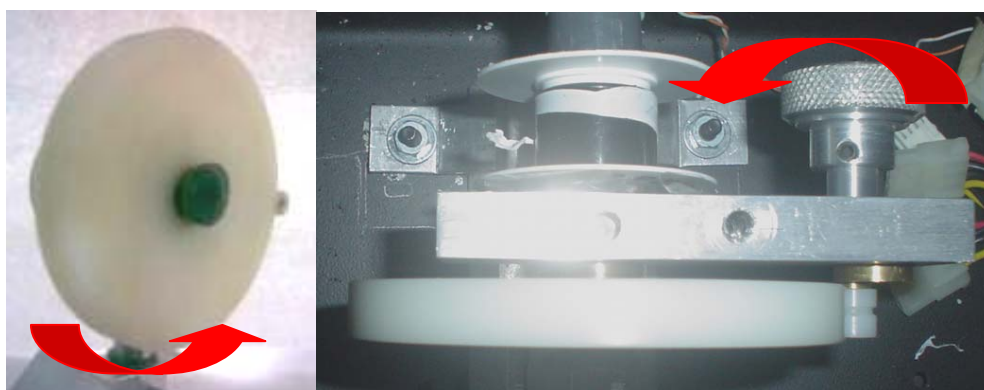


Figura 3.3. Vista frontal y superior del dispositivo que nos permite la alineación del puente óptico.

3.3. Manejo de gases.

Otra parte importante de la metodología es la mezcla de los gases para la obtención de las diferentes concentraciones a detectar por las películas. El sistema de mezclado se describió en el un capítulo anterior de este informe.

Se mencionó con anterioridad, que en el trabajo experimental se utilizaron dos gases a sensar, NH_3 y CO_2 , adicionalmente se utiliza gas nitrógeno como gas inerte para diluir la concentración de los gases y también para desorber, a los mismos, de la película de PANI.

También se mencionó que se cuenta con tanques de gas comerciales, en el caso del Nitrógeno el tanque utilizado es de la marca INFRA, de alta pureza (99.9997 %), El tanque de CO₂ con el que se cuenta, también de la marca INFRA, tiene una concentración de 1000 ppm (balance Nitrógeno). El tanque con el que se suministra amoníaco, es de la marca PRAXAIR y tiene una concentración de 1000 ppm (balance Nitrógeno). Estos tanques son conectados directamente a los medidores de flujo que nos permiten regular el flujo total deseado.

Los medidores de flujo que se utilizan en el sistema de mezclado (fig. 3.4) son de la marca Gilmont Instruments Inc., de dos diferentes tamaños de tubo (2 y 200), los cuales cuentan con un software (Gilmont Flow) que nos permite establecer las escalas a utilizar dependiendo el tipo de gas a medir, así como de las condiciones a las que se estén operando estos medidores de flujo.



Figura 3.4. Medidores de flujo marca Gilmont Instruments.

El software que incluyen los medidores de flujo nos despliega una tabla con los valores de flujo (mL/min) a los que equivale cada una de las divisiones de nuestro tubo, que van de 0 a 100. Para poder desplegar esta tabla, el software nos pide introducir algunos parámetros como son: especificaciones sobre el equipo (tamaño de tubo, tipo de flotador, número de serie), el fluido a utilizar (líquido o gas) y las

condiciones de operación. En nuestro caso, se operó a condiciones de presión y temperatura ambiente. Esta tabla nos es útil para saber en donde ubicar, en la escala de nuestro medidor, y obtener el flujo deseado (fig. 3.5)

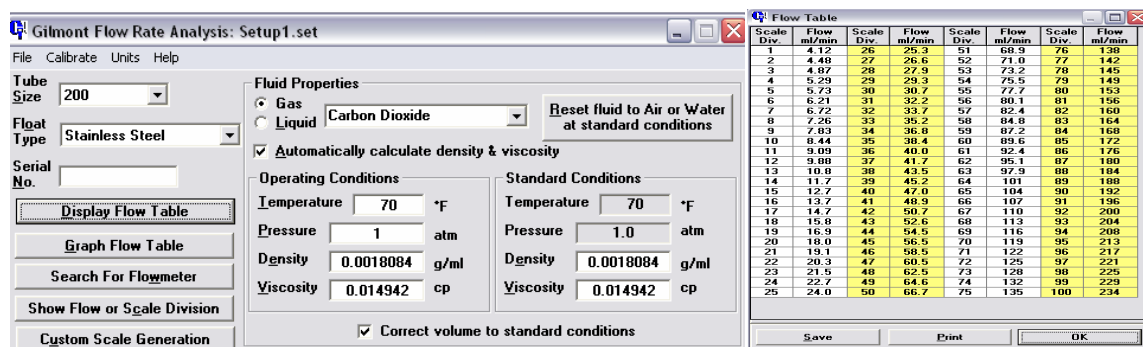


Figura 3.5. Ventana del software Gilmont flow.

Una vez que se establece la concentración del gas a sensor que se desea suministrar, es necesario realizar un sencillo cálculo para establecer el flujo de cada uno de los gases a mezclar que se debe hacer pasar por cada medidor de flujo, para que posteriormente se mezclen en la probeta y sea introducido a la cámara donde se pondrá en contacto con la película de PANI. Los pasos para este cálculo se enumeran a continuación:

- Se fija el flujo total a entrar en la cámara (flujo de la mezcla del gas a sensor y de N₂), en este caso se estableció un flujo de 83 mL/min.
- Debido a que conocemos la concentración del gas proveniente del tanque, así como la concentración requerida y el flujo total, utilizamos la siguiente fórmula $C_1V_1 = C_2V_2$, donde C es la concentración y V el volumen o en este caso el flujo de la mezcla, y sustituyendo valores, por ejemplo para una concentración de 500 ppm de NH₃ o CO₂, tenemos: (1000 ppm)(83 mL/min) = (500 ppm) V₂
- Si despejamos V₂, obtendremos el valor del flujo que se permite pasar a través del medidor de flujo, para este ejemplo será de 41.5 mL/min.
- Se busca este valor en la tabla desplegada por el software y se obtiene la escala a la que equivale en la división del tubo.

- Para obtener el flujo de N_2 que se debe suministrar, se resta al flujo total (83 mL/min) el flujo del gas a sensor, el cual se obtuvo en los pasos anteriores, por ejemplo, $83 - 41.5 = 41.5$ (mL/min)
- Una vez obtenido el flujo de N_2 , se busca su correspondencia en la escala del medidor del flujo, con ayuda de la tabla que anteriormente se obtuvo con el software incluido en los medidores (fig. 3.5).

Una vez conocidos los flujos necesarios de cada uno de los gases, dependiendo de la concentración que se requiere, se procede a realizar la mezcla de gas. La figura 3.6 muestra una fotografía de nuestro sistema de mezclado. Los medidores de flujo se encuentran conectados al manómetro que nos permite regular el paso del gas a los medidores de flujo, el gas continúa su camino hacia la probeta (donde se realiza la mezcla) y ésta envía la mezcla de los gases al interior del sistema. También en la figura se puede apreciar que uno de los medidores tiene opción de paso directo hacia dentro del sistema, este es el medidor de nitrógeno, ya que cuando se lleva a cabo la desorción con este gas, no es necesario mezclarlo y se pasa directo el flujo del gas.

El frasco que se observa al fondo de la fotografía (fig. 3.6) es donde se hace burbujear el gas que sale de la cámara, esto con el fin de que los residuos del gas reaccionen con agua o una solución de carbonato, contenida en este frasco, y posteriormente puedan neutralizarse y desecharse. Cabe mencionar que mientras se manipulan los flujos para realizar la mezcla, estos no pasan al sistema, sino que son burbujeados en la solución y sólo cuando ya se tiene el flujo estable y con la concentración deseada se hace pasar al sistema.

Es importante que en el sistema no existan fugas ya que se trabaja con gases que pueden traer riesgos a la salud, para lo cual deben de tomarse precauciones al cambiar los tanques verificando la inexistencia de fugas aplicando pequeñas cantidades de agua con jabón en las conexiones de las mangueras así como en las entradas de los flujómetros,.

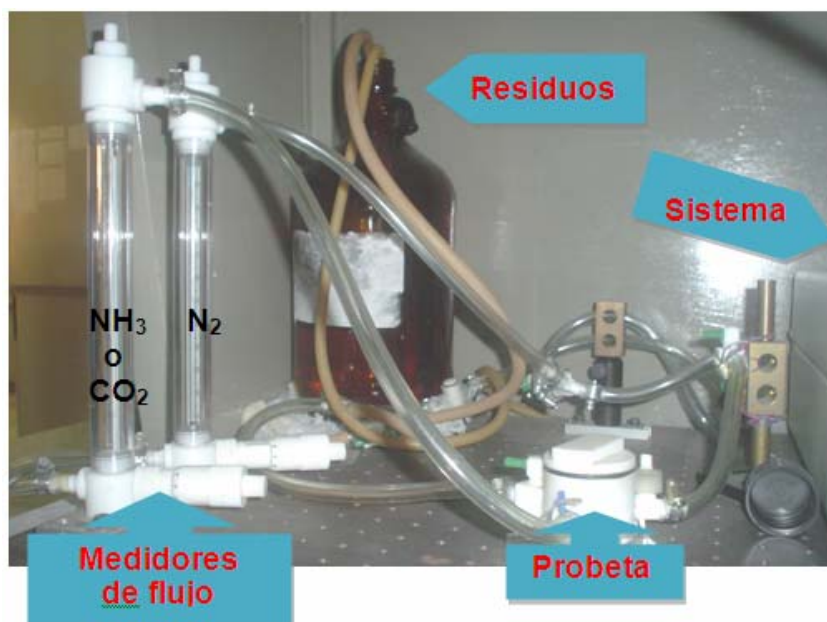


Figura 3.6. Sistema de mezclado de gases.

3.4. Adquisición de datos.

Una vez que el sistema está alineado y que se ha preparado la mezcla de gases, podemos comenzar la prueba. Antes de colocar la película de PANI dentro de la cámara es importante que haya sido caracterizada, de lo cual se hablará con mayor detalle más adelante.

Se inicia encendiendo el sistema, se enciende el LED y el circuito que realiza la diferencia de señales. También se enciende la computadora donde se encuentra instalado el software que nos ayudará al registro de los datos, se conecta el multímetro a las terminales del circuito y también a la computadora. Una vez encendido todo se le da un tiempo aproximado de 15 minutos para que se estabilice el sistema. Por lo pronto puede montarse la muestra de PANI en la cámara.

Para colocar la película de PANI dentro de la cámara, es necesario retirar la cámara de los soportes en los que se encuentra detenida, la cámara se destapa

de uno de los extremos y se saca (con ayuda de unas pinzas) el soporte donde se coloca la PANI. La película se coloca en el soporte y éste es introducido nuevamente en la cámara, como se muestra en la figura 3.7, es importante tener precaución de no tocar la superficie de la película directamente con las manos, de preferencia debe manipularse con ayuda de unas pinzas, aunque también puede tomarse por los bordes con guantes. La cámara es colocada nuevamente en los soportes que la detienen y se verifica la alineación y que el paso del haz a través de la cámara quede libre, como ya se mencionó anteriormente.



Figura 3.7 Cámara sujeta en sus bases, con soporte dentro.

Ya que el sistema se encuentra estable y que la alineación se verificó, se enciende el multímetro y se balancea el puente óptico como se explicó anteriormente en la sección 3.2. Se cierra la tapa del chasis que contiene el arreglo experimental y en la computadora se abre la ventana del software que nos auxiliará en la adquisición de datos, el cual viene incluido con el multímetro o incluso puede descargarse de la red (descargado en febrero del 2008 de: http://www.steren.com.mx/servicios/doctos.asp?not_found=1&all_documents=1&texto_busqueda=MUL-500). Este software, llamado *Mas View*, es un software bastante amigable y fácil de manipular, los datos son registrados cada segundo y pueden ser guardados en la computadora para poder interpretarlos después. En las siguientes fotografías se muestran: el sistema montado y alineado, el aspecto externo durante la realización de una prueba y la ventana del software que se despliega en la pantalla.

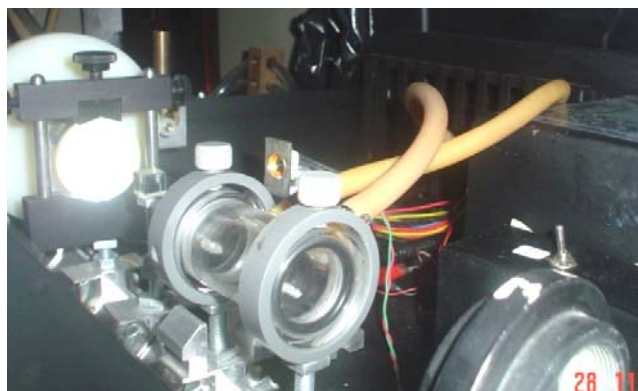


Figura 3.8. Aspecto interior del sistema montado y alineado.



Figura 3.9. Aspecto exterior del sistema al realizarse una prueba y la ventana del software que nos permite la adquisición de los datos.

Una vez que se comienza la captura de los datos, esta se continúa por 5 minutos sin modificar algo en el sistema, pasado este tiempo, se hace pasar una referencia, la cual nos permitirá la normalización de los valores para poder compararlos, esta se deja por 5 minutos, después de los cuales se retira. El sistema trabajará por 5 minutos más, antes de permitir el paso del gas hacia dentro de la cámara. El paso del gas se lleva a cabo por 30 minutos, al término de los cuales se cierra el paso del gas a sensor y sólo se deja paso al flujo del gas nitrógeno para desorber el gas que provocó el cambio de coloración en la película, esto también se repite por 30 minutos y posteriormente se detiene la captura de los datos y se guardan estos datos en la computadora, los cuales se analizan y discuten más adelante.

Esta serie de pasos, se siguen en cada una de las pruebas para poder caracterizar los procesos de adsorción y desorción, de los distintos gases, en las

películas delgadas de PANI. Una vez que son guardados los datos, se apaga el sistema y se saca la película de la cámara para obtener su espectro de UV-Visible, lo cual nos ayuda a la comparación de los cambios en las películas, atribuidos a la adsorción del gas. A continuación se describe un poco más este procedimiento.

3.5. Caracterización por espectroscopía UV-Visible.

La espectroscopia consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren en átomos, moléculas y otras especies químicas. Esta absorción o emisión se encuentra asociada a los cambios de estados de energía de las especies químicas interactuantes y, puesto que cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, la espectroscopia puede utilizarse con fines de identificación, también se puede obtener información cuantitativa (Willard *et al*, 1991).

Debido a que el cambio observado en la película de PANI es un cambio de coloración, el espectro de absorción en la región UV-Visible nos es de mucha utilidad para observar si existe o no un cambio de color en la película al ser expuesta a los flujos de gas, ya que un cambio en la coloración de la película nos desplaza la “banda” del espectro de absorción hacia otra región, mostrándonos si existe alguna interacción de la película con las moléculas del gas.

Si llevamos un seguimiento de una misma película podemos observar que esta puede regresar a su estado inicial o también puede observarse si existe algún desgaste de la película, el cual puede ser atribuido a múltiples exposiciones de ésta a los flujos de gas.

En la siguiente figura (3.10) se observa un ejemplo de seguimiento de una película de PANI por espectroscopia UV-Visible. En la figura podemos observar una primera banda de absorción la cual nos indica el estado inicial de la película, justo antes de ser expuesta al flujo de gas (sin tratar). Después la exposición se retiró la

película de la cámara y se tomó un nuevo espectro(tratada). Podemos observar como hay un corrimiento del máximo en la banda de absorción hacia una región de mayor energía, esto provocado por el cambio en la coloración de la película.

Al día siguiente, se tomó un nuevo espectro (1 día después) y se observa como la película intenta regresar a su estado inicial, es decir, como existe un nuevo corrimiento pero esta vez buscando traslaparse con la banda que nos indica el estado inicial de la película de PANI. Cabe mencionar que una vez utilizadas las películas se depositan dentro de una pequeña bolsa de plástico, por lo que se encuentran a condiciones ambiente, lo que puede propiciar que continúe el desgasamiento de la superficie de la película.

Con el fin de observar lo que ocurre en nuestra película, se tomó un nuevo espectro, dos días subsecuentes a la exposición de la película al gas, una vez más tiene un corrimiento hacia la banda inicial, se observa como prácticamente esta banda (2 días después) se traslapa con la banda de absorción que nos muestra el estado inicial de la película de PANI.

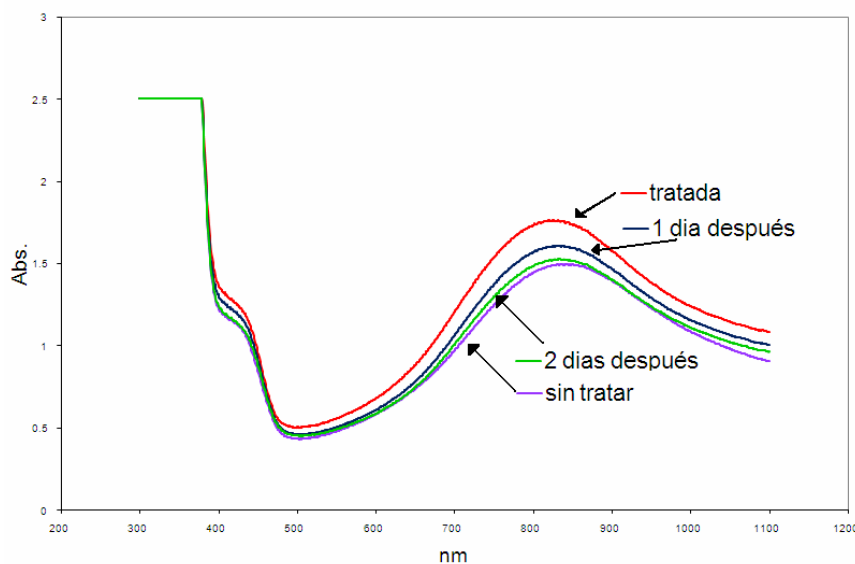


Figura 3.10. Espectros de absorción de una película de PANI.

Antes de someter a cada una de nuestras muestras a la exposición al flujo de los gases a detectar, son tomados los espectros de absorción para conocer el estado

inicial de las películas, de la misma manera, para observar si hubo algún cambio en la misma película se toma un nuevo espectro al terminar cada una de las pruebas, aún cuando no en todos los casos se lleva un seguimiento por varios días.

Para películas que han sido sometidas a varios ciclos de adsorción-desorción, puede llegar a observarse que la película no recupera su estado inicial, aunque eso no indica que la película dejará de absorber las moléculas de gas, pero si puede pensarse que existe un desgaste de la superficie.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como ya se mencionó, aún cuando las primeras pruebas realizadas en el sistema escalado fueron de detección de NH_3 , se tiene un interés particular por el sensado de CO_2 con este sistema optoelectrónico, ya que no se había probado la efectividad de adsorción de la PANI con respecto a dicho gas, por lo que el análisis de resultados se encuentra basado en la información obtenida de las pruebas de adsorción y desorción de CO_2 sobre las películas de PANI. A continuación se mencionan algunos parámetros obtenidos con los datos que arrojaron dichas pruebas.

4.1. Intervalo Dinámico.

Se conoce como intervalo dinámico, campo de medida o *range* al conjunto de valores de la variable medida que están comprendidos dentro de los límites superior e inferior de la capacidad de medida o de transmisión del instrumento; viene expresado estableciendo los dos valores extremos (Creus, 1998).

Para el caso de adsorción de CO_2 sobre la película de PANI, este campo de medida es de 300-1000 ppm. Lo cual se establece observando que a concentraciones menores que 300 ppm, la señales de voltaje obtenidas son poco

claras. Además de que existen grandes variaciones en los resultados, por lo que consideramos que estos resultados no son confiables en comparación con los obtenidos a concentraciones de 300 a 1000 ppm.

Con la finalidad de obtener datos representativos de este campo de medida, se midió la adsorción de los flujos de CO₂ a tres diferentes concentraciones: 300, 500 y 1000 ppm, las que corresponden a los dos extremos del *range* y una concentración intermedia.

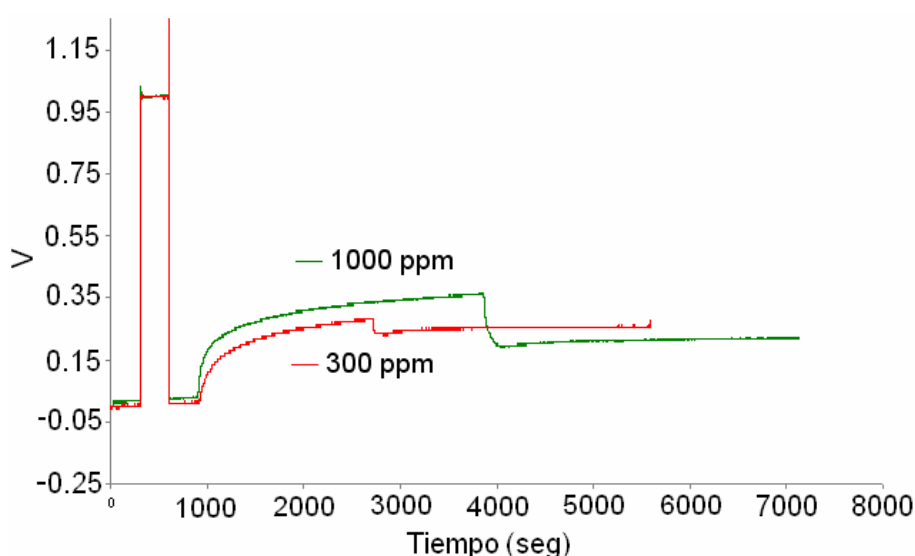


Figura 4.1. Gráfico que muestra las señales de cambio de voltaje, como función del tiempo, para las concentraciones que determinan el intervalo dinámico.

4.2. Tiempo de respuesta.

El tiempo de respuesta se define como el tiempo que pasa desde que se envía una comunicación y se recibe la respuesta.

Una vez que realizaron todas las pruebas de adsorción y desorción, se forma un gráfico de voltaje en función del tiempo. De este gráfico se determina, para cada una de las concentraciones, el tiempo en que se obtiene el 90% del valor máximo de voltaje para la adsorción, y el voltaje mínimo para el caso de la desorción, se promediaron esos tiempos de respuesta y se obtuvieron los valores registrados en la tabla 4.1. Se toma este valor al 90 por ciento.

Tabla 4.1. Tiempos de respuesta promedio

Concentración (ppm)	Tiempo de respuesta (seg.)	
	Adsorción	Desorción
300	1141.333333	757.111111
500	934.333333	34.333333
1000	794.857143	69.285714
Promedio	956.84127	286.910053
% Error máx.	0.13031042	12.4316969

Se puede observar que los tiempos de adsorción son mayores que los tiempos de desorción, lo cual indica que el tiempo de exposición de la película al flujo de gas CO₂ tiene que ser prolongado con la finalidad de poder saturar la cámara y que exista una interacción de las moléculas del gas con las superficie de la película de PANI, por el contrario, el flujo de gas N₂ es suficiente para poder remover esas moléculas, lo cual ocurre en un tiempo menor en comparación con los tiempos de adsorción.

Se realizaron los gráficos de tiempos de respuesta promedio en función de la concentración, y se ajustaron los valores a una curva de tipo polinomial de segundo grado ($y = ax^2 + bx + c$). En las figuras 4.2 y 4.3 se observan estos gráficos y en la tabla 4.2 se encuentran reportados los coeficientes de las ecuaciones que ajustan las curvas obtenidas.

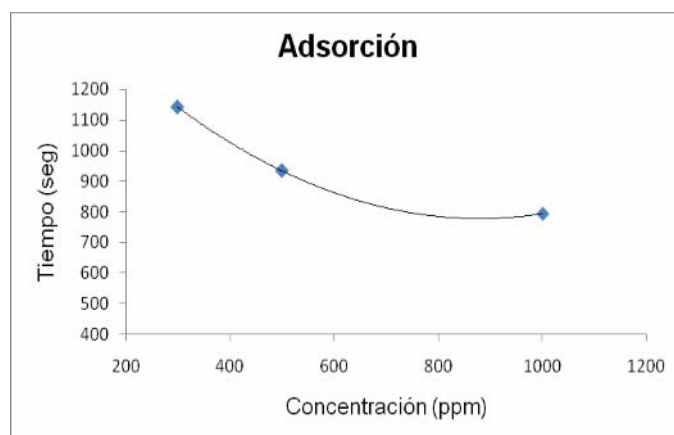


Figura 4.2. Gráfico de tiempo de respuesta promedio (de adsorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.

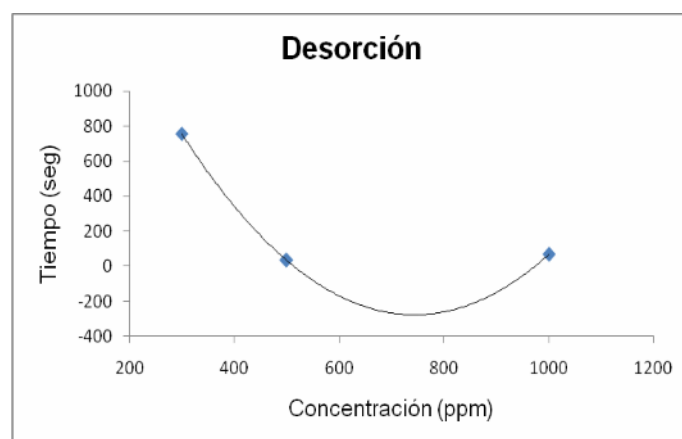


Figura 4.3. Gráfico de tiempo de respuesta promedio (de desorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.

Tabla 4.2. Coeficientes de las ecuaciones que ajustan los tiempos de respuesta en función de la concentración de CO₂.

	Coeficientes	
	Adsorción	Desorción
a	0.001080068	0.005262562
b	1.899054422	7.823938776
c	1613.843537	2630.662132

Observando ambos gráficos (figs. 4.2 y 4.3), podemos notar que en el caso de la adsorción, el comportamiento del tiempo de respuesta en función de la concentración del gas sigue una tendencia más lineal, en comparación con la

desorción, y por ello el valor máximo de porcentaje de error en la desorción es pequeño. El ajuste de estas curvas, a un polinomio de segundo grado, nos ayuda a predecir los tiempos de respuesta a los que se esperaría se obtuviera el 90 % del valor máximo de voltaje (o mínimo según sea el caso), para cualquier concentración a detectar que se encuentre dentro del campo de medida.

4.3. Sensibilidad.

La sensibilidad es la razón entre el incremento de la lectura y el incremento de la variable que lo ocasiona, después de haberse alcanzado el estado de reposo. Viene dada en tanto por ciento del alcance (diferencia algebraica entre los valores superior e inferior del campo de medida) de la medida (Creus, 1998).

Se realizaron los gráficos de voltaje máximo (promedio de las pruebas a una misma concentración) en función de la concentración del gas. Como ya se mencionó anteriormente, la señal de voltaje obtenida depende directamente de concentración de gas a la cual esta expuesta la película de PANI, por lo que se espera que a mayores concentraciones el valor máximo de voltaje sea un valor mayor que a una concentración menor. En la tabla 4.3 se encuentran los valores promedio para cada una de las concentraciones, las cuales, también se ajustaron a un polinomio de segundo grado ($y = ax^2 + bx + c$). En las figuras 4.4 y 4.5 se observan estos gráficos y en la tabla 4.4 se encuentran reportados los coeficientes de las ecuaciones que ajustan las curvas obtenidas.

Tabla 4.3. Voltajes máximos obtenidos para cada concentración.

Concentración (ppm)	Voltaje máximo	
	Adsorción	Desorción
300	0.2373	0.1354
500	0.2228	0.0396
1000	0.3681	0.2716
% Error máx.	0.1194	2.1452

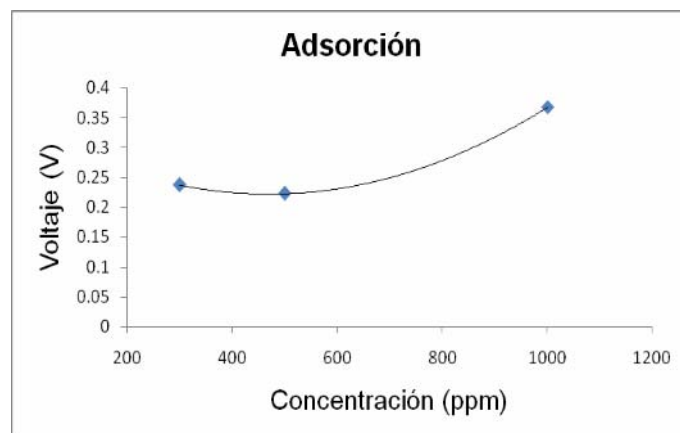


Figura 4.4. Gráfico de voltaje máximo promedio (de adsorción) en función de la concentración del flujo de CO_2 .

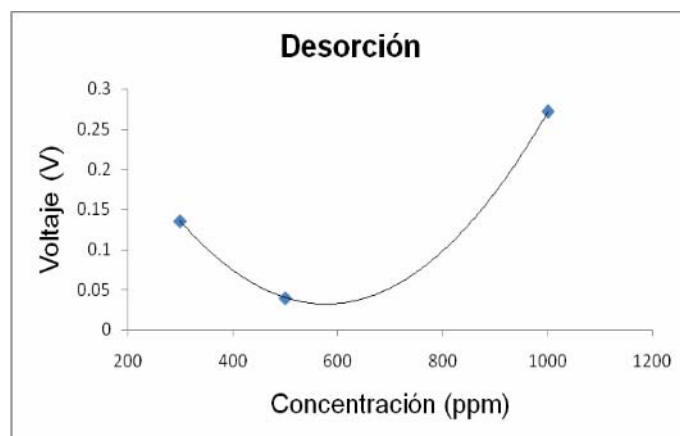


Figura 4.5. Gráfico de voltaje mínimo promedio (de desorción) en función de la concentración del flujo de CO_2 .

Tabla 4.4. Coeficientes de las ecuaciones que ajustan los voltajes máximos en función de la concentración de CO_2 .

	Coeficientes	
	Adsorción	Desorción
a	5.18617E-07	1.3471E-06
b	0.000487449	0.001556628
c	0.336903628	0.481137868

Se observa, de las figs. 4.4 y 4.5, que el comportamiento de la adsorción se puede aproximar a una recta y como el valor de % de error máximo, para el ajuste con las ecuaciones de segundo grado, es mayor en el caso de la desorción, teniendo así una sensibilidad de ± 2.14 % para el sistema escalado.

Con las ecuaciones que construyen los coeficientes de la tabla 5.4, se ajustan los datos de cambio de voltaje como función de la concentración, y se pueden predecir los voltajes máximos a detectar con el sistema escalado, de acuerdo a la concentración de gas CO₂ suministrada.

4.4. Linealidad.

Llamamos linealidad a la aproximación de una curva de calibración a una línea recta especificada. Para este caso se obtendrá una *linealidad basada en puntos*, la cual se entiende como la falta de linealidad expresada en forma de desviación máxima con relación a una línea recta que pasa a través de los puntos dados, correspondientes al cero y al 100 % de la variable medida (Creus, 1998). Para nuestro sistema esos valores corresponden a las concentraciones de 300 y 1000 ppm, por tanto el ajuste lineal se basa en estos puntos y se observa la desviación que se tiene en la concentración de 500 ppm.

En la tabla 4.5 se muestran los coeficientes de las rectas (de tipo $y = mx + b$) a las cuales se aproximaron los datos obtenidos con nuestro sistema, en la figura 4.6 se muestra el gráfico que expresa el voltaje en función de la concentración y el ajuste lineal para la adsorción (color azul) y para la desorción (color rojo).

Tabla 4.5. Coeficientes de las rectas que ajustan los voltajes máximos en función de la concentración de CO₂.

	Coeficientes de la recta	
	Adsorción	Desorción
m	0.000187	0.000195
B	0.181319	0.077007
R²	1.0	1.0

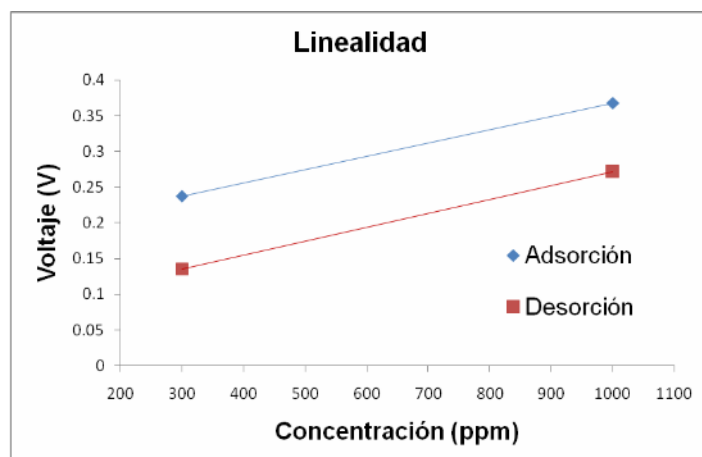


Figura 4.6. Gráfico que muestra el ajuste lineal de los datos de voltaje promedio en función de la concentración del flujo de CO₂.

Una vez obtenidas las líneas rectas, se calculó, para la concentración de 500 ppm, la diferencia en los valores obtenidos mediante las ecuaciones de las rectas y los reportados experimentalmente, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Coeficientes de las líneas rectas que ajustan los voltajes máximos en función de la concentración de CO₂.

Valores	Adsorción	Desorción
Calculado	0.27482	0.17451
Experimental	0.22283	0.03960
Diferencia	0.05199	0.13491

De la tabla 4.6 se observa que los procesos de adsorción siguen una tendencia más lineal en comparación con los procesos de desorción, ya que la diferencia en los valores experimental y calculado, de la adsorción, es del orden de centésimas de volt (V). Para el caso de la desorción el valor es mayor, sin embargo la diferencia tampoco es muy grande (décimas de V), por lo que podemos decir que, aún cuando no es el ajuste óptimo, para un ajuste lineal no se esperan grandes desviaciones de los voltajes estimados para una cierta concentración dada.

4.5. Repetibilidad.

La repetibilidad es la capacidad de de reproducción de las posiciones de la señal de salida, del instrumento al medir repetidamente valores idénticos de la variable en las mismas condiciones de servicio y en el mismo sentido de la variación, recorriendo todo el campo de medida. Se considera en general su valor máximo (repetibilidad máxima) (Creus, 1998).

En nuestro caso, la repetibilidad se toma como el tiempo en que tarda en producirse una adsorción y desorción completas. En la tabla 4.7 se observan los valores de repetibilidad máxima y su desviación estándar.

Tabla 4.7. Repetibilidad máxima y su desviación estándar

	Adsorción	Desorción
Repetibilidad máx. (s)	1141.33333	0.46262222
Desviación Estándar	146.6594695	252.881121

4.5.1. Espectroscopía UV-Visible.

Como ya se mencionó y explicó en el capítulo anterior, nos apoyamos en la espectroscopía de absorción en las regiones Ultravioleta y visible, del espectro electromagnético, la cual nos ayuda a caracterizar el estado en el que se encuentran nuestras películas.

Es importante que, antes de someter a las películas a la exposición con los gases, se obtengan los espectros de absorción para tener una referencia de cómo se encuentra nuestra película antes de someterse a las adsorción y desorción del CO₂, de la misma forma es necesario obtener el espectro de la película al terminar cada una de las pruebas. Esto es con la finalidad de registrar si existe un cambio en la superficie de las películas producto de las interacciones de las moléculas de gas con la superficie. Si nosotros observamos a simple vista las películas, en algunas ocasiones parece no haber ocurrido cambio alguno, esto debido a que al

desorber el CO_2 con el flujo de N_2 , se espera que la película recupere su estado inicial, sin embargo, por medio de los espectros de absorción, podemos observar que existen diferencias en los estados inicial y final de la película.

Esto puede explicarse si pensamos que no se remueve la totalidad de las moléculas de gas CO_2 , aunque como también ya se mencionó, las interacciones con el ambiente terminan por remover las moléculas que quedaron en la superficie de la película. En algunos casos, también puede comenzar a observarse que la película comienza a tener un desgaste, esto se observa cuando el corrimiento del espectro es hacia el sentido contrario al que se espera, lo cual nos puede indicar que ocurre un adelgazamiento de la película.

En las siguientes figuras (4.7-9) tenemos ejemplos representativos de los espectros obtenidos por espectroscopía UV-Visible y las interpretaciones de éstos, de acuerdo a los casos que se han presentado experimentalmente.

En la figura 4.7 podemos observar como ocurre un corrimiento de la banda de absorción hacia la izquierda, en dirección a la región del ultravioleta. Este tipo de espectros se obtienen cuando las moléculas no son removidas totalmente de la superficie, en algunos casos, inclusive, puede notarse a simple vista un tono azul en la película. Esto ocurre cuando las películas son expuestas a algunos gases con una alta afinidad a la superficie de la PANI y/o a concentraciones elevadas.

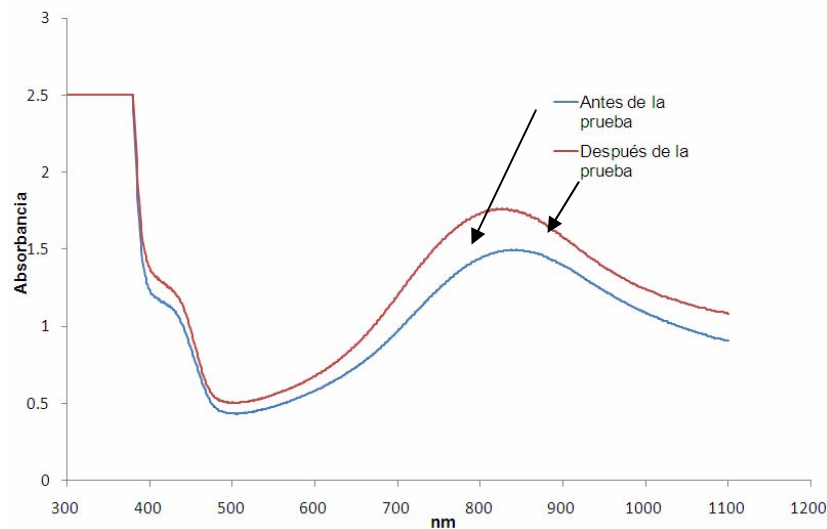


Figura 4.7. Espectro de absorción de una película de PANI, que muestra los estados inicial y final al ser expuesta a un flujo de CO_2 [1000 ppm]

La figura 4.8 es un claro ejemplo de los espectros obtenidos en los casos de las películas expuestas a concentraciones de CO_2 bajas, 300 ppm o menos, donde apenas puede apreciarse el corrimiento de la banda, lo que indica que la película está regresando al estado inicial en el que se encontraba antes de ser expuesta. En este tipo de casos no se observa a simple vista un cambio de color en la película.

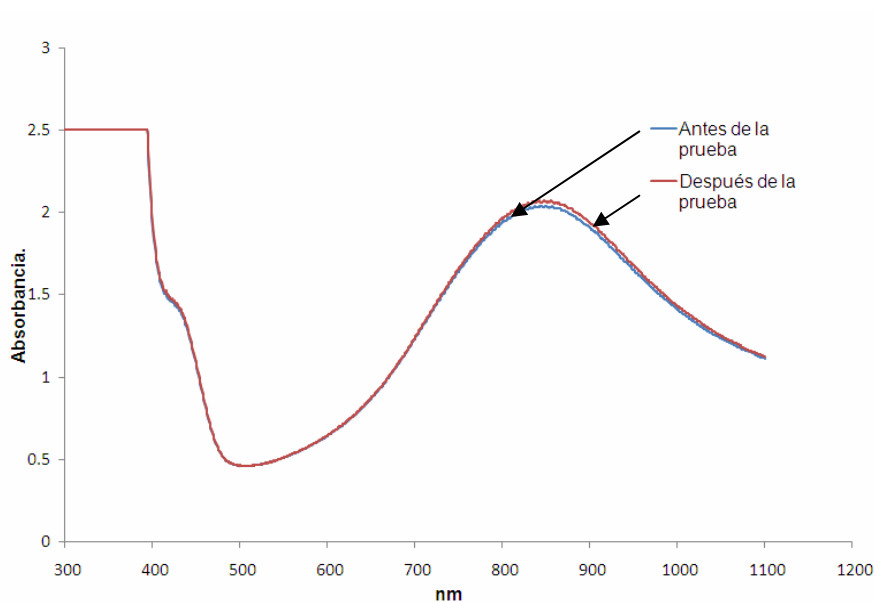


Figura 4.8. Espectro de absorción de una película de PANI, que muestra los estados inicial y final al ser expuesta a un flujo de CO_2 [300 ppm]

En la figura 4.9 se observa el caso en el cual existe un desgaste de la película, se aprecia como las bandas se invierten, es decir, el corrimiento de la banda es hacia una menor absorbancia y no hacia la región de ultravioleta como se aprecia en las figuras anteriores. Esto ocurre principalmente cuando las películas son reutilizadas y/o tienen prolongadas exposiciones a los gases.

Aún cuando una película esté desgastada, se observa que puede continuar detectando cambios de transmitancia óptica, sin embargo puede ocurrir que no obtengamos las señales esperadas, por lo que es recomendable mejor utilizar una nueva película.

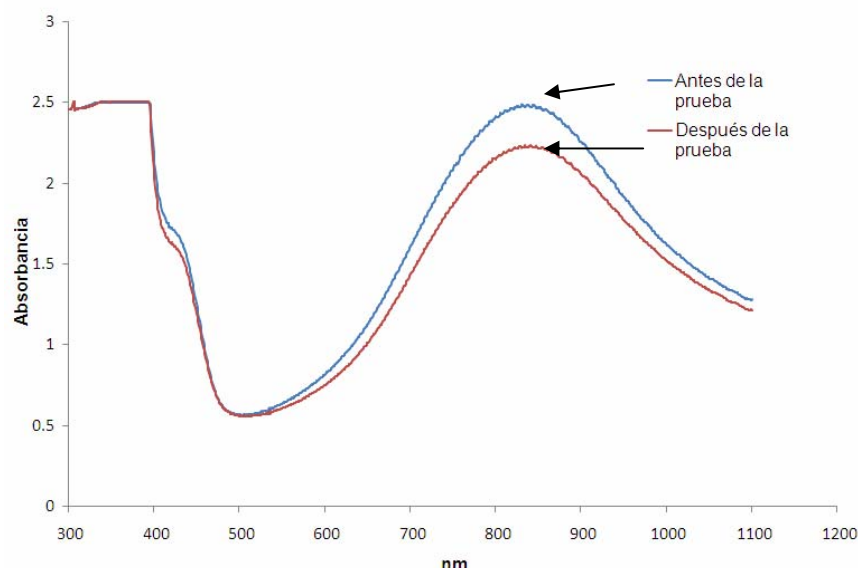


Figura 4.9. Espectro de absorción de una película de PANI reutilizada, que muestra los estados inicial y final al ser expuesta a un flujo de CO₂ [1000 ppm]

CONCLUSIONES

Una vez que se presentaron los resultados obtenidos experimentalmente, así como el análisis de estos resultados, podemos llegar a algunas conclusiones sobre este trabajo.

En lo que se refiere a la reducción en las dimensiones del arreglo experimental de nuestro sistema optoelectrónico, podemos concluir que una vez que el sistema se

montó dentro del chasis de la computadora no sólo se redujo el espacio, en comparación con lo que se tenía anteriormente, adicionalmente nos permitió que el sistema fuera portátil, ya que todos los componentes quedan fijos al piso de esta carcasa, para lo cual tuvieron que diseñarse nuevas monturas y bases para los componentes ópticos, así como un riel, que nos facilita la alineación. También es importante resaltar que parte del sistema es alimentado con la misma fuente que venía incluida en el chasis.

Por otra parte, se concluye que con este nuevo arreglo experimental se obtienen, de igual manera que con el sistema original, señales claras y reproducibles, por lo que con este sistema se puede continuar el estudio de la detección de diferentes gases tóxicos llevada a cabo gracias a los procesos de adsorción en la superficie de las películas y monitoreando el cambio que se produce en la transmitancia óptica de la PANI.

Por otra parte, también observamos que el elemento sensor (película de PANI) resulta ser sensible a la presencia de gas CO_2 a condiciones de presión y temperatura ambiente. Recordamos que la concentración a la que se puede estar expuesto durante una jornada laboral de ocho horas (40 horas a la semana) sin sufrir efectos adversos es de 5000 ppm, podemos concluir entonces, que aún cuando se determinó que con este sistema el límite mínimo de detección es 300 ppm, esta es una concentración aceptable ya que equivale al 6 % de la concentración máxima permisible para afectar a un ser humano. Lamentablemente no se tienen las señales obtenidas a concentraciones mayores a 1000 ppm, pero se observa que las señales de voltaje obtenidas son proporcionales, en una relación cuadrática, a la concentración del flujo del gas al que se expone la película de PANI.

En cuanto a lo que se refiere a tiempos de respuesta, se observa que el sistema tiene un tiempo máximo de aproximadamente 19 minutos para una concentración de 300 ppm de CO_2 , lo cual consideramos un resultado aceptable considerando

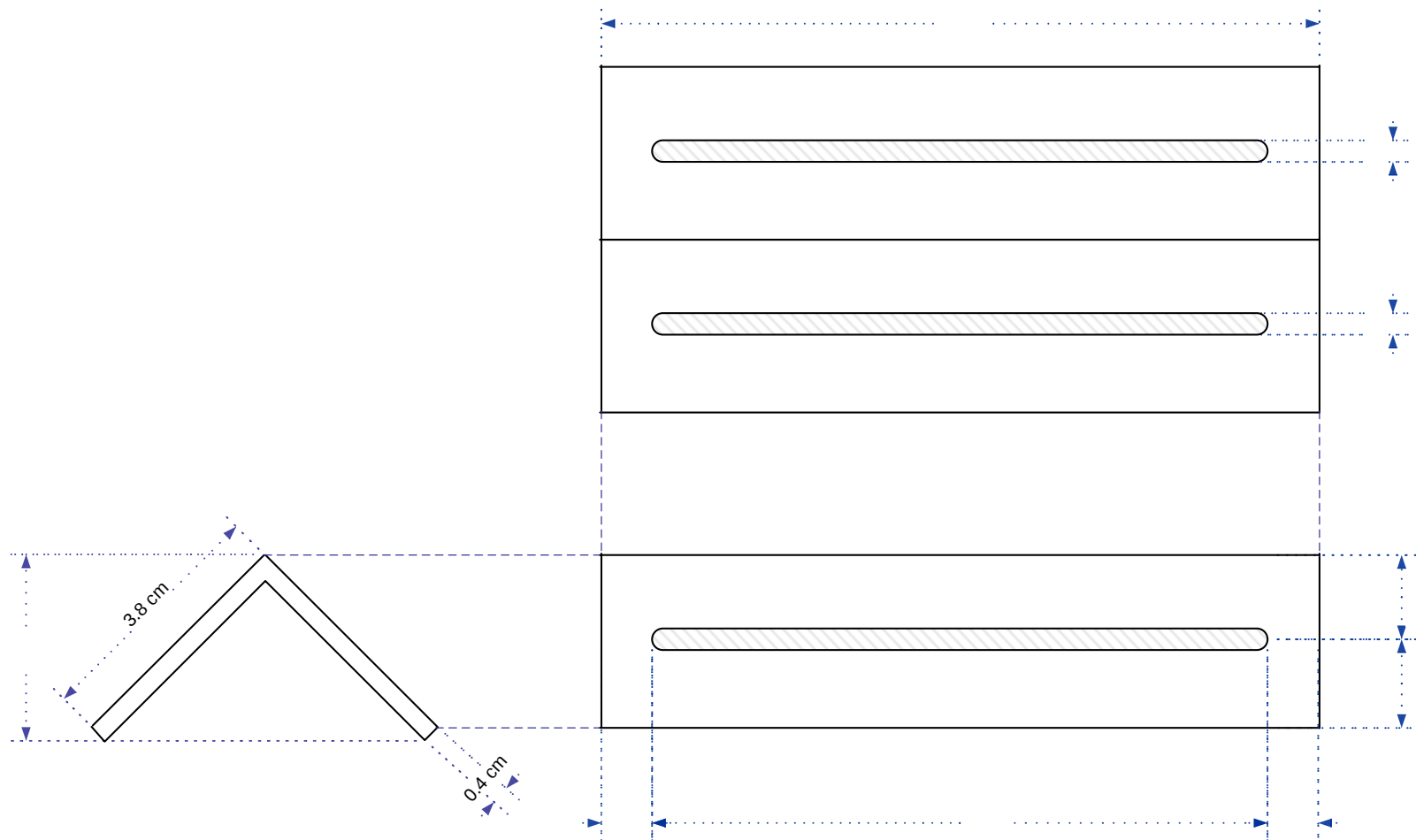
que esta es la concentración mínima de detección por este método y que se ha observado que la interacción de la superficie de la película con este gas es un tanto deficiente y que a mayores concentraciones este tiempo se reduce hasta 13 minutos, para el caso de una concentración de 1000 ppm.

Es importante resaltar que para los fenómenos de adsorción y desorción se logró encontrar las ecuaciones de las curvas que los caracterizan a las señales de voltaje como función de la concentración de gas a detectar, con un error máximo del 2%. Esto es favorable ya que se puede predecir el efecto que se tendrá al aplicar alguna concentración que se encuentre dentro del campo de medida (*range*).

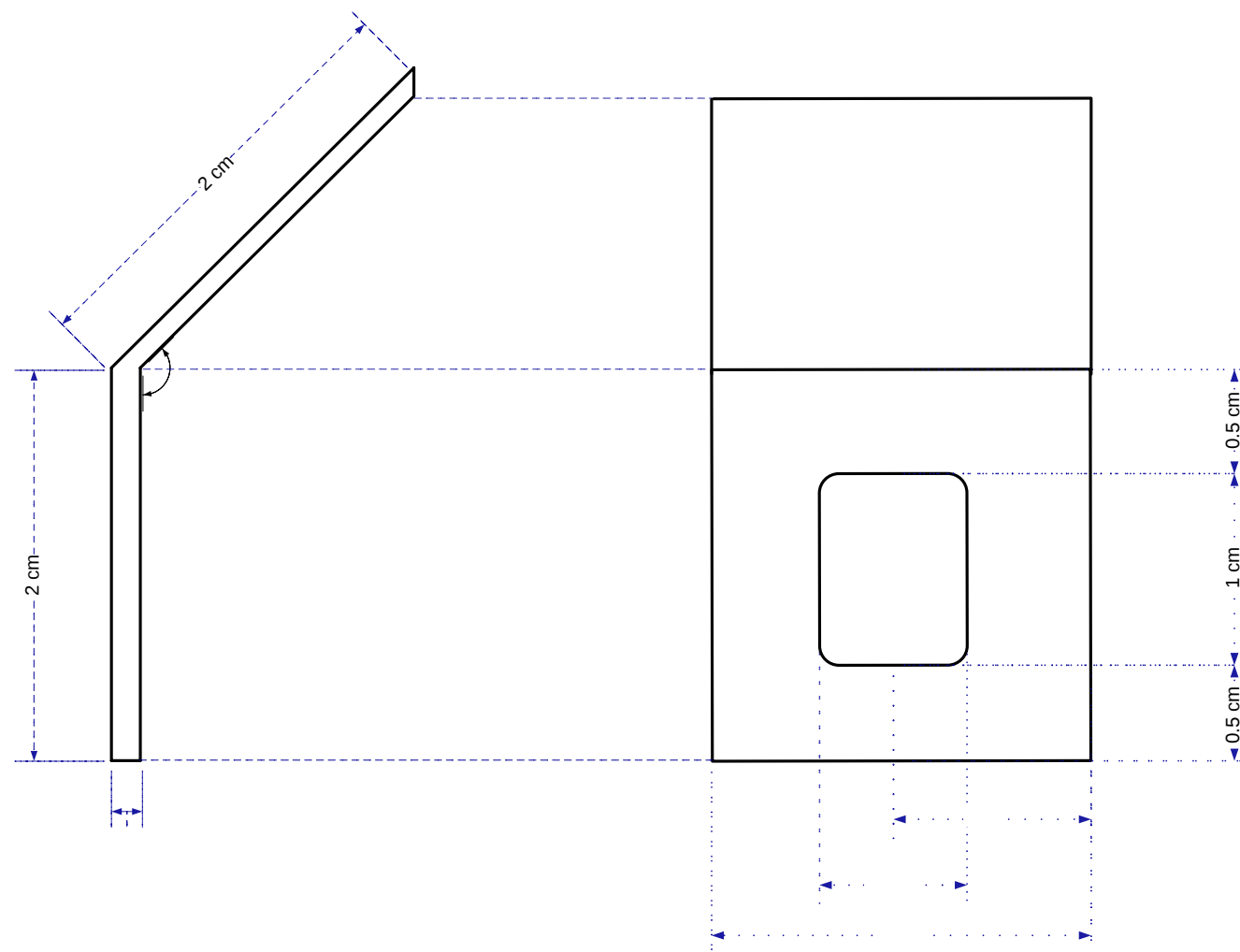
Otra aportación de este trabajo que nos ayuda a completar un poco los resultados que se esperaban, es el hecho de haber observado que las películas pueden reutilizarse por un cierto número de ciclos, este número depende de la concentración y el tiempo de exposición de la película al flujo de gas. La caracterización de la película como elemento sensor se tiene con la ayuda de espectroscopía de UV-Visible, la cual es una herramienta que también nos ayuda a observar los cambios en la superficie de las películas antes y después de cada prueba realizada con ellas.

ANEXO

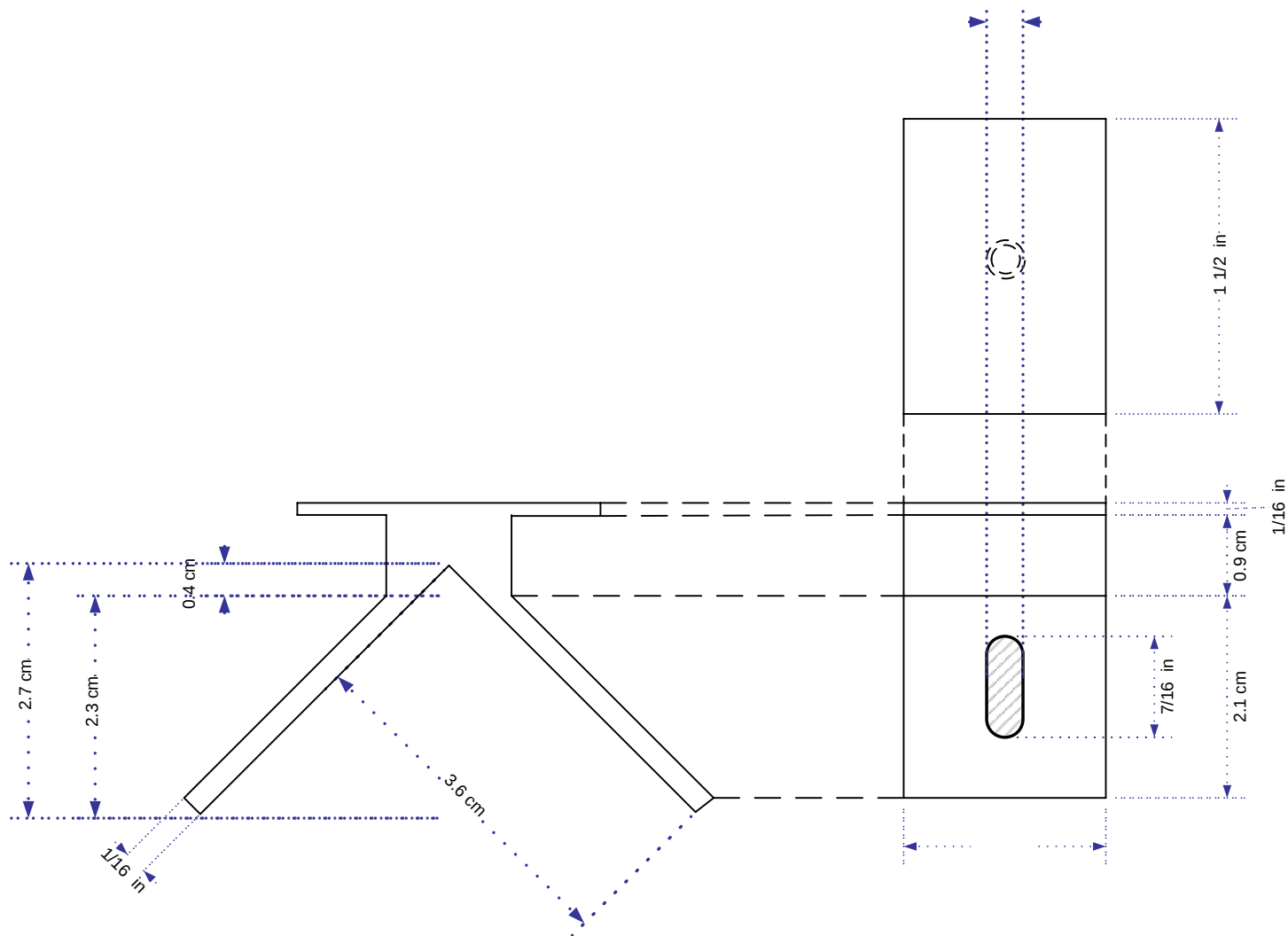
Planos de construcción.



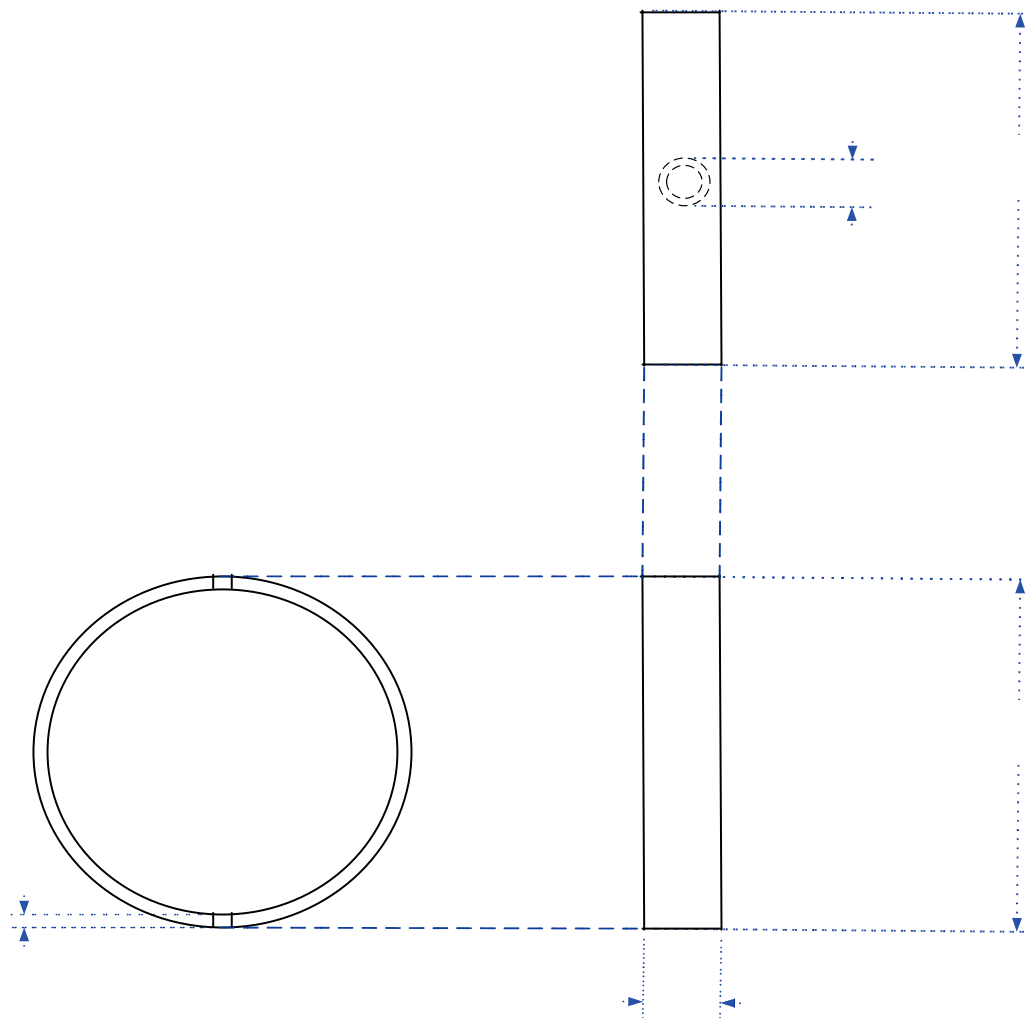
 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: RIEL ÓPTICO	
	MATERIAL: ALUMINIO	No. PIEZAS: 1
	REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	UNIDADES: cm (pulgadas)
DISEÑO: GABRIELA VÁZQUEZ	FECHA: ABRIL - 2008	ESCALA: SIN
		No. PLANO: 001



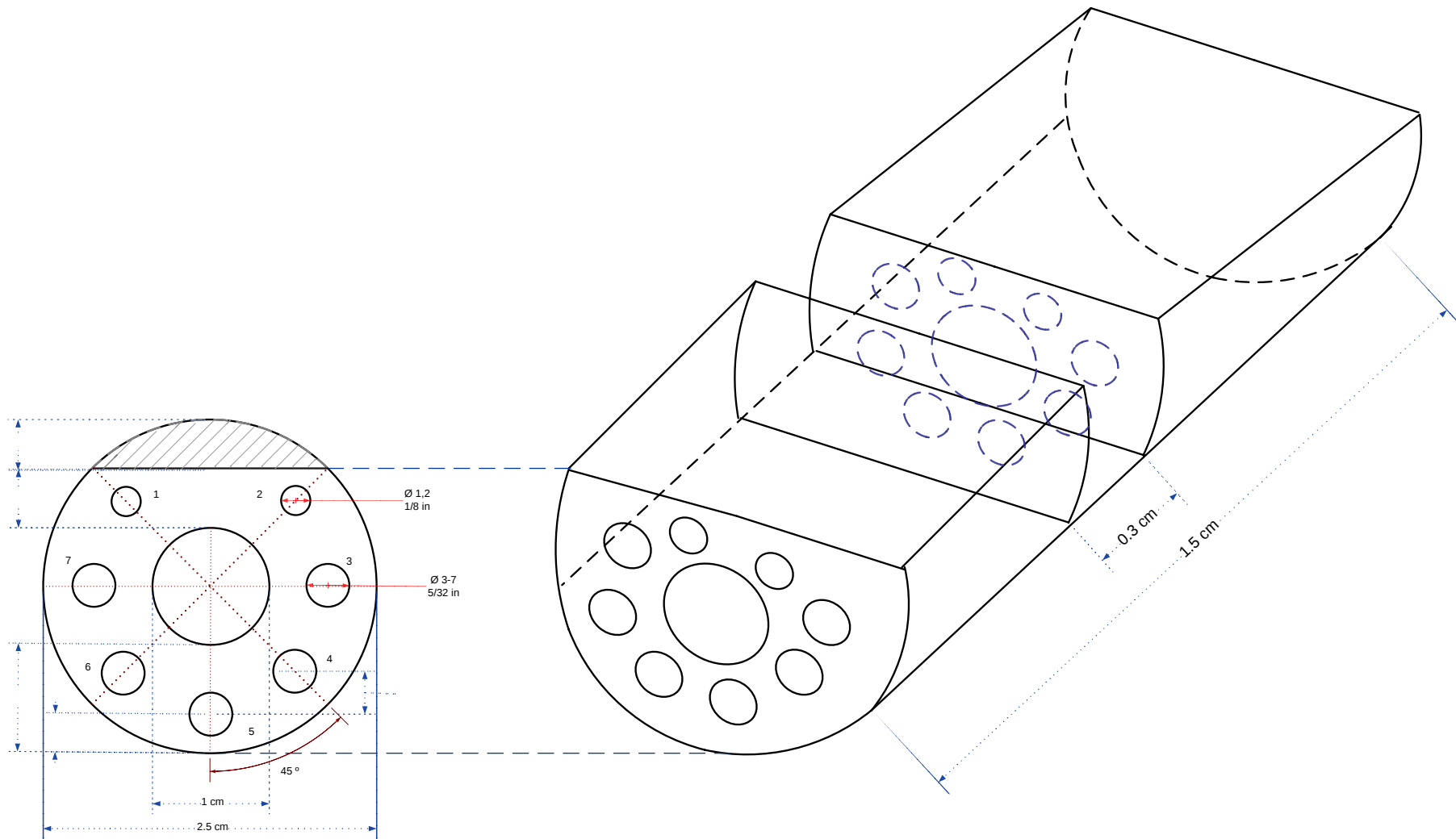
 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: SOPORTE PARA RIEL	
	MATERIAL: ALUMINIO	No. PIEZAS: 4
	UNIDADES: cm (pulgadas)	ESCALA: SIN
REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	FECHA: ABRIL - 2008	No. PLANO: 002
DISEÑÓ: GABRIELA VÁZQUEZ		



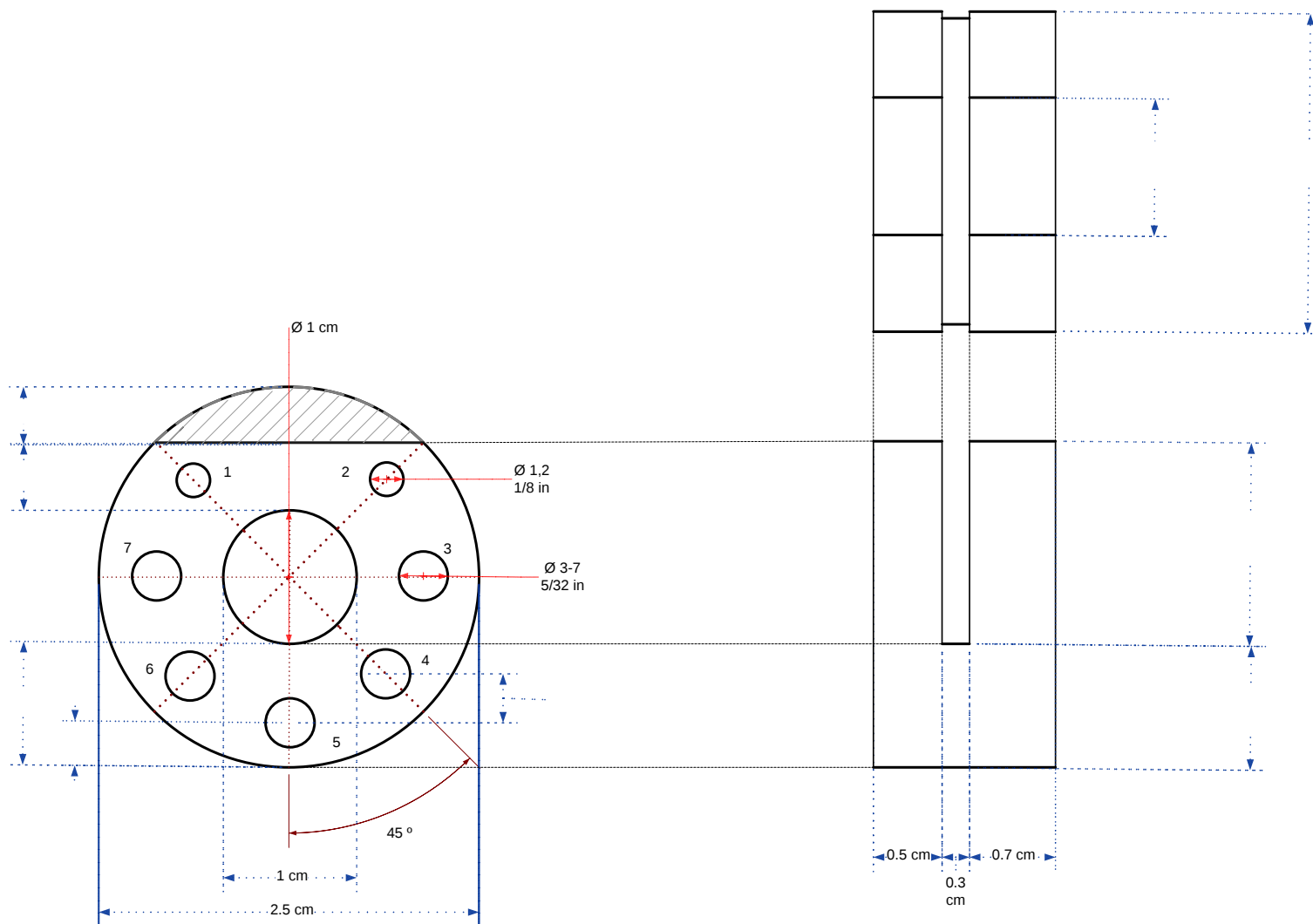
 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: SOPORTE DE COMPONENTES	
	MATERIAL: ALUMINIO	No. PIEZAS: 8
	REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	UNIDADES: cm (pulgadas)
DISEÑO: GABRIELA VÁZQUEZ	FECHA: ABRIL - 2008	ESCALA: SIN
		No. PLANO: 003



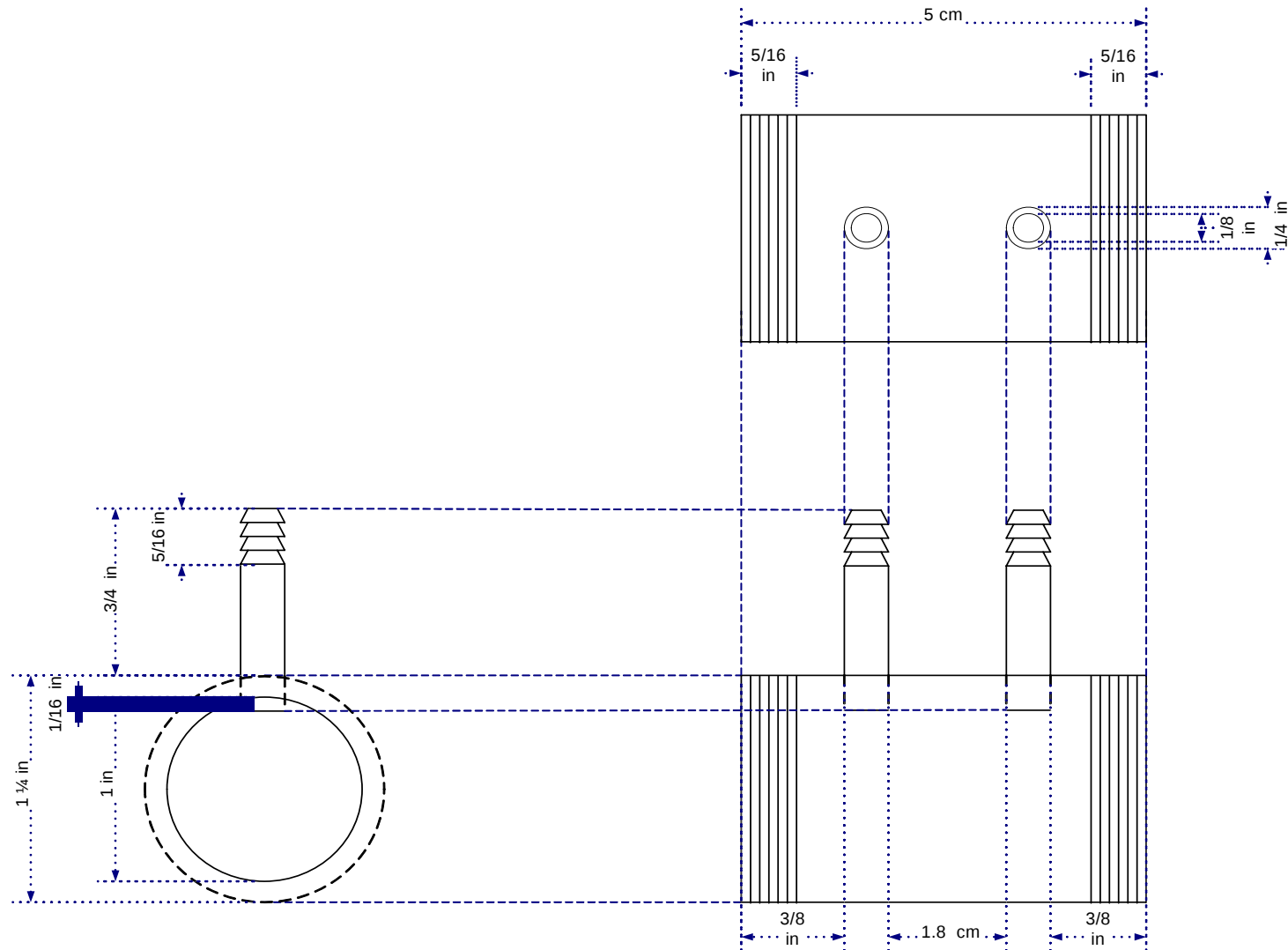
 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: SOPORTE PARA CÁMARA	
	MATERIAL: PVC	No. PIEZAS: 2
REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	UNIDADES: cm (pulgadas)	ESCALA: SIN
DISEÑO: GABRIELA VÁZQUEZ	FECHA: ABRIL - 2008	No. PLANO: 004



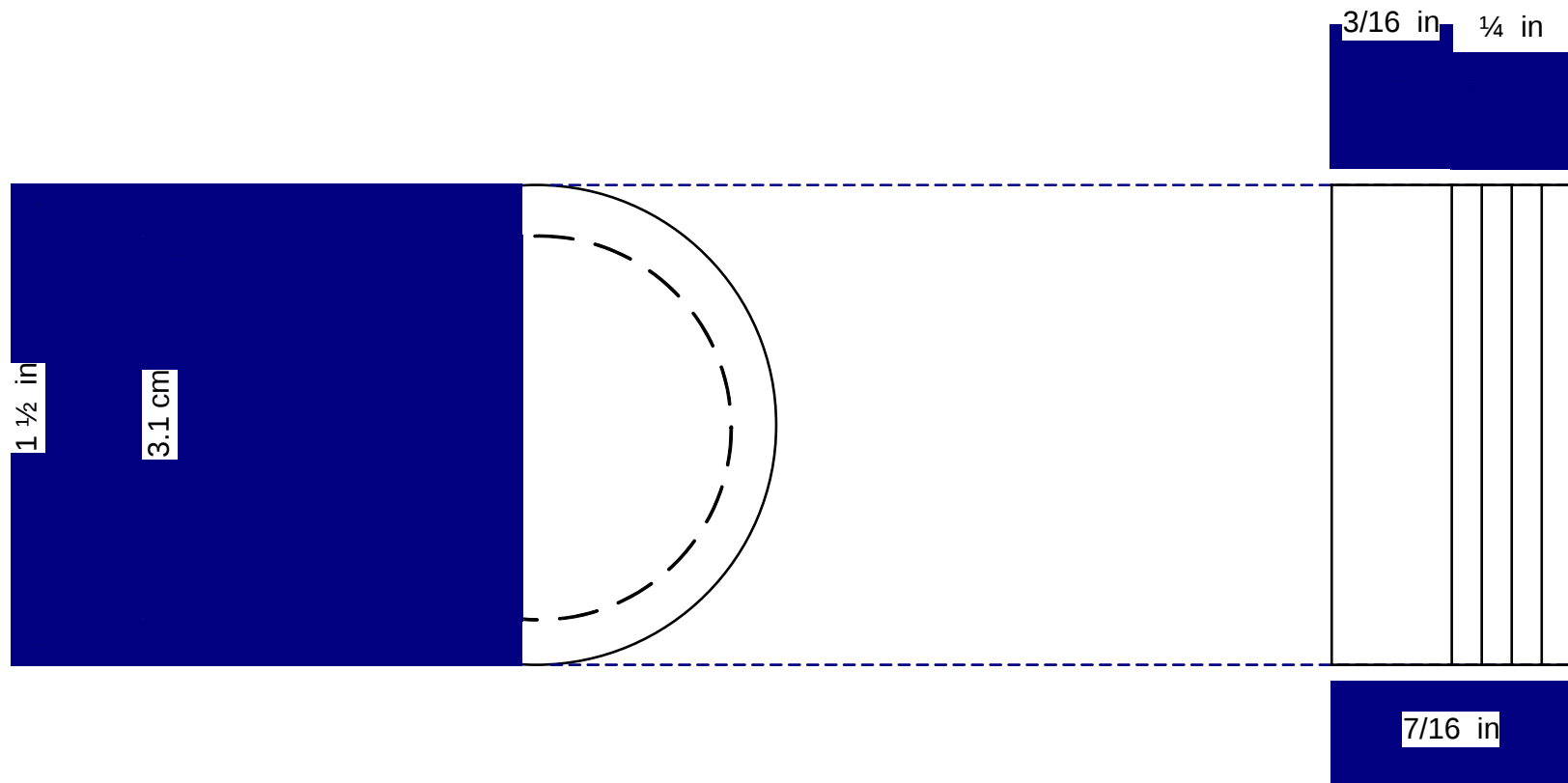
 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: SOPORTE PARA PELÍCULA	
	MATERIAL: PVC	No. PIEZAS: 1
	UNIDADES: cm (pulgadas)	ESCALA: SIN
REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	FECHA: ABRIL - 2008	No. PLANO: 005
DISEÑO: GABRIELA VÁZQUEZ ING. MIGUEL ANGEL BAZAN		



 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: SOPORTE PARA PELÍCULA	
	MATERIAL: PVC	No. PIEZAS: 1
REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	UNIDADES: cm (pulgadas)	ESCALA: SIN
DISEÑO: GABRIELA VÁZQUEZ	FECHA: ABRIL - 2008	No. PLANO: 006



 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: CÁMARA	
	MATERIAL: ACRILICO	No. PIEZAS: 1
	REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	UNIDADES: cm (pulgadas)
DISEÑO: GABRIELA VÁZQUEZ	FECHA: ABRIL - 2008	ESCALA: SIN
		No. PLANO: 007



 CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
	NOMBRE DE PIEZA: TAPAS DE LA CÁMARA	
	MATERIAL: ACRILICO	No. PIEZAS: 2
	UNIDADES: cm (pulgadas)	ESCALA: SIN
REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	FECHA: ABRIL - 2008	No. PLANO: 008
DISEÑÓ: GABRIELA VÁZQUEZ		

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Argueta Díaz V., Trejo Valdez M. and García-Valenzuela A. (2000) Dc and ac optical nulling bridges for sensitive transmittance measurements. **Review of Scientific Instruments**, 71, p. 2995-3003.

Creus S. A. (1998) **Instrumentación Industrial**. 6ª ed. México, Alfaomega. Grupo Editor.

Elizalde-Torres Josefina, Hailin Hu, García-Valenzuela Augusto, (2004) **Sensors and Actuators**, B 98, p. 218-226.

Fichas Internacionales de Seguridad Química [Internet] Disponible desde: <<http://www.telecable.es/personales/ea1aha/quimicos/spanish.htm>> [Acceso 2008].

López F., J. (2005) **Desarrollo de sensores ópticos para gases y diseño de instrumentación portátil**. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

Ogura K., Shiigi H., Oho T., Tonosaki T. (2000) A CO₂ sensor with polymer composite operating at ordinary temperature, **Journal of the Electrochemical Society**, 147 (11) p. 4351-4355.

Takeda S, (2000) A new type of CO₂ sensor built up whit plasma polymerized polyaniline thin films. **Thin Solid Films**, p. 343-344.

Vázquez G., Elizalde-Torres J., García J., Tovar M., González M. (2007) Modelado de Adsorción y Desorción en Películas Delgadas de PANI. **Informe Técnico. Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM**, p. 15.

Willard, H. H., Merrit L., Dean J., Settle F. (1991) **Métodos Instrumentales de análisis**. México, Grupo Editorial Iberoamérica.