



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

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

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

GABRIELA VÁZQUEZ VICTORIO



MÉXICO, D.F.

2009



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	Profra. Josefina Elizalde Torres
Vocal	Prof. Adolfo García Osuna
Secretario	Prof. Víctor Manuel Luna Pabello
1^{er} Suplente	Profra. María Guadalupe Lemus Barajas
2nd Suplente	Prof. José Agustín García Reynoso

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)

Asesor	Dra. Josefina Elizalde Torres	_____
Supervisor Técnico	M en C. Mario F. González Cardel	_____
Sustentante	Gabriela Vázquez Victorio	_____

“La familia es base de la sociedad y el lugar donde las personas aprenden por vez primera los valores que les guían durante toda su vida.”

Karol Józef Wojtyła

*A mis padres,
mis hermanos
y sus bebés.*

"Pies... para qué los quiero, si tengo alas para volar."
Frida Khalo

"El éxito exige la lealtad del objetivo."
Vince Lombardi

*"Sólo una cosa vuelve un sueño imposible:
el miedo a fracasar."*
Paulo Coelho.

*"La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento,
sino también en la destreza de aplicar
los conocimientos en la práctica."*
Aristóteles

Dios:
**Gracias por todas y cada una de las bendiciones
con las que día a día llenas mi vida, por tu bondad
y tu infinito amor. ¡Bendito seas!**

Aunque pase por el más oscuro de los valles,
no temeré peligro alguno,
porque tú, Señor, estás conmigo;
tu vara y tu cayado me inspiran confianza.
Salmo 23, 4

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Papá, gracias por el gran amor que me tienes, por tu paciencia, por tu apoyo, pero sobre todo por tus enseñanzas, por haberme dado tu carácter y tenacidad; por enseñarme a *“volar sin temor y realizar mis sueños”* y por la maravillosa familia que formaste, de la cual me siento muy orgullosa.

Mamá, gracias por todo el amor que me tienes y que me demuestras, por todo tu apoyo aún en las situaciones más difíciles, por tu fortaleza, por tu paciencia, por ser mi mejor amiga y por todos tus cuidados.

A mis hermanos y sus familias:

Luis y Jenny, gracias por llenar la casa con cuatro angelitos (Fernanda, José Luis, Gabriela y Genaro) de los cuales agradezco todo el cariño que me tienen y demuestran. Gracias por brindarme apoyo (y asilo) cuando lo he necesitado, por hacerme reír y llorar, por sus consejos y por su cariño.

León y Yahely, gracias por dejar entrar a mi vida a su bebé (Mike), por su apoyo y su paciencia. Gracias por su cariño y su preocupación. Gracias *“Flais”* por mostrarme la belleza de la UNAM aún antes de pertenecer a ella.

Genaro (Kenny), gracias por cuidarme siempre, por tu preocupación, por todo tu cariño, por el gran apoyo que siempre me brindas, por tu paciencia, por mostrarme que *“si se puede”*, por ser un ejemplo, por ser mi cómplice y mi *“hermanito”*, por tu compañía y sobre todo por soportarme a pesar de todo.

A la Dra. Josefina Elizalde Torres, por todo el apoyo brindado a lo largo de la realización de esta tesis, por sus correcciones, por su paciencia y por sus consejos, por su interés, su confianza y en general por el gran apoyo que me brindo a lo largo de mi estancia en el CCADET.

Al M. en C. Mario F. González Cardel, por sus aportaciones como asesor técnico de esta tesis, por su apoyo y consejos, por sus bromas, por su paciencia y por su interés.

Al Dr. Gabriel Ascanio Gasca, por todo su apoyo a lo largo de mi estancia en el CCADET y por sus consejos.

A los profesores Adolfo García Osuna y Víctor M. Luna Pabello, por las correcciones a esta tesis.

Al laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET por las facilidades para la realización de este trabajo, en especial al Sr. Hugo Sánchez, por su colaboración en la elaboración de las piezas diseñadas para este trabajo y por su apoyo a lo largo de la realización del mismo. A las Dras. América y Roció y al Dr. Ocotlán por hacer más agradable mi estancia en el laboratorio, por sus consejos y su apoyo.

Al Ing. Miguel Ángel Bazán por su gran apoyo a lo largo de la realización de esta tesis, por sus consejos, pero sobre todo por su amistad.

A mis amigos:

Carlos Alberto gracias por que desde que te conocí no has dejado de ser un apoyo, por estar a mi lado aún cuando hemos tenido tiempos difíciles, por siempre estar cuando más te necesito, por tu honestidad, por tener siempre las palabras apropiadas y sobre todo gracias por tu cariño. Te quiero mucho, mucho.

Abraham gracias por tu cariño, tu apoyo y por las terapias gratis, por animarme en cada momento aún en la distancia. Gracias por ser un buen amigo a lo largo de tantos años. Te quiero mucho.

José Guido y Lorena, gracias por su amistad, cariño y apoyo a lo largo de casi 9 años, por su paciencia y por tolerar a esta “mala amiga” que tienen. Los quiero.

Meche y Anita, gracias por hacerme partícipe de las “tres superpoderosas”, por su cariño y apoyo, y por hacer de mí una mejor persona. Javis, gracias por todo tu apoyo siempre, por tu cariño y por llegar a ser el cuarto hermano que nunca tuve y gracias por todos los apodosos que me pusiste porque siempre me hacían reír hasta las lágrimas. Arturo gracias por tu apoyo en estos años, por tus consejos y tu excelente sentido del humor.

Sicilia muchas gracias por darme la oportunidad de conocerte, por escucharme y por todo tu apoyo y cariño. Sobre todo por mostrarme que siempre ese puede aprender algo nuevo de las personas.

Jazmín, gracias por darme la oportunidad de conocerte más, y gracias por ser una buena amiga a pesar de que es poco el tiempo que llevamos de conocernos, gracias por tu apoyo, por escucharme, por tratar de entenderme y por tus consejos.

Ingenieros Químicos: Jacobo, Ricardo, Jorge, Juan Luis, Gerardo, Kika, Hendi, Gabo, Topo, Oswaldo, Bere, Marín, Carlos Montero, Carlos Quintanar, Israel, Angel, y Chucho Pancho; gracias por todo su apoyo, su cariño y por hacer mi estancia en la Facultad de Química de lo más placentera y permitirme llevarme bellos recuerdos de todos ustedes. Los quiero y extraño muchísimo.

Igmar, Jonathan, Ricardo, Javier, Toño, Rodolfo, Luis, Servando, Hectór C., Héctor S., Angélica, Felipe, Ing. Benjamín Valera, Fermín, Nidia, Rubén, David, Juan Carlos, Darío, Raúl y Arturo, muchísimas gracias por todo su apoyo y por hacer que todo este tiempo en el CCADET me sintiera rodeada por buenos amigos y haya pasado momentos muy agradables.

Coach Edgar Nieto muchas gracias por enseñarme que hay que dar lo mejor de uno dentro y fuera del campo, por hacerme partícipe de equipos inolvidables y sobre todo por la paciencia que me tuviste. Gracias a las chicas que formaron parte de mis equipos de tocho (Química, Filos y Pumas) por todo su apoyo, porque aún cuando dejamos de ser compañeras de equipo nos convertimos en amigas y de todas aprendí mucho. Gracias por todo.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i)
ÍNDICE DE TABLAS	v)
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	5
1. ANTECEDENTES	6
1.1. LA ATMÓSFERA	7
1.2. CONTAMINACIÓN DEL AIRE	9
1.2.1. Principales contaminantes del aire	9
1.3. EFECTO INVERNADERO	15
1.3.1. El papel del CO ₂ en el efecto invernadero	17
1.4. SENSORES	19
1.4.1. Nivel alto y bajo	19
1.4.2. Sensores electroquímicos	19
1.4.3. Sensores catalíticos	20
1.4.4. Sensores de estado sólido	22
1.4.5. Sensores por infrarrojo	22
1.4.6. Detectores de Fotoionización	24
1.4.7. Selección de sensores	25
1.4.8. Sensores de CO ₂	27
1.5. POLIANILINA (PANI)	28
1.6. FENÓMENOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN	29
1.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	34
1.7.1. Teoría de adsorción de Langmuir	34
1.7.2. El modelo de Langmuir	37
1.7.3. Isoterma de Freundlich	39
1.7.4. Isoterma de BET	40
CAPÍTULO 2. ESCALAMIENTO	44
2. ESCALAMIENTO	45
2.1. SISTEMA ANTERIOR	45
2.2. SISTEMA ACTUAL Y COMPARACIÓN CON EL ANTERIOR	46
2.3. FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA. COMPONENTES	48
2.3.1. Soportes del sistema	51
2.4. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN DE LOS GASES	53
2.5. SISTEMA ELECTRÓNICO	54
CAPÍTULO 3. SENSADO DE CO ₂	57
3. SENSADO DE CO ₂	58
3.1. SENSADO DE GAS AMONIACO (NH ₃) CON LOS SISTEMAS ANTERIOR Y ACTUAL	58
3.2. SENSADO DE GAS DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) CON EL SISTEMA ACTUAL	60
	65

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA	
4. METODOLOGÍA	66
4.1. ALINEACIÓN ÓPTICA	66
4.2. BALANCEO DE PUENTE ÓPTICO	69
4.3. MANEJO DE GASES.	70
4.4. ADQUISICIÓN DE DATOS	74
4.5. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	76
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	80
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	81
5.1. INTERVALO DINÁMICO	81
5.2. TIEMPO DE RESPUESTA	82
5.3. SENSIBILIDAD	84
5.4. LINEALIDAD	86
5.5. REPETIBILIDAD	88
5.6. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	89
CONCLUSIONES	92
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO I	97

ÍNDICE DE FIGURAS

No. Título

- 1.1 Efecto Invernadero.
- 1.2 Fotografía que muestra la apariencia de una ciudad contaminada.
- 1.3 Emisiones de CO₂ en diversas naciones y regiones del mundo en el año 2000.
- 1.4 Sensor electroquímico.
- 1.5 Sensor catalítico.
- 1.6 Sensor por infrarrojo.
- 1.7 Detector de fotoionización.
- 1.8 Estructura de la Polianilina.
- 1.9 Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.
- 1.10 Esquema que ilustra los procesos elementales durante las interacciones gas-superficie.
- 1.11 Diferentes procesos de sorción.
- 1.12 (a) Adsorción de una monocapa. (b) Adsorción en multicapas.
- 1.13 Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana. a) Fisorción. b) fisorción de una molécula disociada, c) fisorción seguida de quimisorción.
- 1.14 La molécula adsorbida A cercana a la superficie de cristal B.
- 1.15 La variación periódica sobre la superficie, de la profundidad U_0 del potencial $U(z)$ para una molécula adsorbida.
- 1.16 Isoterma de adsorción de Langmuir (valores ficticios).
- 1.17 Representación rectilínea de $\log a$, en función de $\log p$, cuya pendiente da el valor de n con ordenada al origen de valor de $\log k$ (valores ficticios).
- 1.18 Isotermas de adsorción BET.
- 1.19 Obtención del volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente.

- 2.1 Sistema óptico desarrollado en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET, UNAM).
- 2.2 Procesos de adsorción y desorción del gas a) NH_3 a 1000 ppm y calentamiento a 50 °C; b) NO_2 a 40 ppm y calentamiento 90 °C.
- 2.3 Espacio ocupado por a) Arreglo anterior de los componentes del sistema; b) Componentes del sistema óptico localizados en el espacio del chasis de PC.
- 2.4 Fotografía comparación de sistemas. a) Sistema anterior; b) Sistema actual.
- 2.5 Esquema del arreglo experimental utilizado.
- 2.6 LED rojo de alta intensidad y dispositivo en el que se encuentra montado junto con el polarizador.
- 2.7 Componentes del sistema, de derecha a izquierda: cubo divisor de haz, lente convergente y sistema con polarizador y LED (al fondo).
- 2.8 Cámara donde se pone en contacto el elemento sensor con el flujo de gas a detectar.
- 2.9 Componentes del sistema, de izquierda a derecha: cámara, lente convergente y soporte del detector de medición.
- 2.10 Chasis de computadora utilizado para contener al sistema óptico.
- 2.11 Riel óptico diseñado y monturas que soportan los componentes del sistema.
- 2.12 Componentes del sistema óptico montados en el riel y las bases que lo sujetan a éste.
- 2.13 Flujómetros y mezclador de gases.
- 2.14 Circuito electrónico que utiliza el sistema.
- 2.15 Vista externa del sistema mientras se realiza una prueba de detección de gases.
- 3.1 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.
- 3.2 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.

- 3.3 Esquema que muestra las interacciones de las moléculas de los gases con la superficie de la PANI.
- 3.4 Gráfico de voltaje en función del tiempo, para un ciclo de adsorción-desorción de gas CO₂ (500 ppm) llevado a cabo con el sistema escalado.
- 3.5 Comparación en los procesos de adsorción y desorción de CO₂ y NH₃, [500 ppm].
- 3.6 Adsorción de CO₂, a diferentes concentraciones, sobre la PANI.
- 4.1 Componentes del sistema óptico montados en el riel óptico y las bases que lo sujetan a éste.
- 4.2 Comparación de resultados con el sistema alineado y no alineado.
- 4.3 Vista frontal y superior del dispositivo que nos permite la alineación del puente óptico.
- 4.4 Medidores de flujo marca Gilmont Instruments.
- 4.5 Ventana del “*software*” Gilmont flow.
- 4.6 Sistema de mezclado de gases.
- 4.7 Cámara sujeta en sus bases, con soporte dentro.
- 4.8 Aspecto interior del sistema montado y alineado.
- 4.9 Aspecto exterior del sistema al realizarse una prueba y la ventana del “*software*” que nos permite la adquisición de los datos.
- 4.10 Espectros de absorción de una película de PANI.
 - 5.1 Gráfico que muestra las señales de cambio de voltaje, como función del tiempo, para las concentraciones que determinan el intervalo dinámico.
 - 5.2 Gráfico de tiempo de respuesta promedio (de adsorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.
 - 5.3 Gráfico de tiempo de respuesta promedio (de desorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.
 - 5.4 Gráfico del cambio máximo de voltaje promedio (de adsorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.

- 5.5 Gráfico de cambio máximo de voltaje promedio (de desorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.
- 5.6 Gráfico que muestra el ajuste lineal de los datos de voltaje promedio en función de la concentración del flujo de CO₂.
- 5.7 Espectro de absorción de una película de PANI, que muestra los estados inicial y final al ser expuesta a un flujo de CO₂ [1000 ppm].
- 5.8 Espectro de absorción de una película de PANI, que muestra los estados inicial y final al ser expuesta a un flujo de CO₂ [300 ppm].

ÍNDICE DE TABLAS

No. Título

- 1.1 Concentraciones de algunos compuestos en la atmósfera.
- 1.2 Efectos fisiológicos causados por la exposición a diferentes concentraciones de CO.
- 1.3 Relación en la concentración de plomo en la sangre de niños y efectos en la salud de éstos.
- 1.4 Requerimientos de selección según su aplicación.
- 1.5 Alarma de detección límite de gases, según tipo.
- 1.6 Análisis cualitativo y cuantitativo.
- 1.7 Características entre adsorción química y física.
- 5.1 Tiempos de respuesta promedio.
- 5.2 Coeficientes de las ecuaciones que ajustan los tiempos de respuesta en función de la concentración de CO₂.
- 5.3 Cambios máximos de voltaje obtenidos para cada concentración.
- 5.4 Coeficientes de las ecuaciones que ajustan los voltajes máximos en función de la concentración de CO₂.
- 5.5 Coeficientes de las rectas que ajustan los cambios máximos de voltaje en función de la concentración de CO₂.
- 5.6 Coeficientes de las líneas rectas que ajustan los cambios máximos de voltaje en función de la concentración de CO₂.
- 5.7 Repetibilidad máxima y su desviación estándar.

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. Es por ello que en este proyecto se plantea el escalamiento de un sistema sensor de gases tóxicos basado en películas de polianilina (PANI). Con un sistema anteriormente utilizado, se obtuvieron resultados favorables en la detección de NO_2 y NH_3 , con este sistema escalado se probó, adicionalmente, la sensibilidad de la PANI al gas CO_2 obteniéndose también resultados favorables en un intervalo de detección de 300 a 1000 partes por millón. El escalamiento permitió la reducción de las dimensiones del sistema y al trasladarlo a un nuevo contenedor es posible desplazarlo con mucha mayor facilidad en comparación con el sistema anterior. También en este trabajo se presenta la caracterización de la adsorción y desorción de CO_2 sobre las películas de PANI en base a los datos obtenidos de las pruebas realizadas con el sistema ya escalado, obteniendo información sobre: intervalos de medición, tiempos de respuesta, sensibilidad, linealidad y repetibilidad.

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 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.

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 dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), ozono (O_3), metano (CH_4) y Clorofluorcarbonos (CFC's) en la atmósfera.

El dióxido de carbono (CO_2) 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 se sabe, 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.

En la actualidad, debido a los múltiples usos del gas CO_2 y de las implicaciones ambientales que tiene, son de gran importancia los sensores CO_2 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 CO_2 han sido desarrollados. Sin embargo, la mayoría de estos sensores operan a altas temperaturas. El mecanismo de este tipo de dispositivos está basado en el comportamiento de adsorción o desorción de las moléculas de CO_2 .

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.

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 corriente directa (o dc por sus siglas en inglés "*direct current*"), el cual entrega un voltaje proporcional al cambio en la transmitancia óptica.

OBJETIVOS

General

Rediseñar el arreglo experimental del sistema sensor de gases tóxicos, desarrollado en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, escalando sus dimensiones en una relación 1:6, para así hacerlo más manejable y medir los cambios ópticos del elemento sensor (película semiconductor de polianilina) al adsorber el gas a determinar.

Particulares

- Rediseñar los componentes mecánicos, eléctricos y ópticos del sistema sensor de gases tóxicos.
- Medir la eficiencia del sistema obtenido a través de su intervalo dinámico, tiempo de respuesta, sensibilidad, linealidad y repetibilidad.
- Estudiar con el sistema ya escalado los procesos de adsorción y desorción del gas CO₂ sobre la polianilina.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1. ANTECEDENTES.

Las ciudades o regiones que actualmente tienen problemas de contaminación del aire enfrentan un problema de control, cuya solución es muy costosa y requiere de varios años para apreciar avances notables. Por otro lado, las ciudades o regiones con problemas incipientes o que pueden presentarse en el futuro pueden tomar la opción de prevenir el problema, lo que requiere de un plan integrado de desarrollo urbano, económico y ambiental. La búsqueda de soluciones a problemas existentes de calidad del aire y la prevención de la calidad del aire, requieren de un adecuado balance del nivel de vida y protección a los ecosistemas dentro del marco del desarrollo sostenible.^[1]

En base a esto, y tomando en cuenta que uno de los problemas que actualmente padece el hombre es la contaminación ambiental, se observa la importancia que tiene la detección de gases tóxicos y por ende el desarrollo de instrumentación para tal fin. Por otro lado, 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).
- Análisis *in situ*, en tiempo real.^[2]

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^[3]. Tal es el caso de los sensores utilizados para determinar la calidad del aire, ya que ésta es una mezcla de gases.

En base al entendimiento de lo que representa el problema de la calidad del aire y el monitoreo de los gases que pueden representar un peligro para el ser humano, a continuación se presenta un marco teórico que nos permita entender con mayor claridad este problema ambiental.

1.1. LA ATMÓSFERA.

La atmósfera es una masa gaseosa que forma una capa externa que envuelve al planeta tierra. Por su composición, la atmósfera permite que se desarrollen los procesos biológicos^[4], por ello es una componente vital del ambiente humano. Transmite y altera la energía solar que controla nuestro clima; actúa como escudo protector contra la radiación penetrante, como los rayos ultravioleta del sol. Sus gases suministran las materias primas para la vida misma, sin ellas no podríamos existir.

La atmósfera no es homogénea y pueden reconocerse en ella varias capas o estratos que se diferencian entre si mediante diferentes características, entre las que sobresalen su comportamiento térmico, densidad y composición. La atmósfera es una mezcla de gases, esta compuesta de aire seco y vapor de agua, además de numerosas partículas en suspensión, unas sólidas y otras líquidas.

Independientemente de su localización, el aire atmosférico, contiene aproximadamente (por volumen estimado en una muestra de aire seco): 78 % de nitrógeno, 21 % de oxígeno, 0.9 % de argón, 0.03% de bióxido de carbono y trazas de hidrógeno y otros gases como neón, helio y ozono.^[4]

En una muestra de la capa más baja de la atmósfera, denominada tropósfera, (cuya densidad es de alrededor de 1.25 kilogramos por metro cúbico) se pueden encontrar las siguientes concentraciones de ciertos compuestos:

Tabla 1.1. Concentraciones de algunos compuestos en la atmósfera^[4]

COMPUESTO	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	COMPUESTO	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
BIÓXIDO DE CARBONO	345-545	FORMOL	0-16
METANO	200-1600	CLORUROS	1-5
HIDRÓGENO	36-90	IODUROS	0.05-0.5
OZONO	0-100	PLOMO	2-20
DIÓXIDO DE AZUFRE	0-50	NEÓN	1.8
ÁCIDO SULFHÍDRICO	3-30	HELIO	0.52
MONÓXIDO DE CARBONO	1-100	KRIPTÓN	0.1
ÓXIDO NITROSO	0 - 6	AMONÍACO	0-15
DIÓXIDO DE NITRÓGENO	0 - 6		

La existencia de biosfera en la tierra explica también la baja concentración de CO_2 . Buena parte del ciclo del carbono tiene lugar en el agua, donde enormes cantidades de organismos acuáticos fotosintéticos lo fijan en moléculas orgánicas, mientras que otros lo liberan mediante la respiración. El dióxido de carbono

liberado pasa a formar compuestos como los carbonatos. Se calcula que la mitad del CO₂ que circula se encuentra absorbido por el océano. Mucho de estos carbonatos se encuentra sobre el fondo marino debido a que son transportados por organismos que mueren y caen a las profundidades, formando sedimentos marinos. Éstos a la vez entran a la corteza terrestre a través de la subducción y el CO₂ puede regresar a la atmósfera durante erupciones volcánicas. El CO₂ en la atmósfera también reacciona con algunos minerales que son disueltos por la lluvia y llevados al mar donde también se precipitan en el fondo marino.

1.2. CONTAMINACIÓN DEL AIRE.

La contaminación del aire puede definirse como: “la presencia en la atmósfera de uno o más elementos, en cantidad suficiente, de características o permanencia tales que causen efectos indeseables (tóxicos o nocivos) en el ser humano, las plantas, la vida animal o las construcciones y monumentos, o que interfieran con el esparcimiento del ser humano”.^[5]

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.^[4]

1.2.1. Principales contaminantes del aire.^[6]

Monóxido de Carbono (CO): Es un gas inodoro e incoloro. Cuando se inhala, sus moléculas ingresan al torrente sanguíneo, donde inhiben la distribución del oxígeno. En bajas concentraciones produce mareos, jaqueca y fatiga, mientras que en concentraciones mayores puede ser fatal. Los límites de exposición, a los cuales aparecen estos síntomas, se encuentran reportados en fichas de

seguridad, para este gas encontramos que, los límites de exposición son: Valor Límite Umbral o TLV por las siglas en inglés de *Threshold Limit Value* (como Media Ponderada en el Tiempo o TWA del inglés *Time Weighted Average*)*: 25 ppm; 55 mg/m³. Reportados en la *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH por sus siglas en inglés), 1998.^[7]:

El monóxido de carbono se produce como consecuencia de la combustión incompleta de combustibles a base de carbono, tales como la gasolina, el petróleo y la leña, y de la de productos sintéticos, como por ejemplo el humo de cigarrillos. Se puede hallar en altas concentraciones en lugares cerrados, como por ejemplo túneles mal ventilados, e incluso en caminos de tránsito congestionado.

El grado de toxicidad del CO depende de la concentración y del tiempo de exposición del individuo, y los daños pueden ser desde ligeros malestares hasta la muerte, como se explica en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Efectos fisiológicos causados por la exposición a diferentes concentraciones de CO.^[4]

NIVEL (ppm)	EFEECTO FISIOLÓGICO
200 por 3 horas ó 600 por 1 hora	Dolor de cabeza
500 por 1 hora ó 1 000 por 30 minutos	Mareos, zumbido de oídos, náuseas, palpitaciones, embotamiento
1 500 por una hora	Sumamente peligroso para la vida
4 000 o más, por 1 hora	Colapso, inconsciencia, muerte

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.

*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.

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 Límite de Exposición a Corto Plazo o STEL por las siglas en inglés de *Short Term Exposure Limit*)**: 30,000 ppm; 54,000 mg/m³. (ACGIH 1997-1998).^[7]

Clorofluorcarbonos (CFC's): Son un grupo de compuestos químicos fabricados que contienen cloro, flúor y carbono. Debido a que destruyen la capa de ozono, se ha prohibido su producción en los Estados Unidos desde diciembre de 1995. Antes de ser prohibidas, eran usadas en gran cantidad en la industria, en sistemas de refrigeración y aire acondicionado y en la elaboración de bienes de consumo. Cuando son liberados a la atmósfera, ascienden hasta la estratosfera. Una vez allí, los CFC's producen reacciones químicas que dan lugar a la reducción de la capa de ozono que protege la superficie de la Tierra de los rayos solares. La reducción de las emisiones de CFC's y la suspensión de la producción de productos químicos que destruyen la capa de ozono constituyen pasos fundamentales para la preservación de la estratosfera.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's): Son un grupo de sustancias químicas que se forman durante la incineración incompleta del carbón, el petróleo, el gas, la madera, las basuras y otras sustancias orgánicas, como el tabaco y la carne asada al carbón. Estos compuestos químicos afectan la salud y el medio ambiente. Las emanaciones masivas pueden causar cáncer, malformaciones congénitas, trastornos del sistema nervioso y hasta la muerte. Unos cuantos HAPs se utilizan en medicinas y para la producción de tintas, plásticos y pesticidas. Otros se encuentran en el asfalto que se utiliza en la construcción de carreteras. Pueden encontrarse en el aire adheridos a partículas de polvo o como sólidos en el suelo o en los sedimentos.

**TLV - STEL (Valor límite umbral - Límite de exposición a corto plazo): es la concentración a la cual se puede estar expuestos durante un período 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.

Plomo: Es un metal de alta toxicidad que ocasiona una diversidad de trastornos, especialmente en niños. Puede afectar el sistema nervioso y causar problemas digestivos. Ciertos productos químicos que contienen plomo son cancerígenos. El plomo también ocasiona daños a la fauna y flora silvestres.

El contenido de plomo de la gasolina se ha ido eliminando gradualmente, lo que ha reducido considerablemente la contaminación del aire. Sin embargo, la inhalación e ingestión de plomo puede tener lugar a partir de otras fuentes, tales como la pintura para paredes y automóviles, los procesos de fundición, la fabricación de baterías de plomo, algunas tinturas para el cabello, entre otros.

El plomo se acumula en la sangre, huesos y tejidos blandos, ataca a los riñones produciéndoles lesiones irreversibles. En general también afecta el hígado y el sistema nervioso.

El Centro para el Control y la Prevención de Enfermedades (*Center for Disease Control and Prevention* o CDC por sus siglas en inglés) realizó estudios sobre la relación entre concentración de plomo en la sangre de una muestra muy amplia de niños de la Ciudad de México y la presencia de algunas deficiencias: los resultados se muestran a continuación (Tabla 1.3).^[4]

Tabla 1.3. Relación en la concentración de plomo en la sangre de niño y efectos en la salud de éstos. (Datos obtenidos de CDC, 1991).^[4]

Plomo en sangre (µg/dL)	Efectos observados
20	Problemas de transmisión nerviosa periférica
15	Disminución del coeficiente intelectual
10	Disminución de la capacidad auditiva

Ozono (O₃): El ozono de las capas superiores de la atmósfera, donde se forma de manera espontánea, constituye la llamada “capa de ozono”, la cual protege la tierra de la acción de los rayos ultravioletas. Sin embargo, a nivel del suelo, el ozono es un contaminante de alta toxicidad que afecta la salud, el medio ambiente, los cultivos y una amplia diversidad de materiales naturales y sintéticos. El ozono produce irritación del tracto respiratorio, dolor en el pecho, tos persistente, incapacidad de respirar profundamente y un aumento de la propensión a contraer infecciones pulmonares. Los límites de exposición: TLV: 0.1 ppm; 0.20 mg/m³. (ACGIH 1993-1994).^[7]

El ozono que se halla a nivel del suelo proviene de la descomposición (oxidación) de los compuestos orgánicos volátiles de los solventes, de las reacciones entre sustancias químicas resultantes de la combustión del carbón, gasolina y otros combustibles y de las sustancias componentes de las pinturas y spray para el cabello. Los vehículos y la industria constituyen las principales fuentes del ozono a nivel del suelo.

Óxidos de nitrógeno (NO_x): Proviene de la combustión de la gasolina, el carbón y otros combustibles. Es uno de los principales causantes de lo que se conoce como “*smog*” y de la lluvia ácida ya que estos gases después de ser emitidos, en combinación con vapor de agua de la atmósfera, generan ácido nítrico (HNO₃). El “*smog*” se produce por la reacción de los óxidos de nitrógeno con compuestos orgánicos volátiles. En altas concentraciones, el “*smog*” puede producir dificultades respiratorias en las personas asmáticas, accesos de tos en los niños y trastornos en general del sistema respiratorio. La lluvia ácida afecta la vegetación y altera la composición química del agua de los lagos y ríos. Límites de exposición del NO₂: TLV: (como TWA): 3 ppm; (como STEL): 5 ppm; 13 mg/m³.^[7]

Partículas: En esta categoría se incluye todo tipo de materia sólida en suspensión en forma de humo, polvo y vapores, cuyo diámetro efectivo es mayor que el de una molécula, pero menor a aproximadamente 1000 μm. Además, de reducir la visibilidad y la cubierta del suelo, la inhalación de estas partículas microscópicas,

que se alojan en el tejido pulmonar, es causante de diversas enfermedades respiratorias. Las partículas en suspensión también son las principales causantes de la neblina, la cual reduce la visibilidad.

Las partículas de la atmósfera provienen de diversos orígenes, entre los cuales podemos mencionar la combustión de diesel en camiones y autobuses, los combustibles fósiles, la mezcla y aplicación de fertilizantes y agroquímicos, la construcción de caminos, la fabricación de acero, la actividad minera, entre otros.

Dióxido de azufre (SO₂): Es un gas inodoro cuando se halla en bajas concentraciones, pero en alta concentración despide un olor muy fuerte. Se produce por la combustión de carbón. También proviene de ciertos procesos industriales, tales como la fabricación de papel y la fundición de metales. Al igual que los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre es uno de los principales causantes del “*smog*” y la lluvia ácida ya que este gas también se combina con vapor de agua formando ácido sulfúrico (H₂ SO₄), que es un ácido fuerte. Puede causar daños en la vegetación, en los metales y ocasionar trastornos pulmonares permanentes y problemas respiratorios. Límites de exposición: TLV (como TWA): 2 ppm; 5.2 mg/m³ (ACGIH 1997-1998). TLV (como STEL): 5 ppm; 13 mg/m³ (ACGIH 1997-1998).^[7]

Compuestos orgánicos volátiles (VOC's por las siglas en inglés de *Volatile Organic Compounds*): Son sustancias químicas orgánicas cuya base es el carbono. Son compuestos químicos que vaporizan con gran facilidad, ya que éstos se evaporan a temperatura y presión ambiente.

Los VOC's se encuentran en la gasolina, en compuestos industriales como el benceno, solventes como el tolueno, xileno y percloroetileno (el solvente que más se utiliza para la limpieza en seco). Los VOC's emanan de la combustión de gasolina, leña, carbón y gas natural, y de solventes, pinturas, pegamentos y otros productos que se utilizan en el hogar o en la industria. Estos compuestos son

liposolubles almacenándose en distintos puntos del cuerpo humano, gracias a su afinidad con las grasas. Esto provoca que se vayan bioacumulando, aunque sus metabolitos (productos de degradación) sí se pueden eliminar fácilmente porque son hidrosolubles. Pueden generar problemas respiratorios, además de que algunos de los compuestos orgánicos que generan VOC's son carcinógenos (como el benceno).

1.3. EFECTO INVERNADERO.^[4]

La Tierra solamente recibe una pequeña cantidad de la energía emitida por el Sol. La luz solar no se utiliza directamente, sino en forma de calor. La fuente de calor para la atmósfera es la superficie del suelo calentada por la luz solar que luego es emitida como radiación infrarroja hacia el espacio.

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 CO_2 , H_2O , O_3 , CH_4 y CFC's en la atmósfera.

El matemático francés Jean B. J. Fourier (1768-1830) planteó que la Tierra es un planeta azul debido a su atmósfera y que sería un planeta negro si careciera de ella y que se congelaría el agua si no tuviera la mezcla de gases que forman su atmósfera. En 1827 comparó la influencia de la atmósfera terrestre con un invernadero y dijo que los gases que forman la atmósfera de la Tierra servían como las paredes de cristal de un invernadero para mantener el calor.^[8]

El físico irlandés John Tyndall (1820-1893), en 1859, descubrió que ni el oxígeno ni el nitrógeno producen efecto invernadero, lo cual indica que el 99 % de los componentes de la atmósfera no producen efecto invernadero y que el agua, el bióxido de carbono y el ozono sí lo producen. Tyndall se dio cuenta que el bióxido de carbono absorbe una gran cantidad de energía y que su concentración varía de manera natural debido a diferentes fenómenos, entre los que se encuentra la

fijación orgánica que llevan a cabo las plantas También que la disminución de la concentración del bióxido de carbono en la atmósfera provocaría el enfriamiento del planeta y que ésta podría ser la explicación de las glaciaciones en la Tierra.^[9]

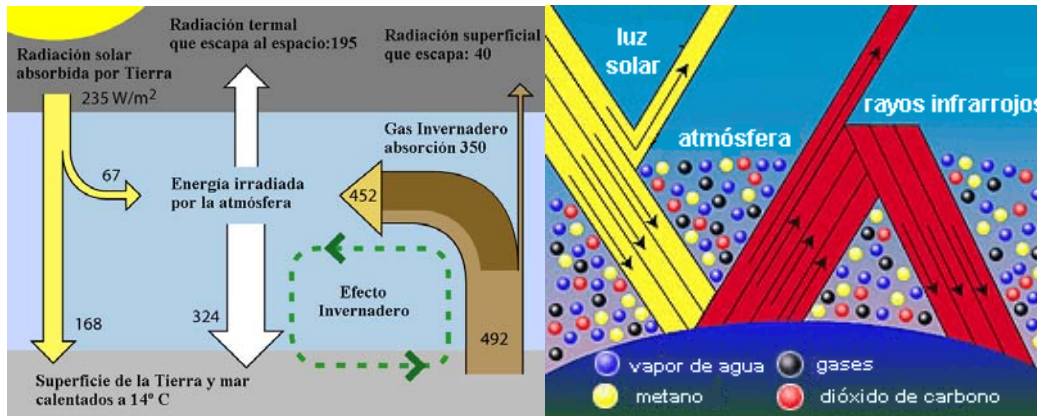


Figura 1.1. Efecto Invernadero.^[4]



Figura 1.2 Fotografía que muestra la apariencia de una ciudad contaminada.

El término efecto invernadero (aplicado a la Tierra) puede ser utilizado también para referirse al posible calentamiento global debido a la acumulación de los gases de invernadero provocada por la actividad humana, principalmente desde la revolución industrial por la quema de combustibles fósiles y la producción de nuevos productos químicos.

Se considera que sin el efecto invernadero producido por el bióxido de carbono natural la temperatura de la Tierra sería de alrededor de 20 °C bajo cero. La figura 1.1 nos muestra esquemáticamente como ocurre este fenómeno y en la figura 1.2 se muestra el efecto que tiene la presencia de diversos contaminantes en la atmósferas de las grandes ciudades, entre estos contaminantes se encuentran los llamados gases de invernadero.

1.3.1. El papel del CO₂ en el efecto invernadero.^[4]

El bióxido 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.

La figura 1.3 representa las emisiones de CO₂, expresada en toneladas de carbono al año, por número de habitantes (en millones) de cada una de las naciones y regiones del mundo. En vertical se representan las emisiones per cápita. En horizontal se indica la población. La media per cápita global es algo superior a 1 tonelada de C (contenido en el CO₂) al año.^[10]

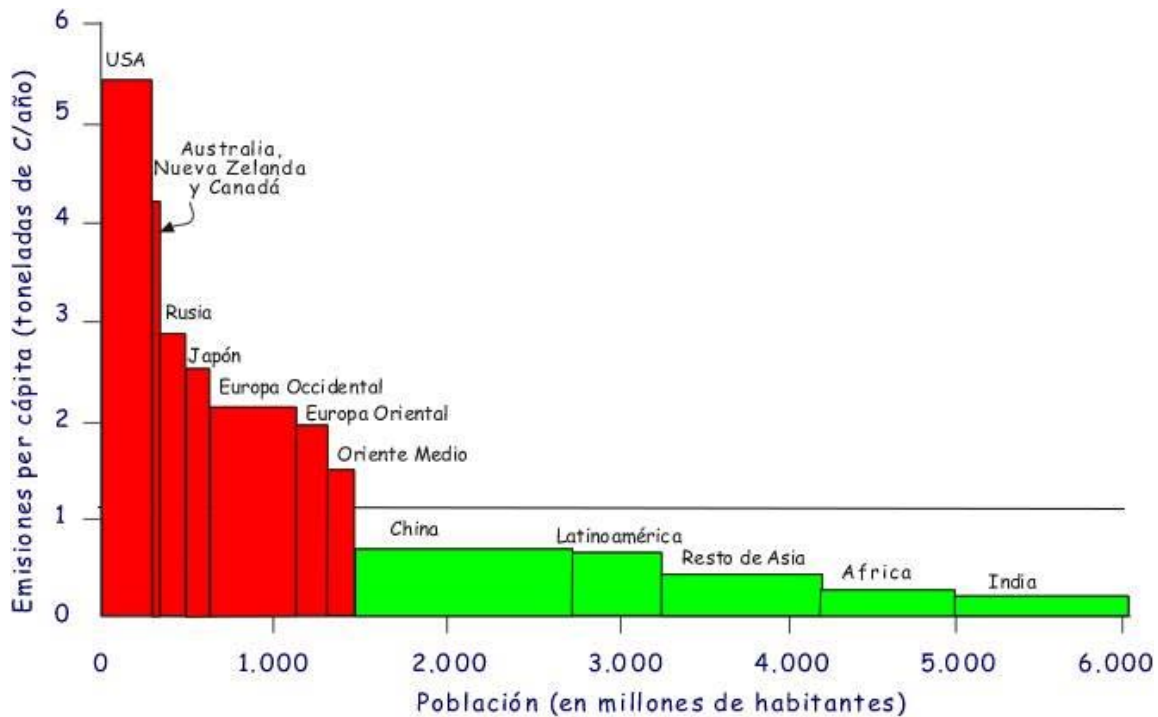


Figura 1.3. Emisiones de CO₂ en diversas naciones y regiones del mundo en el año 2000.^[10]

Como se muestra en la figura 1.3, la emisión de dióxido de carbono en todo el mundo son excesivas y sus efectos probablemente tienen que ver con el aumento global de temperatura (calentamiento global) que muchos investigadores afirman que está ocurriendo.

El efecto invernadero está asociado directamente con la acumulación de bióxido de carbono en la atmósfera y su impacto aumenta en la medida que consumimos combustibles fósiles, permitimos la tala de bosques en toda la superficie terrestre y continuamos contaminando el mar con desechos y derrames de productos químicos. Otros contaminantes que contribuyen al efecto invernadero son el metano y los clorofluorocarbonos (CFC's).

1.4. SENSORES.

1.4.1. Nivel alto o bajo.

Los sensores de calidad del aire en ciertas áreas de trabajo pueden ser robustos, resistentes a la corrosión, protegidos contra agua y polvo y aptos para lugares peligrosos. Además pueden ser aptos para muchos sistemas de medida o monitorización, económicos y tener larga vida, adicionalmente se les puede dar mantenimiento con un mínimo de formación.

Los sensores para el área de trabajo se pueden dividir en dos categorías: monitoreo de toxicidad para la salud y monitoreo de la combustibilidad. El monitoreo de la toxicidad necesita un sensor que sea sensible a bajos niveles de concentración, mientras que para monitorear la combustibilidad se necesitan sensores para concentraciones más altas.

A nivel comercial podemos encontrar un sinnúmero de sensores que se emplean para la calidad del aire y seguridad, algunos ejemplos de éstos son: sensores electroquímicos, catalíticos, de estado sólido, infrarrojos y detectores de fotoionización (PID).

1.4.2. Sensores electroquímicos.

Un sensor electroquímico consiste en un electrodo sensor (cátodo) y un electrodo contador (ánodo) separados por una delgada capa de electrolito. El gas que se pone en contacto con el sensor reacciona en la superficie del electrodo sensor y provoca un mecanismo de oxidación o reducción.

Las características importantes de algunos ejemplos de sensores electroquímicos son:

- Consume poca potencia por lo que es apropiado para unidades portátiles que se alimentan a baterías.
- Válido para aplicaciones de medir el Límite de Exposición Permisible (PEL por sus siglas en ingles *Permissible Exposure Limit*). No válido para aplicaciones en gases combustibles.
- Comparado con otros muchos sensores es selectivo para un gas determinado. Sin embargo algunos sensores tienen poca selectividad, dependiendo de que gas detecten.
- Su vida es normalmente de uno a tres años, aunque algunos tienen una especificación de dosis de exposición al gas.

Los sensores electroquímicos son válidos para medir unos 20 gases en los rangos de pocas ppm. Estos incluyen CO, dióxido de nitrógeno, cloruro, sulfito de hidrógeno, dióxido de sulfuro. Su utilización está limitada para aplicaciones continuas y fijas y para control de procesos. Un ejemplo de este tipo de sensor se muestra en la figura 1.4.

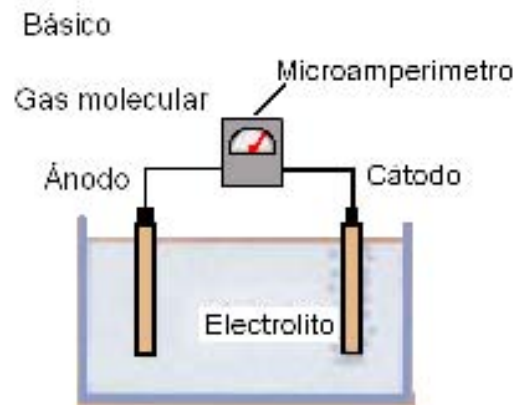


Figura 1.4. Sensor electroquímico.^[3]

1.4.3. Sensores catalíticos.

Una mezcla de gas combustible no arderá hasta que alcance una cierta temperatura de ignición. Sin embargo ante la presencia de materiales catalíticos,

el gas empezará a arder a temperaturas más bajas. Un sensor de gas combustible catalítico utiliza una bobina de hilo de platino recubierto de un óxido de metal con tratamiento catalítico.

Ante la presencia de gases combustibles, las moléculas arden en la superficie del sensor. El cambio resultante de temperatura en el hilo de platino cambia su resistencia eléctrica. Un circuito conectado producirá una señal proporcional a la concentración del gas.

Las características importantes de algunos ejemplos de sensores de gas combustible catalítico son:

- Es un sensor de propósito general, útil en instrumentos portátiles y fijos para detectar la mayor parte de los gases de hidrocarburos.
- Su esperanza de vida es de uno a dos años.
- Algunos productos químicos desactivan la catálisis y hacen que el sensor no responda. Este fenómeno denominado envenenamiento catalítico sucede durante la exposición a compuestos sulfurosos y cloro.
- Es el detector típico de metano, para la medida correcta de otros gases se necesitan factores de corrección.

Un ejemplo de este tipo de sensor se muestra en la figura 1.5.

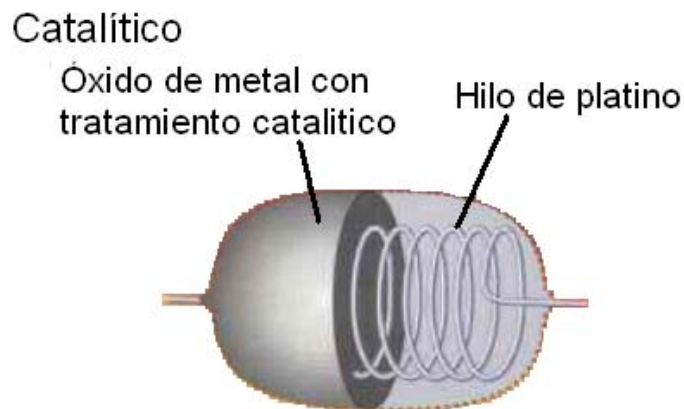


Figura 1.5. Sensor catalítico.^[3]

1.4.4. Sensores de estado sólido.

Un sensor de estado sólido consiste en uno o más óxidos de los metales de transición. Estos óxidos de metal se preparan y procesan para formar un sensor de película delgada. Se introduce un calentador dentro del sensor para mantenerlo a una temperatura óptima para la detección de gas.

Ante la presencia de un gas, el óxido de metal hace que el gas se disocie en iones cargados con el resultado de una transferencia de electrones. Un par de electrodos parcialmente embebidos en el óxido de metal mide el cambio de conductividad del sensor. Este cambio es proporcional a la concentración del gas.

Los atributos importantes de ejemplos de sensores de estado sólido pueden ser:

- Se encuentra entre los más versátiles de los sensores, pueden detectar una gran gama de gases (en valores de ppm) o combustibles. Se pueden conseguir diferentes características de respuesta variando los materiales de óxido de metales, las técnicas del proceso y la temperatura de trabajo. Detecta cientos de gases en amplios rangos.
- Su simplicidad de construcción resulta en una vida de 10 a 25 años libre de problemas. Es robusto, soporta los choques mecánicos y las vibraciones.
- Tiene una selectividad limitada y es susceptible a interferencias o gases de fondo que le pueden activar y dar falsas alarmas.

1.4.5. Sensores por infrarrojo.

Muchos analizadores y monitores utilizan tecnología infrarroja (IR). Un grupo de sensores IR son sencillos, robustos y útiles en la monitorización de la calidad del aire en concentraciones de dióxido de carbón o hidrocarburos.

Los gases cuyas moléculas consten en dos a más átomos diferentes absorben longitudes de onda específicas de radiación IR. De esta forma las moléculas de gas pueden ser identificadas y archivadas para su posterior identificación.

La energía absorbida de luz IR hace que aumente la temperatura de las moléculas de gas por lo que el aumento de temperatura es proporcional a la concentración del gas.

Las características de los sensores IR son:

- No tiene contacto con el gas a medir. Elementos ópticos pueden proteger los componentes del sensor del gas. Por esto el sensor puede medir durante largos periodos y en situaciones de alta concentración sin fallos.
- No hay envenenamiento o contaminación del sensor, combustión o fatiga del sensor debido a larga exposición. Fácil construcción de unidades contra explosión.
- La pérdida de señal debido a algún fallo en los componentes hará que active la alarma. El sensor tendrá buena respuesta y precisión mientras se pueda mantener la lectura de calibración del gas a cero.
- Es ideal para utilizar en alta concentración de combustibles hidrocarburos. También es muy efectivo en la monitorización de dióxido de carbón.

Un ejemplo del funcionamiento de este tipo de sensores se muestra en la figura 1.6.



Figura 1.6. Sensor por infrarrojo.^[3]

1.4.6. Detectores de Fotoionización.

El detector de fotoionización (o PID por las siglas en inglés de *Photoionization Detector*) utiliza luz ultravioleta (UV) en la región de UV lejano, para ionizar las moléculas de gas. Puede detectar componentes orgánicos volátiles (VOC's). Esta energía proveniente de una lámpara que emite radiación UV, ioniza las moléculas de gas. Los electrones libres resultantes colisionan con los electrodos del instrumento, produciendo una corriente. La magnitud de la corriente es proporcional a la concentración del gas.

Los niveles de radiación de energía de la lámpara son del orden de electrón voltios (eV). Los niveles de energía de las lámpara normales son 8.4; 9.6; 10.6 y 11.7 eV. Se puede determinar los niveles de energía dependiendo de la clase de lámpara que se elige.

La lámpara de 11.7 eV, por ejemplo, utiliza fluoruro de litio, por lo que detectará gases con potenciales de ionización por debajo de este valor. El Benceno, que tiene un potencial de ionización de 9.24 eV, es detectable con lámparas de 9.6; 10.6 y 11.7 eV.

Algunas características importantes de PID son:

- Pueden detectar rápidamente mucho VOC's en niveles bajos de concentración.
- Detecta todos los gases con potencial de ionización inferiores al nivel de energía de la lámpara.
- La lámpara necesita limpieza frecuente por estar expuesta a la muestra, por lo que no es práctica para utilizarla en continuo. Es excelente para uso portátil o lecturas periódicas.

Un esquema del funcionamiento de estos detectores se muestra en la figura 1.7.

Detector de fotoionización

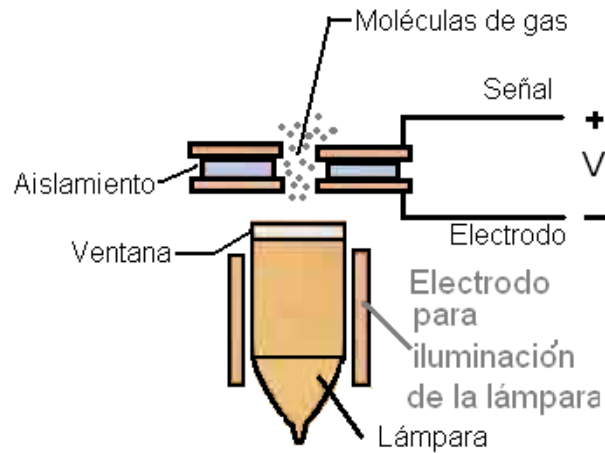


Figura 1.7. Detector de fotoionización.^[3]

1.4.7. Selección de sensores.

Algunos criterios de selección para algunos sensores, que existen comercialmente, pueden resumirse en las tablas 1.4 a 1.6, que se presentan a continuación.

Tabla 1.4. Requerimientos de selección según su aplicación.^[3]

Tipo de detección	Monitorización de seguridad. Detección de límite tóxico. Detección de fugas. Seguridad personal.	Exposición. Monitorización de ambiente y calidad del aire.
Selección	Alarma de detección límite.	Análisis cualitativo y cuantitativo.

Tabla 1.5. Alarmas de detección límite de gases según tipo.^[3]

Gases.	Monitores.
Gases tóxicos.	Electroquímico.
	Estado Sólido
Gases combustibles.	Catalítico.
	Estado Sólido.
	Infrarrojo.
Componentes orgánicos volátiles.	Fotoionización.
Otros.	Conductividad térmica.
	Colorimétricos.

Tabla 1.6. Análisis cualitativo y cuantitativo.^[3]

	Monitorización de la calidad del aire.		Gas.	Analizador.
Un solo gas continuo.		Monitorización de emisión continua.	O ₃	Fotómetros UV.
			SO ₂	Fluorescencia UV.
	NO _x		Quimiluminiscencia.	
	THC***		Ionización de llama.	
	CO		Infrarrojo.	
	CO ₂			
	SO ₂			
				O ₂
Múltiples gases. Laboratorio.	Mayoría de gases absorbentes UV/IR.		Espectrofotómetro UV/IR.	
	Mayoría de gases absorbentes IR.		Transformada de Fourier IR.	
	Mayoría de gases.		Espectrómetro de masas. Cromatografía de gases.	
***Siglas en inglés de <i>Total Hydrocarbon</i>				

1.4.8. 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, ejemplos de estos son:

- En procesos de combustión, para el control de emisiones de vehículos o para la protección automática contra incendios.
- En investigaciones biológicas y médicas, el CO₂ es uno de los parámetros clave para el conocimiento de la homeostasis de seres vivos y para determinar el estado fisiológico de pacientes críticos, como niveles de exhalación bajo anestesia general y durante terapias de ventilación de pacientes en procesos clínicos.
- En la determinación de la calidad ambiental del aire y en la ventilación de recintos cerrados, y;
- En numerosos procesos industriales de control de emisiones.

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 está 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.^[11]

1.5. POLIANILINA (PANI).

La polianilina es una amina poliaromática cuya fórmula general es $((-B-NH-B-NH')_y(-B-N=Q=N-)_{1-y})$, en el cual B y Q denotan los anillos C_6H_4 en las formas benzoide y quinoide, respectivamente. (Figura 1.8)

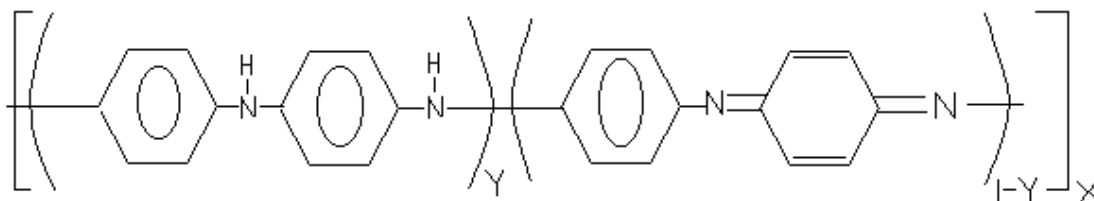


Figura 1.8. Estructura de la Polianilina.

Aquí, $1-y$ 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).

La polianilina, como polímero conductor tiene un interés particular debido a su facilidad de síntesis, su alta conductividad, alta resistibilidad redox, es soluble en solventes orgánicos, cambio rápido en el color de la película con el potencial, estabilidad térmica y porque puede ser polimerizada en soluciones acuosas. Se ha observado una alta selectividad para el oxígeno cuando su nivel de dopado se controla con protones ácidos apropiados.

La polianilina es conductora sólo en su estado oxidado; el estado conductor de la polianilina puede obtenerse en su estado oxidado al 50% (emeraldina) en un ácido acuoso como el HCl y el material resultante es la sal de emeraldina (o ES, siglas en inglés de *Emeraldine Salt*) de polianilina que tiene un color verde oscuro. Si esta sal se pone en contacto con una solución básica, se transforma en la fase de base emeraldina (o EB, siglas en inglés de *Emeraldine Base*), que es un material aislante de color azul-violeta.

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.^[12]

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, se 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^[13], que permite medir la transmitancia óptica de la película.

1.6. 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.^[14]

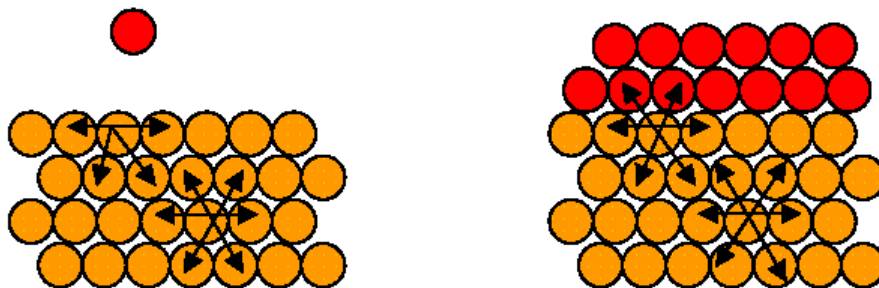


Figura 1.9. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.^[14]

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie. En la figura 1.9 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.



Figura 1.10. Esquema que ilustra los procesos elementales durante las interacciones gas-superficie.

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.

En la siguiente figura (1.11) se ilustran los diferentes procesos de sorción, para dar una idea de las diferencias que existen entre éstos.

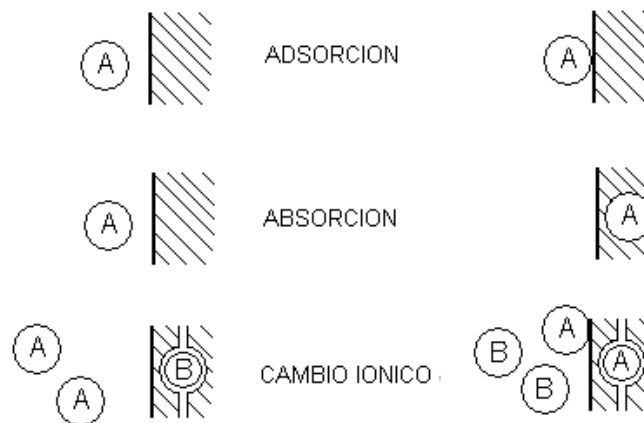


Figura 1.11. Diferentes procesos de sorción ^[15]

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según la atracción entre el soluto y el adsorbente; sea de tipo eléctrico, de Van der Waals y de naturaleza química.^[15]

La adsorción del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física o fisorción. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química. Es común encontrar solamente dos tipos de adsorción: la física y la química, ya que éstas son las más comunes. A continuación se mencionan algunas diferencias entre estos dos tipos de adsorciones:

- La adsorción física es la más frecuente, mientras que la quimisorción se manifiesta, únicamente, cuando el adsorbente y el adsorbato tienden a formar un compuesto. En general, el proceso de adsorción física puede invertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente tiene lugar con mayor lentitud que en el caso anterior.

- La capa adsorbida en la adsorción física puede variar en su espesor, desde una molécula a muchas moléculas, debido a que las fuerzas de Van der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras. En cambio, la quimisorción no puede, por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, cabe destacar que capas subsiguientes de varias moléculas puedan estar físicamente adsorbidas sobre la primera capa (Fig. 1.12).

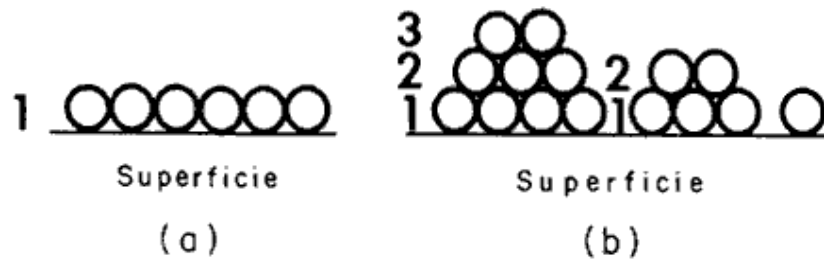


Figura 1.12. (a) Adsorción de una monocapa. (b) Adsorción en multicapas.^[16]

- La energía de adsorción es mayor para la quimisorción que en el caso de la fisorción.
- La transformación química de la especie adsorbida (quimisorción) requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisorción, por lo que esta última suele ocurrir a temperaturas menores.
- Debido a que el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie.
- La fisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y, por lo tanto, menor distancia de adsorción (Fig. 1.13).

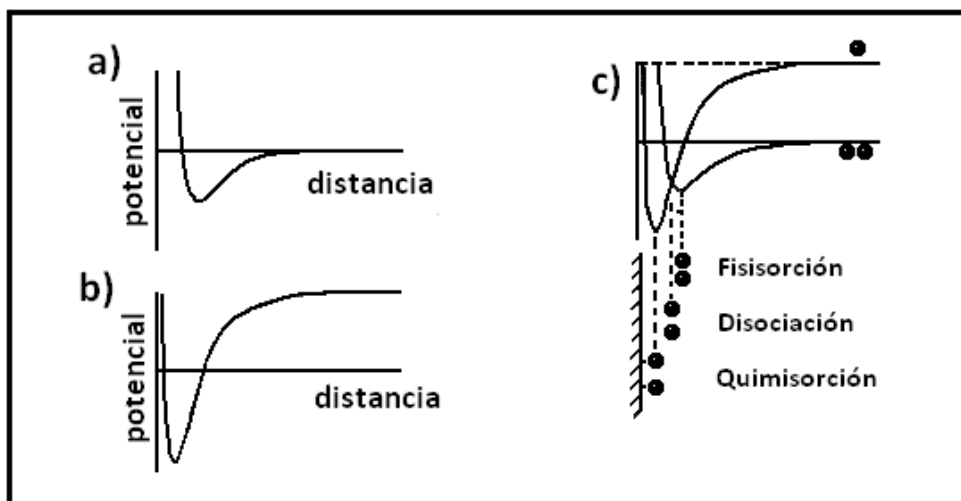


Figura 1.13. Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana. a) Fisisorción. b) fisisorción de una molécula disociada, c) fisisorción seguida de quimisorción.^[14]

- En la quimisorción hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- En la quimisorción hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato y del adsorbente, lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.

Algunos criterios de distinción entre los dos fenómenos son mostrados en la tabla 1.7.

Tabla 1.7. Características entre adsorción química y física.^[17]

CRITERIO DE DISTINCIÓN	QUIMISORCIÓN	ADSORCIÓN FÍSICA
Calor de adsorción (- ΔH_{ads})	40-800 KJ / mol	8 - 20 KJ / mol
Energía de activación	Sí hay	No hay
Temperatura	Dependen de la E_a	Dependen del punto de ebullición
Número de capas formadas	Una	Más de una

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 degasificación 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.^[14]

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

1.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Una isoterma de adsorción muestra la relación entre la cantidad de un gas adsorbido por un sólido determinado y la presión del gas, a una temperatura constante ^[18]. Es decir, muestra cómo la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante.^[14]

1.7.1. Teoría de adsorción de Langmuir.^[19]

Imaginemos el caso de la adsorción de moléculas de un gas en una rejilla bidimensional de sitios presentada por la superficie de un cristal. Es un sistema de N moléculas ligado a no más de uno por sitio a una serie de M sitios equivalentes; distinguibles, e independientes, y sin la interacción entre las moléculas ligadas. En el modelo de adsorción de Langmuir, los sitios se colocan en una serie bidimensional regular en la superficie de un cristal, y las moléculas ligadas vienen de una fase de gas que está en equilibrio con el gas de rejilla (fase adsorbida).

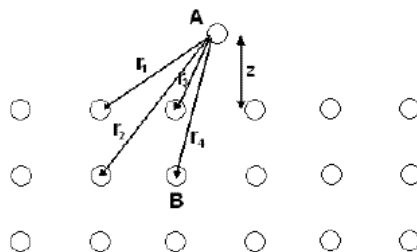


Figura 1.14. La molécula adsorbida A cercana a la superficie de cristal B.^[19]

Como ejemplo, se puede suponer que el gas monoatómico A es adsorbido en la superficie de una rejilla cúbica simple de un sólido B. También se supone, por simplicidad, que las fuerzas que mantienen el sólido unido son mucho más fuertes que la fuerza de adsorción, para que el sólido sea esencialmente no perturbado por la presencia de moléculas de gas en su superficie. Así el sólido juega meramente el papel de mantener un campo potencial para las moléculas adsorbidas, es decir, la superficie del sólido posee un lugar “reservado” para las moléculas del gas para cuando éstas se pongan en contacto con la superficie. El sistema termodinámico que se considera consiste, entonces, en la “ligadura” de moléculas de gas en este campo potencial.

De esta manera, si suponemos ahora que la energía potencial de $u(r)$ de la interacción entre una molécula A y una molécula B es del tipo Lennard-Jones (éste es el potencial efectivo que describe la interacción entre dos partículas o sitios sin carga y es de carácter atractivo para distancias grandes y muy repulsivo para distancias cortas^[20]). Las fuerzas de adsorción en una molécula A a la superficie de B es entonces la suma de un número de tales interacciones. En la Fig. 1.14 se muestran una molécula adsorbida A a una distancia z de la superficie de B (tomado como el plano-xy), y unas pocas distancias r_i que deberían sustituirse en el $u(r)$ para dar la energía potencial total de interacción de A con todas las moléculas del sólido, para esta ubicación particular de A:

$$U = \sum_i u(r_i) \tag{1.1}$$

En la ecuación (1.1), U es una función de x , y , y z , las coordenadas de A. Si nosotros mantenemos x e y fijos y consideramos la dependencia de U en z (por ejemplo, a lo largo de una línea perpendicular a la superficie), $U(z)$ tendrá una apariencia cualitativa similar a $u(r)$.

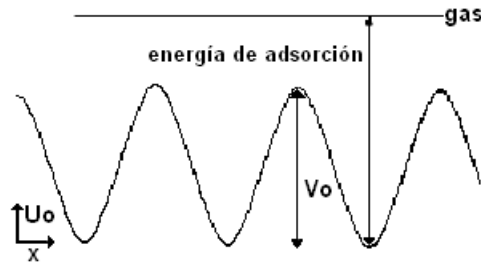


Figura 1.15. La variación periódica sobre la superficie, de la profundidad U_0 del potencial $U(z)$ para una molécula adsorbida.^[19]

y esta variación puede ser expresada matemáticamente con la siguiente ecuación:

$$U(z) = \frac{const}{z^9} - \frac{const'}{z^3} \quad (1.2)$$

Así, con esta expresión, podemos ver que el movimiento traslacional libre de una molécula de gas en la dirección z se reemplaza en la adsorción por la vibración en el potencial asociado con la ecuación (1.2) en la aproximación del oscilador-armónico, la frecuencia de vibración ν_z es determinada por la curvatura de $U(z)$ a su mínimo. Normalmente el ν_z es de orden 10^{12} seg^{-1} .

Para las opciones diferentes de los valores fijos de x e y , $U(z)$ será diferente (en otros términos, U también es una función de x e y). Así $U(z)$ directamente sobre una molécula de B será diferente de $U(z)$ sobre el centro de un cuadrado de B moléculas. En particular, la profundidad U_0 del potencial en $U(z)$ variará periódicamente en ambas direcciones x e y . Por lo tanto U_0 es una función de x e y . La Figura 1.15 ilustra esta variación donde U_0 se traza versus x a lo largo de una línea particular (y constante) en la superficie. Está claro en la Fig. 1.15 que ese movimiento paralelo a la superficie se evidencia pasando encima de las

barreras potenciales V_0 . Con las fuerzas de Van der Waals, estas barreras son del orden de 0.3 a 1 kcal-mol⁻¹.

A temperaturas bajas, la energía térmica kT de las moléculas adsorbidas, es pequeña comparada con la altura de la barrera V_0 , por lo tanto, las moléculas se entraparán dentro de los mínimos potenciales en $U(x, y, z)$, Sin embargo, cuando kT es grande comparado con V_0 , la variación periódica en U_0 es insignificante, es decir, U_0 es casi constante, y la superficie adsorbente, en efecto, se vuelve un continuo.

1.7.2. El modelo de Langmuir.^[18, 21]

En 1916, Irving Langmuir supuso que, puesto que las fuerzas de atracción de tipo químico decrecen rápidamente con la distancia, es probable que el proceso de quimisorción se produzca adsorbiéndose una sola capa de moléculas del gas sobre la superficie del sólido (monocapa). En la adsorción física, las fuerzas de Van der Waals pueden extenderse de unas moléculas a otras, con lo que probablemente la adsorción se realiza en varias capas (multicapas).

Consideremos una superficie de un sólido expuesta a un gas. Algunas moléculas del gas quedan adheridas a la superficie del sólido durante cierto tiempo, mientras que otras tienden a escapar. En el equilibrio, el número de moléculas de gas que chocan con la superficie y quedan adsorbidas es igual al número de las que se evaporan (o se desorben)

La teoría cinética de los gases demuestra que el número de moléculas de un gas que chocan contra una superficie es proporcional a la presión p del gas. La velocidad de adsorción será también proporcional a la fracción de superficie descubierta, ya que sólo podrán ser adsorbidas las moléculas que chocan con la superficie descubierta del sólido. Si se expresa por σ la fracción de superficie del

sólido ocupada por moléculas del gas en equilibrio, la fracción descubierta será $1 - \sigma$. La velocidad de adsorción (v_a) se podrá expresar, por tanto, de la forma:

$$v_a = Kp(1 - \sigma) \quad (1.3)$$

Siendo K una constante de proporcionalidad dependiente del tipo de gas y de superficie adsorbente.

Lógicamente la velocidad de desorción (o evaporación) en el equilibrio v_e deberá ser proporcional a la fracción de superficie del sólido σ ocupada por moléculas del gas, con una constante de proporcionalidad K' distinta de la anterior.

$$v_e = K'\sigma \quad (1.4)$$

En el equilibrio, ambas velocidades (v_a y v_e) han de ser iguales, con lo que se cumplirá la relación:

$$Kp(1 - \sigma) = K'\sigma \quad (1.5)$$

Despejando σ , queda:

$$\sigma = Kp / (Kp + K') \quad (1.6)$$

Si se supone que la superficie se cubre con una capa monomolecular uniforme de gas, el volumen a de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente será directamente proporcional a la fracción de superficie σ cubierta. Por tanto, si K'' es la constante de proporcionalidad, se cumplirá:

$$a = K''\sigma \quad (1.7)$$

Sustituyendo el valor de σ y dividiendo el numerador y el denominador por K' , se tiene:

$$a = \frac{(KK''/K')p}{(K/K')p + 1} = \frac{K_1 p}{K_2 p + 1} \quad (1.8)$$

Donde:

$$K_1 = \frac{KK''}{K'} \quad \text{y} \quad K_2 = \frac{K}{K'} \quad (1.9) \text{ y } (1.10)$$

En la ecuación anterior se relaciona el volumen de gas adsorbido por unidad de superficie a con la presión p del gas, y recibe el nombre de *isoterma de adsorción de Langmuir*. Habitualmente se ordena de la forma:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K_1} + \frac{K_2}{K_1} p \quad (1.11)$$

La adsorción presenta un valor límite, constante, independiente de la presión. Representa que toda la superficie del sólido ha sido cubierta por el gas. Un ejemplo de este tipo de isotermas se representa en la figura 1.16.

Muchos de los procesos de adsorción muestran isotermas que no pueden interpretarse con la isoterma de Langmuir, debido a que implican procesos de adsorción física y formación de multicapas.

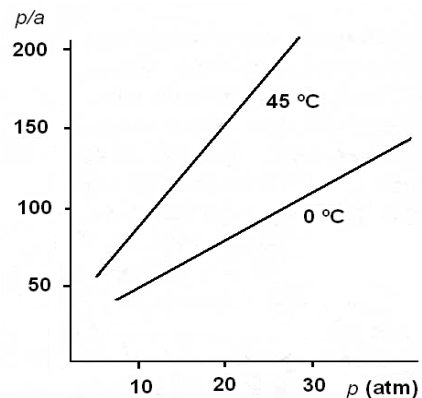


Figura 1.16. Isoterma de adsorción de Langmuir (valores ficticios).^[18]

1.7.3. Isoterma de Freundlich.^[18]

A una determinada temperatura, la cantidad de gas adsorbido en función de la presión del gas, cumple aproximadamente la siguiente relación empírica, denominada Isoterma de adsorción de Freundlich:

$$a = kp^n \quad (1.12)$$

donde a es el volumen de gas a la presión p , adsorbido por unidad de masa adsorbente (m^3/Kg), k y n son dos constantes características del adsorbente y el

adsorbato, a una determinada temperatura. El valor de n es generalmente menor que uno, por lo que el volumen de gas adsorbido crece menos al ir aumentando la presión. A temperaturas bajas, n se acerca a la unidad y la isoterma tiende hacia una recta. La ecuación (1.12) se puede expresar de forma logarítmica $\log a = \log k + n \log p$, dando la ecuación de una recta la cual puede verse representada en la figura 1.17, de cuyas pendiente y ordenada en el origen se puede obtener n y k respectivamente. Estos gráficos presentan una ligera curvatura, principalmente a bajas temperaturas, lo que indica que la isoterma de Freundlich es sólo aproximada.

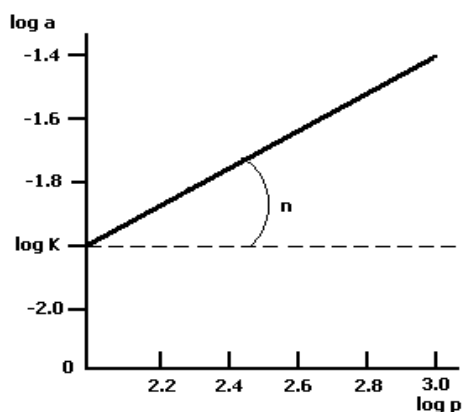


Figura 1.17. Representación rectilínea de $\log a$, en función de $\log p$, cuya pendiente da el valor de n y con ordenada en el origen de valor de $\log k$ (valores ficticios).^[18]

1.7.4. Isotherma de BET.^[18]

Uno de los mejores tratamientos de estas isotermas es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET). Se basa en dos hipótesis principales: 1) la superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa; y 2) las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, compuestas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas. Sobre esta base, siguiendo un procedimiento similar a la deducción de la isoterma de adsorción de Langmuir, es decir, igualando las velocidades de adsorción y evaporación, pero

teniendo en cuenta además, la posibilidad de formación de multicapas, deducen la siguiente expresión que se conoce como *isoterma de adsorción BET*:

$$\frac{p}{a(p^{\circ}-p)} = \frac{1}{a_m b} + \frac{b-1}{a_m b} \frac{p}{p^{\circ}} \quad (1.13)$$

en donde a es la adsorción específica (m^3 de gas adsorbido por kg de adsorbato), p la presión del gas, p° su presión de vapor saturado, a_m la adsorción máxima correspondiente a la formación de una monocapa y b un parámetro relacionado con la entalpía molar de adsorción $\Delta\hat{H}_a$ y la entalpía molar de condensación del gas $\Delta\hat{H}_g$, dado por:

$$b = \exp\left[\frac{(\Delta\hat{H}_g - \Delta\hat{H}_a)}{RT}\right] \quad (1.14)$$

En la adsorción de gases por sólidos, $\Delta\hat{G}$ y $\Delta\hat{S}$ son siempre negativos por lo que también deben ser negativos $\Delta\hat{H}_a$ y $\Delta\hat{H}_g$.

Cuando la formación de la primera capa es más exotérmica que la formación de las capas subsecuentes ($\Delta\hat{H}_a$ más negativo que $\Delta\hat{H}_g$), como es lo habitual, b es mayor que uno. Con lo cual el trazado de la ecuación (1.13) dará una isoterma del tipo **a** de la figura 1.18, de forma sigmoide, o bien correspondiente a la primera parte de **d**. El punto de inflexión **i** de estas isotermas corresponde a la formación de una monocapa completa; la adsorción específica en este punto a_m equivalente a a en la isoterma de Langmuir a presiones bajas o cuando $\Delta\hat{H}_g$ es muy pequeño comparado con $\Delta\hat{H}_a$.

Cuando la formación de la primera monocapa es menos exotérmica que la formación de las subsecuentes capas ($\Delta\hat{H}_a$ menos negativa que $\Delta\hat{H}_g$), b resulta menor que uno y el trazado de la ecuación (1.13) se corresponde con la isoterma **b** y la primera parte de **e** (fig. 1.18). Estas isotermas, poco frecuentes, se dan sólo en el caso de que las fuerzas de adsorción de la primera capa sean débiles.

Según la ec. (1.13), la representación de $\frac{p}{a(p^{\circ}-p)}$ en función de p/p° debe dar una línea recta (fig. 1.19). La suma de la pendiente y la ordenada en el origen será:

$$\frac{1}{a_m b} + \frac{b-1}{a_m b} = \frac{1}{a_m} \quad (1.15)$$

Lo cual permite obtener el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente (a_m).

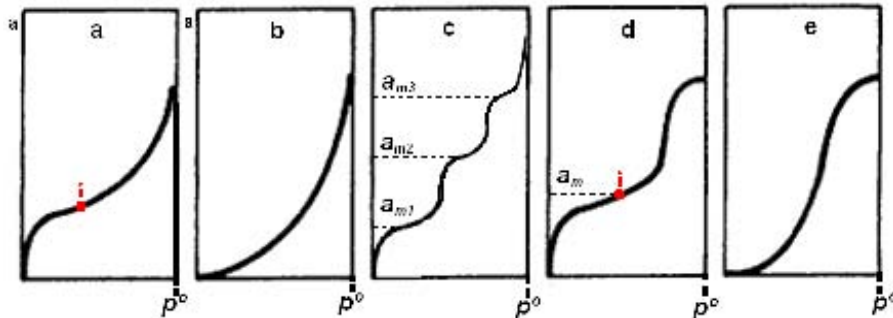


Figura 1.18. Isotermas de adsorción BET.^[18]

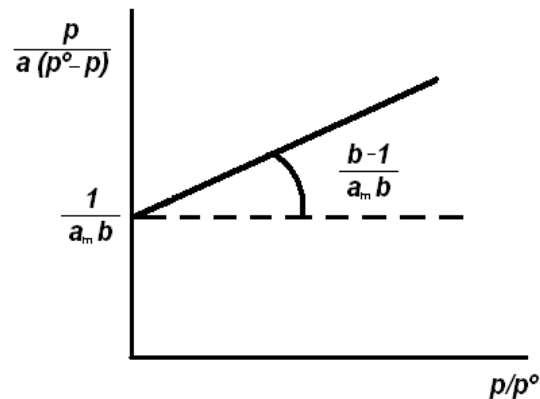


Figura 1.19. Obtención del volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente.

[18]

Para realizar el estudio de adsorción gas-sólido se requiere una superficie limpia. Ello se consigue mediante la *desgasificación* que consiste en calentar el sólido intensamente en alto vacío durante varias horas para eliminar los gases adsorbidos. Para conseguir una buena limpieza de la superficie se hace fluir un gas inerte sobre el adsorbente a elevadas temperaturas.

Algunos procedimientos utilizados para la determinación de la cantidad de gas adsorbido:

- i) Aquellos que dependen de la medida de la cantidad de gas eliminada de la fase gaseosa (*método volumétrico*).
- ii) Aquellos que implican la medida del gas retenido por el adsorbente (*método gravimétrico*).^[14]

En la práctica, pueden usarse técnicas estáticas o dinámicas para determinar la cantidad de gas adsorbido.

Toda la teoría antes expuesta es retomada en el trabajo experimental realizado en esta tesis, haciendo resaltar el objetivo general que es el escalamiento del sistema óptico empleado anteriormente para la detección de gases NH_3 y NO_2 . También se plantea la posibilidad de detectar, en el arreglo de menores dimensiones, gas CO_2 . En el siguiente capítulo se explica como es el funcionamiento del dispositivo, las partes que lo componen, las dimensiones del nuevo dispositivo y se comparan ambos arreglos experimentales (anterior y actual).

CAPÍTULO 2

Escalamiento

2. ESCALAMIENTO

2.1. SISTEMA ANTERIOR

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 anterior al escalamiento se muestra en la figura 2.1 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. 2.2), obteniéndose señales de transmitancia óptica dadas en diferencia de voltaje, causadas por la adsorción o desorción de gas en los elementos sensores mencionados.^[22]



Figura 2.1. Sistema óptico desarrollado en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET, UNAM)

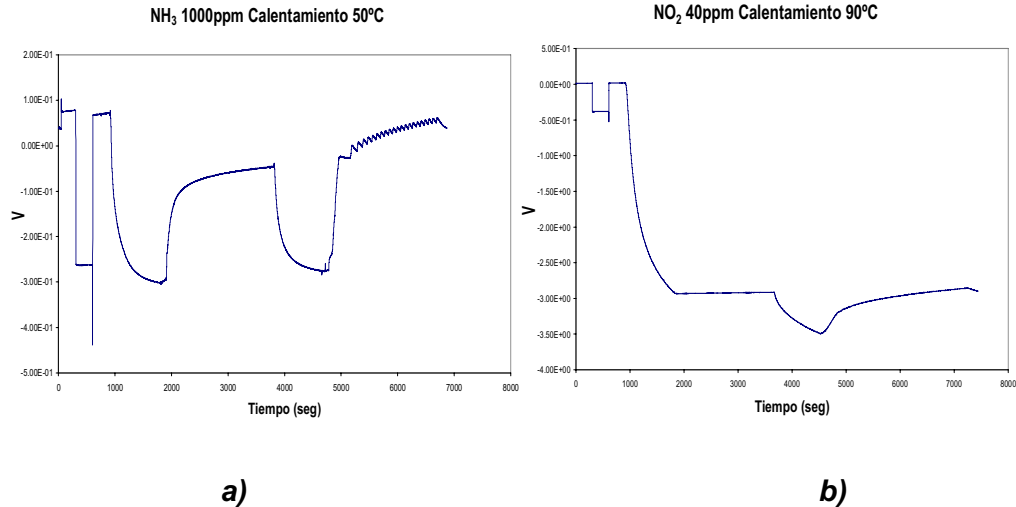


Figura 2.2. Procesos de adsorción y desorción del gas a) NH_3 a 1000 ppm y calentamiento a 50 °C; b) NO_2 a 40 ppm y calentamiento 90 °C

Pese al buen funcionamiento del sistema con el que se contaba, se puede observar en la fotografía que este sistema era robusto y se encontraba soportado sobre unas placas metálicas donde la calibración no era muy sencilla, era lo que más tiempo consumía, ahora un riel permite que sea fácil la calibración y es posible desplazarlo de un lugar a otro al reducir el tamaño de espacio y hacerlo portátil.

2.2. SISTEMA ACTUAL Y COMPARACIÓN CON EL ANTERIOR

Es por esta razón es que se plantea un escalamiento del sistema, es decir, una reducción en el espacio ocupado por éste. Adicionalmente también se pensó que este sistema podría hacerse portátil trasladando y fijando los componentes dentro de una carcasa que lo hiciera más sencillo de transportar.

El sistema con el que se trabaja en la actualidad 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 montados los 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 2.3 se muestra la comparación esquemática entre los arreglos experimentales, anterior y actual, en ella se observa, que la cámara en la cuál es depositada la película y expuesta a los gases es de tamaño menor en el nuevo sistema. También, en la figura 2.4, se muestran fotografías del arreglo experimental anterior y actual

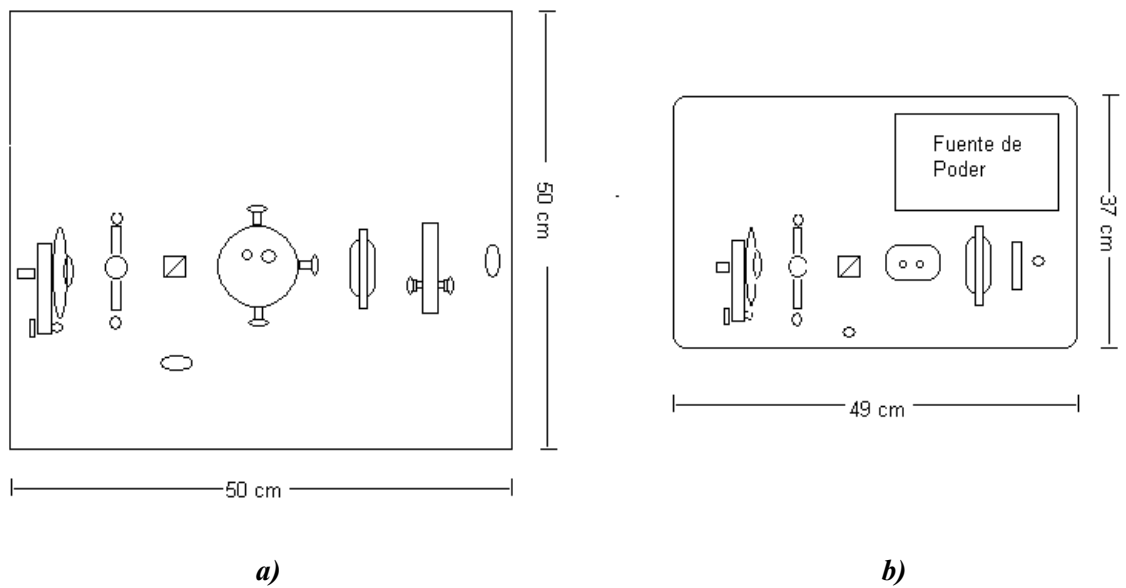


Figura 2.3. Espacio ocupado por a) Arreglo anterior de los componentes del sistema; b) Componentes del sistema óptico localizados en el espacio del chasis de PC



a)

b)

Figura 2.4. Fotografía comparación de sistemas. a) Sistema anterior; b) Sistema actual

2.3. FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA. COMPONENTES

El funcionamiento de ambos arreglos experimentales 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. La figura 2.5 muestra esquemáticamente el arreglo de los principales componentes del sistema sensor de gases.

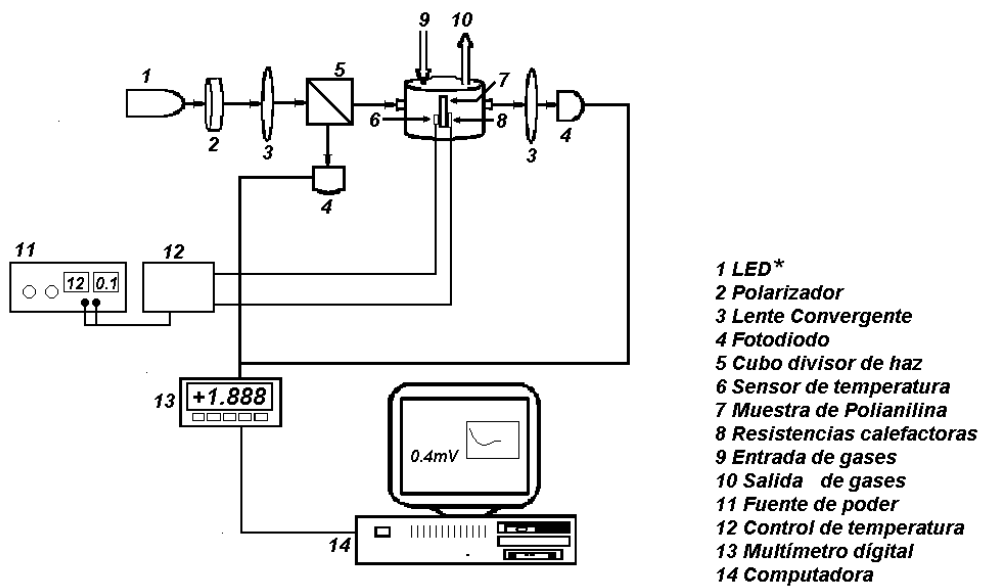


Figura 2.5. Esquema del arreglo experimental utilizado.

*LED: (siglas en ingles de Light-Emitting Diode) Diodo emisor de luz.

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 2.6 a), el cual, dentro del espectro electromagnético ocupa la región de $\lambda = 622-780$ nm, la elección de trabajar en esta región obedece a que los fotodiodos (detectores) son más sensibles a estas longitudes de onda, 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 muestra en la figura 2.6 b), el cual permite girar el polarizador para seleccionar la componente de la luz de la intensidad de que se requiere, además de que permitirá el balanceo del puente óptico.

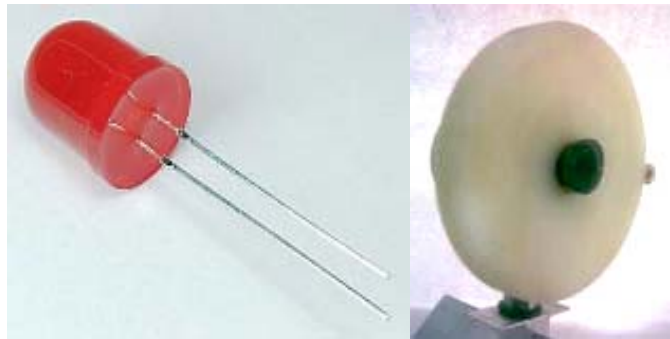


Figura 2.6. LED rojo de alta intensidad y dispositivo en el que se encuentra montado junto con el polarizador.

Una vez que se obtiene un haz polarizado, éste pasa por una lente convergente, la cual 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 50-50, con la finalidad de obtener una señal de referencia, esto es, la mitad del haz es incidido en un detector (fotodiodo) al que se denomina *de referencia* y la otra parte continua su camino hacia el resto del sistema.



Figura 2.7. Componentes del sistema, de derecha a izquierda: cubo divisor de haz, lente convergente y sistema con polarizador y LED (al fondo).

Una vez tomada la 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 para sostener la placa que soporta nuestra película de PANI, el material del soporte de las placas es PVC y está 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 la película se pondrá en contacto con el flujo de gas a detectar, está fabricada en acrílico y tiene un volumen de 30 mL como se muestra en la figura 2.8, la cámara cuenta con dos tapas laterales transparentes las cuales pueden removerse para introducir el soporte de la placa. 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 2.8 a) en la parte posterior de la cámara y 2.8 b) del lado derecho de la cámara.



a)

b)

Figura 2.8. Cámara donde se pone en contacto el elemento sensor con 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 lo que llegue al segundo detector (*de medición*) sea un haz lo más puntual posible. En la figura 2.9 se muestra la lente convergente por la que pasa el haz que sale de la cámara.



Figura 2.9. Componentes del sistema, de izquierda a derecha: cámara, lente convergente y soporte del detector de medición.

2.3.1. Soportes del sistema

Estos componentes se encuentran dentro de una carcasa de lo que antes fuera un chasis de una computadora, (fig. 2.10) este chasis fue pintado y acondicionado a las necesidades del sistema. Adicionalmente se diseñó un riel

óptico con la finalidad de que los componentes del sistema se puedan alinear más fácilmente. También fueron diseñadas nuevas monturas para poder sujetar los componentes del sistema óptico. En las figuras 2.11 y 2.12 se observa el riel óptico y las monturas diseñadas sobre las que se soportan los componentes del sistema.



Figura 2.10. Chasis de computadora utilizado para contener al sistema óptico.



Figura 2.11. Riel óptico diseñado y monturas que soportan los componentes del sistema.

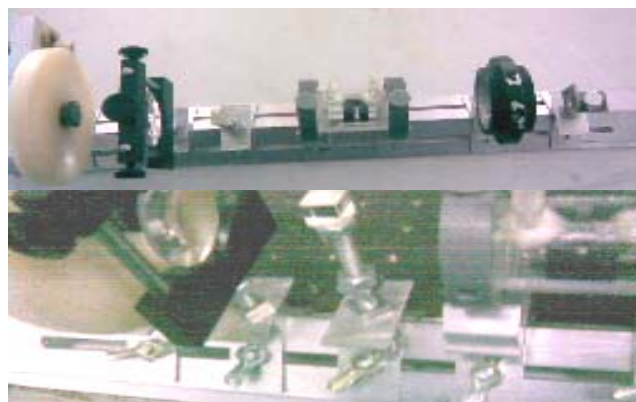


Figura 2.12. Componentes del sistema óptico montados en el riel y las bases que lo sujetan a éste.

2.4. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN DE LOS GASES

Otra parte importante para la caracterización de los 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 utilizaron dos gases a sensar, el amoníaco y el dióxido de carbono, adicionalmente se utiliza gas nitrógeno como gas inerte para diluir la concentración del gas a detectar y también 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. 2.13) que permiten regular el flujo total deseado y la concentración del gas que se desea detectar. Para realizar la mezcla del gas a sensar con el gas diluyente el nitrógeno, que se va a poner en contacto con la película de PANI se conecta el tanque de NH_3 o CO_2 , a uno de los medidores y en el otro se conecta al tanque de N_2 , 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. 2.13) y de ahí, la mezcla, pasa hacia la cámara donde se encuentra la película de PANI.

El flujo de gas entra a la cámara por uno de los pivotes de la misma y sale por otro, posteriormente se envía a burbujear a una solución que lo neutraliza, esta solución varia de acuerdo al tipo de gas que se este utilizando. Para el caso de NH_3 se burbujeo en una solución de bicarbonato de sodio y el CO_2 simplemente en agua.

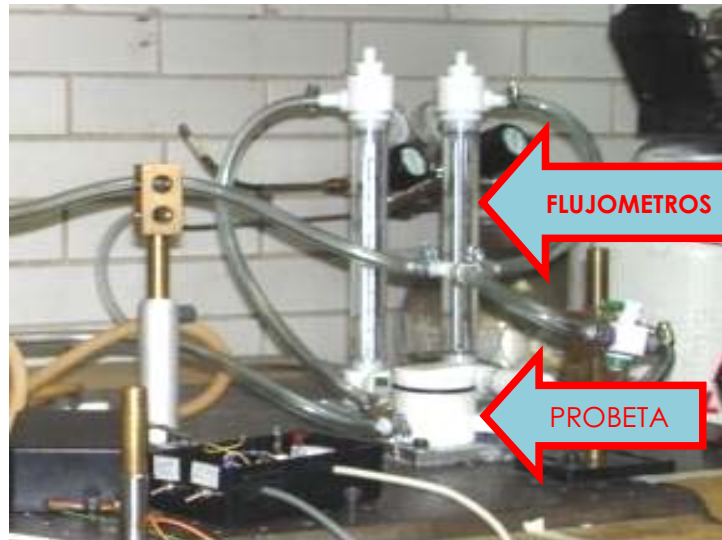


Figura 2.13. Flujómetros y mezclador de gases.

2.5. SISTEMA ELECTRÓNICO

El sistema también cuenta con un circuito electrónico, 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 se puede describir con la ecuación 2.1

$$V_S = -(i_r - i_m)R, \quad (2.1)$$

o bien por la ecuación 2.2:

$$V_S = (i_m - i_r)R. \quad (2.2)$$

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 2.14.

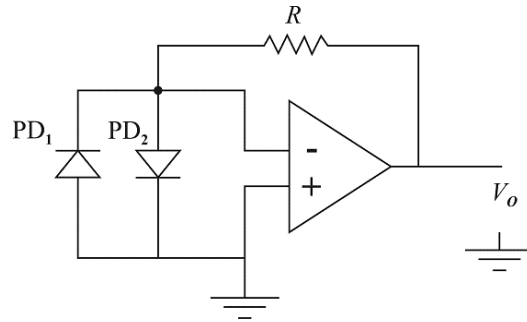


Figura 2.14. Circuito electrónico que utiliza el sistema

Posteriormente esta señal de diferencia de voltajes enviada por el circuito es registrada por un multímetro digital, el cual a su vez esta conectado a una computadora que permite realizar la adquisición de datos para su posterior interpretación. En la figura 2.15 se muestra como se observa el sistema conectado a estos dispositivos, mientras se realizan las pruebas de detección.



Figura 2.15. Vista externa del sistema mientras se realiza una prueba de detección de gases.

Estos son los principales componentes del sistema, como se puede observar, el sistema parece complejo pero en realidad es sencillo de utilizar, aunque no por ello se debe menospreciar su importancia.

Más adelante se detallará cómo es que se prepara el sistema antes de la obtención de datos, esto es, se hablará de la alineación del sistema óptico, el balanceo del puente óptico, así como del manejo de los gases. Además también se detallará sobre el manejo del equipo, la obtención de datos y su posterior interpretación.

En el siguiente capítulo se retoman algunos resultados, obtenidos en el arreglo anterior, en la detección de NH_3 con el fin de calibrar este nuevo arreglo experimental. Además se presenta una posible explicación de lo que se espera al poner en contacto las películas de PANI con el gas CO_2 y los primeros resultados obtenidos con el sistema reescalado.

CAPÍTULO 3

Sensado de CO₂

3. SENSADO DE CO₂

3.1. SENSADO DE GAS AMONIACO (NH₃) CON LOS SISTEMAS ANTERIOR Y ACTUAL.

Como se mencionó en el capítulo 2, el sistema que se ha venido desarrollando ha sido probado para la detección de gases como NH₃ y NO₂ (fig. 2.2). En este trabajo se retomó esta información para poder calibrar el equipo escalado, ya que el sistema anterior se ha probado ampliamente en la detección del NH₃, inclusive se cuenta con un modelado de los procesos de adsorción y desorción para este gas realizados con el arreglo experimental original^[23]

Como se observa en la figura 3.1, 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, aunque 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 N₂ por 900 segundos, aproximadamente, para observar una recuperación en la transmitancia óptica de la película. En este caso (fig. 3.1), se presenta la grafica de adsorción y desorción en dos ciclos en el segundo se observa que, adicional al flujo de N₂, el sistema original contaba con un sistema calefactor para acelerar este proceso, elevando la temperatura a 50 °C.

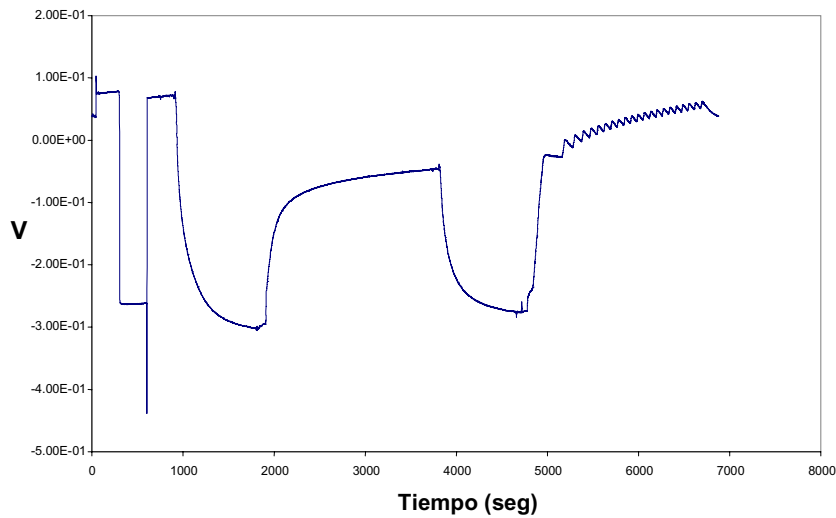


Figura 3.1. Gráfico de voltaje en función del tiempo, para dos ciclos de adsorción-desorción de gas NH_3 (1000 ppm) llevado a cabo con el sistema original.

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. La figura 3.2 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.

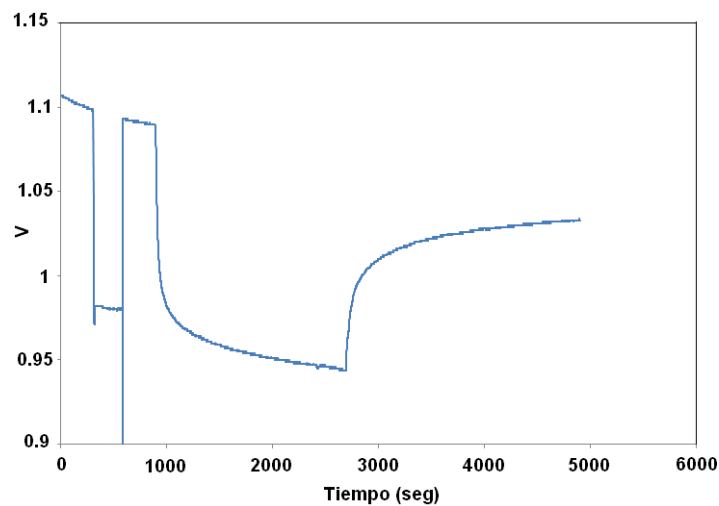


Figura 3.2. Gráfico de voltaje en función del tiempo, para un ciclo de adsorción-desorción de gas NH_3 (500 ppm) llevado a cabo con el sistema escalado.

3.2. SENSADO DE GAS DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) CON EL SISTEMA ACTUAL.

Una vez que se obtuvo con el sistema escalado una señal de voltaje clara y comparable con lo que ya se tenía reportado con el sistema anterior para la detección de amoníaco, lo cual indica que la etapa del escalamiento del sistema se logró completar, se aprovechó el buen funcionamiento del sistema para determinar la sensibilidad de la PANI para un nuevo gas, por lo que se realizaron pruebas para detección de dióxido de carbono.

La respuesta esperada para este gas puede explicarse recordando las propiedades de la PANI referidas en el capítulo 1 de Antecedentes, donde se menciona que la fórmula general de la PANI es $((-B-NH-B-NH')_y (-B-N=Q=N-)_{1-y})$, 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%, se tienen espacios donde las moléculas de gas pueden interactuar 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. Lo anteriormente mencionado se ilustra en la figura 3.3. Es por ello que se espera que la adsorción de CO₂ de señales pequeñas de diferencia de voltaje.

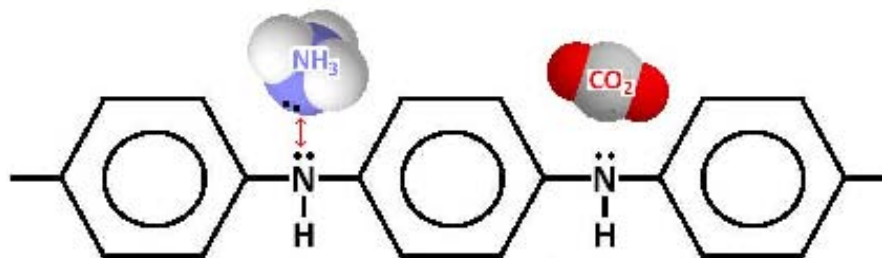


Figura 3.3. Esquema que muestra las interacciones de las moléculas de los gases con la superficie de la PANI.

Debido a que en la literatura lo que más reporta, son cambios en las propiedades eléctricas de la PANI al adsorber el CO_2 ^[24], no se cuenta con antecedentes que indiquen el comportamiento 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 entrega el tanque del gas con el que se alimenta al sistema. Adicionalmente, esto daría una idea de la máxima señal que se esperaba, y en función de esta concentración proponer las otras concentraciones de trabajo. La siguiente concentración que se propuso fue de 100 ppm, pero aquí la señal era muy tenue 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 claras, aun tenues, pero ya más significativas. La figura 3.4 muestra los resultados de los voltajes obtenidos para una concentración de CO_2 de 500 ppm. Con este resultado se propuso una concentración más baja, 300 ppm, la cual arrojó la señal más tenue que podría ser representativa sin que la resolución del multímetro se viese reflejada en los resultados.

Si comparamos las figuras 3.2 y 3.4 se observa que la señal que se recibe del proceso de adsorción del dióxido de carbono es muy pequeña comparada con la que se obtiene en el caso del amoniaco. Inclusive si se grafican ambos resultados (fig. 3.5) esta diferencia es más notoria, esto indica que la adsorción y desorción de los gases sobre las películas de PANI dependen de la naturaleza de cada gas.

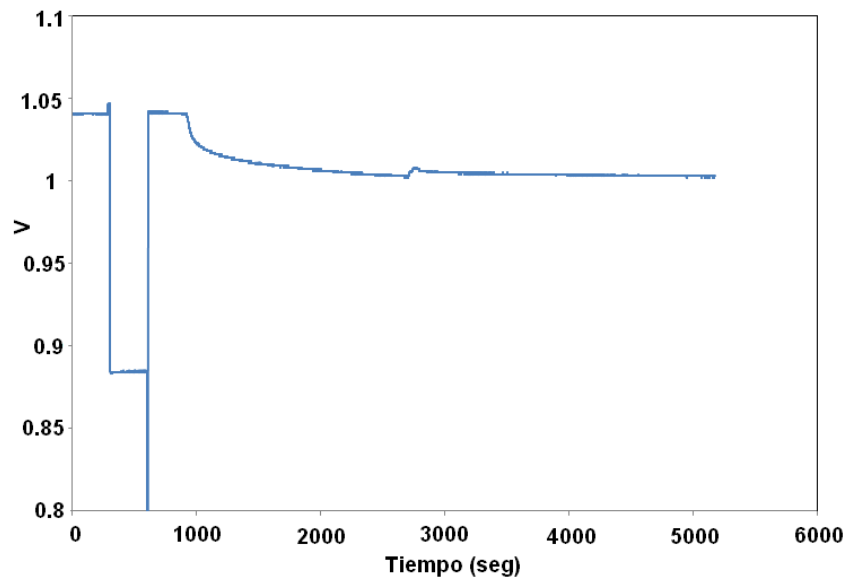


Figura 3.4. Gráfico de voltaje en función del tiempo, para un ciclo de adsorción-desorción de gas CO₂ (500 ppm) llevado a cabo con el sistema escalado.

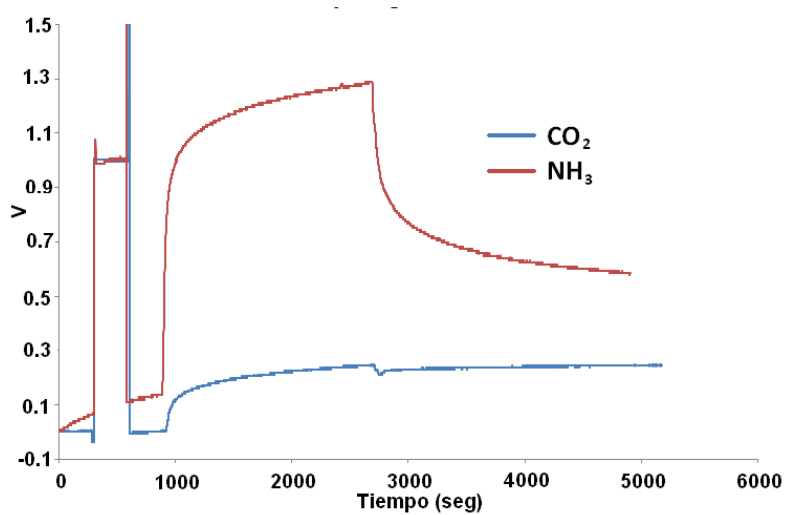


Figura 3.5. Comparación en los procesos de adsorción y desorción de CO₂ y NH₃, [500 ppm].

En la figura 3.6 se muestran algunos resultados de estas pruebas a diferentes concentraciones de gas CO_2 , en ella se muestra como, aun cuando la señal es tenue 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.

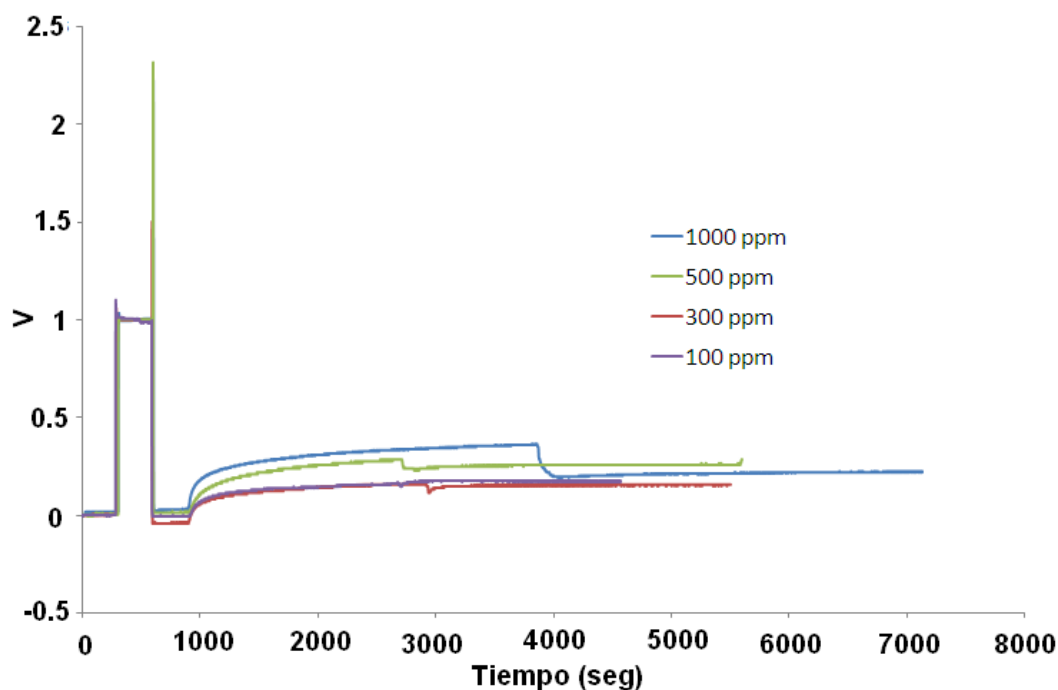


Figura 3.6. Adsorción de CO_2 , a diferentes concentraciones, sobre la PANI.

También en la figura 3.6 se puede observar que la señal de 100 ppm no muestra diferencia significativa en su respuesta, cuando se le hace pasar flujo de N_2 , lo cual 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, ya que 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 CO₂ y que se determinó un intervalo de concentraciones que va de 300 a 1000 ppm en donde da señal, se realizaron diversas pruebas para comprobar repetibilidad de estos resultados, así como para poder caracterizar la adsorción de este gas en las películas delgadas de PANI.

En el siguiente capítulo se explica la metodología a seguir, el manejo del sistema de mezclado de gases y la adquisición de los datos para su posterior interpretación.

CAPÍTULO 4

Metodología

4. METODOLOGÍA

4.1. ALINEACIÓN ÓPTICA

Una vez que todo el arreglo experimental se montó dentro de su nuevo contenedor y que los componentes ópticos se montaron en las bases y en el riel óptico diseñados para tal fin, fué 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 el 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 se refiere. La ventaja que 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 marca el riel, como se muestra en la figura 4.1, de esta manera sólo tenemos que ajustar las alturas y las distancias entre los componentes.

En la figura 4.1 también se observa como las bases que soportan lo 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.

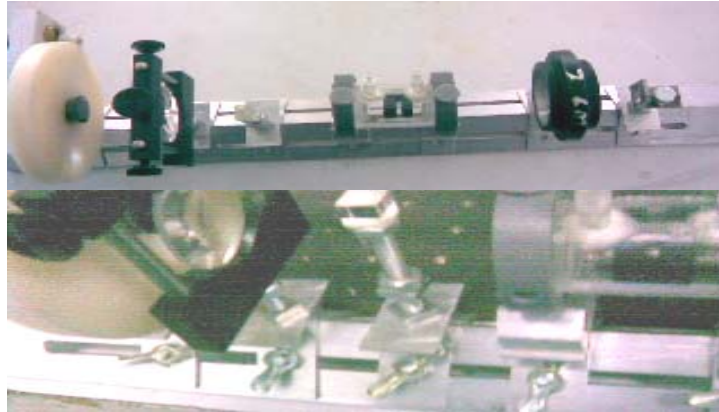


Figura 4.1. Componentes del sistema óptico montados en el riel óptico y las bases que lo sujetan a éste.

De esta manera, se tiene 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, aun así, 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), éste 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 la trayectoria 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 LED 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 esté 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 sí 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 éste, 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 a donde entra el 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 se alinea como ya se indicó con la primera, sólo que esta vez, esta alineación se hace conjuntamente con la base del segundo fotodetector (de 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.

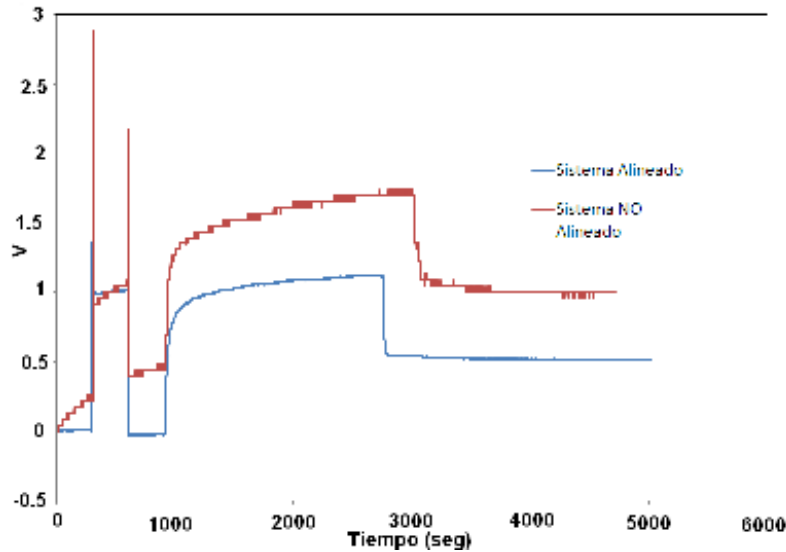


Figura 4.2. Comparación de resultados con el sistema alineado y no alineado.

Esta parte de la experimentación es muy importante debido a que se ha encontrado que si el sistema no se encuentra bien alineado se corre el riesgo de perder intensidad en la señal o de tener señales con ruido o poco claras, por lo que es importante que aun cuando no se realice antes de cada prueba, se verifique periódicamente la alineación de los componentes. La figura 4.2 nos muestra una comparación de resultados, cuando el sistema se encuentra alineado (línea azul) y no alineado (línea roja).

4.2. 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 éste a su vez al multímetro, obtengamos un valor de 0 V o 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 eléctrico y magnético de la luz incidente) que emite el haz del LED, por tanto, al girar el disco (de color blanco en la fig. 4.3) 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.

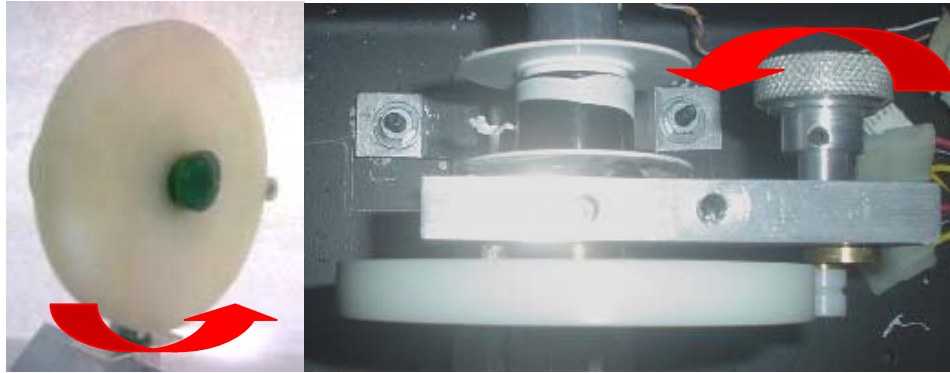


Figura 4.3. Vista frontal y superior del dispositivo que nos permite la alineación del puente óptico.

4.3. 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 segundo capítulo de esta tesis.

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 CO_2 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 amoniaco, 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 permiten regular el flujo total deseado.

Los medidores de flujo que se utilizan en el sistema de mezclado (fig. 4.4) son de la marca Gilmont Instruments Inc., de dos diferentes tamaños de tubo (2 y 200), los cuales cuentan con un programa de cómputo o “*software*” (Gilmont Flow) que 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 4.4. Medidores de flujo marca Gilmont Instruments.

El “*software*” que incluyen los medidores de flujo 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*” 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 es útil para saber en donde ubicar, en la escala de nuestro medidor, y obtener el flujo deseado (fig. 4.5)

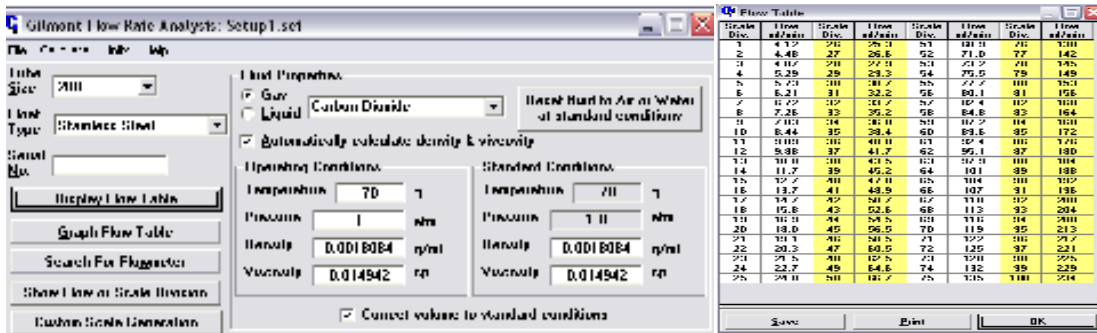


Figura 4.5. Ventana del “software” Gilmont flow.

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 se conoce la concentración del gas proveniente del tanque, así como la concentración requerida y el flujo total, se utiliza la siguiente fórmula $C_1V_1 = C_2V_2$ y sustituyendo valores, por ejemplo para un flujo de 500 ppm de NH₃ o CO₂, se tiene: $(1000 \text{ ppm})(83 \text{ mL/min}) = (500 \text{ ppm}) V_2$
- Se despeja V₂, obteniendo 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 N₂ 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, $83 - 41.5 = 41.5 \text{ (mL/min)}$
- Una vez obtenido el flujo de N₂, 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. 4.5).

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 del sistema de mezclado. Los medidores de flujo se encuentran conectados al manómetro que 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. 4.6) es donde se hace burbujear el gas que sale de la cámara, esto con el fin de que los residuos del gas reaccionen con una solución contenida en este frasco y posteriormente puedan neutralizarse y desecharse. Cabe mencionar que mientras se manipulan los flujos para realizar la mezcla, éstos 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, además de que deben hacerse revisiones periódicas para evitar algún accidente.

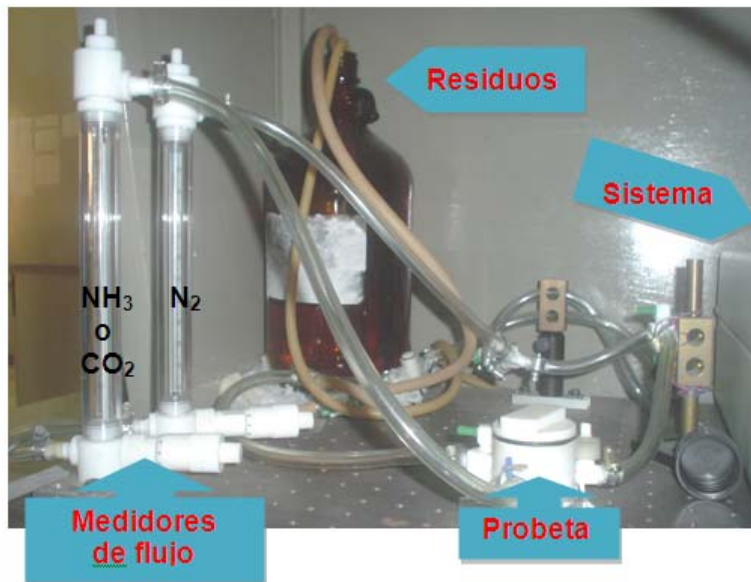


Figura 4.6. Sistema de mezclado de gases.

4.4. ADQUISICIÓN DE DATOS

Una vez que el sistema está alineado y que se ha preparado a 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 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 establezca 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 4.7, es

importante tener precaución de no tocar la película con las manos. 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 4.7 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. Se cierra la tapa del chasis que contiene el arreglo experimental y en la computadora se abre la ventana del “software” que auxiliará en la adquisición de datos, el cual viene incluido con el multímetro o incluso puede descargarse de la red. Este “software”, Mas View, es 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 4.8. Aspecto interior del sistema montado y alineado.



Figura 4.9. 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, ésta se continúa por 5 minutos sin modificar algo en el sistema, pasado este tiempo, se hace pasar una referencia, la cual permitirá la normalización de los valores para poder compararlos, ésta 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 analiza 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 caracterización de los cambios en las películas, atribuidos a la adsorción del gas. A continuación se describe un poco más este procedimiento.

4.5. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA 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. Una gráfica de absorción contra longitud de onda se llama espectro de absorción de esa especie molecular. ^[25]

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 es de mucha utilidad para observar si existe o no un cambio en la película al ser expuesta a los flujos de gas, ya que un cambio en la coloración de la película 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 ésta 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 (4.10) se observa un ejemplo de seguimiento de una película de PANI por espectroscopia UV-Visible. En la figura se puede observar una primera banda de absorción en color morado, la cual indica el estado inicial de la película, justo antes de ser expuesta al flujo de gas. Después de la exposición se retiró la película de la cámara y se tomó un nuevo espectro, en la figura se encuentra en color rojo. 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 (en azul) 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 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, este nuevo espectro (en verde) 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 muestra el estado inicial de la película de PANI.

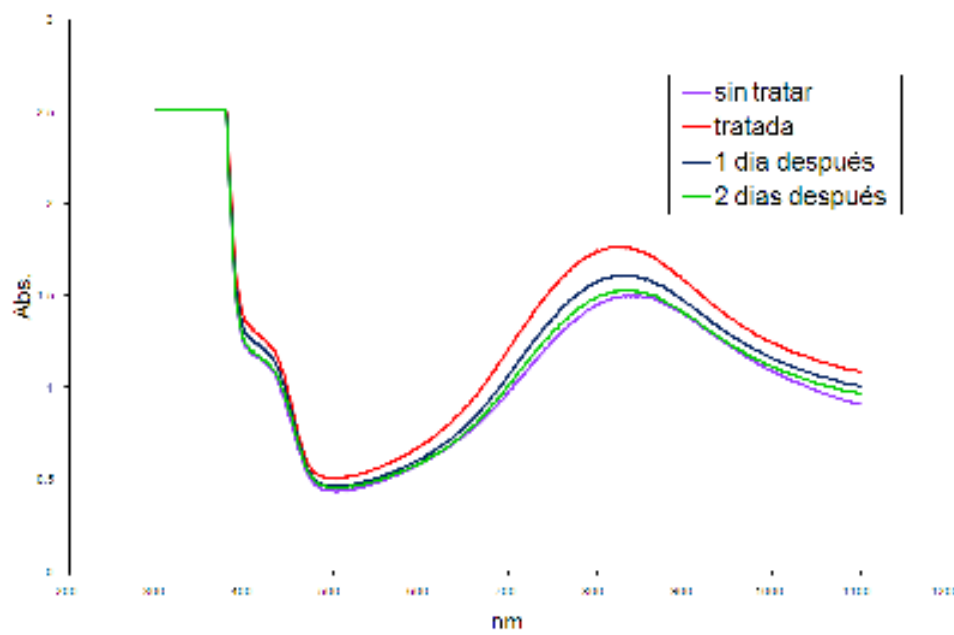


Figura 4.10. Espectros de absorción de una película de PANI.

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, aun 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.

En nuestro siguiente capítulo se analizan detalladamente los resultados obtenidos en la experimentación y se retomará la parte de la caracterización por espectroscopia UV-Visible de las películas de PANI.

CAPÍTULO 5

Análisis de resultados

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como ya se mencionó en el segundo capítulo, los componentes del sistema sensor se encuentran depositados dentro de una carcasa de dimensiones 49 x 37 cm, con lo que se redujo 27.48 % el área que ocupaba el sistema anterior. La cámara de gases se redujo en relación 1:6 y, por tanto, también en la misma proporción, se redujo el flujo de gas que incide sobre la película.

Durante el trabajo experimental para el manejo correcto del sistema óptico y obtener buenos resultados, se presentó el problema de la alineación de los componentes ópticos, problema que se resolvió diseñando un riel óptico, donde se montaron los componentes permaneciendo alineados además de mantenerlos fijos a la base de la carcasa.

Debido a que se tiene un interés particular por el sensado de CO₂, empleando el sistema optoelectrónico ya escalado se probó la efectividad de adsorción del CO₂ sobre la PANI, por lo que el análisis de resultados se encuentra basado en la información obtenida de las pruebas de adsorción y desorción de CO₂ sobre las películas de PANI. A continuación se mencionan los parámetros obtenidos con los datos que arrojaron dichas pruebas.

5.1. 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 o inferior de la capacidad de medida o de transmisión del instrumento; viene expresado tomando los dos valores extremos.^[26]

Con la finalidad de obtener datos representativos de este intervalo, se midió la adsorción de los flujos de CO₂ a diferentes concentraciones, encontrándose que para este nuevo sistema el intervalo confiable de medición para el gas CO₂ va de una concentración de 300 ppm a 1000 ppm.

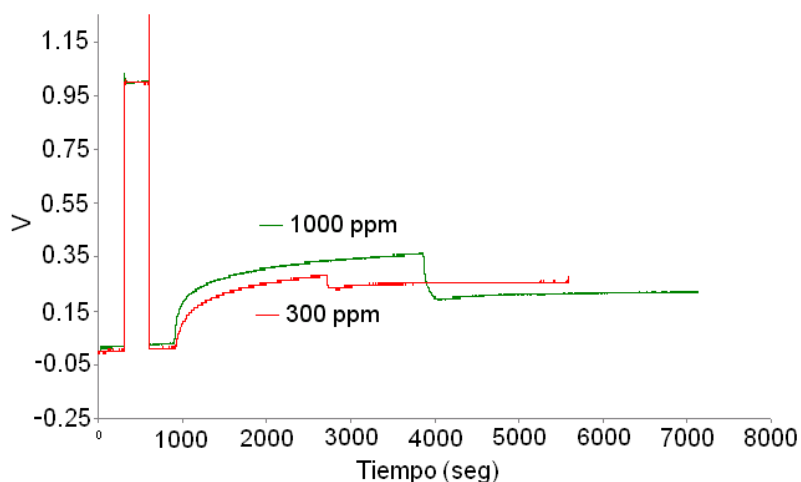


Figura 5.1. Gráfico que muestra las señales de cambio de voltaje, como función del tiempo, para las concentraciones que determinan el intervalo dinámico.

5.2. 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.^[27]

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 cambio máximo de voltaje para la adsorción y la desorción, se promediaron esos tiempos de respuesta y se obtuvieron los valores registrados en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. 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	69.2857143
Promedio	956.84127	286.910053
% Error máx.	0.13031042	12.4316969

El promedio del tiempo obtenido de las concentraciones es un estimado del tiempo en el que se recibe una respuesta, para cualquier valor dentro del intervalo de medición. El % de error máximo está dado por la desviación estándar de las líneas mostradas en las figuras 5.2 y 5.3.

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 5.2 y 5.3 se observan estos gráficos y en la tabla 5.2 se encuentran reportados los coeficientes de las ecuaciones que ajustan las curvas obtenidas.

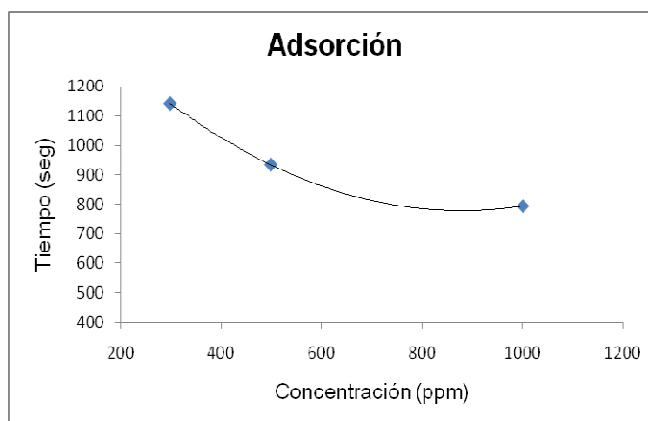


Figura 5.2. Gráfico de tiempo de respuesta promedio (de adsorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.

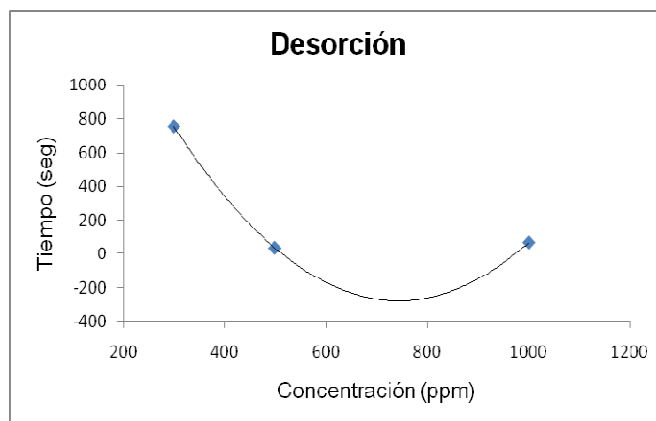


Figura 5.3. Gráfico de tiempo de respuesta promedio (de desorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.

Tabla 5.2. 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

El ajuste de estas curvas, a un polinomio de segundo grado, ayuda a estimar los tiempos de respuesta a los que se esperaba se obtuviera, con el equipo escalado, el tiempo de respuesta a cualquier concentración a detectar que se encuentre dentro del campo de medida.

5.3. 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 aritmética entre los valores superior e inferior del campo de medida) de la medida.^[26]

Se realizaron los gráficos de cambio máximo de voltaje (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 está 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 5.3 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 5.4 y 5.5 se observan estos gráficos y en la tabla 5.4 se encuentran reportados los coeficientes de las ecuaciones que ajustan las curvas obtenidas.

Tabla 5.3. Cambios máximos de voltaje obtenidos para cada concentración.

Concentración (ppm)	Cambio máximo de V	
	Adsorción	Desorción
300	0.2373	0.1354
500	0.2228	0.0396
1000	0.3681	0.2716
% Error máx.	<i>0.1194</i>	<i>2.1452</i>

Donde el % de error máximo se calcula con la desviación estándar de estos valores en comparación con las líneas de los gráficos de voltaje como función de la concentración mostrados en las figuras 5.4 y 5.5.

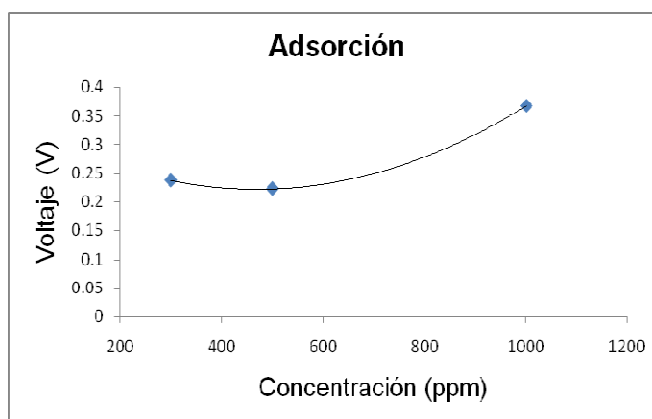


Figura 5.4. Gráfico del cambio máximo de voltaje promedio (de adsorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.

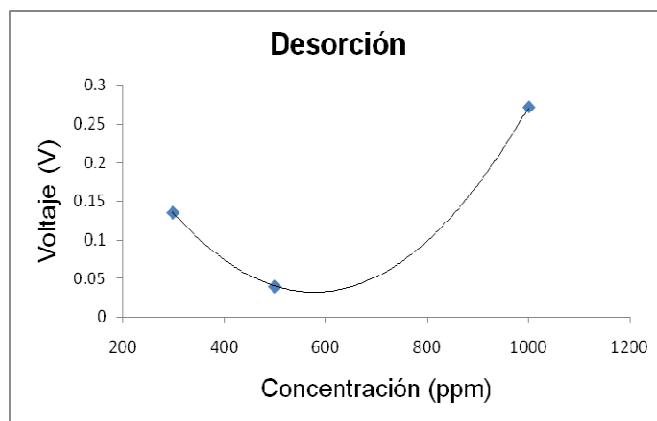


Figura 5.5. Gráfico del cambio máximo de voltaje promedio (de desorción) en función de la concentración del flujo de CO₂.

Tabla 5.4. Coeficientes de las ecuaciones que ajustan los voltajes máximos en función de la concentración de CO₂.

	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. 5.4 y 5.5, 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 $\pm 2.14\%$ 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.

5.4. LINEALIDAD

Se llama 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^[26].

Para el sistema escalado, esos valores corresponden a las concentraciones de 300 y 1000 ppm de CO₂, por tanto el ajuste lineal se basa en estos puntos y se observa la desviación que se tiene en la concentración de 500 ppm, un valor intermedio del intervalo dinámico que se determinó con este sistema escalado.

En la tabla 5.5 se muestran los coeficientes de las rectas (de tipo $y = mx + b$) a las cuales se aproximaron los datos obtenidos con el sistema escalado, en la figura 5.6 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 5.5. Coeficientes de las rectas que ajustan los cambios máximos de voltaje en función de la concentración de CO₂.

	Coeficientes de la recta	
	Adsorción	Desorción
m	0.000187	0.000195
b	0.181319	0.077007

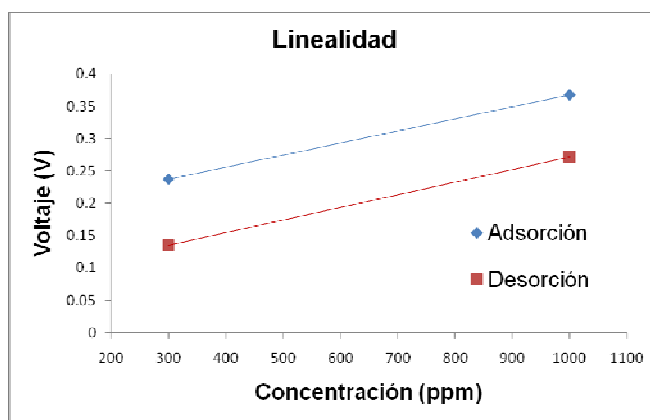


Figura 5.6. Gráfico que muestra el ajuste lineal de los datos de cambios de voltaje promedio en función de la concentración del flujo de CO₂.

Una vez obtenidas las líneas rectas que pasan por los puntos que determinan nuestro intervalo de medición (300 y 1000 ppm), se interpoló, para la concentración de 500 ppm, la diferencia entre los valores interpolados

mediante las ecuaciones de las rectas y los obtenidos experimentalmente, son mostrados en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Coeficientes de las líneas rectas que ajustan los cambios máximos de voltaje 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
% Error	18.91633	77.30750

De la tabla 5.6 se observa que los procesos de adsorción tienen una mejor aproximación lineal en comparación con los procesos de desorción, ya que la diferencia entre los valores experimentales e interpolados, de la adsorción, es del orden de centésimas de volt (V) un error de 18.92 %, mientras que para el caso de la desorción el valor es del orden de décimas de V y un de error de 77.31 %.

5.5. REPETIBILIDAD

La repetibilidad es la capacidad 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. Se considera en general su valor máximo (repetibilidad máxima).^[26]

En este caso, la repetibilidad se toma como el tiempo en que tarda en producirse una adsorción y desorción, de gas CO₂ sobre las películas de polianilina, completas, es el tiempo en que se obtienen los valores de señal de voltaje máximo y mínimo respectivamente. En la tabla 5.7 se observan los valores de repetibilidad máxima y su desviación estándar.

Tabla 5.7. Repetibilidad máxima y su desviación estándar

	Adsorción	Desorción
Repetibilidad máx. (s)	1141.33333	757.11111
Desviación Estándar	146.6594695	252.881121

5.6. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Como ya se mencionó en el capítulo 4, el apoyarse en la espectroscopia de absorción en las regiones Ultravioleta y Visible, del espectro electromagnético, ayuda a caracterizar el estado en el que se encuentran nuestras películas delgadas de PANI.

Es importante que antes de someter las películas a la exposición con los gases, se obtengan los espectros de UV-Visible para tener una referencia de cómo se encuentra la película antes de someterse a las adsorción y desorción del CO_2 , 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, se puede 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 de la película de PANI con el ambiente terminan por remover las moléculas que quedaron en la superficie de ésta.

En las siguientes figuras (5.7-9) se tienen 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 5.7 se puede 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

gases con una alta afinidad a la superficie de la PANI y/o a concentraciones elevadas (cercanas a 1000 ppm).

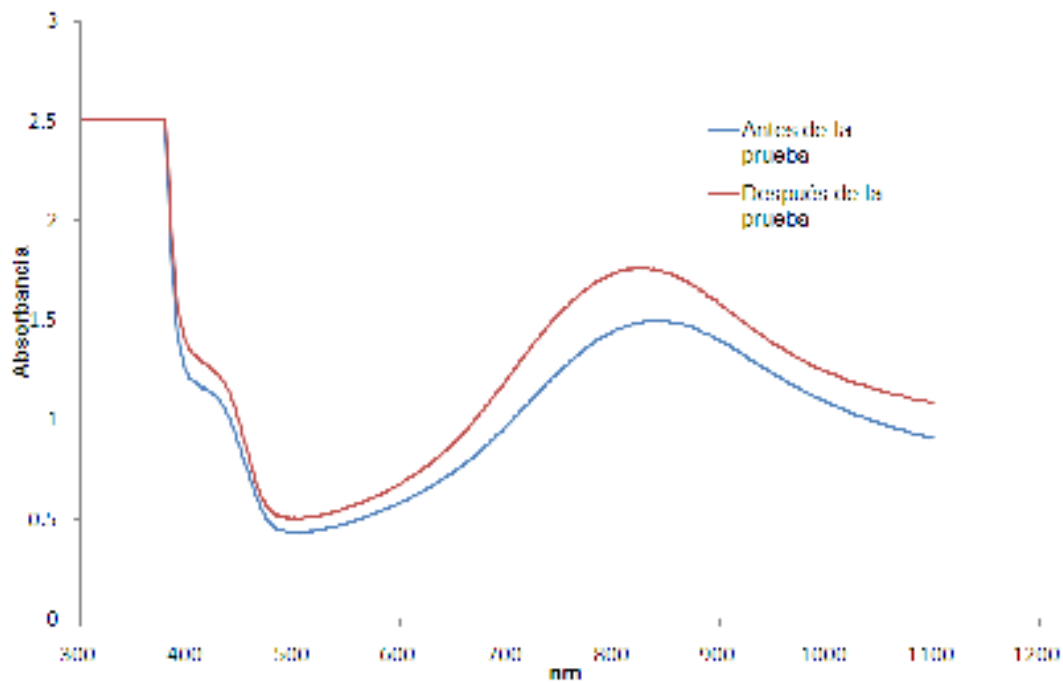


Figura 5.7. Espectro de absorción de una película de PANI, que muestra los estados inicial y final al ser expuesta a un flujo de CO₂ [1000 ppm]

La figura 5.8 es un claro ejemplo de los espectros obtenidos en los casos de las películas expuestas a concentraciones de CO₂ 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 en la película.

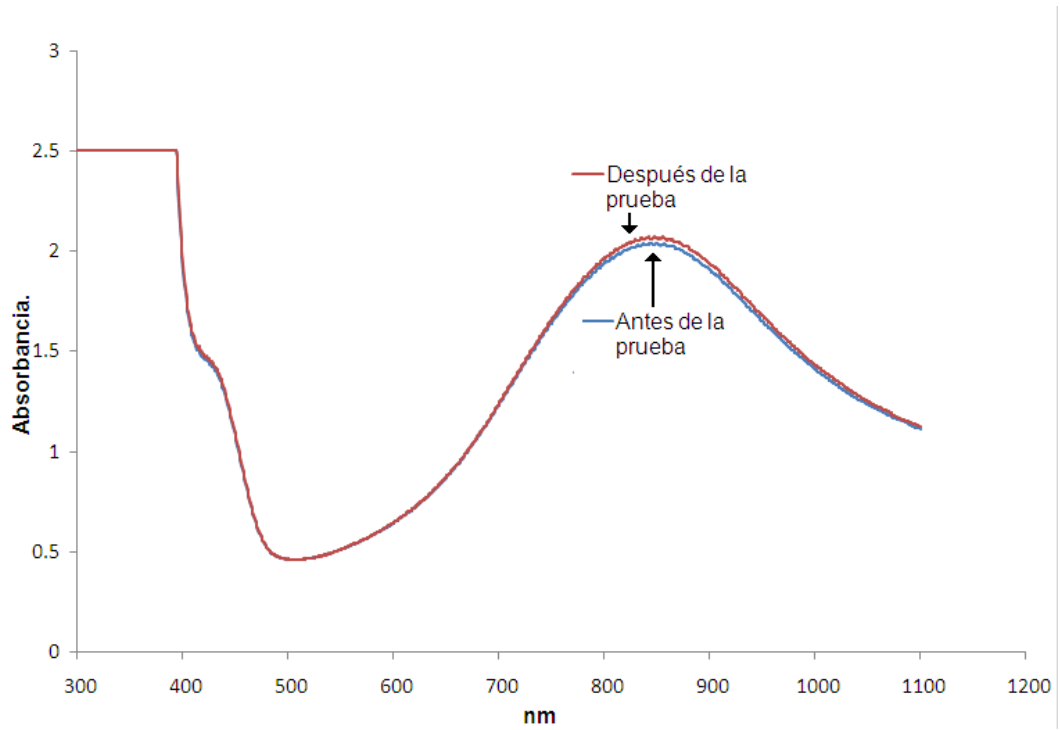


Figura 5.8. Espectro de absorción de una película de PANI, que muestra los estados inicial y final al ser expuesta a un flujo de CO₂ [300 ppm]

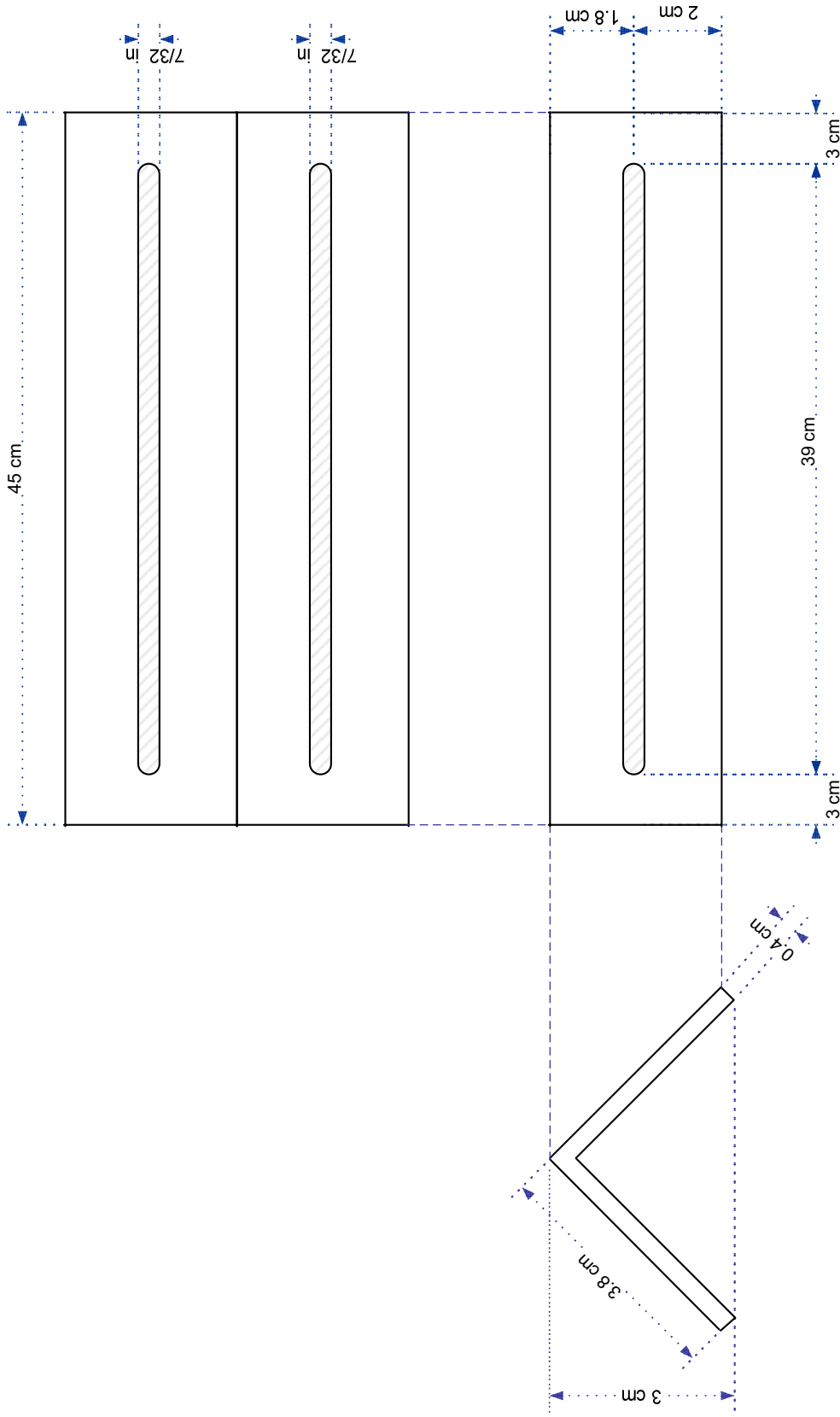
CONCLUSIONES


Una vez que se presentaron los resultados obtenidos experimentalmente y su análisis, es posible llegar a algunas conclusiones sobre este trabajo.

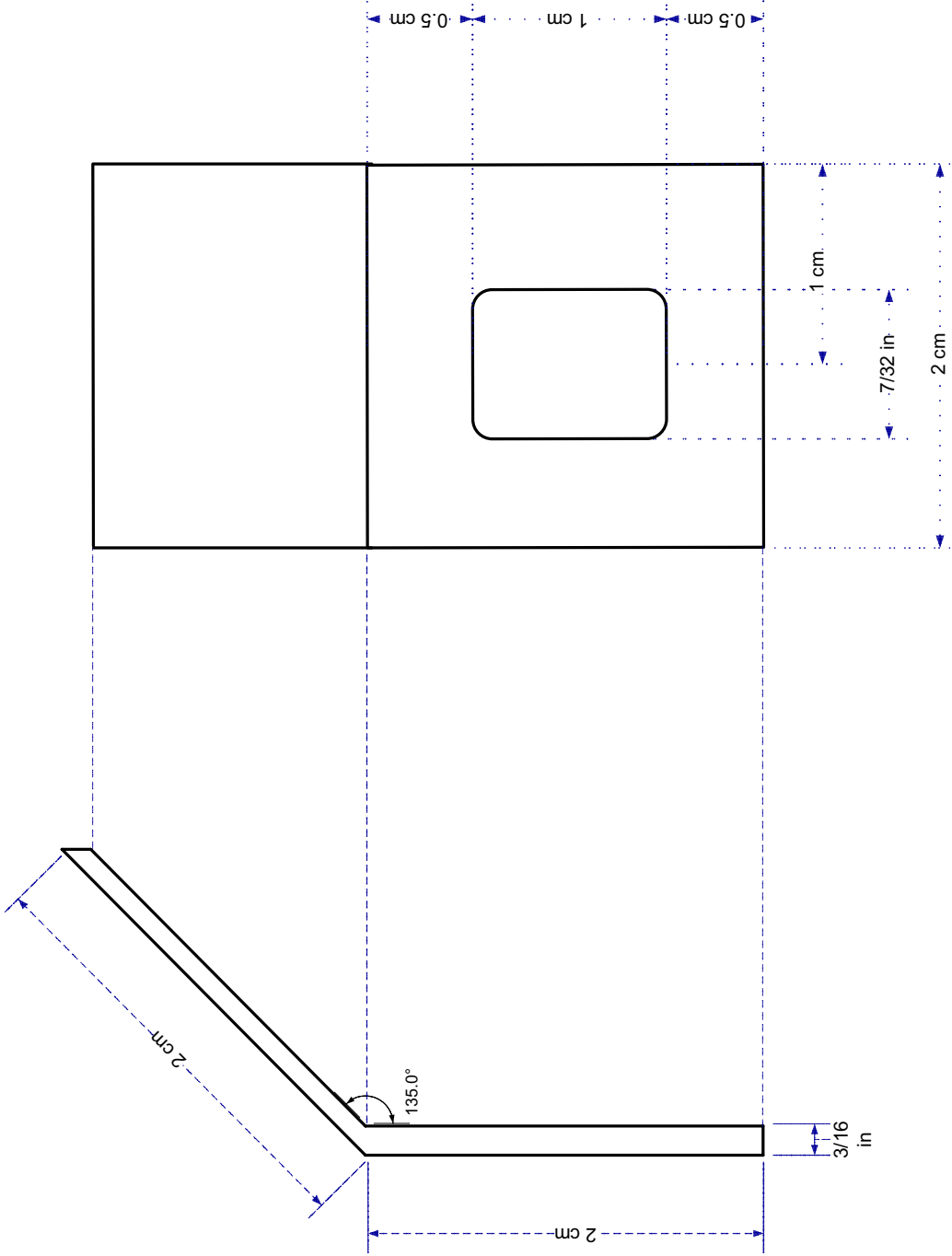
- En lo que se refiere a la reducción en las dimensiones del arreglo experimental del sistema optoelectrónico, se puede concluir que una vez que el sistema se montó dentro del chasis de la computadora se redujo el espacio en 27.48%, en comparación con lo que se tenía anteriormente.
- Adicionalmente, con el riel diseñado se facilita la alineación del sistema óptico, fija las bases de los componentes a la carcasa con lo cual el sistema sensor se convirtió en un sistema portátil. También se diseñaron nuevas monturas y bases para los componentes ópticos, así como un soporte para sostener el elemento sensor dentro de la cámara de gases. La cámara de gases redujo su volumen en una relación de 1:6 y el flujo de gas suministrado también se redujo en la misma proporción.
- Por otra parte, con el sistema escalado se logró caracterizar la sensibilidad del elemento sensor (película delgada de PANI) al gas CO₂, a condiciones de presión y temperatura ambiente, así como la eficiencia del sistema, encontrándose: el intervalo de dinámico de 300 a 1000 ppm; tiempos de respuesta promedio: 956.84 segundos para la adsorción y 286.91 segundos para la desorción; sensibilidad de $\pm 2.14\%$, así como la linealidad con un 18.92% de error para la adsorción y un 77.31% de error para la desorción; y la repetibilidad máxima del equipo, 1141.33 segundos para adsorción y 0.46 segundos para la desorción.
- También se concluye que con este nuevo arreglo experimental se obtienen, de igual manera que con el sistema original, señales claras y reproducibles, a temperatura ambiente, por lo que con este sistema se


puede continuar el estudio de la detección de diferentes gases tóxicos, en el desarrollo de este trabajo el gas de estudio fue CO₂, lo cual se llevó a cabo gracias a los procesos de adsorción en la superficie de las películas delgadas y monitoreando el cambio que se produce en la transmitancia óptica de la PANI, adicionalmente la caracterización de la película como elemento sensor se auxilió de la espectroscopia de UV-Visible, la cual es una herramienta que también ayuda a observar los cambios en la superficie de las películas antes y después de cada prueba realizada con ellas.

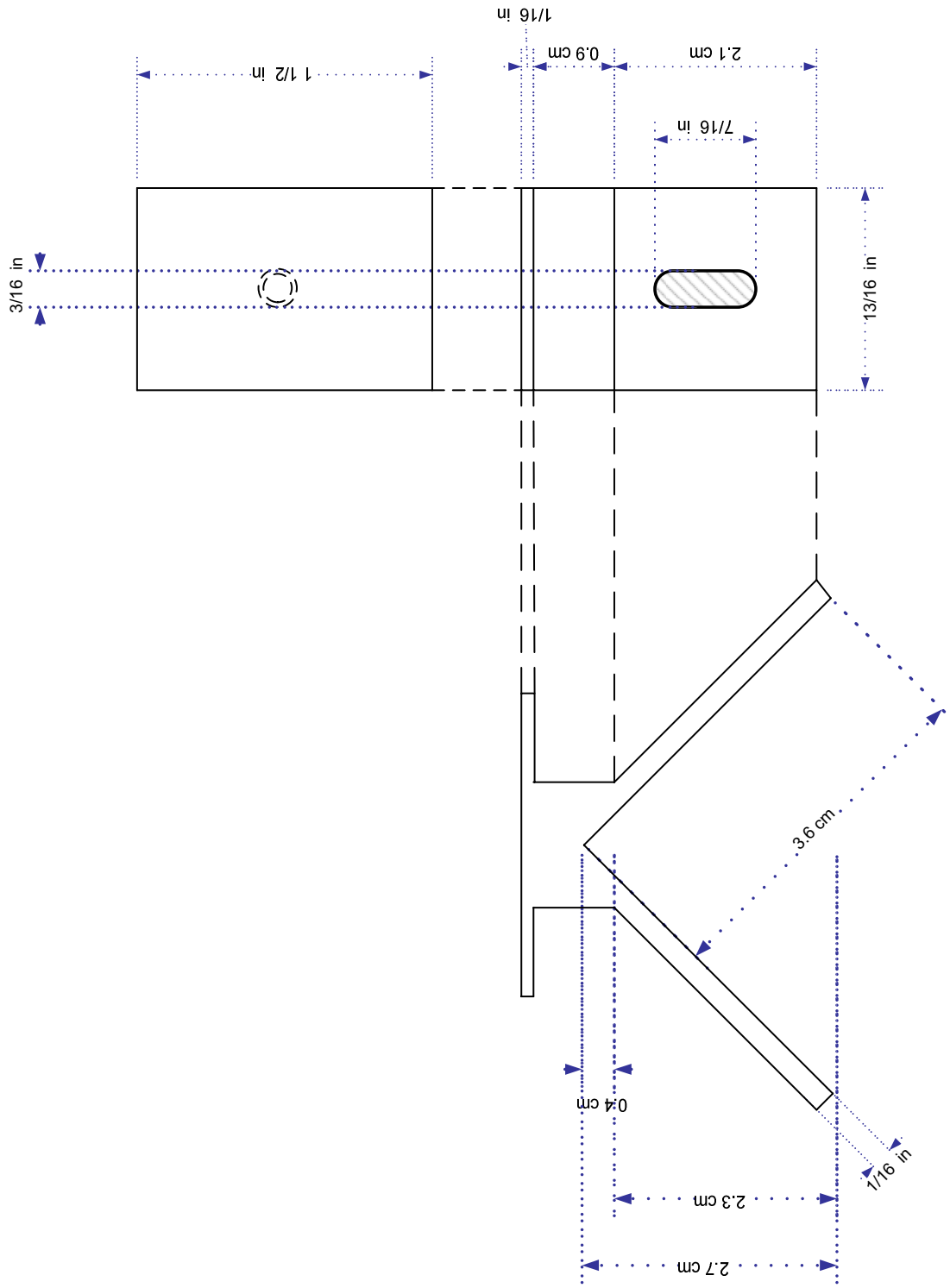
Anexo I




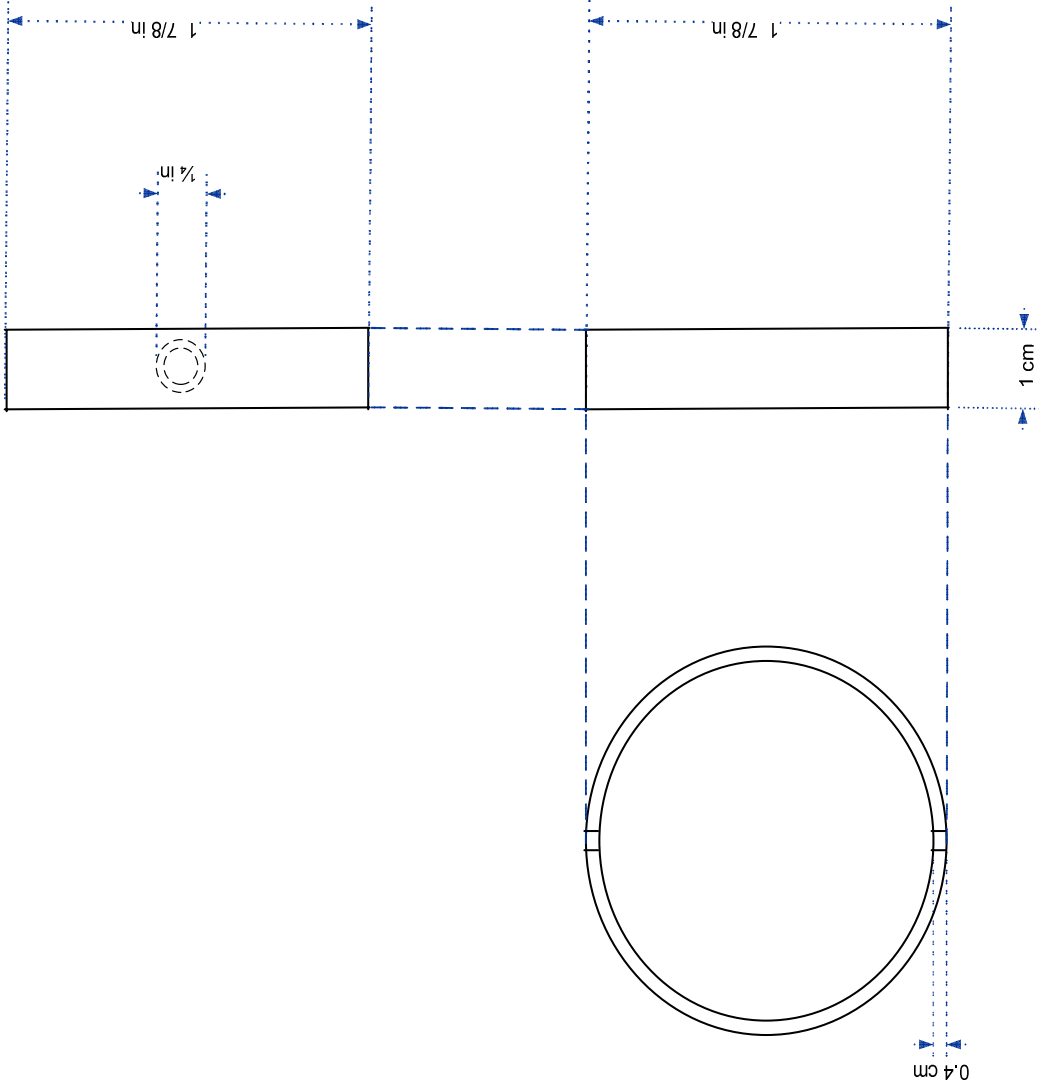
 <p>CCADET CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO</p>	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
NOMBRE DE PIEZA: RIEL ÓPTICO		No. PIEZAS: 1
MATERIAL: ALUMINIO		ESCALA: SIN
UNIDADES: cm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




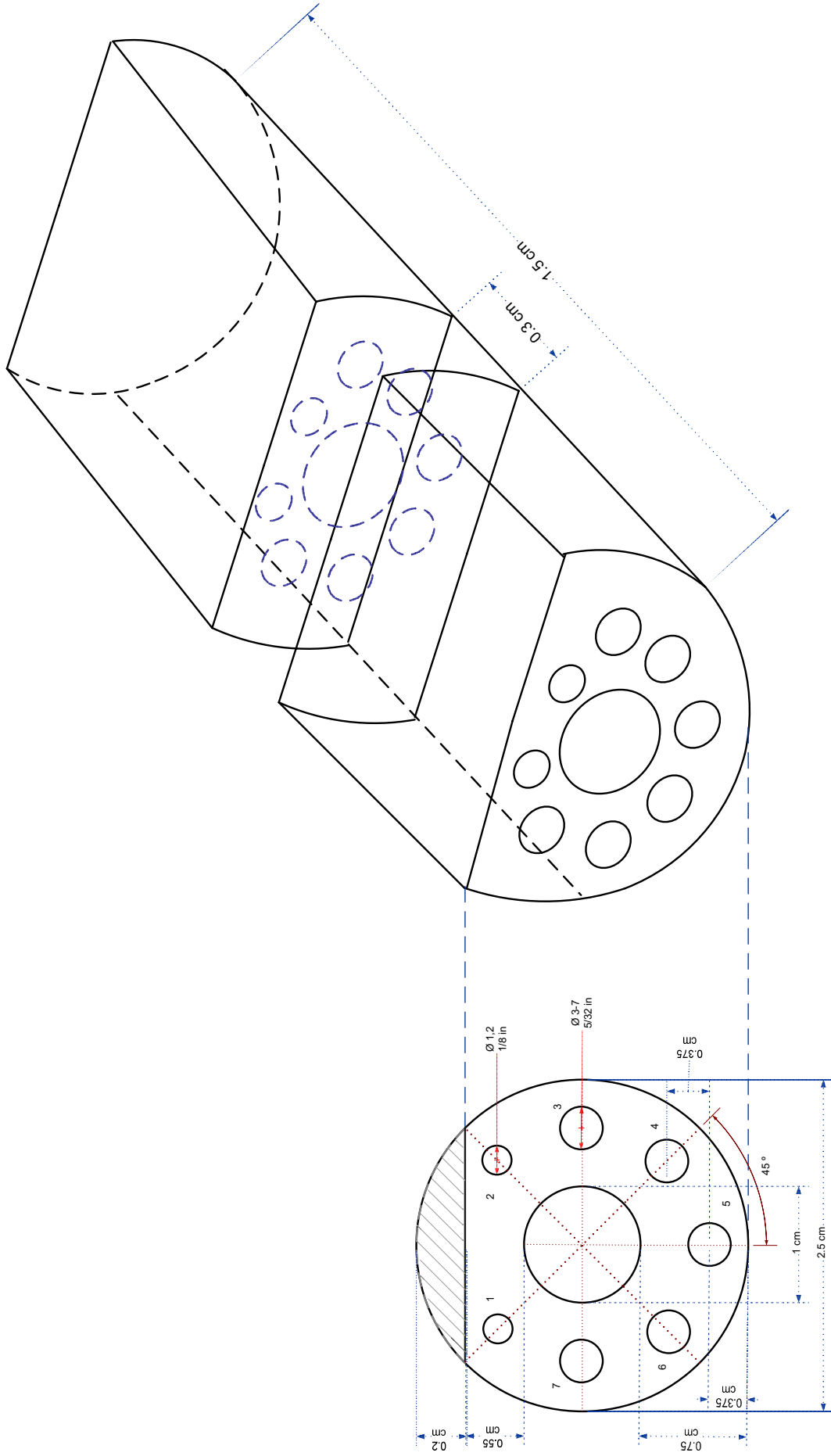
 <p>CENRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO</p>	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
REVISÓ: MARIO GONZÁLEZ C.	NOMBRE DE PIEZA: SOPORTE PARA RIEL	
DISEÑO: GABRIELA VÁZQUEZ	MATERIAL: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




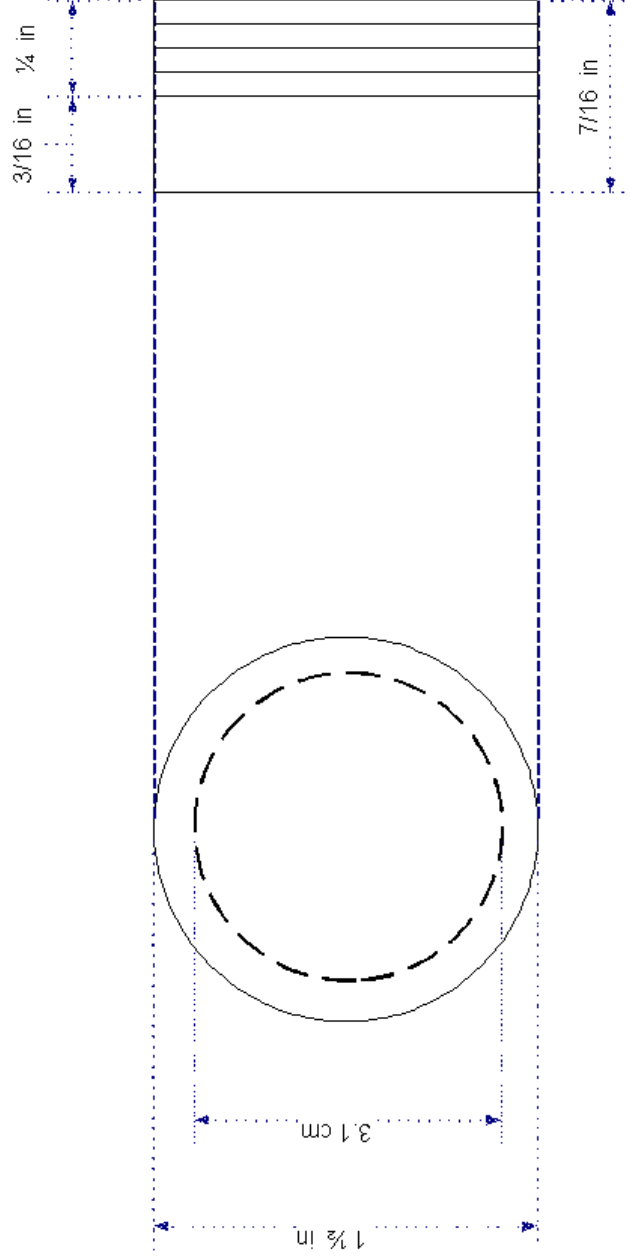
 <p>CCADET CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO</p>	LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA	
	PROYECTO: ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA SENSOR DE GASES TÓXICOS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	
NOMBRE DE PIEZA: SOPORTE DE COMPONENTES	MATERIAL: ALUMINIO	No. PIEZAS: 8
UNIDADES: cm (pulgadas)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




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



 CCADET 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	
DISEÑO: GABRIELA VAZQUEZ ING. MIGUEL ANGEL BAZAN	No. PLANO: 005	



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

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mejía, G. (2000) **Administración de la calidad del aire** [en línea], Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey. Disponible desde: <<http://www.mty.itesm.mx/etie/centros/innova/climgateway/administraciondecalidad.htm>> [Acceso junio 2008].
2. López, F. J. (2005) **Desarrollo de sensores ópticos para gases y diseño de instrumentación portátil**. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
3. Instrumentos de medida, S.L. **Sensores y monitorización de gases tóxicos y combustibles** [en línea], Disponible desde: <<http://www.idm-instrumentos.es/Sensores/gas.htm>> [Acceso junio 2008].
4. Lomelí, G.; Tamayo, R. **Contaminación Atmosférica** [en línea], Disponible desde: <<http://www.sagan-gea.org/hojared/CAtm.html>> [Acceso mayo 2008].
5. Instituto Nacional de Ecología. **Diagnóstico de la calidad del Aire** [en línea], SEMARNAT [México]. Disponible desde: <<http://www.ine.gob.mx/publicaciones/folletos/299/diag.html>> [Acceso julio 2008].
6. Environmental Toxicology. **Principales contaminantes del aire** [en línea], University of California. Disponible desde: <<http://www.envtox.ucdavis.edu/CEHS/TOXINS/SPANISH/airpollution.htm>> [Acceso mayo 2008].
7. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (1999) **Fichas Internacionales de Seguridad Química** [en línea] [España]. Disponible desde: <<http://www.telecable.es/personales/ea1aha/quimicos/spanish.htm>> [Acceso 2008].
8. Lomelí, G.; Tamayo, R. **Efecto invernadero** [en línea], Disponible desde: < <http://www.sagan-gea.org/hojared/Hoja15.htm>> [Acceso junio 2008].
9. Tyndall Centre for Climate Change Research (2008) **John Tyndall, FRS, DCL, LLD** [en línea]. Disponible desde:

<http://www.tyndall.ac.uk/general/history/john_tyndall_biography.shtml>
[Acceso junio 2008].

10. Houghton, J.T. (2005) Climate change and sustainable energy. **Weather**, vol.60, no.7, basado en Grubb, M. *The economics of Kyoto Protocol*, **World Economics**. 4(3).
11. Takeda, S. (2000) A new type of CO₂ sensor built up with plasma polymerized polyaniline thin films. **Thin Solid Films**, p. 343-344.
12. 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.
13. Elizalde-Torres, Josefina; Hailin Hu; García-Valenzuela, Augusto. (2004) NO₂-induced optical absorbance changes in semiconductor polyaniline thin films. **Sensors and Actuators**, B 98, p. 218-226.
14. Sánchez, L. (2008) **Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad** [en línea], Universidad de Córdoba [España]. Disponible desde: <<http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf>> [Acceso enero 2008].
15. Grupo de gestión de recursos hídricos (2008) **Procesos de Adsorción** [en línea], Instituto Universitario de Plaguicidas y Agua, Universidad Jaume I de Castellón [España]. Disponible desde: <<http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf>> [Acceso 12 de febrero de 2008].
16. Facultad de Farmacia (2008) **Adsorción de gases sobre sólidos** [en línea], Universidad de Alcalá [España]. Disponible desde: <<http://www2.uah.es/farmacia/programas/fisicoquimica/fsuperficies/adsorcion.pdf>> [Acceso 20 de febrero de 2008].
17. Biblioteca Digital (2008) **Catálisis Heterogénea** [en línea], Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa [México]. Disponible desde: <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm> [Acceso 12 de febrero de 2008]
18. Cachaza, J. M.; Cortijo, M.; Esteso, M. A.; Sánchez, M.; Senet, S.; Sanz, P. (2002) **Fisicoquímica para farmacia y biología**. España, Masson, S.A.

19. Zug, J. P. (2002) **Monografía de Termodinámica Estadística. Isotermas de Adsorción: Bases Mecanoestadísticas**. Departamento de Química - Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires.
20. Carrillo, T.M. (2004) Potencial de Lenard-Jones [en línea]. En: Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Facultad de Ciencias. **Selectividad iónica de canales biológicos**. Disponible desde: <<http://chem.acad.wabash.edu/~trippm/docs/thesis/node75.html>> [Acceso 11 de octubre de 2008].
21. Laidler K. J.; Meiser J. H. (2007) **Fisicoquímica**. México, Grupo Editorial Patria.
22. Elizalde-Tores, J., Hu, Hailin, Saniger, J.M. (2005) Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. **Revista Mexicana de Física**. 51, p. 482-487
23. 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.
24. 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.
25. Willard, H. H.; Merrit, L.; Dean, J.; Settle, F. (1991) **Métodos Instrumentales de análisis**. México, Grupo Editorial Iberoamérica.
26. Creus, S. A. (1998) **Instrumentación Industrial**. 6ª ed. México, Alfaomega. Grupo Editor.
27. López, S. J.; Estevan, Q. R.; Rojo, M. P. (2003) **Tiempo de respuesta** [en línea], Universidad Politécnica de Valencia [España]. Disponible desde: <http://www.upv.es/satelite/trabajos/pract_4/instalac/cliente/t_resp.htm> [Acceso noviembre 2008].