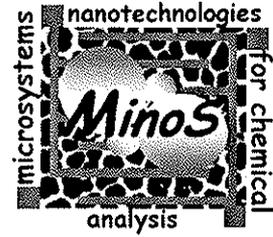




UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI



Diseño de un sistema miniaturizado basado en sensores
para la detección on-line de trazas de compuestos
aromáticos en corrientes de CO₂

Memoria Final

Tarragona, junio de 2005

Índice

I. Resumen	2
II. Introducción	2
III. Desarrollos y resultados obtenidos	3
III.1 Revisión bibliográfica en concentradores integrados	3
III.2 Caracterización de sensores de tipo <i>micro-hot-plate</i> a compuestos aromáticos	4
• Sensores y tecnologías utilizados	4
• Sistema de caracterización 1	5
• Sistema de caracterización 2	7
III.3 Diseño, construcción y caracterización de un preconcentrador miniaturizado basado en carbono activo	9
III.4 Diseño y montaje de un sistema experimental de caracterización de preconcentradores basado en espectrometría de masas	10
III.5 Deposición de polímeros y carbón activo en substratos cerámicos y caracterización	12
• Deposición de polímeros	12
• Deposición de carbón activo	13
• Principales resultados del concentrador integrado	16
• Sistema concentrador-detector	21
IV. Conclusiones	23
V. Trabajo futuro	24
VI. Referencias	25

I. Resumen

El objetivo propuesto en este trabajo consiste en diseñar y caracterizar un micro-concentrador integrado, que pueda acoplarse como etapa de muestreo a un sistema multi-sensor de gases para alcanzar límites de detección de decenas de ppb de gases tóxicos y/o explosivos. Aunque los sensores utilizados son capaces de detectar compuestos aromáticos (a nivel de centenares de ppb), no es posible detectarlos con sensibilidades de decenas de ppb, con lo cual, se hace imprescindible la incorporación de un elemento preconcentrador en el equipo. El tema central del proyecto es el diseño y fabricación de un preconcentrador de compuestos aromáticos que permita la medida *on-line* de dichas sustancias en un flujo de CO₂.

II. Introducción

Los expertos en volátiles, especialmente los que pertenecen a grupos de investigación dedicados a la medición de sustancias gaseosas, conocen bien las características de los sensores basados en óxidos metálicos. Entre las ventajas de estos dispositivos se puede destacar su bajo precio, volumen y peso, la sencillez de la circuitería necesaria para su operación y su gran versatilidad, ya que son sensibles a un amplio espectro de componentes volátiles.

De todas maneras, estos dispositivos presentan una serie de limitaciones que hacen que su uso en la industria sea muy limitado, fundamentalmente en alarmas para la detección de concentraciones peligrosas de gases explosivos y tóxicos. Concretamente, su baja sensibilidad y selectividad hace muy difícil la detección de trazas de compuestos volátiles, tanto por la baja concentración de dichas trazas, como por la posibilidad de que se encuentren en mezclas gaseosas no controladas junto a otros contaminantes.

Por este motivo se propone la utilización de un sistema con un concentrador previo que permita incrementar la concentración de volátiles a detectar. Este concentrador, a su vez, puede ayudar a incrementar la selectividad del equipo, todo ello con el objetivo de identificar y cuantificar compuestos aromáticos que puedan aparecer en un flujo de CO₂. Diferentes estudios científicos (incluyendo alguna patente) hacen presuponer que en esta línea de trabajo reside el futuro de muchas aplicaciones que pueden ser abordadas de forma económica mediante este tipo de sensores.

III. Desarrollos y resultados obtenidos

III.1 Revisión bibliográfica en concentradores integrados.

Desde finales de los años 90, diferentes autores han empezado a proponer sistemas de olfato electrónico en los que se consigue un aumento de la sensibilidad mediante trampas de absorción, con una posterior desorción térmica. Estas trampas, además de incrementar la concentración del gas a detectar suelen incrementar el poder de discriminación, ya que son selectivas a un grupo de compuestos específico.

Así, por ejemplo, en [1] se presenta un sistema que mediante tubos de concentración, reduce la influencia de la humedad y el etanol en medidas realizadas con una nariz electrónica basada en sensores de óxidos metálicos.

Más allá de los equipos puramente experimentales, ya existen algunos equipos comerciales como puede ser la unidad de absorción térmica de la compañía Airsense [2-3]. Se trata de un sistema que se puede acoplar a cualquier nariz electrónica. Además, el sistema está completamente automatizado mediante un microcontrolador. La compañía destaca que se puede discriminar entre una disolución de etanol puro y otra de etanol con un 1 ppm de tolueno.

En una estrategia diferente, orientada a incrementar la resolución de los sensores, además de su sensibilidad, la empresa Electronic Sensor Technology [4-5] hace servir en su “Znose”, además de un sistema de absorción/desorción, una columna cromatográfica. Esto permite discriminar entre compuestos a través del retardo que cada componente volátil experimenta a través de la columna, a la que se pueden aplicar diferentes temperaturas. El conjunto tiene una sensibilidad de ppb's por volátil y hace medidas “cromatográficas” en cuestión de segundos.

De todas formas, el sistema más parecido al que se propondrá en la sección siguiente se puede localizar en [6]. En este artículo, los autores describen un prototipo para la monitorización de benceno, tolueno y xileno en concentraciones muy bajas (del orden de ppb's). El sistema se basa en un preconcentrador que contiene tubos de desorción térmica y en una columna cromatográfica para distinguir entre los volátiles mencionados. La columna que se utiliza es muy pequeña y en espiral, hecho que facilita el acoplamiento con la cámara de sensores y elimina la necesidad de un inyector cromatográfico. Para desadsorber se calienta el tubo hasta una temperatura de 290°C y entonces los volátiles pasan a través de la columna hasta llegar a la cámara de sensores. Los sensores de óxidos metálicos utilizados no son comerciales, ya que se han desarrollado en el propio laboratorio de los investigadores. Según la literatura [7], son capaces de detectar concentraciones algo inferiores a 1 ppm de benceno, tolueno o xileno sin ninguna concentración previa. En cambio, mediante el sistema de trampa se consigue detectar

benceno con una concentración de 3 ppb, por lo que los autores calculan que la ganancia en sensibilidad debido a la concentración previa supera un factor de 50.

En todas las referencias anteriores, los elementos concentradores que se utilizan son discretos, ocupando un volumen y consumos elevados. Muy recientemente han aparecido algunos grupos en EUA que han conseguido la fabricación de preconcentradores integrados sobre sustratos de Silicio [8,9]. En la primera referencia se utiliza como material absorbente Carbopack y Carboxen depositado directamente sobre un sustrato de Silicio en el cual se han creado resistencias de calefacción. En la segunda, el material absorbente es un polímero utilizado como elemento de retención en columnas de cromatografía. La ventaja de este tipo de preconcentradores estriba en su pequeño tamaño y consumo, así como su facilidad de control electrónico y la posibilidad de integración con otros elementos, como columnas de separación y detectores, formando un microsistema químico.

En cuanto al diseño del preconcentrador, hay básicamente tres familias de materiales absorbentes a utilizar (de forma separada o incluso conjuntamente):

- 1) Polímeros absorbentes (p.e. OV-17 o OV-225), utilizados en fases estacionarias de columnas de cromatografía [10]
- 2) Carbón activo [11], [12]
- 3) Polvos de óxidos como Al_2O_3 y SiO_2 [13]

Como ya hemos mencionado, se utilizan sustratos micro-mecanizados con elemento calefactor para soportar el material absorbente y proporcionarle el ciclo térmico necesario para las funciones de absorción/desorción [10-12]. Los métodos de deposición de los absorbentes sobre los sustratos son heterogéneos y complejos y representan uno de los elementos tecnológicos de investigación.

III.2 Caracterización de sensores de tipo micro-hot-plate a compuestos aromáticos

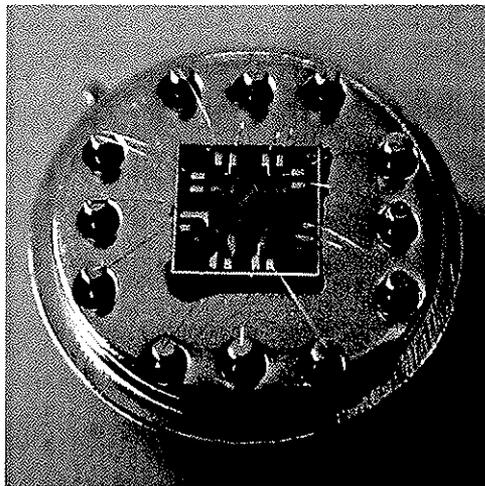
- ***Sensores y tecnologías utilizados***

El micro-hotplate integrado, compuesto de cuatro micro-sensores, está fabricado en Si pulido tipo *p* con grosor de 300 μm . La estructura del dispositivo consta de una capa activa, los electrodos, una capa aislante y un calefactor de poli-silicio. El proceso tecnológico usado para fabricar los sensores tiene los siguientes pasos [14]:

- (1) Deposición de la membrana. Cada chip tiene cuatro membranas, el tamaño del cual es $900 \times 900 \mu m$.

- (2) Deposición de un calefactor de polisilicio. El coeficiente de temperatura (TCR) de polisilicio depende del nivel de dopado, teniendo un valor de 6.79×10^{-4} para nuestros dispositivos. El calefactor se utiliza también como sensor de temperatura.
- (3) Deposición de una capa de SiO_2 para aislar el calefactor de los electrodos.
- (4) Apertura de contactos para el calefactor.
- (5) Deposición de los electrodos. El área de los electrodos es de $400 \times 400 \mu\text{m}$.
- (6) Grabado de la máscara para formar las membranas.
- (7) Deposición de la capa activa encima de los electrodos, utilizando la tecnología de capa gruesa. Cada dispositivo está compuesto por sensores con diferentes capas activas. El objetivo consiste en crear una matriz de sensores con mejorada selectividad.
- (9) Ataque del silicio con KOH a 70°C para crear las membranas.
- (10) Soldadura y empaquetado del dispositivo fabricado.

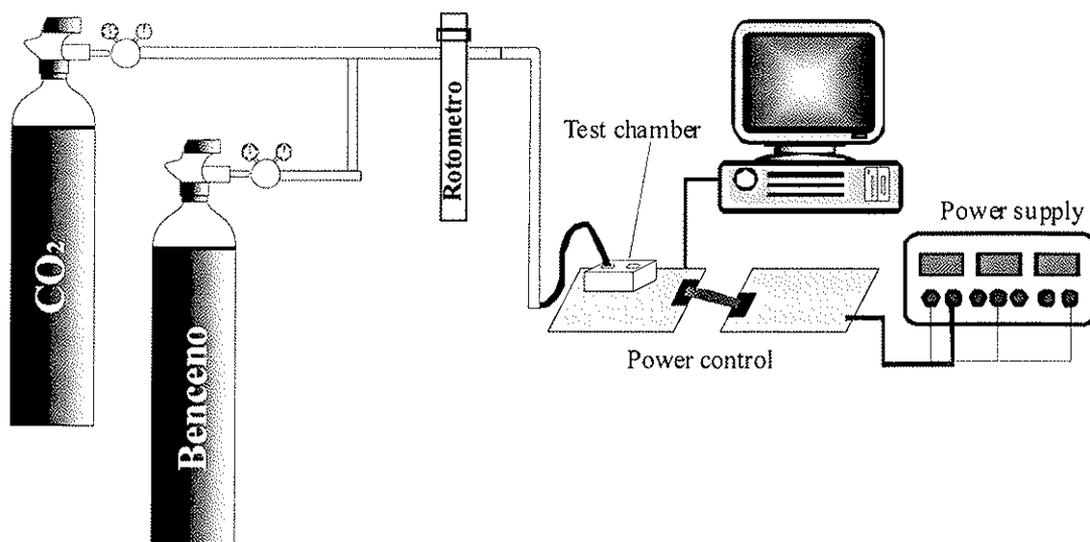
Cada chip está encapsulado en soportes TO-8. La soldadura se realiza con hilos de oro de $25 \mu\text{m}$ de grosor. Para impedir las membranas se rompan debido a la expansión del aire en la cavidad debajo de las ellas cuando el dispositivo está caliente, estas no fueron pegadas directamente a la superficie metálica, sino elevadas usando dos barras espaciadoras.



Vista del dispositivo final. Las capas activas están compuestas por: SnO_2 puro, SnO_2 dopado de 1wt% Pt; SnO_2 dopado de 1wt% Pd, SnO_2 dopado de 1wt% Au

- ***Sistema de caracterización 1***

Para poder caracterizar los sensores en presencia de benceno y de esta forma, determinar cual es la temperatura óptima de trabajo, así como el mejor dopante, se ha utilizado el sistema que se puede observar en la figura siguiente. El flujo se mantiene constante utilizando un rotámetro en la entrada de la cámara de sensores.



Sistema de medida

Se ha realizado una serie de pruebas utilizando una botella, calibrada con una concentración de 20 ppm de benceno diluido en CO₂. Estas pruebas nos han permitido determinar el tipo de dopante más apropiado para detectar benceno, la temperatura óptima de trabajo del sensor y la concentración mínima detectable por los sensores:

1) Entre los cuatro sensores con capa activa basada en SnO₂ puro, SnO₂ + 1% Au, SnO₂ + 1% Pt y SnO₂ + 1% Pd, se han obtenido mejores resultados cuando el dopante ha sido Paladio.

2) Para determinar la temperatura más apropiada para detectar benceno se han realizado medidas en un rango de temperaturas comprendido entre 150-450°C. Los mejores resultados se han obtenido cuando los sensores trabajaban a 250°C.

Algunos valores de la sensibilidad de los sensores estudiados en relación con su temperatura de trabajo están detallados en la siguiente tabla. Las medidas han sido repetidas entre 3 y 5 veces y los valores presentados son los promedios de estas medidas.

Sensor/Temp.	250°C	350°C	450°C
SnO ₂ + 1% Au	1.28613	1.21897	1.28125
SnO ₂ puro	1.09649	1.11359	1.09095
SnO ₂ + 1% Pd	3.02389	2.97119	2.42065
SnO ₂ + 1% Pt	1.90106	1.67658	1.71165

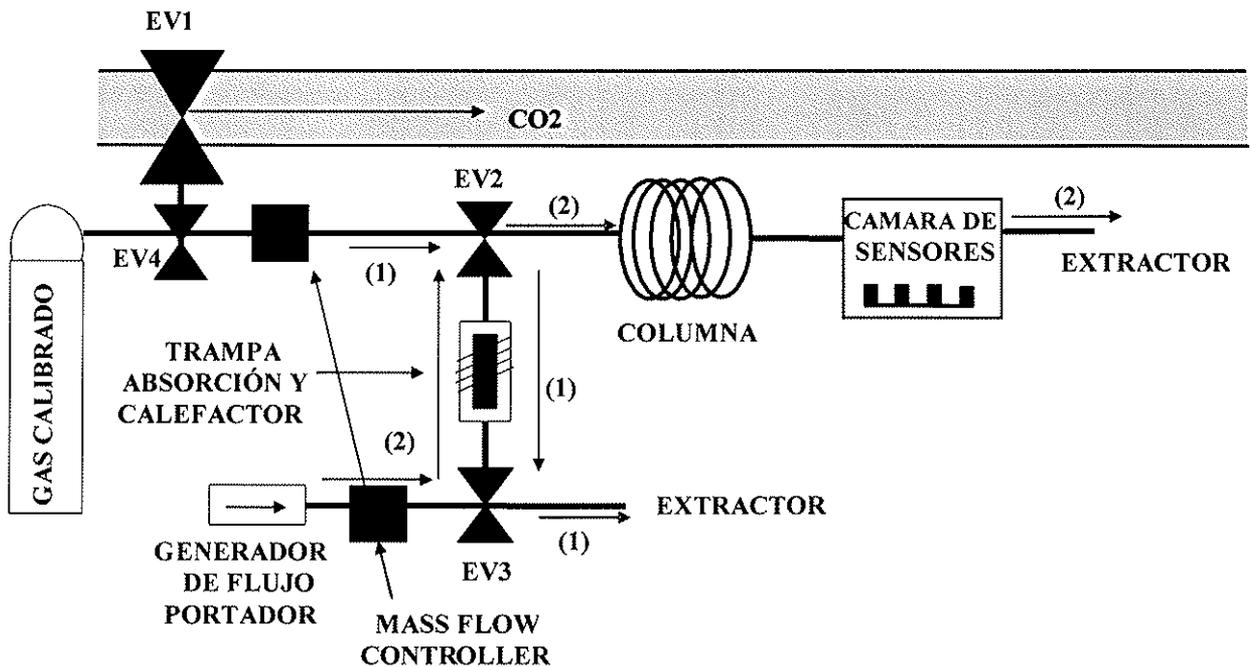
Sensibilidad de los sensores

3) En la fase final se han hecho pruebas para determinar la concentración mínima posible a detectar por los sensores investigados. Los resultados indican que el umbral de detección está en el margen entre 200-400 ppb de benceno. Esto nos permite calcular, que para detectar

cantidades de benceno en rango de decenas de ppb, necesitamos un concentrador con un factor de concertación de aproximadamente 30 veces.

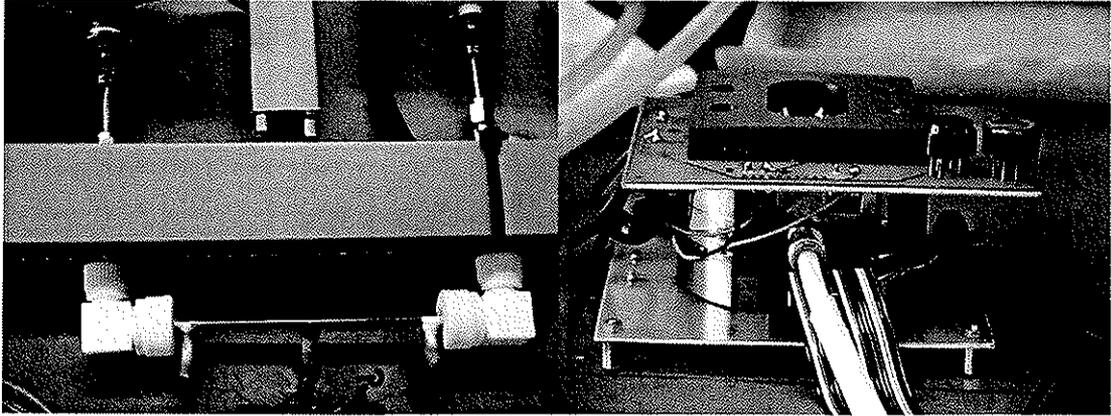
- **Sistema de caracterización 2**

En este experimento se consigue el desarrollo de un equipo automático que permite concentrar benceno mediante la utilización de un tubo de absorción relleno de carbón activo. El sistema realiza el proceso de medida de forma totalmente automática mediante un ordenador que controla las electro-válvulas y la temperatura del tubo de absorción. En una primera fase, a temperatura ambiente, se hace pasar benceno (con o sin contaminantes) diluido en CO₂ a través del tubo. Los compuestos que nos interesan quedan atrapados en el interior. En una segunda fase se hace pasar, un flujo de CO₂ puro para luego poder cuantificar la desorción mediante la respuesta de los sensores comerciales acoplados al sistema. En la tercera etapa se calienta el tubo a temperaturas superiores a 200°C para liberar los compuestos atrapados, que son arrastrados a la cámara de los sensores. Finalmente, en la etapa 4 se limpia el tubo y se deja listo para la siguiente medida.



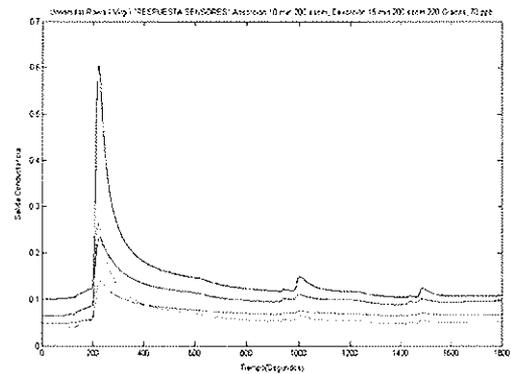
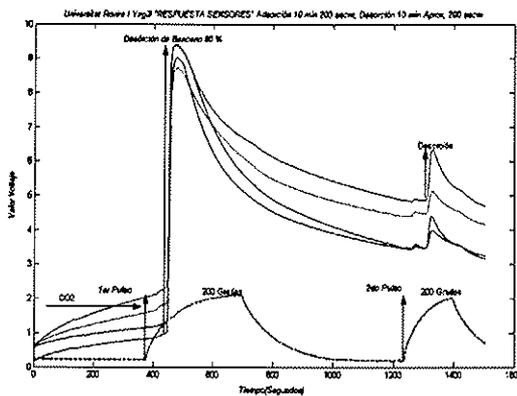
Sistema automático de medida

En las fotos se ven claramente las partes esenciales del sistema. Tubo preconcentrador relleno con Carboxpack X (a la izquierda) y cámara de sensores hecha de acero inoxidable (a la derecha). Los flujos que pasan por el sistema y el flujo de la botella calibrada se controlan mediante una serie de electroválvulas.



Componentes principales del sistema

Las respuestas obtenidas por los sensores se pueden observar en las figuras siguientes. La figura a la izquierda nos presenta la típica respuesta de los sensores a 150 ppb de benceno, seguida por dos desorciones consecutivas. La primera desorción se ha hecho con el preconcentrador cargado, mientras la segunda ha sido para liberar el benceno restante en el concentrador. La figura a la derecha presenta tres desorciones consecutivas en flujo de CO₂. Se puede observar que la segunda y la tercera desorción son muy pequeñas, lo que nos indica que ajustando bien los tiempos de los ciclos de absorción/desorción se puede llegar a limpieza completa del carbón en el primer ciclo.



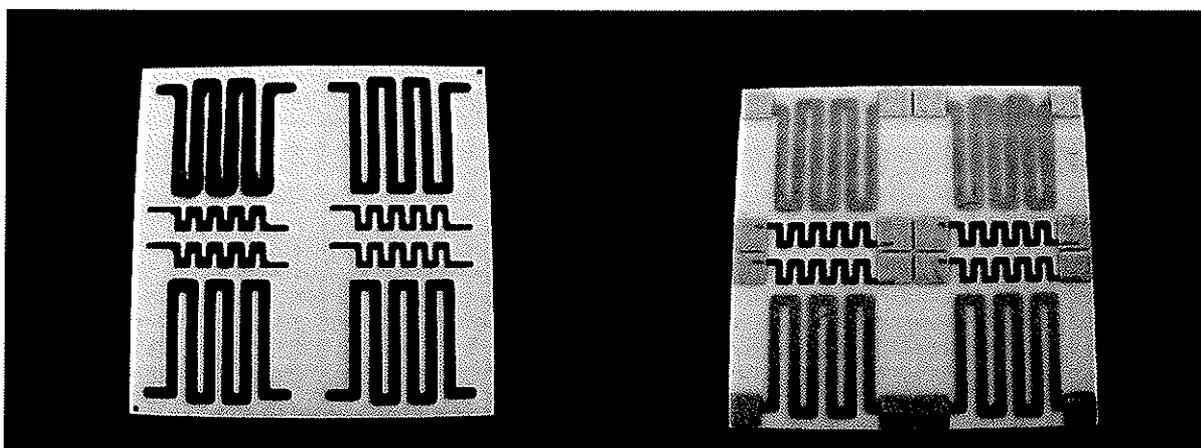
Ciclos de adsorción y desorción del concentrador

La temperatura de desorción usada en este experimento es de 80°C. Según muestra la figura, el factor de concentración obtenido inicialmente está entre 35 y 40.

Este experimento nos permitió extraer una serie de parámetros esenciales para el estudio que realizamos. Por un lado pudimos determinar, que la temperatura con la que se obtiene desorción completa es de unos 120°C y que los tiempos de adsorción y desorción son de 20 minutos y 3 minutos respectivamente. Utilizando tiempos de adsorción superiores a 20 minutos permitía aumentar un poco el factor de concentración, pero a partir de 45 minutos el factor de concentración no se veía afectado.

III.3 Diseño, construcción y caracterización de un preconcentrador miniaturizado basado en carbono activo

El concentrador arriba descrito nos ha permitido estudiar la efectividad de los distintos tipos de carbón activo en la concentración de compuestos aromáticos, así como las cantidades de carbón necesarias, los tiempos de adsorción y desorción, así como las temperaturas óptimas. Esta evaluación hizo posible construir un mini-concentrador, que puede incorporarse en un sistema on-line de monitorización de benceno en flujo de CO₂. Para conseguirlo, se ha fabricado un mini-concentrador en un sustrato de Al₂O₃. El concentrador fue elaborado sobre un sustrato con un grosor de 400 μm que permitía su rápido calentamiento. Mediante la técnica de serigrafía, sobre una placa de Al₂O₃ con dimensiones de 20 mm*20 mm, se imprimen consecutivamente los elementos calefactores (que nos permiten calentar el sustrato a una temperatura de hasta 400°C), la resistencia de temperatura (que nos permite controlar la temperatura del concentrador) y los contactos de oro.



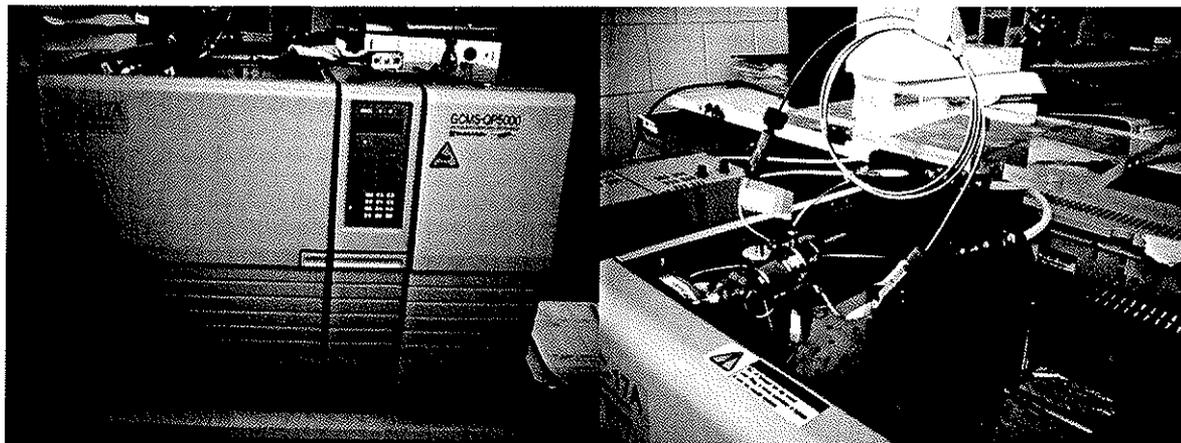
Fabricación de los elementos del concentrador

Una vez impresos y sometidos al proceso de recocido, los cuatro sustratos se separan con un lápiz de diamante y en la parte opuesta del calefactor se deposita el adsorbente. Éste es uno de los procesos de mayor importancia en la fabricación del concentrador. Es imprescindible que haya una buena adherencia entre el adsorbente y el sustrato, para que durante la desorción se consigan liberar por completo los compuestos detenidos. Esto implica normalmente la adición de sustancias adhesivas que restan poder absorbente al material activo.

Se ensayaron distintas aproximaciones: encapsulado y sellado de la sustancia activa sin adhesión química, adhesión utilizando las técnicas de screen-printing y drop-coating. Ha sido muy importante también poder ajustar la cantidad de adsorbente necesaria para alcanzar el factor de concentración deseado. Los resultados obtenidos anteriormente nos indicaban que necesitábamos un concentrador con un factor de concentración de aproximadamente 30 veces.

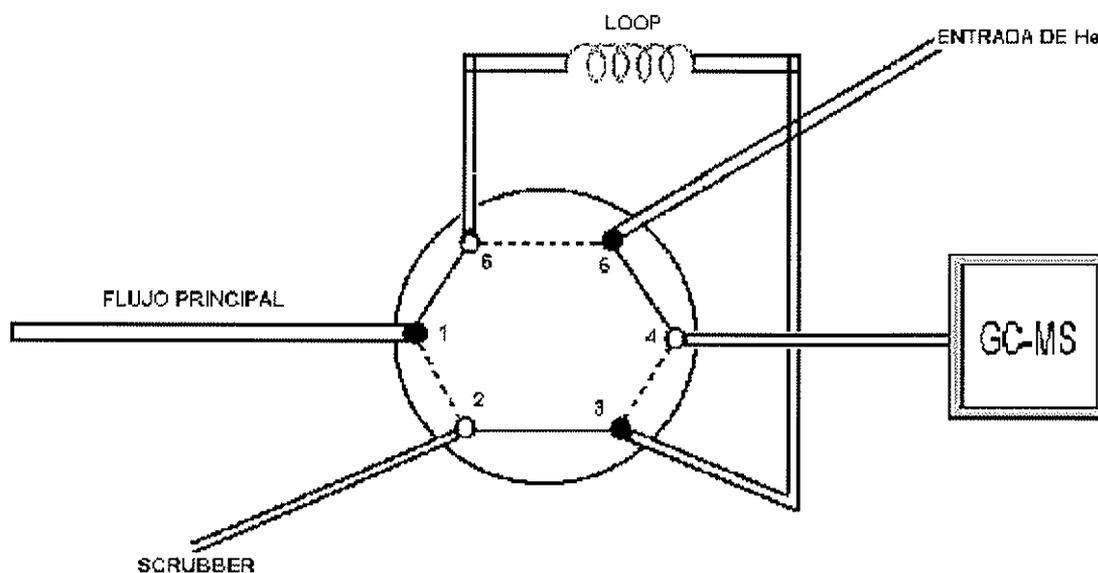
III.4 Diseño y montaje de un sistema experimental de caracterización de preconcentradores basado en espectrometría de masas

Para la caracterización de los distintos materiales utilizados para la fabricación de los preconcentradores, así como para poder determinar el factor de concentración de los distintos preconcentradores elaborados, se ha utilizado un equipo GC-MS.



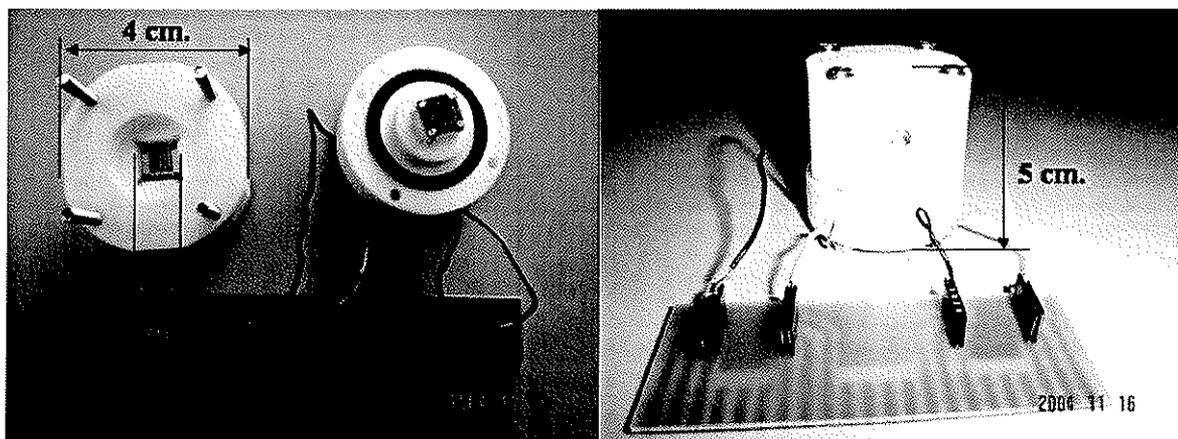
GC-MS con válvula de 6 vías

Para poder realizar los experimentos, en la entrada se ha incorporado una válvula de 6 vías. Para la caracterización de los preconcentradores el loop se reemplaza por la cámara de preconcentradores. Antes de cada medida con preconcentradores se realiza una serie de 5 medidas del blanco de la botella calibrada. Luego, se realizan 3 medidas con el preconcentrador y sabiendo las áreas obtenidas de las dos medidas se calcula el factor de concentración.



Estructura interna de la válvula de 6 vías acoplada al GC/MS.

El control de conmutación de la válvula de 6 vías, se realiza mediante el software que controla el GC/MS, lo cual permite variar los tiempos de inyección. En las siguientes fotos se puede ver la cámara de test con el concentrador instalado. La cámara es completamente estanca, para poder aguantar la presión de un bar que se necesita tener en el espacio de la cabeza de la columna cromatográfica.



Cámara de test

El proceso de medida pasa por las sucesivas etapas:

1) Estado Purga de Arranque

Para este primer estado, la válvula de 6 vías estará en la configuración activa (1-2, 3-4, 5-6). Con esta configuración, se realiza una purga con helio del preconcentrador en estado activo (desorción) para eliminar las impurezas o residuos que pueda tener el preconcentrador.

2) Estado de Reposo

En este estado, la válvula de 6 vías deberá tener la configuración (1-6, 5-4, 3-2), para dejar pasar el flujo principal, En este etapa tenemos aislado el preconcentrador del gas contaminante.

3) Estado de Concentración

La válvula de 6 vías deberá tener la configuración (1-6, 5-4, 3-2), para que el flujo de contaminante pase a través del preconcentrador para empezar a concentrar.

4) Estado de Medida

Para este estado, se realizará previamente una purga con helio de toda la tubería y cámaras del preconcentrador, antes de aplicar temperatura al adsorbente. La válvula de 6 vías deberá de estar en estado activo (1-2, 3-4, 5-6).

Al momento de la desorción, podemos aislar el preconcentrador para que el paso de helio no diluya la muestra durante el tiempo que estemos desorbiendo. Finalmente, volvemos al estado inicial, pasando de nuevo por el estado de purga de arranque.

III.5 Deposición de polímeros y carbón activo en sustratos cerámicos y caracterización

Para la fabricación de los preconcentradores, se han empleado dos materiales (polímeros y carbones activos), que de acuerdo a sus características permiten capturar las partículas de benceno, y lograr una mayor concentración que pueda ser detectada por sensores elaborados en micro-hotplate.

- ***Deposición de polímeros***

Entre los polímeros absorbentes más utilizados destacan los que se emplean en la fase estacionaria en la fabricación de columnas cromatográficas. Los polímeros que hemos usado en nuestros experimentos han sido el OV-17 (50% phenylmethyl, 50% dimethylpolysiloxane) y el OV-225 (50% cyanopropylphenyl, 25% phenylmethyl, 25% methylpolysiloxane).

Los experimentos realizados se detallan a continuación. En cada de las pruebas descritas abajo se realizan 3 medidas con el preconcentrador y sabiendo las áreas obtenidas de las medidas del blanco de la botella se calcula el factor de concentración (en caso de que el concentrador funcione correctamente).

1) Polímero Silicone OV-17 depositado mediante Drop-Coating y Screen Printing.

- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de aire).
- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de nitrógeno).

La capa depositada se mantiene viscosa y no conseguimos que el polímero adsorba.

- Recocido a 400°C (atmósfera de aire) el adsorbente cristaliza pero estamos superando la temperatura máxima recomendada.

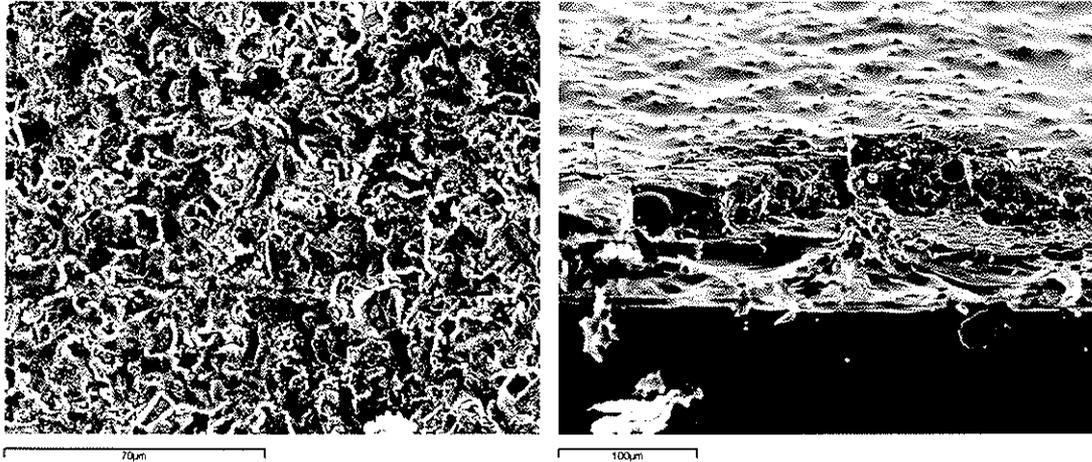
2) Polímero Silicone OV-225 depositado mediante Screen Printing.

- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de aire).
- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de nitrógeno).

La capa depositada se mantiene demasiado viscosa y no conseguimos que el polímero adsorba.

- Recocido a 350°C (atmósfera de aire) el adsorbente cristaliza pero estamos superando la temperatura máxima recomendada.

En las siguientes fotos se pueden observar imágenes obtenidas con microscopio electrónico de la capa del polímero depositado: vista superficial (a la izquierda) y vista de un corte transversal (a la derecha).



Imágenes SEM de la capa de polímero OV-17

Las pruebas realizadas con GC/MS nos demostraron que el polímero no retiene benceno. Este hecho probablemente se debía a que no se conseguía secar la capa adsorbente. Por esta razón intentamos mejorar la consistencia de la capa.

3) Polímero Silicone OV-17 + Polvo de Alúmina depositado mediante Screen Printing.

- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de aire).
- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de nitrógeno).

La capa depositada se mantiene viscosa y no conseguimos que el polímero adsorba.

- ***Deposición de carbón activo***

Para poder solucionar los problemas con el polímero hemos decidido optar por la introducción en la capa adsorbente, de materiales basados en carbón activo. Se han realizado pruebas con Carbo-pack X, Carbo-pack B y etc.

1) Polímero Silicone OV-17 + Carbo-pack X depositado mediante Drop-Coating y Screen Printing

En este experimento se emplea el OV-17 como vehículo para fijar los carbopacks, previamente molidos.

- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de aire).
- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de nitrógeno).

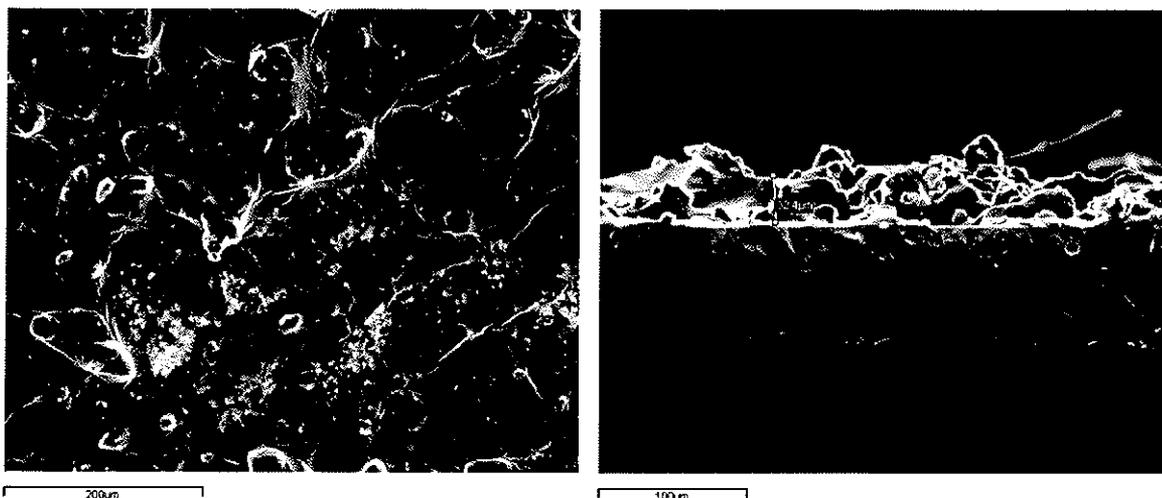
Como resultado, la capa depositada sigue siendo viscosa, y no conseguimos que los carbones y el polímero concentren.

2) Polímero Silicone OV-17 + Polvo de Alúmina + Carbopack X depositado mediante Screen Printing

En este experimento se añadimos polvo de alúmina para aumentar la viscosidad de la pasta.

- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de aire).
- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de nitrógeno).

Como resultado, la capa depositada sigue siendo viscosa, y no conseguimos que los carbones y el polímero concentren.



Imágenes SEM de la capa de polímero mezclado con carbón activo

La conclusión a la que llegamos es que probablemente el polímero este encapsulando a los carbones y por esta razón la capa no concentra. Esta suposición se confirma por el análisis SEM de la capa adsorbente. En las siguientes fotos se pueden observar imágenes SEM de la capa del polímero OV-17 mezclado con carbón activo (Carbopack X) depositado sobre sustrato de Al_2O_3 : vista superficial (a la izquierda) y vista de un corte transversal (a la derecha). Se puede observar que el polímero forma una estructura homogénea que recubre el carbón activo.

La conclusión de los experimentos descritos de momento nos indica que para poder crear una capa adsorbente debemos usar algún material que no tape los poros del carbón activo y a la vez suministre buena adherencia con la superficie del sustrato.

3) Vehículo orgánico + Carbopack X depositado mediante Screen Printing

En este experimento se realiza una mezcla entre los carbones y vehículo orgánico basado en terpineol para crear una pasta, de forma que al realizar el recocido solo queden los carbones. Para activar los carbones se realiza un recocido a 200°C en atmósfera de nitrógeno. Los resultados de la prueba demuestran poca adherencia de la capa activa con el sustrato.

4) Polímero OV-17+ Polvo de Alúmina + Carbopack X (Deposición Superficial)

Analizando los problemas que se presentan en las anteriores deposiciones, optamos por realizar una deposición superficial de los carbones, depositando previamente una capa de OV-17 mezclada con polvo de alúmina. Posteriormente esparcimos los carbones encima de la capa previamente depositada, que nos sirve de adherente. Para activar los carbones se realiza un recocido a 200°C en atmósfera de nitrógeno. Una vez hechas las primeras pruebas, observamos poca adherencia de la capa adsorbente. Los carbones se desprenden, pero las pruebas de adsorción nos demuestran que los prototipos fabricados adsorben benceno. De esta forma comprobamos que los carbones en las anteriores pruebas no adsorbían, porque no entraban en contacto con el gas.

5) Epoxy + Carbopack X (Deposición Superficial)

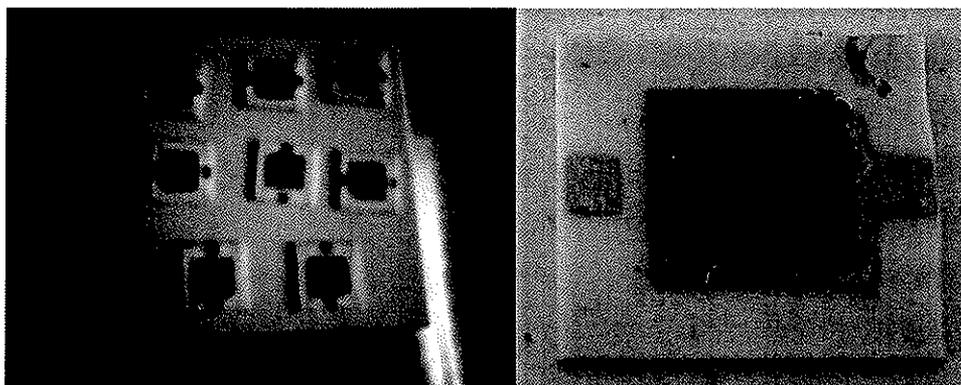
Analizando el problema de adherencia, se realiza un cambio del polímero OV-17 por una resina epoxy resistente a altas temperaturas. Estas resinas, son de secado rápido, tienen buena adherencia y al ser calentadas no evaporan disolventes. Para activar los carbones se realiza un recocido a 250°C en atmósfera de nitrógeno (flujo de 2 litros/min) durante 3 horas. Se fabrican concentradores con área aproximada de 25 mm², 12 mm² y 7 mm².

Los carbones se desprenden mucho menos que en el experimento anterior, pero sigue habiendo deterioro en la capa activa después de varios ciclos de absorción y desorción. Las pruebas de adsorción nos demuestran que los concentradores fabricados adsorben benceno.

6) LOCTITE + Carbopack X (Deposición Superficial)

Para obtener una adherencia perfecta y lograr una capa de carbones uniforme y repetitiva para tener siempre el mismo poder de concentración se opta por cambiar la resina epoxy por un pegamento de secado rápido. Se elige el pegamento Loctite Tempflex 5145. Este pegamento permite crear capas adsorbentes con excelente adherencia y al ser calentado no evapora disolventes. Se deposita una capa de pegamento sobre el sustrato de alúmina. A continuación esparcimos una cantidad de 20 µg de carbones encima de la capa previamente depositada. Para activar los carbones se realiza un recocido a 200°C en atmósfera de nitrógeno. Los carbones no se desprenden y no se observa deterioro en la capa adsorbente después de varios ciclos de absorción/desorción. Las pruebas de adsorción nos demuestran que los concentradores fabricados adsorben benceno.

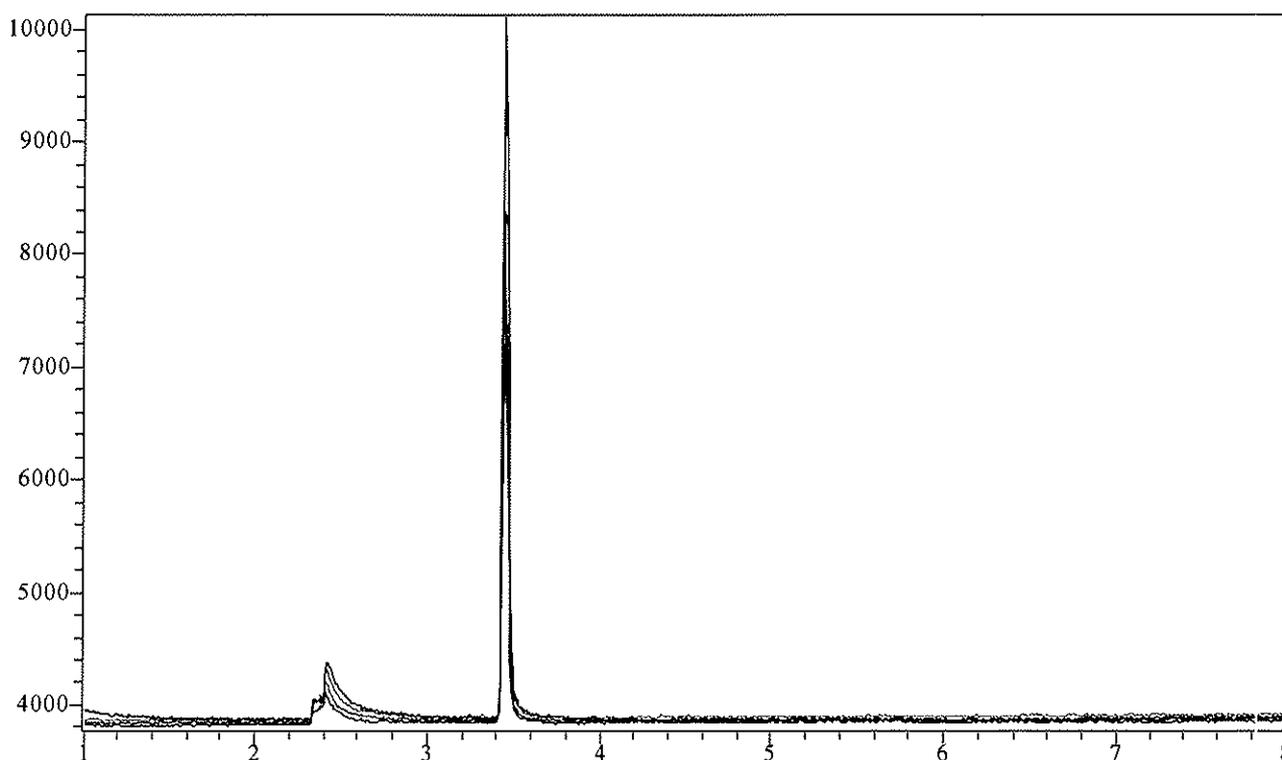
En las siguientes fotos se pueden ver varios concentradores depositados sobre sustratos de alúmina después del recocido.



Concentradores depositados sobre Al_2O_3

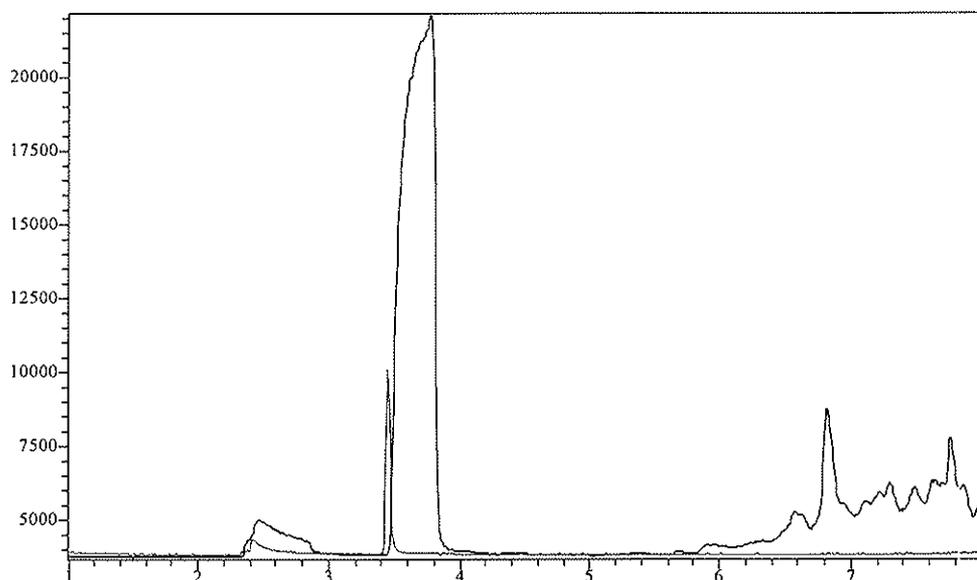
- *Principales resultados del concentrador integrado*

El procedimiento de la medida es el siguiente: Inicialmente se realiza una monitorización del contenido de la botella de 150 ppb de benceno diluido en CO_2 , utilizando el loop del cromatógrafo. Se realizan 5 blancos de una botella de 150 ppb, dándonos áreas más o menos iguales. Para estos blancos emplearon las condiciones de inyección de 30 seg.



Espectro de los blancos obtenidos

A continuación se mide la capacidad de absorción del preconcentrador. En esta prueba fue usada una capa de polvo de alúmina mezclado con el polímero OV-17 y posteriormente fueron espolvoreados los carbopacks (del tipo Carbopack X) manualmente sobre esta capa (variante 4).



Espectro de uno de los blancos de la botella comparado con una desorción

De esta prueba obtenemos como resultado una concentración de benceno, pudiendo compararla con el blanco de botella. Realizando los cálculos, obtenemos aproximadamente un factor de concentración promedio de 34 veces (por 25 mm²).

	Rt	T inicio	T final	m/z	Area	%Area	Height	Height %	A/H	% de adsorción
Blanco 1	3.448	3.392	3.558	78	10120	100	4398	100	2.3	
Blanco 2	3.452	3.408	3.55	78	7176	100	3172	100	2.26	
Blanco 3	3.444	3.392	3.55	78	5514	100	2446	100	2.25	
Blanco 4	3.448	3.4	3.558	78	6001	100	2739	100	2.19	
Blanco 5	3.448	3.02	3.558	78	6003	100	2735	100	2.19	
Promedio					6231					
Concentrador	3.778	3.442	3.883	78	2E+05	100	12570	100	16.75	34

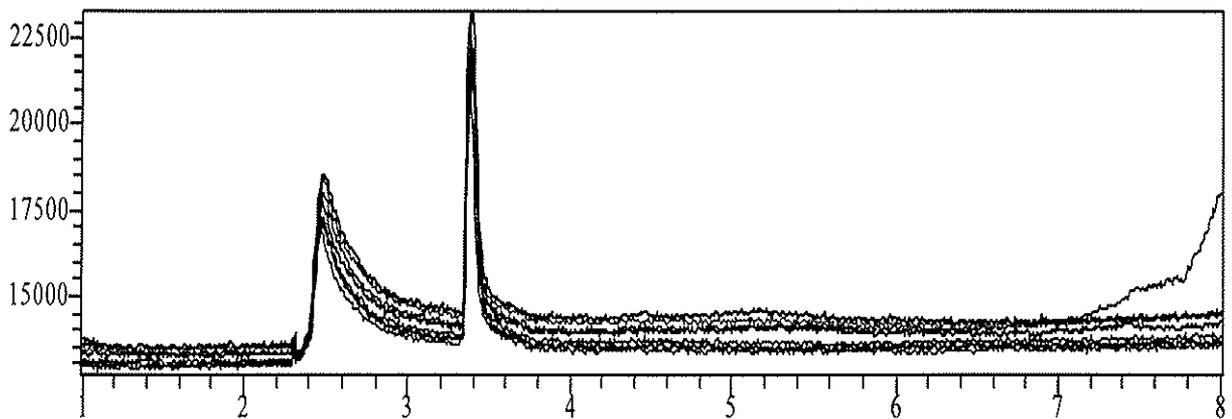
Condiciones específicas de la medida:

- ✓ Carbopacks monocapa
- ✓ 15 minutos absorción
- ✓ 30 segundos desorción
- ✓ Calentando a aproximadamente 200°C
- ✓ Purga con aire sintético durante 15 min.

Como conclusiones de la prueba podemos destacar que la adherencia de la capa depositada es mala, por lo tanto después de una serie de 3 o 4 medidas los carbones se van desprendiendo y el factor de concentración disminuye. Por problemas de conexión entre la cámara de test y el GC/MS aparecen fugas que también provocan disminución del factor de concentración. Otro problema consiste en que aire sintético contiene contaminantes que afectan las medidas. El benceno concentrado no queda liberado por completo durante el periodo de desorción. Por último, los blancos de botella se realizaron con el loop del cromatógrafo en lugar de usar la cámara de test.

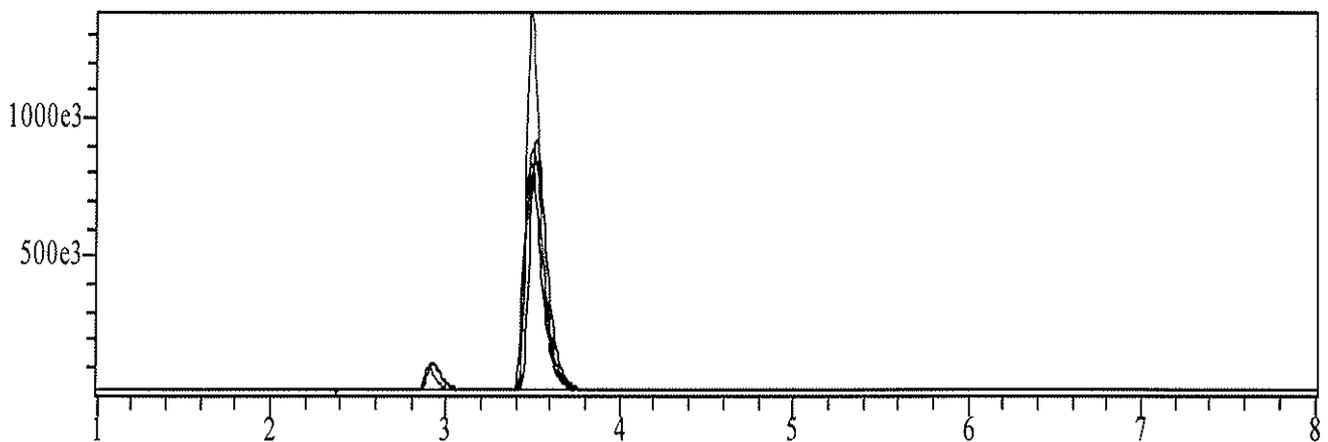
Para la siguiente serie de medidas, se realizaron los siguientes ajustes: La adherencia de la capa depositada fue mejorada. En este caso fue usada una capa de resina epoxy para mejorar la adherencia del sustrato con los carbones. Se cambiaron los contactos “cámara – heater” del preconcentrador, con lo cual fueron eliminadas las fugas de la cámara. El aire sintético fue reemplazado por helio. Fue elevada la temperatura de desorción. Los blancos de botella se realizaron con la cámara del preconcentrador para eliminar diferencias de volúmenes.

Se realizó una monitorización del contenido de la botella de 150 ppb de benceno en CO₂, utilizando la cámara del preconcentrador, dándonos las áreas parecidas.



Espectro de los blancos obtenidos

Consecutivamente se midió la capacidad de absorción del preconcentrador. En este caso fue usada una capa Epoxy y posteriormente espolvoreando los carbopacks manualmente sobre esta capa (variante 5).



Espectro de las distintas desorciones realizadas

De esta prueba obtenemos como resultado una concentración de benceno, pudiendo compararla con el blanco de botella. Realizando los cálculos, obtenemos aproximadamente un factor de concentración promedio de 200 veces (por 25mm²).

	Rt	T inicio	T final	m/z	Area	%Area	Height	Height %	A/H	% de adsorción
Medida 1	3,385	3,333	3,517	78	12860	100	3266	100	3,385	188
Medida 2	3,374	3,308	3,5	78	12650	100	3226	100	3,374	191
Medida 3	3,382	3,333	3,492	78	11404	100	2959	100	3,382	212
Medida 4	3,375	3,308	3,508	78	11966	100	3014	100	3,375	202
Medida 5	3,381	3,325	3,525	78	12034	100	3004	100	3,381	201
Medida 6	3,382	3,325	3,533	78	12015	100	2984	100	3,382	202
Medida 7	3,372	3,308	3,5	78	11431	100	2857	100	3,372	212
Promedio (area)	31138									
Promedio concentrador	201									
Condiciones especificas de la medida:										
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Carbopacks monocapa ✓ 10 minuts absorción ✓ 30 segundos desorbción ✓ Calentando a aproximadamente 250°C ✓ Purga con Helio durante 5 min a 1 bar. 										

Como conclusiones de la prueba podemos destacar que a adherencia de la capa depositada mejoró considerablemente. Usando helio fueron eliminadas las interferencias de contaminantes que aparecían con el aire sintético. El benceno concentrado fue liberado por completo durante el periodo de desorbción. Este hecho fue demostrado con una segunda medida de desorbción, que no dio ninguna respuesta. Cabe mencionar la baja repetibilidad debida a la técnica usada en la colocación de los carbones, no controlando la cantidad de estos

La última serie de medidas, se hizo con concentradores con las siguientes características: La adherencia de la capa depositada fue mejorada. En este caso fue usada una capa de pegamento Loctite Tempflex 5145 para mejorar la adherencia del sustrato con los carbones activos. Guiándonos por la experiencia obtenida el helio fue usado como gas de limpieza y se mantuvo la temperatura de desorbción de 250°C.

	Rt	T inicio	T final	m/z	Area	%Area	Height	Height %	A/H	% de adsorción
Blanco 1	3,314	3,258	3,45	78	3551	100	789	100	4,5	
Blanco 2	3,299	3,25	3,367	78	2050	100	571	100	3,59	
Blanco 3	3,303	3,25	3,392	78	2101	100	522	100	4,02	
Blanco 4	3,294	3,25	3,417	78	2099	100	480	100	4,37	
Blanco 5	3,3	3,242	3,467	78	2239	100	494	100	4,53	
Promedio (area)	2408									
C2 Medida 1	3,376	3,258	3,683	78	82184	100	11580	100	7,09	34
C2 Medida 2	3,384	3,275	3,692	78	86534	100	11953	100	7,23	35
C2 Medida 3	3,402	3,308	3,7	78	69284	100	9449	100	7,33	28
Promedio (area)	79334									
Promedio concentrador	33									
Condiciones especificas de la medida:										
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Carbopacks monocapa ✓ 10 minuts absorción ✓ 30 segundos desorbción ✓ Calentando a aproximadamente 250°C ✓ Purga con Helio durante 5 min a 1 bar. 										

Se realizó una monitorización del contenido de la botella de 150 ppb de benceno en CO₂, utilizando la cámara del preconcentrador, dándonos las áreas parecidas. Continuadamente se midió la capacidad de absorción del preconcentrador. En este caso fue usada una capa de pegamento Loctite Tempflex 5145 y posteriormente se espolvoreó una cantidad de 25mg de carbopacks sobre esta capa (variante 6). Realizando los cálculos, obtenemos aproximadamente un factor de concentración promedio de 32 veces por 16 mm² (o sea factor de concentración de 2 veces por mm²).

Como conclusiones de la prueba podemos destacar que la adherencia de la capa depositada fue excelente. Usando helio no hubo interferencias de contaminantes que aparecían con el aire sintético. El benceno concentrado fue liberado por completo durante el periodo de desorción. Este hecho fue demostrado con una segunda medida de desorción, que no dio ninguna respuesta.

El resultado más importante de esta prueba consiste en la alta repetibilidad de los concentradores fabricados. Debido al uso del nuevo pegamento y el riguroso control de la cantidad de los carbones depositados se obtuvo una serie de 5 concentradores con un factor de concentración que varía en el rango de 28 a 34.

Por otro lado, cabe mencionar, que los factores de concentración obtenidos en este experimento son más bajos, que los conseguidos en la prueba número 5. Por esto, actualmente se están realizando estudios con técnicas de análisis de adsorción de compuestos porosos (análisis del área BET) y estudios de la microestructura de las capas fabricadas (análisis SEM). Debido al carácter complicado de estos experimentos los resultados no estarán disponibles brevemente.

Los resultados de todas las pruebas realizadas en nuestro estudio están resumidos en la siguiente tabla:

Capa adsorbente	Estructura	Adherencia	Concentración/mm²	Repetibilidad
OV-17	Viscosa	Mala	0	No aplicable
OV-225	Muy viscosa	Mala	0	No aplicable
OV-17+P. Alúmina	Viscosa	Mala	0	No aplicable
OV-17 + Carbopack X	Viscosa	Mala	0	No aplicable
OV-17+P. Alúmina+Carbopack X	Viscosa	Buena	0	No aplicable
Vehículo orgánico+Carbopack X	Muy viscosa	Buena	0	No aplicable
OV-17+P. Alúmina+Carbopack X	Porosa	Buena	1,4	Baja
Epoxy+Carbopack X	Muy porosa	Muy buena	8,1	Alta
LOCTITE+Carbopack X	Porosa	Excelente	2,1	Muy alta

- ***Sistema concentrador-detector***

En la última etapa de nuestro estudio han sido realizadas las pruebas de acoplamiento de la cámara del preconcentrador a una cámara de sensores. En las siguientes fotos se pueden observar imágenes de la cámara del preconcentrador (a la izquierda) y de la cámara de sensores (a la derecha).

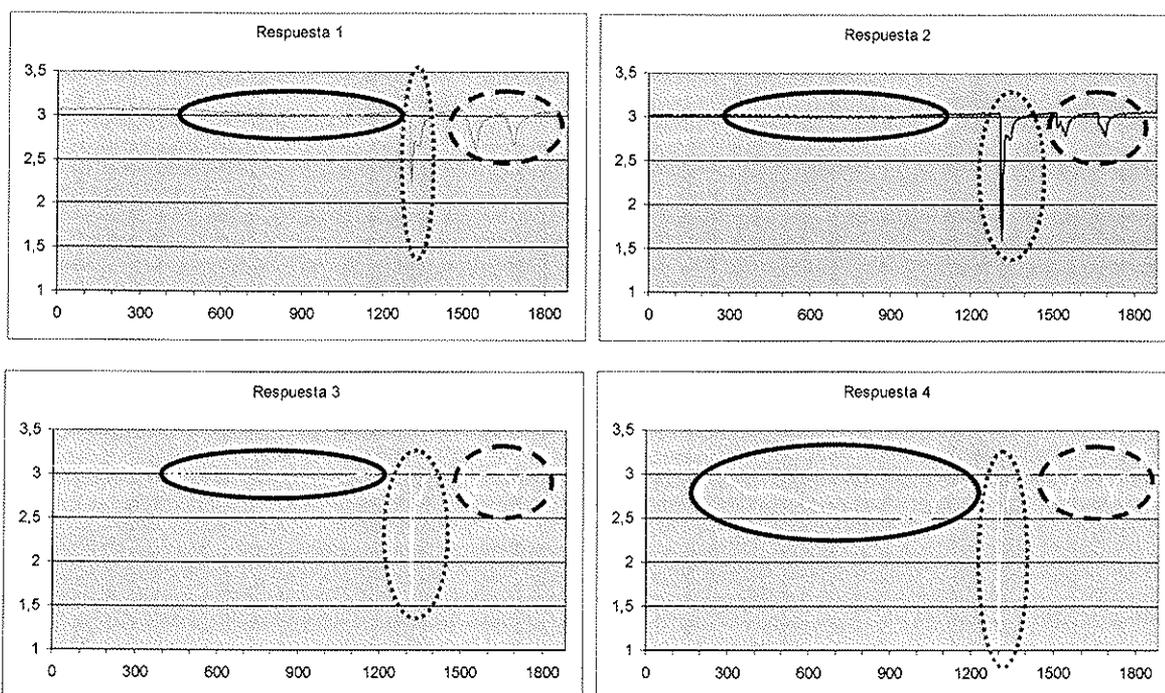


Cámara del preconcentrador y de la cámara de sensores

El procedimiento de la medida incluía una etapa con duración de 5 minutos, en que se pasaba CO₂ puro por las cámaras para eliminar compuestos interferentes y residuos de las medidas anteriores. Una vez hecha la limpieza, empezaba el proceso de adsorción que duraba 10 minutos y se seguía con otra etapa de 5 minutos de limpieza de las cámaras con CO₂. Luego se realizaban tres desorciones consecutivas, para limpiar por completo el concentrador. Las figuras de abajo nos presentan unas respuestas típicas de adsorción y desorción de los concentradores (relación voltaje (Y) tiempo en segundos (X)).

Se pueden observar tres zonas claramente determinadas:

- 1) Zona de adsorción (circulo negro) – representa la respuesta de los sensores a las cantidades de 150 ppb (respuesta 1), 250 ppb (respuesta 2), 500 ppb (respuesta 3) y 1 ppm (respuesta 4) de benceno.
- 2) Zona de desorción primaria (circulo rojo) – representa la respuesta de los sensores a la desorción primaria de benceno. Se puede observar que el pico aumenta con el aumento de la cantidad de benceno.
- 3) Zona de desorción secundaria (circulo marrón) – representa la respuesta de los sensores a la desorción secundaria. Para eliminar los restos de benceno retenidos en la capa adsorbente se realizan dos desorciones consecutivas a la desorción primaria. Los experimentos demostraron claramente, que en una tercera desorción secundaria no aparecían restos de benceno.



Adsorción y desorción de los concentradores

Para concentrar se usaban distintas cantidades de benceno diluido en el flujo de CO₂. En el primer experimento usamos 150 ppb, en el segundo 250 ppb, en el tercero 500 ppb y en el cuarto 1 ppm de benceno. Las pruebas nos permitieron determinar, que aunque aumentáramos la cantidad de benceno por encima de 1 ppm, los picos de desorción no aumentaban.

Comprando los resultados de la respuesta de los sensores a 150 ppb, 250 ppb, 500 ppb y 1 ppm de benceno (circulo negro) y la respuesta a las respectivas desorciones (circulo rojo) se observa claramente el aumento de la respuesta de los sensores. Esto demuestra notoriamente la viabilidad del sistema propuesto en este estudio.

IV. Conclusiones

El preconcentrador de benceno, realizado en transcurso de este proyecto, es altamente beneficioso en todos los sentidos. Como resultado del proyecto se ha fabricado un prototipo de bajo coste para utilizar en la medida on-line de trazas de compuestos aromáticos en CO₂. Está basado en un mini-concentrador junto con una matriz de sensores semiconductores. La matriz está compuesta de 4 sensores micromecanizados utilizando SnO₂ puro y con dopantes como materiales activos. Se realizó optimización de la matriz de sensores para la detección de compuestos aromáticos.

Desde el punto de vista técnico se trata de un prototipo innovador, compuesto por un mini-concentrador junto con una matriz de sensores semiconductores. Desde el punto de vista económico y social, representa una mejora para la salud de las personas, ya que se utilizaría para garantizar la calidad del CO₂ en la elaboración de bebidas carbónicas. El prototipo presenta una gran cantidad potencial de aplicaciones en el ámbito medioambiental y la seguridad en el trabajo, ya que podría utilizarse en otras aplicaciones en las que sea necesaria la medida de gases tóxicos y/o contaminantes a nivel de decenas de ppb.

V. Trabajo futuro

En nuestro trabajo futuro continuaremos con la línea de investigación relacionada con los polímeros principalmente por la facilidad con que se depositan. Se utilizarán diferentes promotores de adherencia como Furfuryl alcohol y SOG (Spin On Glass) [15], que también sirven para la activación e los polímeros.

Por otro lado quedan pendientes pruebas con concentradores con reducida superficie de la capa absorbente. Para conseguirlo se fabricarán los nuevos concentradores utilizando como sustrato Silicio junto con la tecnología microelectrónica y de microsistemas. Se usará LOCTITE Tempflex 5145 como pegamento, junto con Carbopack X (Deposición Superficial) sobre sustratos micro-mecanizados, vistos los resultados obtenidos con este trabajo.



*Cámara con preconcentrador y sensor integrados en sustratos de silicio
(próxima realización)*

En los experimentos futuros está previsto también realización de medidas de área BET que nos permitirán definir mejor el factor de reducción del área activa del adsorbente por el uso del pegamento, así como definir el mejor grosor de la capa adhesiva.

VI. Referecias

- [1] J. Kita, Y. Aoyama, M. Kinoshita, H. Nakano, H. Akamaru, "MOS sensor electronic nose utilising a trap tube", Proceedings ISOEN99 (1999) pp. 65-68
- [2] W. Münchmeyer, A. Walte, G. Matz, "Improving Electronic Noses using a trap and thermal desorption unit", Proceedings ISOEN99 (1999) pp. 7-11
- [3] <http://www.airsense.com>
- [4] <http://www.znose.com>
- [5] E. J. Staples, "An electronic nose containing 500 orthogonal sensors with pattern recognition based upon Vaporprints", Proceedings ISOEN99 (1999) pp. 42-44
- [6] L. Dori, S. Nicoletti, I. Elmi, "A gas chromatographic-like system for the separation and monitoring of benzene toluene and xylene compounds at the ppb level using solid state metal oxide gas sensors", Sensors and Materials Journal, Vol. 12 (2000)
- [7] J. Sánchez, R. Sacks "On-line multibed sorption trap and injector for the GC analysis of organic vapours in large-voluminous samples": Anal. Chem. 75 (2003) pp. 978-985
- [8] W. Tian et al. "High sensitivity three-stage micro-fabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography. TRANSDUCERS'03 (2003) pp.8-12,
- [9] M. Kim and S. Mitra, "A micro-fabricated micro-concentrator for sensor and gas chromatography": Journal of Chromatography A, 996 (2003) pp. 1-11
- [10] F. Basile "A gas sample pre-concentration device based on solid phase micro-extraction (SPME) and temperature programmed desorption (TPD)", Instrumentation Science and Technology, Vol. 31 (2003) pp. 155-164
- [11] C. Davis et al "Enhanced detection of m-xylene using a preconcentrator with a chemiresistor sensor", Sensors and Actuators B 104 (2005) pp. 207–216
- [12] W. Tian et al. "High sensitivity three-stage micro-fabricated preconcentrator-focuser, for micro gas chromatography". TRANSDUCERS'03 (2003) pp. 8-12
- [13] Y. Ueno et al "Micro-fluidic device for airborne BTEX detection", Anal. Chem. 73 (2001) pp. 4688-4693
- [14] D. Rickerby, N. Wächter, M. C. Horrillo, J. Gutiérrez, I. Gràcia, C. Cané, Structural and dimensional control in micro-machined integrated solid state gas sensors, Sens. Actuators B 69 (2000) pp. 314–319
- [15] <http://www.electronicmaterials.com/businesses/wfm/dielectrics/index.htm#spinglass>