

**CONSTRUCCION DE UN EQUIPO TIPO ESTANCO, NO SELECTIVO, PARA  
ESTUDIAR EL SENSADO DE GASES UTILIZANDO PELICULAS DE SnO<sub>2</sub>.**



**JOSE ALEJANDRO BONILLA NARANJO**  
**Código 22002049.**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN**  
**INGENIERÍA FÍSICA**  
**POPAYÁN**  
**2009**

**CONSTRUCCION DE UN EQUIPO TIPO ESTANCO, NO SELECTIVO, PARA  
ESTUDIAR EL SENSADO DE GASES UTILIZANDO PELICULAS DE SnO<sub>2</sub>.**

**JOSE ALEJANDRO BONILLA NARANJO**

**Trabajo de Grado para optar al título de  
Ingeniero Físico**

**Director**

**Jorge Enrique Rodríguez Páez**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2009**

## CONTENIDO

	Pagina
INDICE DE FIGURAS	1
INDICE DE TABLAS	4
RESUMEN	5
CAPITULO 1 INTRODUCCION	6
1.1. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	6
1.2. OBJETIVOS.	8
1.2.1. OBJETIVO GENERAL.	8
1.2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.	8
CAPITULO 2 SISTEMAS GASEOSOS: ASPECTOS GENERALES Y TERMODINAMICA	9
2.1. MODELOS PARA LOS GASES	9
2.2. VARIABLES TERMODINAMICAS	14
2.2.1. LA PRESION	14
2.2.2. TEMPERATURA	20
2.2.3. CONCENTRACION	22
2.3. VACIO	25
2.3.1. ASPECTOS GENERALES	25
2.3.2. FORMAS DE OBTENCION	34
2.4. GASES CONTAMINANTES Y COMO SE GENERAN	37
2.4.1. ASPECTOS GENERALES	37
2.4.2. MEDIOS DE DETECCION Y PEQUEÑA ALUSIÓN A LOS SENSORES DE GASES.	39

CAPITULO 3 SENSORES DE GASES	40
3.1. ORIGEN Y NATURALEZA DE LOS SENSORES: SENSORES DE GASES.	40
3.2. MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DE LOS SENSORES SEMICONDUCTORES DE SnO <sub>2</sub> .	46
3.3. OBTENCION DE SENSORES DE OXIDO DE ESTAÑO	48
3.3.1. OBTENCION DE LA MATERIA PRIMA PARA CONFORMAR EL MATERIAL ACTIVO.	49
3.3.2. PREPARACION DEL SUSTRATO.	51
3.3.3. OBTENCION DE LA SUSPENSION RICA EN SOLIDOS PARA CONFORMAR LA PELICULA DE SnO <sub>2</sub> .	54
3.3.4. CONFORMACION DE LA PELICULA DE SnO <sub>2</sub> .	56
CAPITULO 4 EQUIPO CONVENCIONAL	59
4.1. EQUIPO CONVENCIONAL	59
4.1.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO CONVENCIONAL UTILIZADO PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD SENSORA DE GASES DE UN MATERIAL.	62
4.1.2. ESTUDIO PRELIMINAR PARA EL MONTAJE DE UN EQUIPO CONVENCIONAL EN LA UNIVERSIDAD DEL CAUCA.	65
4.2. DISEÑO Y MONTAJE DE UN EQUIPO ALTERNATIVO	71
4.2.1. COMPONENTES BÁSICOS UTILIZADOS PARA EL MONTAJE DEL EQUIPO ALTERNATIVO.	72
4.2.2. MEDIDOR DE PRESION	73
4.2.1.2. ADECUACION DEL EQUIPO PARA LA ADQUISICION DE DATOS RELACIONADOS CON EL CAMBIO DE RESISTENCIA ELECTRICA.	76
4.2.1.3. SISTEMA DE VACÍO UTILIZADO EN EL EQUIPO ALTERNATIVO.	78
4.3. DISEÑO DEL PORTAMUESTRAS	80

4.4 DISEÑO Y CONTRUCCION DEL HORNO PARA CALENTAR LA MUESTRA	83
4.5. SISTEMA PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA DENTRO DEL HORNO.	88
4.6. ADECUACION DEL SISTEMA DE GASES.	90
CAPITULO 5 ENSAYO DE LA FUNCIONALIDAD SENSORA DE GASES DE LA PELICULA DE SnO <sub>2</sub> .	92
5.1. MONTAJE DE LA MUESTRA Y DISPOSICION DEL EQUIPO PARA REALIZAR LAS MEDIDAS.	92
5.2. TOMA DE DATOS: REGISTROS OBTENIDOS DEL CAMBIO DE LA RESISTENCIA ELECTRICA EN LA MUESTRA POR LA PRESENCIA DE OXIGENO.	95
5.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE CAMBIO DE RESISTENCIA DEL MATERIAL ACTIVO.	97
CAPITULO 6 CONCLUSIONES	99
CAPITULO 7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	102

## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema básico para explicar el movimiento de las moléculas en la teoría cinética molecular de los gases.	12
Figura 2.2. Representación grafica de las presiones manométrica y absoluta.	15
Figura 2.3. Piezómetro.	16
Figura 2.4. Manómetro de tubo en U.	17
Figura 2.5. Manómetro de tubo inclinado.	18
Figura 2.6. Circuito básico de un sensor Pirani.	19
Figura 2.7. Rango de medida de algunos instrumentos de temperatura.	21
Figura 2.8 Termopar.	22
Figura 2.9. Analizador por conductividad térmica.	22
Figura 2.10. Analizador por sensores paramagnéticos.	23
Figura 2.11. Analizador por infrarrojo.	24
Figura 2.12. Rangos de las Bombas de Vacío.	28
Figura 2.13. Sistema de vacío en general.	34
Figura 2.14. Bomba de pistón rotatorio.	35
Figura 2.15. Esquema de una bomba difusora.	36
Figura 3.1 Procesos de sorción, desorción y absorción de oxígeno respectivamente, que se utilizan para justificar la variación de la resistividad del sensor.	47
Figura 3.2. El sensor semiconductor de gases fabricado en este trabajo para caracterizar con el equipo diseñado para tal fin.	48
Figura 3.3. Programa de calentamiento a que fue sometido el material precalcinado obtenido por el método Pechini.	49
Figura 3.4. Horno utilizado para realizar el programa de calentamiento de la muestra precalcinaada obtenida por el método pechini.	50
Figura 3.5. Equipo de ultrasonido utilizado para la limpieza de los sustratos, y del material utilizado para manipularlos, así como las mascarar de aluminio.	52

Figura 3.6. Balanza analítica usada para pesar la cantidad de SnO <sub>2</sub> utilizada en la conformación de la suspensión rica en sólidos.	55
Figura 3.7. Micropipeta, punta y brocha, utensilios utilizados en la obtención de la suspensión rica en sólidos.	55
Figura 3.8. Programa de calentamiento utilizado para tratar térmicamente el sistema sustrato – película.	56
Figura 3.9. Horno utilizado para realizar los tratamientos térmicos de las películas de SnO <sub>2</sub> depositadas sobre sustratos de vidrio que contienen los electrodos de Ag respectivos.	57
Figura 3.10. Cámara al vacío empleada para guardar las películas de SnO <sub>2</sub> conformadas y que constituyen el material activo del sensor de gases.	58
Figura 4.1. Fotografía de un equipo convencional utilizado para determinar la capacidad sensora de gases de materiales activos (Cortesía INTEMA – Universidad Nacional de Mar del Plata - Argentina)	61
Figura 4.2. Esquema básico de los elementos de un equipo utilizado para analizar la capacidad detectora de gases de cierto material activo.	63
Figura 4.3. Montaje preliminar de un sistema de vidrio, para estructurar un equipo convencional a utilizar en la caracterización de potenciales sensores de gases.	65
Figura 4.4. Esquema que ilustra la línea de vacío diseñada para el equipo convencional.	66
Figura 4.5. Partes del sistema en vidrio montado: bomba difusora, válvulas y trampas de humedad.	67
Figura 4.6. Esquema de la Celda Sellada.	68
Figura 4.7. Fotografía que ilustra diferentes partes del equipo alternativo.	71
Figura 4.8. Sensor de presión.	73
Figura 4.9. Esquema que indica la conexión del sensor de presión a la línea de vacío.	74
Figura 4.10. Esquema que indica la conexión del sensor de presión a la línea de vacío.	75
Figura 4.11. Multímetro Digital utilizado para la adquisición de datos.	76

Figura 4.12. Equipo BAE 250 de la marca Balzer que contiene el sistema de vacío utilizado en el equipo alternativo.	78
Figura 4.13. Diferentes aditamentos importantes para el equipo alternativo: Válvulas, O-ring 10, conexión cruz y abrazadera.	79
Figura 4.14. Portamuestras para ubicar el sensor semiconductor.	80
Figura 4.15. Ilustración del proceso de construcción de resistencia calefactora.	84
Figura 4.16. Programa de calentamiento utilizado para sinterizar la pieza en verde (cuerpo del horno).	86
Figura 4.17 Fotografía que muestra la resistencia de Kanthal rodeando el cuerpo del horno.	87
Figura 4.18. Circuito del sensor de temperatura utilizado en este trabajo para controlar el horno utilizado para calentar el material activo.	89
Figura 4.19. Diseño de la pieza (a) y la pieza construida (b) requerida para favorecer el acople entre la pipa de O <sub>2</sub> y la línea de vacío.	90
Figura 5.1. Montaje del sensor semiconductor sobre el soporte.	93
Figura 5.2. Curvas que representa el cambio de la resistencia en el material activo, SnO <sub>2</sub> , debido a la presencia de oxígeno en su entorno, a la temperatura de (a) 260° C y (b) 290° C.	96

## INDICE DE TABLAS

Tabla No 1. Componentes del aire en una atmósfera húmeda.	25
Tabla No 2. Equivalencias entre unidades de medida.	26
Tabla No 3. Historia de las bombas de vacío.	27
Tabla No 4. Rangos de Vacío.	29
Tabla No 5. Elementos y cantidad utilizada para la conformación de la suspensión rica en sólidos.	54
Tabla No 5.1 Sensibilidad para una temperatura de 260° C.	97
Tabla No 5.2 Sensibilidad para una temperatura de 290° C.	97

## RESUMEN

En este trabajo de grado se diseñó y construyó un equipo que registró las variaciones de la resistencia eléctrica de un material semiconductor en presencia de una atmósfera de un cierto gas, a una presión y temperatura determinadas; este equipo permite, por lo tanto, determinar la capacidad sensora de gases de un sólido. Se empleó el oxígeno como gas de estudio, atmósfera oxidante, y se determinó la capacidad de respuesta del óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) frente a la presencia de este gas.

Para poner a punto el equipo fue necesario construir varias partes del mismo, teniendo en cuenta las características requeridas para determinar la funcionalidad del sensor de  $\text{SnO}_2$ . Aunque no se pudo montar el equipo convencional, sistema en vidrio, se construyó satisfactoriamente un equipo alternativo con características similares al convencional y que cumplía con los requerimientos exigidos para determinar la capacidad sensora del sólido en estudio.

Para verificar la funcionalidad del equipo construido, se fabricó un sensor semiconductor con base en óxido de estaño y se realizaron los ensayos correspondientes utilizando el equipo. Los resultados indicaron que el  $\text{SnO}_2$  es un buen sensor de oxígeno tal que su sensibilidad,  $R_i/R_0$ , fue de aproximadamente 42, valor que dependió de la temperatura: mayor sensibilidad para una temperatura de  $290^\circ\text{C}$  que para una de  $260^\circ\text{C}$ .

## **CAPITULO 1 INTRODUCCION**

### **1.3. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

Considerando toda la problemática actual, relacionada con el medio ambiente y el interés de la sociedad en controlar la emisión de gases, es necesario diseñar sensores de gas de alta confiabilidad durante su operación, buena sensibilidad, alta estabilidad y aceptable selectividad. Para cumplir con estos requerimientos, se necesita diseñar y construir equipos que permitan controlar la calidad de estos dispositivos semiconductores utilizando para ello sistemas versátiles y confiables.

Los sensores de gas son utilizados tanto en los hogares como en las grandes plantas industriales. Estos dispositivos tienen gran importancia debido a que hacen parte de la seguridad ya que permiten detectar fugas o niveles elevados de ciertos gases que pueden generar problemas de salubridad y contaminación. Existen en el mercado detectores de gases que utilizan diferentes tipos de sensores, tales como los de estado sólido, de foto-ionización, electroquímicos, infrarrojos o de naturaleza catalítica, que varían en precio, características y niveles de sensibilidad. Estos sensores de gases deben ser caracterizados y ensayados en un sistema que permita controlar su calidad, utilizando para ello instrumentos patrones. La falta de estos sistemas de control ha generado grandes dificultades en el mercado ya que los sensores no proporcionan las medidas precisas y confiables que se desean.

Es necesario, por lo tanto, que las instituciones universitarias comiencen a aportar soluciones a esta problemática y que a través de proyectos de investigación busquen tanto el desarrollo de sensores de gas como de equipos que permitan el control de calidad de los mismos.

Sin embargo, el problema del sensado de gases es un tema de gran interés que se viene analizando y discutiendo a nivel mundial, ya que es de vital importancia para la humanidad, dado el interés que hay en estructurar elementos y sistemas que ayuden a controlar y combatir la contaminación global que día a día sufre nuestro planeta y que se viene incrementando de manera desmedida.

En este trabajo de grado se centró la atención en estructurar un sistema de evaluación de la capacidad sensora de gases por parte de dispositivos semiconductores que se fabricaron para ser utilizados en ambientes específicos. Se centró la atención especialmente en el diseño del equipo, se construyó y se puso a punto un equipo tipo estanco que permitió registrar la variación de la resistencia eléctrica de los sensores de dióxido de estaño en presencia de oxígeno.

## **1.4. OBJETIVOS.**

### **1.4.1. OBJETIVO GENERAL.**

Diseñar y construir un equipo tipo estanco, no selectivo, que permita determinar la capacidad sensora de gases de películas de óxido de estaño y óxido de estaño - titanio, en presencia de algunas atmósferas de interés ( $O_2$  o  $H_2$ ), midiendo los cambios de resistencia eléctrica del semiconductor y de presión en el sistema, ocasionados por la sorción del gas por el sólido.

### **1.4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.**

- Diseñar y construir un equipo que permita detectar las variaciones de la resistencia eléctrica en los sistemas óxido de estaño y óxido de estaño - titanio en presencia de un gas, a diferentes temperaturas.
- Caracterizar la capacidad sensora de algunos materiales, concretamente de los sistemas óxido de estaño u óxido de estaño-titanio, considerando la variación de su resistencia eléctrica por estar inmersos en  $O_2$  o  $H_2$ .
- Estudiar la sorción de gases por parte de un sólido (película de óxido de estaño y óxido de estaño - titanio) utilizando las variaciones de presión de la atmósfera circundante.

## CAPITULO 2 SISTEMAS GASEOSOS: ASPECTOS GENERALES Y TERMODINAMICA.

### 2.1. MODELOS PARA LOS GASES.

El comportamiento y las propiedades de los gases empezaron a estudiarse a partir del siglo XVII, tanto así que en 1660 se formuló la primera de las llamadas leyes de los gases, conocida como ley de Boyle-Mariotte. Esta ley afirma que a temperatura constante, el volumen de un gas es inversamente proporcional a su presión:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

Posteriormente, siglo y medio más tarde, se establece la llamada ley de Charles y Gay-Lussac. Ellos encuentran una relación cuantitativa entre la presión y el volumen de un gas con su temperatura:

$$\frac{P \cdot V}{T} = cte \quad (2)$$

Amadeo Avogadro complementó los estudios y en 1811 enunció su famosa hipótesis:

$$\frac{P \cdot V}{T} = n \cdot R \quad (3)$$

conocida como la ecuación de los gases ideales igualando la relación encontrada por Jacques Charles y Joseph Louis Gay al número de moles multiplicada por la constante de los gases ideales [1].

En el siglo XVIII se planteó la estructura interna de los gases que explicó las propiedades y leyes anteriores. Fue ahí cuando Daniel Bernoulli elaboró un

modelo de gases muy coincidente con la teoría cinética de los gases expuesta un siglo después, siendo esta perfeccionada posteriormente por otros científicos.

Bernoulli en su trabajo “Hidrodinámica” empleando la física estadística y utilizando exitosamente el modelo de una esfera rígida (bola de billar), para representar a cada molécula dentro de un gas, estableció que un gas es un conglomerado enorme de pequeñas bolas de billar en movimiento constante, distribuidas uniformemente en un determinado recipiente sin fuerzas externas y sin los efectos del campo gravitacional. Considerando que las partículas se distribuyen uniformemente dentro del volumen que las contiene, de manera que el número de ellas por unidad de volumen es constante, las colisiones entre ellas mismas y contra las paredes del recipiente que las contiene son elásticas, conservándose así su energía. Teniendo en cuenta que las magnitudes de las velocidades moleculares cambian constantemente como consecuencia de los choques, tomando valores entre cero y una velocidad máxima que no puede exceder la velocidad de la luz.

Los gases son fluidos que, por la casi nula fuerza de atracción entre sus moléculas, tiende a ocupar por completo el espacio en el que se encuentran. Los gases necesitan de modelos para facilitar su análisis, y de allí surge la denominación de gases ideales y reales <sup>[2]</sup>.

Los gases ideales son gases hipotéticos (no reales), idealización del comportamiento de los gases reales en condiciones corrientes. Así, los gases reales presentarían un comportamiento muy parecido al ideal a altas temperaturas y bajas presiones; debido a su condición ideal también se les conoce como gases perfectos. Este tipo de análisis permite derivar una serie de relaciones entre la temperatura, la presión y el volumen de los gases ideales.

Un gas ideal está formado por pequeñas partículas esféricas llamadas moléculas, las cuales se mueven a altas velocidades, en forma recta y desordenada, lo que ocasiona que el gas ejerza una presión continua al recipiente que lo contiene

debido a los choques de las moléculas con las paredes de este, estos choques moleculares se consideran perfectamente elásticos (no hay cambio de energía), y así se evita el tener que considerar las interacciones de atracción y repulsión molecular; hay que tener en cuenta que la energía cinética media de la traslación de una molécula es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas.

Existe un modelo llamado "Teoría cinética molecular de los gases" con el cual se explican las propiedades de los sistemas relacionados con los gases. La validez de este modelo se encuentra en la capacidad de predecir el comportamiento de los gases que conforman estos sistemas. Este modelo presenta tres postulados que conduce a las leyes de los gases ideales y permite explicar el comportamiento de muchos gases reales. Estos postulados son:

- El gas esta compuesto por partículas individuales que tienen dimensiones reales y son pequeñas en comparación con las distancias entre ellas.
- Estas partículas no experimentan fuerzas de atracción ni de repulsión entre si.
- Las partículas dentro de un gas tienen movimiento constante (Energía Cinética).

Teniendo en cuenta estos postulados, el modelo que se estructura relaciona la presión con el volumen de un gas teniendo en cuenta el número de las partículas presentes, la velocidad a la cual se mueven y su masa.

Imaginando que existe una sola molécula dentro de un recipiente vacío de volumen  $V$ , Figura 2.1 "molécula que choca con la pared", la partícula se mueve dentro del recipiente atravesándolo a una velocidad  $u$  (siendo  $u$  una cantidad vectorial). Supongamos que esta partícula choca con la pared YZ rebotando, debido a que molécula ejerce una fuerza  $F_w$  sobre la pared, que es de igual magnitud pero de con diferente dirección a la fuerza  $F$  que la pared ejerce sobre la molécula.

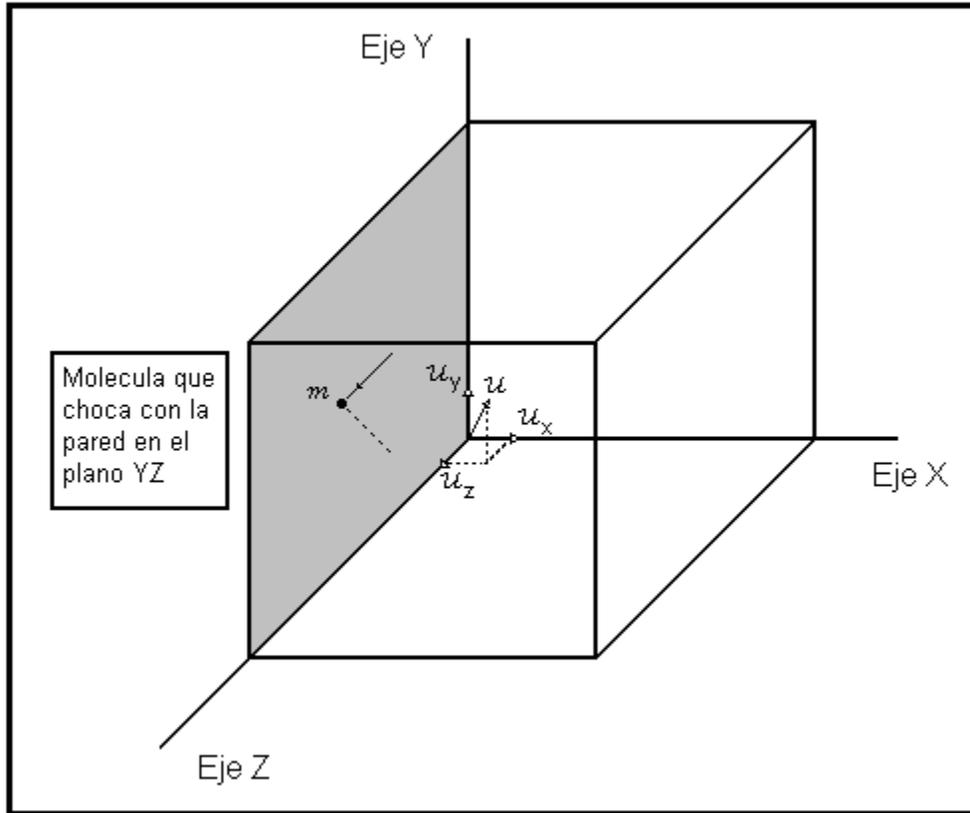


Figura 2.1. Esquema básico para explicar el movimiento de las moléculas en la teoría cinética molecular de los gases.

Esta fuerza  $F_w$  podemos expresarla como:

$$F_w = -F = \frac{mu_x^2}{X} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que la fuerza por unidad de área es la presión y el área A es igual a YZ, podemos expresar la presión en el sentido del eje X como:

$$P_x = \frac{F_w}{A} = \frac{F_w}{YZ} = \frac{mu_x^2}{XYZ} = \frac{mu_x^2}{V} \quad (5)$$

Este modelo también permite determinar la relación entre la temperatura y la energía cinética dentro de un sistema, teniendo en cuenta que la ley “empírica” de los gases ideales es  $PV = nRT$  determina que la relación entre  $E_K$  y la temperatura cumple con la siguiente ecuación:

$$\frac{2}{3}nE_K = nRT \Rightarrow E_K = \frac{3}{2}RT \quad (6)$$

Posteriormente dividiendo esta ecuación por la constante de Avogadro  $L$ , se puede determinar la energía cinética promedio por molécula  $\overline{\varepsilon_K}$ .

$$\overline{\varepsilon_K} = \frac{3}{2}K_B T \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que  $K_B$  es la constante de Boltzmann (constante de los gases por molécula)  $K_B = \frac{R}{L}$  [3].

## 2.2. VARIABLES TERMODINAMICAS.

### 2.2.1. LA PRESION.

La presión es una variable física que se genera debido a la aplicación de una fuerza sobre un área o superficie determinada.

$$P = \frac{F}{S} \quad (8)$$

Es por esta razón que podemos decir que la presión atmosférica se puede obtener conociendo el peso de una columna de aire que tiene como base la unidad de superficie.

Para la medición de la presión se utilizan numerosos dispositivos y técnicas para determinarla. Para esto el hombre ha desarrollado dos términos importantes, la presión Absoluta y la presión Manométrica.

La presión absoluta se determina a partir del vacío perfecto, sin embargo la presión manométrica es medida a partir del vacío local, como podemos apreciar en la figura 2.2. Por lo tanto si la presión manométrica es igual a cero, esto quiere decir que la presión manométrica es igual a la presión atmosférica local. Por esta razón, la presión absoluta siempre es positiva, en cambio las presiones manométricas pueden ser positivas o negativas dependiendo de si la presión se encuentra por arriba o por debajo de la presión atmosférica. Si la presión manométrica se encuentra por arriba de la presión atmosférica, entonces decimos que la presión manométrica es positiva, si por el contrario la presión manométrica se encuentra por debajo de la presión atmosférica, entonces nos referimos a esta como una presión manométrica negativa.

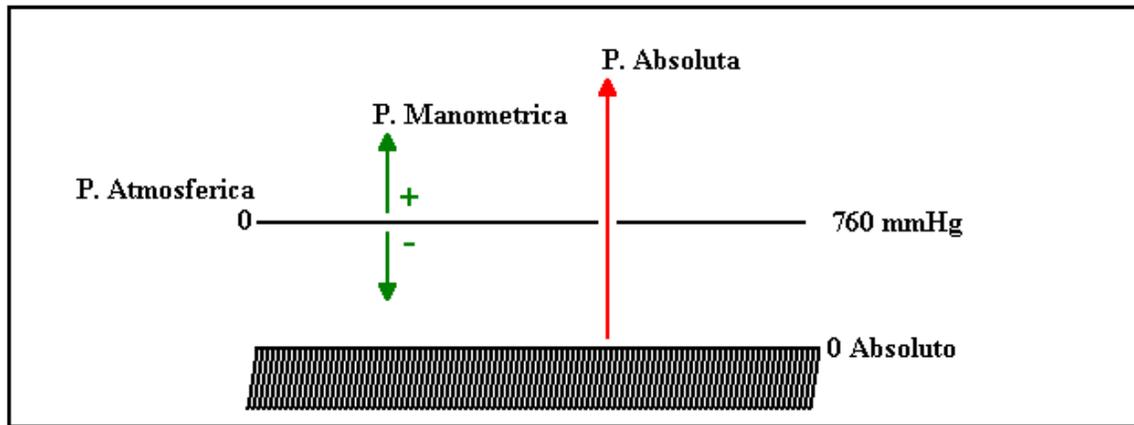


Figura 2.2. Representación grafica de las presiones manométrica y absoluta.

Se hace uso de la manometría para poder medir el valor de la presión, utilizando columnas de líquido en tubos verticales o inclinados. Esta técnica calcula el valor de la presión tomando como referencia el valor de la presión atmosférica. Existen tres tipos de manómetros comunes que utilizan esta técnica, el Piezómetro, el manómetro de tubo en U y el manómetro de tubo inclinado.

El Piezómetro es el modelo más sencillo de manómetro, utiliza una columna de fluido en reposo y un tubo vertical que se encuentra abierto en la parte superior y conectada a la cámara donde se desea medir la presión.

La presión a cualquier elevación dentro de un fluido homogéneo ( $P$ ) puede determinarse por la siguiente relación:

$$p = \gamma h + p_0 \quad (9)$$

donde con ayuda de la presión de referencia ( $P_0$ ) y la altura ( $h$ ) medida entre  $P$  y  $P_0$  como lo muestra la figura 2.3.

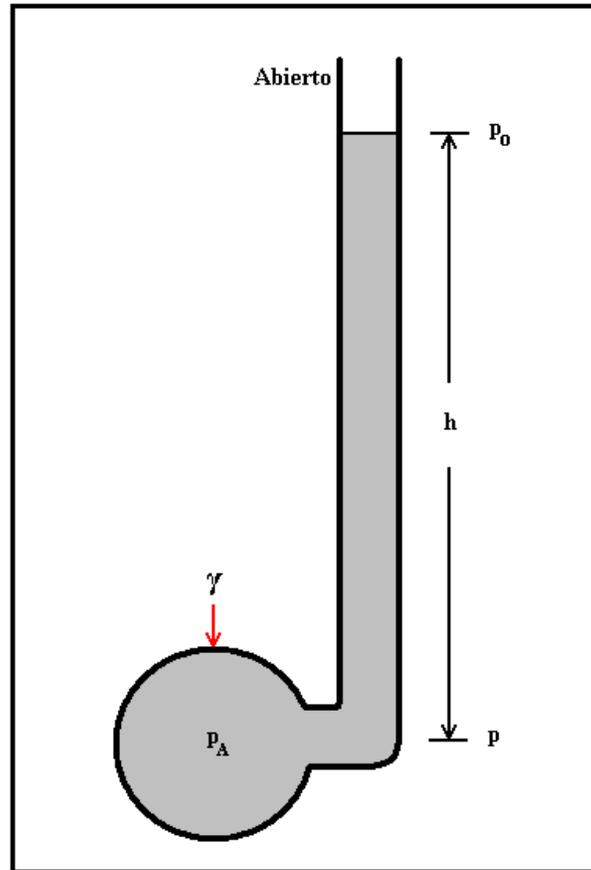


Figura 2.3. Piezómetro.

Podemos calcular la presión  $P_A$  si tomamos la presión de referencia como cero ( $P_0 = 0$ ). En este caso tendríamos la siguiente ecuación para calcular  $P_A$ :

$$p_A = \gamma h \quad (10)$$

donde  $\gamma$  es el peso específico del líquido en el recipiente y  $h$  la altura desde la presión de referencia y la presión a determinar.

Existe otro modelo de manómetro llamado manómetro de tubo en U, el cual utiliza un tubo en forma de U como el que muestra la figura 2.4.

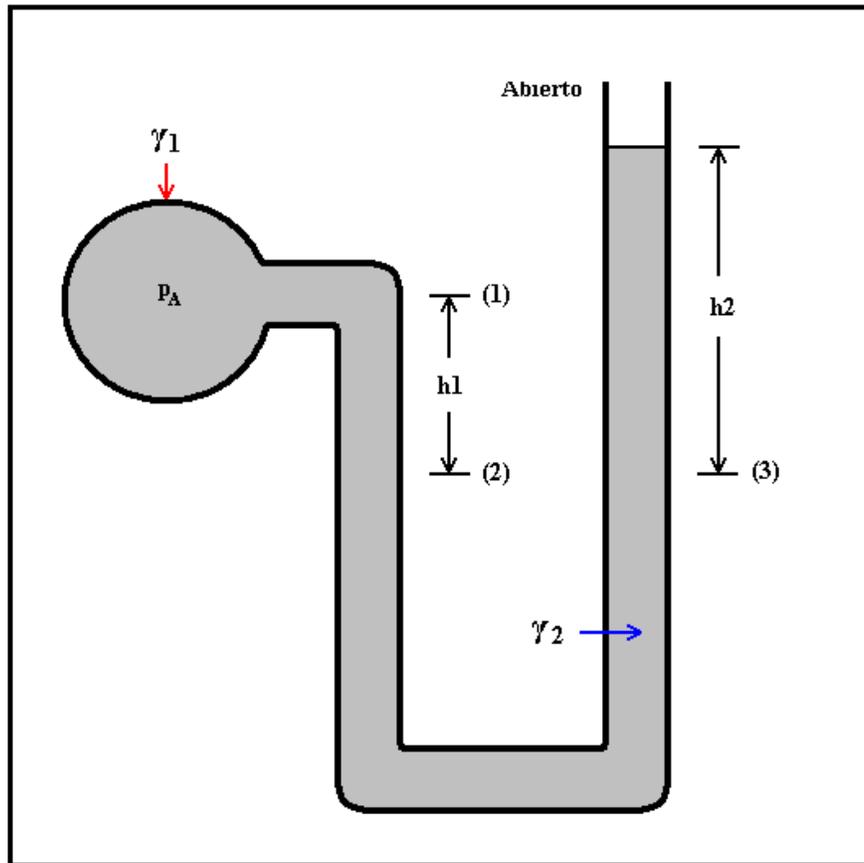


Figura 2.4. Manómetro de tubo en U.

La presión en  $P_A$  se puede calcular teniendo en cuenta las alturas de la columna como:

$$P_A = \gamma_2 h_2 - \gamma_1 h_1 \quad (11)$$

donde  $\gamma_1$  es el peso específico del líquido en el recipiente,  $\gamma_2$  es el peso específico del fluido que se usa en el manómetro,  $h_1$  y  $h_2$  las alturas en la columna correspondiente. Teniendo en cuenta esta relación, si se requiere calcular la presión en un gas, la expresión  $\gamma_1 h_1$  de la columna de gas es a menudo insignificante, obteniendo la siguiente relación:



tomando como insignificantes las contribuciones de las columnas  $h_1$  y  $h_3$  del gas [4].

Un tipo de sensor de presión es el Sensor de Presión tipo Pirani. Cualquier tipo de sensor de conductividad térmica en el cual el cable caliente hace parte de un brazo o parte de un puente de Wheatstone es llamado Sensor Pirani. El esquema más básico de un sensor Pirani se muestra en la figura 2.6.

Este sensor utiliza un método llamado “Método de constante de temperatura” aprovechando que cada medida de presión es tomada por una temperatura constante del cable, convirtiéndose en el método más sensible y preciso para medir la presión utilizando un puente de Wheatstone [5].

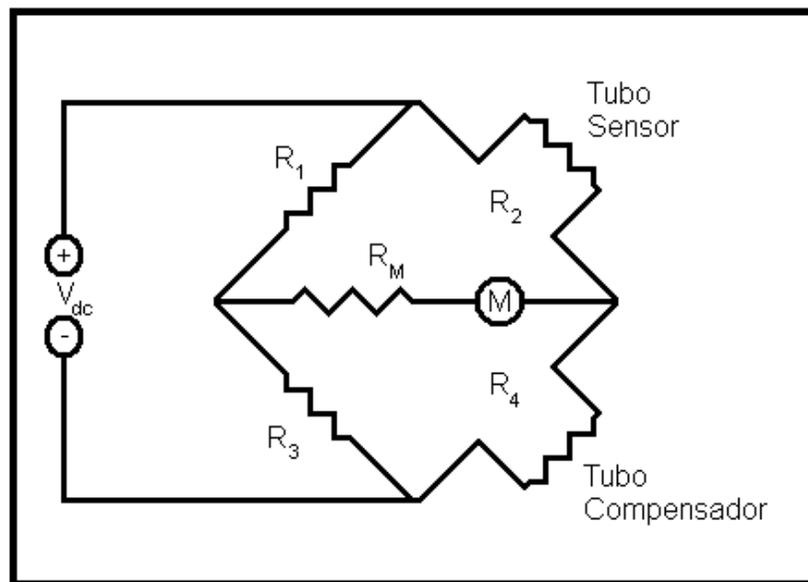


Figura 2.6. Circuito básico de un sensor Pirani.

### 2.2.2. LA TEMPERATURA.

La temperatura es una variable física que nos permite conocer la medida de la energía media presente en las moléculas que conforman una sustancia. Su medida es una de las mediciones fundamentales que se realizan dentro de procesos industriales y procesos de investigación. Por esta razón existen diversos

elementos que permiten realizar la medida de esta variable física dependiendo del rango y del ambiente en el cual se encuentre la temperatura. Además existen una serie de limitaciones para obtener la medida de la temperatura debidas a circunstancias como la velocidad en la obtención de esta variable o la distancia que existe entre el elemento que mide la temperatura y el instrumento receptor.

La temperatura es medida gracias a que produce ciertos fenómenos sobre los instrumentos especializados para medirla. Estos fenómenos pueden ser modificar otras variables como el volumen, intensidad de la radiación total que emite un cuerpo, variación de magnitudes eléctricas como la resistencia de un conductor o de un semiconductor o la creación de una f.e.m. en la unión de dos metales distintos.

Así, aprovechando estos cambios generados por la temperatura el hombre ha creado instrumentos como pirómetros de radiación, termómetros de resistencia, termómetros de cristal de cuarzo, termómetros ultrasónicos, termómetros de vidrio, termómetros bimetálicos, etc.

Todos estos elementos tienen unos intervalos de medida, algunos de ellos son mostrados en la figura 2.7.

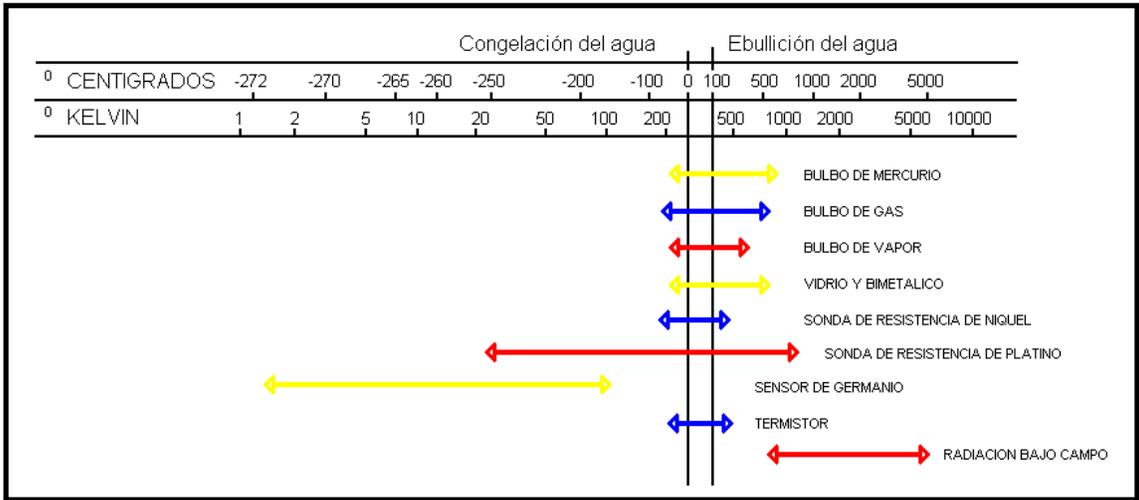


Figura 2.7. Rango de medida de algunos instrumentos de temperatura.

Los termopares son instrumentos inventados por el hombre para determinar la temperatura de un objeto o de un sistema, utilizando el efecto descubierto por Seebeck en 1821, que nos afirma que cuando dos hilos de diferentes materiales (como el NiCr y el Ni) unidos en dos puntos como lo indica la figura 2.6. se presenta un voltaje en los extremos, cuando la temperatura en el otro extremo (unión de punto) es diferente a la temperatura de los terminales del instrumento de medida <sup>[6]</sup>.

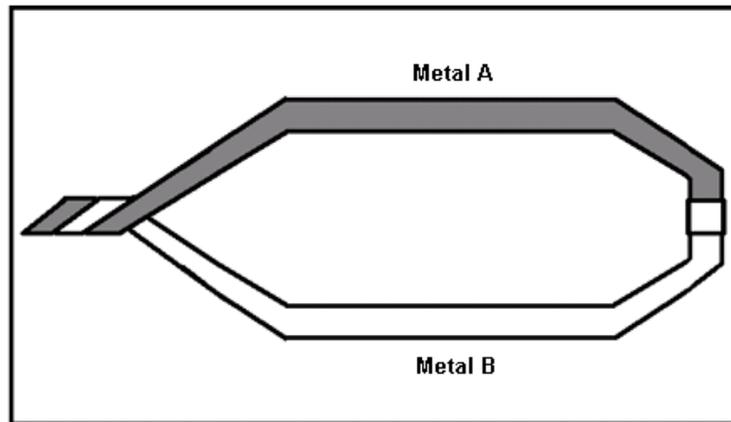


Figura 2.8 Termopar.

### 2.2.3. LA CONCENTRACIÓN.

La concentración es la proporción que existe entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolvente dentro de una disolución.

Esta variable es de importante interés en muchos campos, por ejemplo para determinar la concentración de ciertos tipos de gases, ya sea para realizar análisis acerca del funcionamiento correcto de algunos elementos dentro de la industria (previniendo posibles explosiones) o para relacionarla con otras variables físicas dentro de procesos de investigación.

Los instrumentos que miden la concentración son también conocidos como analizadores y utilizan ciertas propiedades características de los gases como el

coeficiente de absorción infrarroja, el paramagnetismo del oxígeno y la conductividad térmica.

La conductividad térmica se aplica para determinar la proporción de un determinado gas dentro de un sistema que produzca otros gases de combustión, como es el caso de las calderas de vapor. Esta determinación se realiza midiendo la diferencia en la resistencia de unos hilos calentados eléctricamente que se encuentran en contacto con el aire y con los gases de combustión.

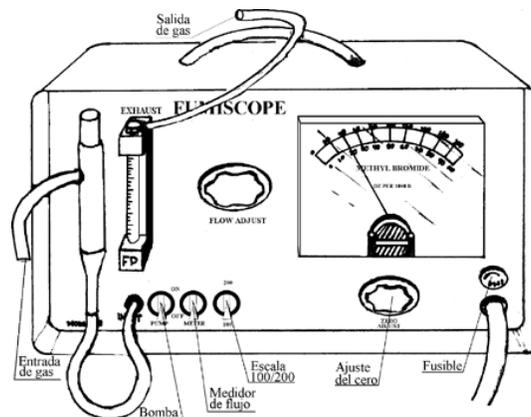
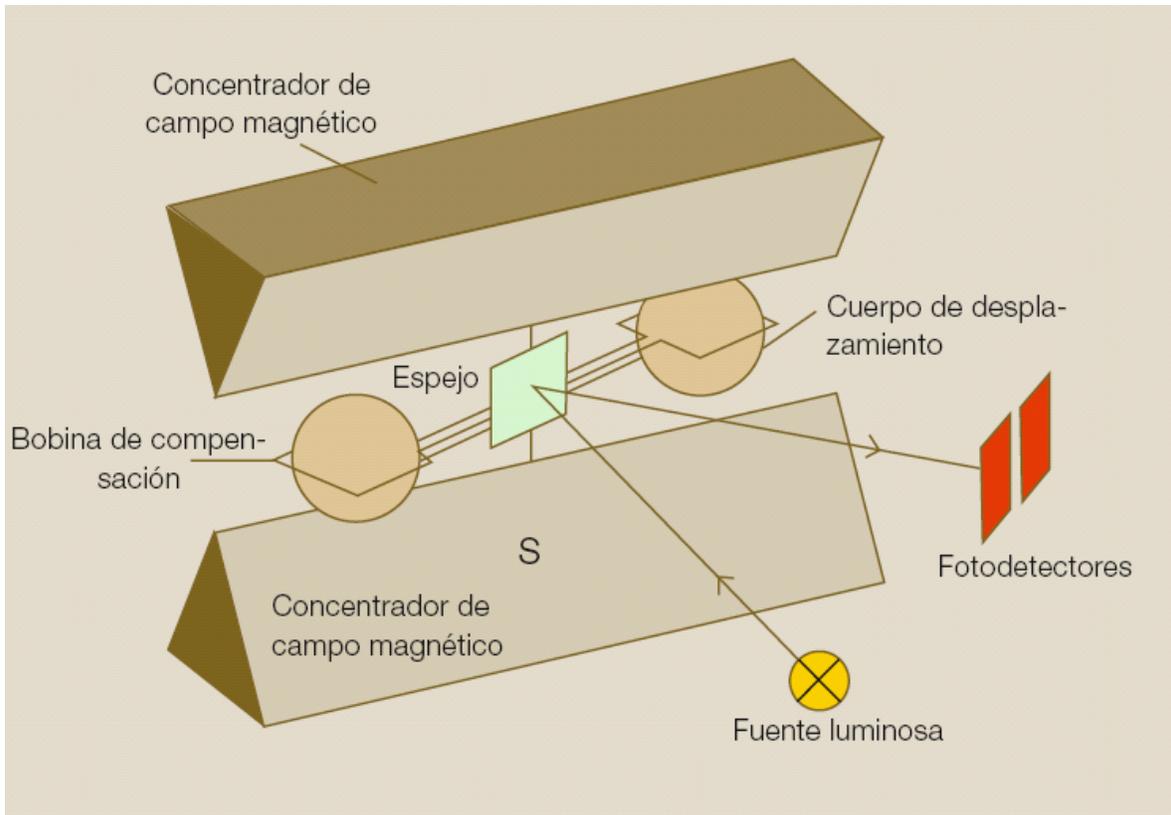


Figura 2.9. Analizador por conductividad térmica.

Además de los analizadores de conductividad térmica existen los sensores de oxígeno paramagnéticos. Estos son utilizados para calcular las propiedades magnéticas de las mezclas entre gases. La forma en la cual se realiza el proceso de medida se basa en que la susceptibilidad magnética de una mezcla de gases depende de la concentración de oxígeno y utilizando sensores de oxígeno magneto-mecánicos puede determinarse dentro de la mezcla la proporción presente de este gas.



2.10. Analizador por sensores paramagnéticos.

El otro tipo de analizador que existe es el analizador de infrarrojo. Este tipo de analizador aprovecha el fenómeno de que algunos gases como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  o el vapor de agua absorben en cantidades detectables radiación infrarroja, mientras que el  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$  y otros gases elementales no la absorben. Este analizador es de tipo selectivo debido a que trabaja dentro de una región determinada absorbiendo la energía del sistema de gases [6].



Figura 2.11. Analizador por infrarrojo.

## 2.3. VACIO.

### 2.3.1. ASPECTOS GENERALES.

El vacío es un espacio con una presión total menor que la presión atmosférica, en el cual ha sido removido el aire y otros gases. Es bien sabido que esta definición es solo teórica, debido a que no podemos remover en totalidad todo el gas existente en un espacio. Pero en la mayoría de los casos es necesario solo evacuar del espacio requerido una pequeña porción de este. Cuando se habla de gas, generalmente se habla del aire, ya que este se encuentra inmiscuido en todos los sistemas. El aire posee muchos componentes que podemos ver en la siguiente tabla:

Tabla No 1. Componentes del aire en una atmósfera húmeda.

COMPONENTE	CONTENIDO		PRESION (Pa)
	(Vol %)	Ppm	
N <sub>2</sub> (Nitrógeno)	78.084±0.004		79,117
O <sub>2</sub> (Oxígeno)	20.946±0.002		21,223
CO <sub>2</sub> (Dióxido de Carbono)	0.033±0.001		33.437
Ar (Argón)	0.934±0.001		946.357
Ne (Neón)		18.18±0.04	1.842
He (Helio)		5.24±0.004	0.51
Kr (Criptón)		1.14±0.01	0.116
Xe (Xenón)		0.087±0.001	0.009
H <sub>2</sub> (Hidrogeno)		0.5	0.051
CH <sub>4</sub> (Metano)		2.	0.203
N <sub>2</sub> O (Oxido Nitroso)		0.5±0.1	0.051

Existen diferentes unidades para medir la presión dentro de un sistema, presentándose equivalencias dentro de diversos sistemas de medida, ver tabla 1.

Tabla No 2. Equivalencias entre unidades de medida.

Presión en atmosferas	Equivalencia en torr o mmHg	Equivalencia en bares	Equivalencia en Pascales	Equivalencia en PSI (Pound per Square Inch)
1 Atmósfera	760	1.01	101325	14.7

El vacío se puede clasificar dentro de 3 intervalos esencialmente, el intervalo de bajo y mediano vacío, el intervalo de alto vacío y el intervalo de ultra alto vacío.

- El intervalo de bajo y mediano vacío se le denomina al espacio que presenta una presión total entre 760 torr y  $10^{-2}$  torr.
- El intervalo de alto vacío se le denomina al espacio que representa una presión total entre  $10^{-3}$  torr y  $10^{-7}$  torr.
- El intervalo de ultra alto vacío se le denomina al espacio que representa una presión total entre  $10^{-7}$  torr y  $10^{-16}$  torr.

Desde hace mucho tiempo el hombre ha dedicado sus esfuerzos para obtener y comprender el vacío. Inclusive, el hombre a través de la historia hacia vacío sin conocerlo, utilizando instrumentos como las válvulas (como es el caso de los egipcios). Posteriormente con la aparición de la primera bomba de aire en el siglo XVII inventada por Otto von Guericke, el hombre incremento su interés en desarrollar y mejorar la tecnología del vacío. Luego (en el siglo XVIII) Houskbee y Mollet realizaron unas mejoras a la bomba de Von Guericke. De ahí en adelante su historia puede resumirse con la tabla No 3.

Tabla No 3. Historia de las bombas de vacío.

<b>AÑO</b>	<b>AUTOR</b>	<b>DESCUBRIMIENTO</b>
1850	Geissler y Toepler	Bomba de columna de Hg
1865	Sprengel	Bomba de gota de Hg
1905	Wolfgang Gaede	Bomba de vacío o rotatoria
1913	Wolfgang Gaede	Bomba molecular de vacío
1915	Wolfgang Gaede	Bomba de difusión
1916	Irving Langmuir	Condensación-difusión
1923	F. Holweck	Bomba molecular
1935	Wolfgang Gaede	Bomba de balastra
1936	Kenneth Hickman	Bomba de difusión de aceite
1953	Schwartz y Herb	Bomba iónica Bomba criogénica

Además, los descubrimientos que se han hecho, como la invención del manómetro de mercurio, los diferentes tipos de bombas, los diferentes medidores, la licuefacción del helio y la refinación de fluidos orgánicos para bombas que se dieron a partir del siglo XVII, debido al análisis e interés de Galileo al crear un vacío parcial, han generado una cantidad inimaginable de inventos y un desarrollo impresionante en todas las ramas de la tecnología, en especial la tecnología del vacío. Pero la tecnología de vacío no se hizo a si misma, esta necesitó de muchos descubrimientos en otros campos como la química, la física, las matemáticas, los materiales (la ciencia de la superficie y los cerámicos) y la ingeniería para poder ser lo que es ahora y lo que tal vez será en un futuro.

Existen diferentes tipos de bombas para generar vacío, estas poseen ciertos parámetros con los cuales pueden clasificarse. Es muy necesario saber cual es el intervalo de presión en el cual la bomba trabaja, además también es necesario

saber cual es la presión mas baja que puede alcanzar, asi como la velocidad de bombeo, la presión de descarga y el gas residual. En la siguiente gráfica podemos observar algunos intervalos de presión que manejan los diversos tipos de bombas de vacío existentes [7].

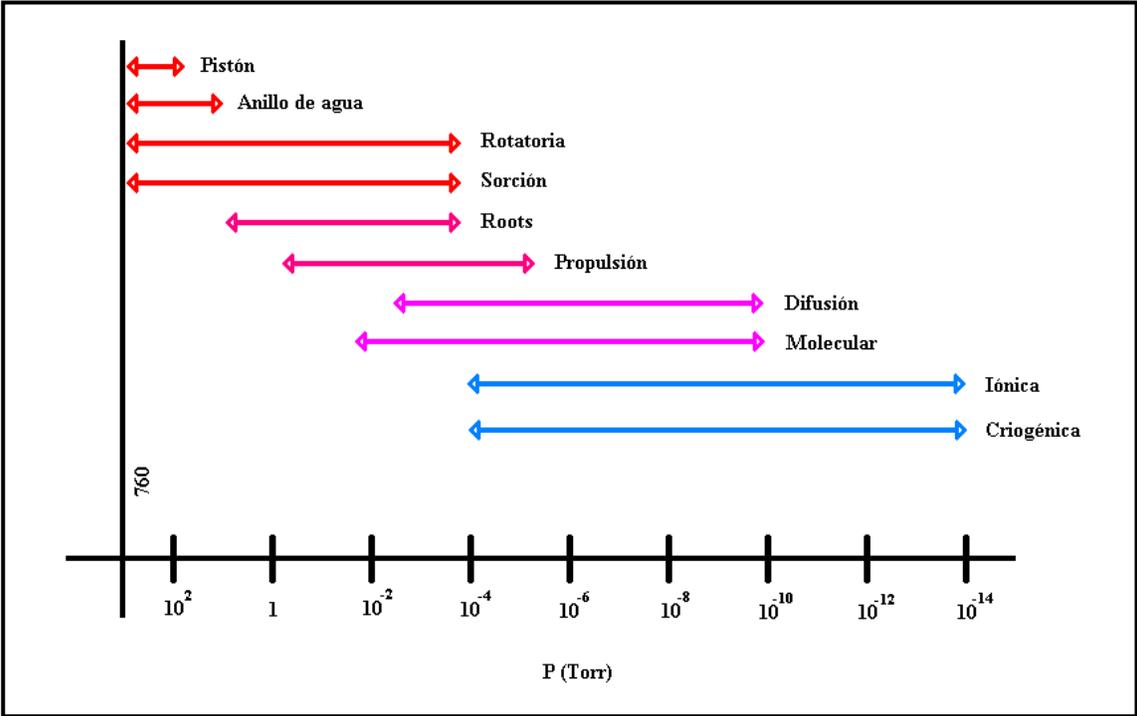


Figura 2.12. Rangos de las Bombas de Vacío.

Para relacionar los fenómenos y los procesos que se tienen dentro de un sistema es necesario clasificar los diferentes rangos de presión a los cuales se somete un sistema determinado. En la siguiente tabla se muestran los rangos de vacío.

Tabla No 4. Rangos de Vacío.

<b>GRADOS DE VACIO</b>	<b>PRESSURE RANGE (Pa)</b>
Bajo (Low)	$10^5 \geq P > 3.3 \times 10^3$
Medio (Médium)	$3.3 \times 10^3 \geq P > 10^{-1}$
Alto (High)	$10^{-1} \geq P > 10^{-4}$
Muy Alto (Veryhigh)	$10^{-4} \geq P > 10^{-7}$
Ultra Alto (Ultrahigh)	$10^{-7} \geq P > 10^{-10}$
Ultra Alto Extremo (Extreme Ultrahigh)	$10^{-10} \geq P$

Los sistemas de vacío utilizados en los laboratorios están compuestos esencialmente de una bomba y una línea de vacío (cámara), conectada por medio de un sistema de tuberías y ductos.

Normalmente en los sistemas que utilizan vacío dentro de los laboratorios trabajan con cantidades muy grandes de moléculas de gas. Por ejemplo, dentro de un metro cúbico de gas a una presión de  $10^5$  Pa y a una temperatura de  $22^\circ$  C, existen aproximadamente  $2.5 \times 10^{25}$  moléculas, mientras que cuando tenemos un metro cúbico de gas a una presión de  $10^{-7}$  Pa (un vacío ultra alto), existen aproximadamente  $2.5 \times 10^{13}$  moléculas. Aunque haya una reducción enorme de la cantidad de las moléculas existentes dentro del metro cúbico expuesto al vacío, podemos apreciar que así se realice un vacío ultra alto, la cantidad de moléculas dentro del sistema sigue siendo enorme.

Así como la cantidad de moléculas varía cuando se realiza vacío sobre el sistema, las distancias entre las moléculas también lo hacen. Si pudiéramos detener el tiempo y ubicar las moléculas dentro de las intersecciones de una malla, podemos medir una distancia de  $3.4 \times 10^{-9}$  m en presencia de una atmósfera de presión ( $10^5$  Pa), mientras que cuando colocamos nuestro gas de estudio a presiones

extremadamente bajas ( $10^{-7}$  Pa), podemos encontrar que la distancia de separación entre las moléculas sería de  $3.4 \times 10^{-5}$  m.

Tomando como suposiciones de que las moléculas se encuentran en constante estado de movimiento, que todas las direcciones de movimiento son igualmente probables, que todas las velocidades son posibles, sin embargo no igualmente probables a las direcciones de movimiento y que las moléculas no ejercen fuerzas sobre otras partículas a menos de colisionen entre si, podemos entender ciertas propiedades interesantes de los gases ideales.

Dentro de los movimientos de las moléculas ellas colisionan unas con otras conservando su energía. Este tipo de colisión se denomina elástica y presenta un cambio en la velocidad de las moléculas con cada colisión.

La velocidad promedio de una partícula puede ser calculada por la relación descubierta por Maxwell y Boltzmann:

$$v = \left( \frac{8kT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Donde T es la temperatura absoluta, m es la masa de la molécula y k es la constante de Boltzmann ( $k = 1.3806503 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ ). De esta relación se deduce que cuando hay un aumento de la temperatura dentro de nuestro sistema, las partículas tienden a colisionar mas unas con otras y contra las paredes con un incremento de momento y frecuencia. Ahora, las moléculas están uniformemente distribuidas a lo largo del volumen y viajan en líneas rectas hasta que ellas colisionan con una pared o con otra molécula, cada molécula viaja en diferente línea recta, con diferente velocidad y recorre diferentes distancias, debido a que cada molécula esta distribuida aleatoriamente. A esta acción realizada por cada

molécula se le denomina “Camino libre”. El Camino libre medio se define como la distancia o espacio entre dos colisiones sucesivas de las moléculas de un gas:

$$\lambda = \frac{1}{2^{1/2} d_0^2 n \pi} \quad (16)$$

Donde  $\lambda$  es el camino libre medio,  $n$  es la densidad del gas y  $d$  es el diámetro molecular.

Para determinar el número de moléculas que atraviesan una distancia  $x$  antes de sufrir una colisión utilizamos la siguiente relación:

$$N = N' e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (17)$$

Donde  $N'$  es el número de moléculas en el volumen del sistema,  $x$  es la distancia que atraviesa una molécula antes de sufrir una colisión y  $\lambda$  es el camino libre medio.

De acuerdo a la teoría cinética de los gases, el flujo de partícula de un gas ideal que golpea con una unidad de superficie o que cruza un plano imaginario se puede determinar utilizando la siguiente relación:

$$\Gamma = \frac{n v}{4} \quad (18)$$

Donde  $\Gamma$  es el flujo de partícula,  $v$  es la velocidad promedio y  $n$  es la densidad de partícula.

Ahora, al sustituir la velocidad promedio en la ecuación de flujo de partícula:

$$\Gamma = n \left( \frac{kT}{2m\pi} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Como podemos ver, el flujo de partícula es directamente proporcional a la densidad de partícula y a la raíz cuadrada de  $\frac{T}{m}$ .

Una molécula que incide sobre una superficie impartiría una cantidad de movimiento de  $2mv\cos\theta$ . Realizando una integración sobre todos los ángulos posibles en el plano medio, nosotros podemos expresar la presión con la siguiente relación:

$$P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \quad (20)$$

Teniendo en cuenta que la temperatura de una molécula es proporcional a su energía total (Reemplazando la velocidad promedio  $\overline{v^2}$  en la relación que describe la presión), encontramos que:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2} \quad (21)$$

Por último, relacionando la expresión que describe a la presión con la expresión que describe la energía total, podemos obtener la siguiente relación:

$$P = nkT \quad (22)$$

encontrando de esta forma la presión absoluta. Esta relación es muy importante debido a que resume todas las leyes de los gases que se habían encontrado experimentalmente, como la ley de Robert Boyle:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ (Cuando N y T son constantes)} \quad (23)$$

también la ley de Charles:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ (Cuando N y P son constantes)} \quad (24)$$

la ley de Avogadro:

$$\frac{P_1}{N_1} = \frac{P_2}{N_2} \text{ (Cuando T y V son constantes)} \quad (25)$$

y la ley de Dalton:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots P_i \quad (26)$$

[5].

### 2.3.2. FORMAS DE OBTENCION.

La realización de un sistema de vacío necesita del desarrollo de bombas, galgas y materiales y de la fabricación de una línea de vacío con técnicas apropiadas de sellado. Un sistema de vacío, en general, esta constituido por tres componentes principales como lo muestra la figura 2.13.

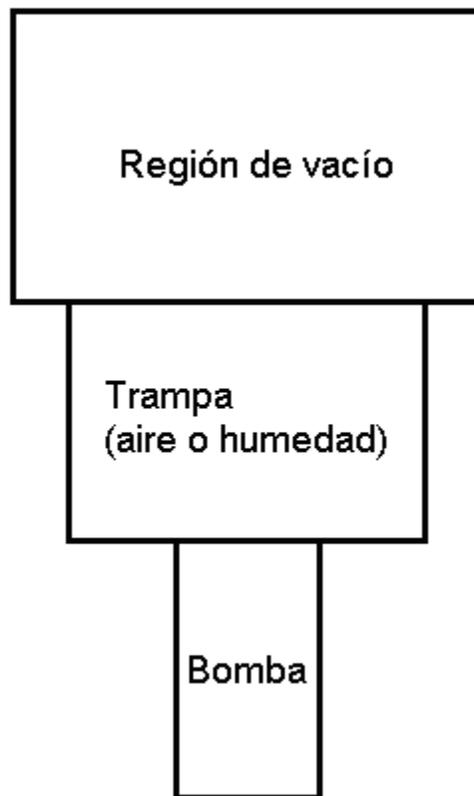


Figura 2.13. Sistema de vacío en general.

La bomba de veleta rotatoria produce vacío bajo y trabaja con un sistema llamado "aceite sellado", trabaja en ciertos sistemas como una "bomba de respaldo" y puede desalojar un volumen de gas entre 10 a 200 m<sup>3</sup>/h generando presiones dentro de una cámara en el rango de 1 a 10<sup>5</sup> Pa.

Trabaja de la siguiente manera: Observando la figura 2.14. El vacío se genera justo en la boquilla de la bomba (1) y atraviesa el ducto (2). Los gases son succionados hacia la cámara de succión (A) y estos son comprimidos en la región (B) por el rotor (3) y la veleta (5) y son expulsados hacia la atmósfera por la al atravesar la cámara (C) para posteriormente salir por el tubo de escape (4).

El aceite cumple dos funciones importantes dentro de la bomba, la primera es generar un sello hermético producido por el vapor del aceite entre el rotor y la superficie de las cámaras (B y A) y la segunda es lubricar y llenar el volumen sobre la válvula de descarga.

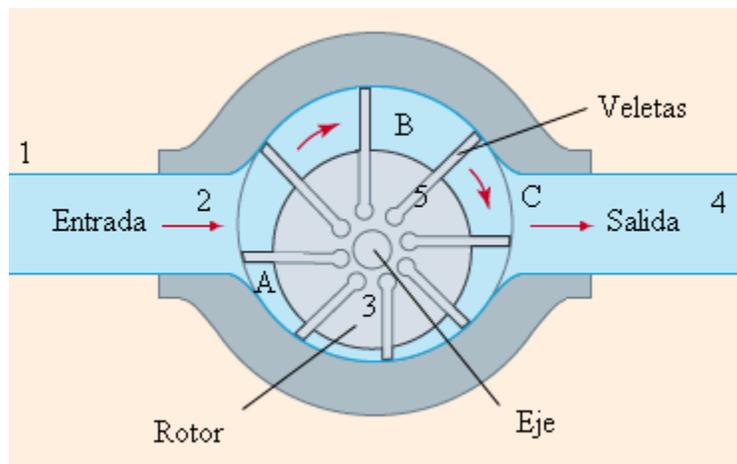


Figura 2.14. Bomba de pistón rotatorio.

Este tipo de bomba es usado como “bomba de combate” sola o acompañada de otras bombas en muchos sistemas. Puede desalojar un volumen de gas desde los 30 a los 1500 m<sup>3</sup>/h.

La bomba difusora ha existido por más de medio siglo y en los últimos 20 años ha sufrido avances significativos. El más importante desarrollo en este reciente periodo, ha sido el descubrimiento de los fluidos de vapor de presión bajos y el control de los flujos de contracorriente. Los rangos de presión alcanzados por una bomba de difusión oscilan entre los 10<sup>-3</sup> y los 10<sup>-9</sup> torr.

La bomba de difusión genera vacío debido a que el aceite dentro del sumidero de aceite se calienta hasta alcanzar una presión de vapor apreciable, dirigiéndose

posteriormente hacia la línea de salida por la acción de los elementos de chorro de vapor de la bomba de difusión. Estos chorros de vapor arrastran las moléculas de gas y las dirigen hacia la línea de salida donde son bombeadas por la bomba de respaldo. Los vapores de aceite son condensados por las paredes refrigeradas, regresando así al sumidero de aceite [5]. Un esquema de la bomba difusora se indica en la figura 2.15.

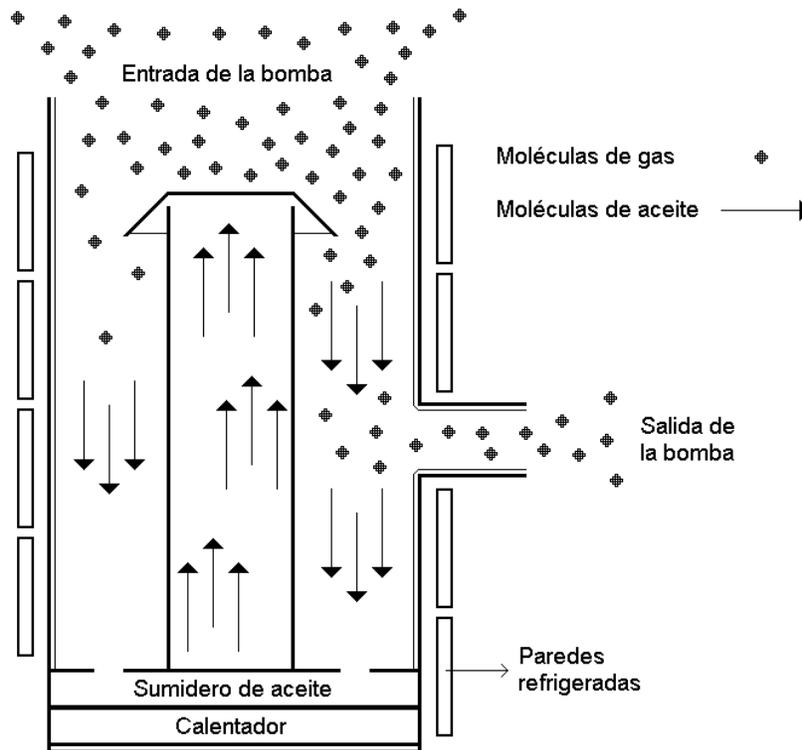


Figura 2.15. Esquema de una bomba difusora.

## **2.4. GASES CONTAMINANTES.**

### **2.4.1. ASPECTOS GENERALES.**

Dentro del medio ambiente terrestre existen cuatro regiones bien definidas: litosfera, atmósfera, hidrosfera y la biosfera. Estas cuatro regiones están interrelacionadas y forman nuestro medio ambiente normal denominado “Ecosfera”. Dentro de ella existen ciertos elementos químicos que conforman el aire en proporciones ligeramente variables, ellos son:

- Oxígeno (21%)
- Nitrógeno (78%)
- Vapor de agua (varia entre 0 – 7%)
- Criptón y otros gases nobles 0.93

Pero esta composición natural del aire, puede ser alterada por otros tipos de gases, pequeñas gotas y partículas que reducen su calidad. A este tipo de fenómeno se le denomina “Polución” y es causado por todas las partículas generadas por diversos medios de transporte (automóviles, buses, aviones), la industria y otros factores producidos por el hombre en la naturaleza (como el humo que se produce al quemar la madera y del fuego de los cultivos).

Pero la mayor parte de la polución, en la mayoría de las ciudades, es generada por el ozono a nivel del suelo. El ozono puede producirse artificialmente con un generador de ozono constituyendo una aplicación voluntaria, pero también se crea involuntariamente cuando los gases que han sido liberados en el aire debido a la combustión de la gasolina dentro de los motores de ciertos medios de transporte, interactúan al entrar en contacto con los rayos solares.

Existen dos tipos de ozono dentro de la atmósfera de la tierra. Uno de ellos se encuentra en la estratosfera de forma natural y se produce por la acción de la radiación ultravioleta que disocia las moléculas de  $O_2$  en dos átomos sumamente reactivos. Esta alta reactividad produce que estos átomos disociados se unan fácilmente con otras moléculas de  $O_2$  formando así las moléculas de ozono ( $O_3$ ), que apantallan al planeta contra las radiaciones solares.

El ozono a nivel del suelo es el que constituye la mayor parte de toda la polución del aire dentro de las ciudades. Este se crea cuando los gases que han sido generados por los motores, por la combustión de la gasolina, interactúan con los rayos solares.

Los gases tóxicos son gases que provienen de plantas de combustible y de producción, así como de los autos, el suelo y los vertederos. Estos gases pueden llegar a ser altamente nocivos para la salud dependiendo de las concentraciones que de ellas exista. El aire del medio ambiente contiene sustancias nocivas como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, hollín y metales pesados. Existen lugares donde se debe realizar un manejo más apropiado y adecuado de los gases tóxicos, como es el caso de plantas industriales y minas.

Todos sabemos que el aire es uno de los principales medios de supervivencia para muchas especies dentro del planeta tierra. El aire es una combinación de diferentes gases que hacen parte de la atmósfera terrestre, estos gases están sujetos a la tierra debido a la acción de la gravedad y son esenciales para nuestra supervivencia <sup>[8]</sup>.

## **2.4.2. MEDIOS DE DETECCION Y PEQUEÑA ALUSIÓN A LOS SENSORES DE GASES.**

Un sensor es un dispositivo, que como su nombre lo indica, sensa manifestaciones, fenómenos físicos o señales. En la mayoría de los casos la señal de salida de un sensor no es apta para el proceso que se requiere, por lo tanto se debe acondicionar la señal para que sea apreciable y manejable pensando en la construcción de dispositivos de buena calidad, mas si se considera el sensado de gases que es un proceso de vital importancia dentro de la vida diaria, debido a la invasión de diversos gases dentro de nuestros hogares (como por ejemplo el gas domiciliario), vehículos (el gas natural vehicular) y en el planeta tierra (ciertos tipos de gases que están presentes en la atmósfera y que han desarrollado el efecto invernadero). Es por esta razón que el hombre ha tenido la necesidad de diseñar dispositivos que respondan a las fugas excesivas de los diversos tipos de gases con los que convivimos y que ocasionan efectos nocivos. Los sensores de gas son utilizados a nivel de los hogares en los que habitamos así como en las grandes plantas industriales. Estos dispositivos presentan una importancia enorme debido a que hacen parte de la seguridad del personal y del entorno que los rodea. Los diversos sensores utilizados para detectar los gases utilizan principios destinados a encontrar la manera más adecuada y sencilla de determinar el incremento en la concentración de un determinado gas dentro de un cierto lugar. La diferencia que existe entre los diversos tipos de sensores radica en la naturaleza del fenómeno que hace que el sensor detecte el gas de interés.

El tipo de sensor utilizado en este trabajo es un sensor semiconductor de  $\text{SnO}_2$ , que hace parte de los sensores de óxidos metálicos. Este tipo de sensores presentan un cambio en su resistencia eléctrica debido a una reacción química en su superficie entre el oxígeno y el gas a detectar. Esto se debe a que ocurre una adsorción de oxígeno sobre la superficie del grano del material semiconductor, extrayendo un electrón del sensor <sup>[9]</sup>.

## **CAPITULO 3 SENSORES DE GASES**

### **3.1. ORIGEN Y NATURALEZA DE LOS SENSORES: SENSORES DE GASES.**

El mundo en el que vivimos esta en evolución y cambio constante lo que le genera al hombre desafíos enormes ya sea para aprovechar los recursos que el medio ambiente le ofrece o para entender el mundo en el que vive y mejorar su adaptación al mismo. A través del tiempo el hombre ha tenido la necesidad de mejorar la percepción, sensibilidad y rango de sus sentidos debido a que en ciertos casos estos no logran detectar las pequeñas variaciones o cambios dentro de un sistema o un proceso.

El entendimiento de nuestro mundo es de gran importancia en el sentido de que cuanto más se sepa sobre su comportamiento, mejores ideas se pueden generar para alcanzar una mejor calidad de vida sin afectar el medio ambiente. Si el hombre hubiera conocido desde un principio los riesgos de producir ciertos compuestos como refrigerantes industriales, propelentes, fungicidas de suelo, etc., tal vez hubiera optado por investigar mas con el fin de encontrar otros menos dañinos y controlar los efectos negativos que estos producían, disminuyendo en gran parte la contaminación ambiental que actualmente se tiene y que es uno de los factores mas preocupantes de nuestra existencia. El hombre moderno avanza mas racionalmente en el desarrollo de las nuevas tecnologías porque se ha dado cuenta de que camina sobre una “zona de alto riesgo” y que así, como puede construir puede “destruir” lo que posee. Actualmente, los científicos realizan muchas más pruebas, y estudios, con el fin de garantizar desde un principio un producto que cumpla con la funcionalidad para la cual se elabora pero que no sea perjudicial a corto, mediano y/o largo plazo para el entorno. Pero, ¿Cómo hace el hombre para determinar la calidad y el efecto de, por ejemplo, los materiales que diseña o que utiliza?

¿Cuál sería la herramienta más adecuada para realizar este control?

Para respondernos a estas preguntas es necesario tener en cuenta que el procedimiento regular del método científico involucra la observación y posteriormente una serie de pruebas “controladas” (experimentos), que después de un análisis cuidadoso de los resultados permitan corroborar o reformular las hipótesis formuladas inicialmente. La aplicación del método científico en el mejoramiento y control de la calidad del medio ambiente exige tener un buen entendimiento de nuestro complejo mundo, una mejor observación del mismo, permitiéndole al hombre formular ideas e hipótesis que le de la posibilidad de desarrollar nuevas tecnologías y dispositivos que le ayuden a dar cumplimiento a tan importante objetivo.

Aunque los sentidos del hombre son “herramientas” incomparables e invalorables, en ciertas ocasiones no son lo suficientemente sensibles para reconocer, observar, las pequeñas variaciones que experimentan las variables termodinámicas dentro de ciertos sistemas y/o procesos; los sentidos son indicadores “macro-sensitivos” que permiten reconocer cambios considerables de ciertas variables. Debido a lo anterior es que el uso de los sensores se torna imprescindible, ya que ellos en principio permiten determinar con una mayor exactitud las variaciones que puede experimentar una variable física dentro de un sistema y/o proceso.

En general existen cuatro factores importantes que han permitido que la tecnología de los sensores haya evolucionado rápidamente, convirtiéndolos en dispositivos con una mayor “sensibilidad” que los sentidos.

El primero de ellos es la exactitud con la cual los sensores pueden apreciar las leves variaciones de las variables de interés, comparables y en algunas ocasiones mejores que las de nuestros sentidos (tema muy controversial para determinados rangos y variables, ya que los sentidos presentan buena capacidad de resolución y porque poseen transductores especiales acoplados al gran centro de análisis que es nuestro cerebro). Indudablemente nuestros sentidos son insuperables,

brindándonos buenos rangos de sensibilidad con altas velocidades de respuestas. Los sentidos se han ido desarrollando con el fin de facilitarle al hombre su adecuación y desenvolvimiento en su hábitat. Pero, actualmente el mundo ha cambiado mucho, tal que nuestro “hábitat” cambia a velocidades sorprendentes, lo que ha ocasionado que nuestros sentidos no se adapten tan rápidamente a estos cambios.

El segundo factor se genera por la dificultad que tienen nuestros sentidos para detectar y diferenciar las diferentes variables físicas que se conocen; indudablemente el “grado de detección” de nuestros sentidos esta limitado y es mas de naturaleza cualitativa que cuantitativa. ¿Cómo se podría superar la limitación que tiene un invidente para “observar la luz”? para este y muchos otros problemas, el hombre se ha ingeniado una serie de elementos que pueden “traducir” la información encriptada que brinda el universo; estos elementos son conocidos como transductores y brindan la posibilidad de transformar las señales, que son indetectables para nuestros sentidos, en información valiosa y altamente analizable. Con los transductores se puede determinar las variaciones que experimentan las variables físicas que no podemos percibir por medio de nuestros sentidos. El tercer factor es la buena tolerancia que pueden presentar los sensores en medios hostiles si se compara con la de los sentidos del ser humano normal. Esta característica permite utilizar los sensores para investigar el comportamiento de las variables de interés bajo ciertas condiciones en las que los sentidos del hombre sufrirían efectos irremediamente dañinos, como es el caso de las altas temperaturas; aunque el hombre posee sensores especializados para detectar y determinar la temperatura de un cuerpo, no puede someterse a temperaturas que excedan los limites de deterioro de los tejidos orgánicos.

El último factor esta relacionado con el hecho de que los sensores permiten cuantificar las variaciones de las variables, favoreciendo de esta forma el uso de las unidades físicas. ¿Cómo se puede determinar de manera exacta el umbral de audición de una persona? Esta pregunta no es fácil de responder debido a que la

“sensibilidad” de un ser humano frente al sonido es un parámetro o variable física que no tiene el mismo “valor” para todas las personas. En cierto sentido es muy difícil, por no decir imposible, calibrar los sentidos de dos seres humanos para que detecten de igual forma las variaciones del entorno. Además la idea de determinar con exactitud la respuesta con la cual nuestros sentidos evalúan las variables del medio ambiente es bastante cuestionable porque, aunque la estructura fundamental de los sentidos humanos sean los “sensores”, tratar de cuantificar el grado de “sensibilidad” de una persona convertiría al cuerpo humano en una máquina fría y sin vida, alejándonos de la visión clásica del cuerpo humano como un material “mágico e indescifrable”. Este último factor es muy importante dentro del campo de la investigación, cuando se considera el uso de los sensores, debido a que se requiere de cierta precisión para determinar la magnitud de la variable de interés en el sistema físico o el proceso, permitiendo un mayor control de todos los experimentos que se realicen.

Por estas razones el hombre ha venido trabajando en el desarrollo de los sensores, perfeccionándolos día a día, para mejorar la percepción de su entorno, tomando en cuenta la funcionalidad de los mismos con relación a su respuesta. Existen muchos tipos de sensores de acuerdo a las variables físicas de interés en el caso concreto de este trabajo, los sensores que detectan la presencia de gases, en determinados sistemas, es el interés central del mismo. Este tipo de sensores son llamados “sensores de gases” y tienen generalmente dos funciones específicas <sup>[6]</sup>:

- Determinar la calidad del aire
- Garantizar seguridad por la presencia de ciertos gases

Los sensores que determinan la calidad del aire permiten conocer la concentración de un cierto gas dentro de un sistema adiabático y los sensores que brindan seguridad, dentro de un área de trabajo, ayudan a monitorizar gases tóxicos para el ser humano o la combustibilidad de los mismos; la funcionalidad de estos

sensores depende del nivel de sensibilidad que posean, así como de su estabilidad y selectividad.

Los tipos de sensores de gases mas utilizados son:

- (a) Sensor con mecanismo redox. Este sensor actúa electrolíticamente debido a que los gases que se ponen en contacto con el sensor reaccionan en la superficie de su electrodo, activando el mecanismo de oxidación o reducción, que es con el cual se identifica el tipo de gas sentido <sup>[10]</sup>. Este tipo de sensor es selectivo y dependiendo del gas que este sensando puede presentar mayor o menor sensibilidad; su tiempo de vida útil es de aproximadamente 3 años (dependiendo de su uso) y requiere de poca potencia para alimentarse.
- (b) Sensor con mecanismo catalítico. Este tipo de sensores ayuda a la detección de gases combustibles. Ellos funcionan a través de un medio catalizador que favorece la combustión, a baja temperatura, de las moléculas del gas problema que se encuentren sobre el sensor, permitiendo así que el sensor pueda detectarlo <sup>[11]</sup>. Este sensor tiene un tiempo de vida útil de aproximadamente 2 años y detecta la mayoría de los gases, en especial los hidrocarburos.
- (c) Sensores con mecanismo infrarrojo. Este tipo de sensores detecta la presencia de un gas utilizando el principio de absorción de luz infrarroja por parte del dicho gas. La absorción de luz ocasiona que el gas aumente su temperatura, condición que le permite al sensor identificar la concentración del gas, ya que la concentración es proporcional al aumento de temperatura <sup>[12]</sup>. Este tipo de sensor tiene un largo tiempo de vida útil debido a que no se presenta contacto directo con el gas y es el sensor apropiado para sensar gases que son combustibles, gases que contienen moléculas conformadas por dos o mas átomos.
- (d) Sensores con mecanismo de fotoionización. Este tipo de sensor utiliza luz ultravioleta para ionizar las moléculas del gas a detectar. En el momento en que se ionizan las moléculas, los electrones libres que se generan chocan

con los electrodos del dispositivo, generando una corriente que se puede utilizar para determinar el tipo de gas presente <sup>[10]</sup>. Este tipo de sensor puede determinar el tipo de gas existente debido a que la concentración del gas es proporcional a la magnitud de la corriente.

(e) Sensores de estado sólido. Este fue el tipo de sensor que se utilizó en este trabajo. El sensor es fabricado con un óxido metálico, principalmente posee metales de transición, y presenta cambios en una de sus propiedades físicas, por ejemplo en la conductividad eléctrica, lo que permite detectar la presencia del gas de interés <sup>[9]</sup>. Los sensores de estado sólido presentan buena versatilidad, lo que permite sustituir otros tipos de sensores, y además poseen una larga vida útil.

### **3.2. MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DE LOS SENSORES SEMICONDUCTORES DE SnO<sub>2</sub>.**

Los sensores semiconductores, también llamados sensores de estado sólido, son fabricados a partir de óxidos de metales, tal como el dióxido de estaño. Estos sensores tienen como principal característica la de cambiar sus propiedades eléctricas cuando se encuentran en presencia de un gas bajo ciertas condiciones de temperatura y presión. Este comportamiento se produce debido a una reacción entre el oxígeno y el gas “problema” sobre la superficie del sólido. Esta reacción ocasiona un cambio de la resistencia del sólido indicando la “sensibilidad” del mismo ante la presencia del gas. En síntesis, el sensor de dióxido de estaño cambia el valor de su resistencia eléctrica cuando se encuentra en presencia de un gas problema, por ejemplo CO y NO<sub>x</sub>.

El comportamiento indicado anteriormente ocurre debido a que se presenta una sorción, absorción o desorción, del oxígeno por parte del semiconductor, lo que ocasiona la aniquilación o la generación de vacancias de oxígeno presentes en la superficie y dentro del sensor. Cuando hay absorción de oxígeno, el oxígeno atómico superficial, captura electrones que se encuentran en la banda de conducción del sólido, al mismo tiempo que el oxígeno ionizado que se conforma difunde hacia las vacancias dentro del sólido, proceso que da como resultado en aumento en la resistencia eléctrica del sensor.

Este fenómeno se ve fuertemente afectado por las variaciones de presión y temperatura, por la temperatura porque el proceso es térmicamente activado. La disminución de presión, vacío, y/o el aumento de temperatura, en el entorno del sensor, favorece que ciertos oxígenos sean extraídos del sensor, provocando de esta forma una disminución en la resistencia, aumento de la conductividad, debido a la generación de vacancias de oxígeno dentro del sólido. Posteriormente cuando el gas de estudio, para este trabajo el oxígeno, es inyectado al sistema se

presenta una eliminación de vacancias dentro del sólido, por la sorción del oxígeno, y por lo tanto un aumento de la resistencia, disminución de la conductividad, del sensor. Este proceso se ilustra en la figura (3.1)



FIGURA 3.1 Procesos de sorción, desorción y absorción de oxígeno respectivamente, que se utilizan para justificar la variación de la resistividad del sensor.

El modelo anterior permite explicar el comportamiento que sufre el sistema cuando se varían ciertas variables termodinámicas dentro de él, principalmente la concentración de vacancias dentro del sólido, la presión de oxígeno y la temperatura del entorno del material activo, sensor <sup>[13]</sup>.

### 3.3 OBTENCION DE SENSORES DE OXIDO DE ESTAÑO.

Aunque el objetivo central de este trabajo de grado no era la obtención del material activo, como si lo fue para otros proyectos <sup>[14, 15]</sup>, fue necesario conformar el sensor a caracterizar con el equipo diseñado para tal fin. Para ello se utilizó la metodología estructurada en los proyectos referenciados.



Figura 3.2. El sensor semiconductor de gases fabricado en este trabajo para caracterizar con el equipo diseñado para tal fin.

Como es bien sabido, dentro de todo proyecto existen ciertos aspectos que hay que tener en cuenta y cumplir, para obtener buenos resultados, para el presente caso, la fabricación del sensor de gas de dióxido de estaño (figura 3.2.) requirió del uso de varios reactivos químicos y de cierto procedimiento experimental descrito en trabajos previos (referencia trabajos previos) para obtener un dispositivo que respondiera adecuadamente a la presencia del gas de interés, el oxígeno en este caso. A continuación se indican las diferentes etapas que se siguieron para obtener el sensor de gases, de  $\text{SnO}_2$ , que se caracterizó con el equipo diseñado para tal fin.

### 3.3.1. OBTENCION DE LA MATERIA PRIMA PARA CONFORMAR EL MATERIAL ACTIVO.

La primera actividad que se realizó fue la obtención de la materia prima para conformar el cerámico de “dióxido de estaño”. Este óxido fue sintetizado en el laboratorio de CYTEMAC de la Universidad del Cauca utilizando la técnica de precursor polimérico (Pechini). Después de seguir el procedimiento descrito en la literatura <sup>[14]</sup>, se obtuvo un material precalcinado el cual se sometió a un proceso de calcinación utilizando el programa de calentamiento indicado en la figura 3.3.

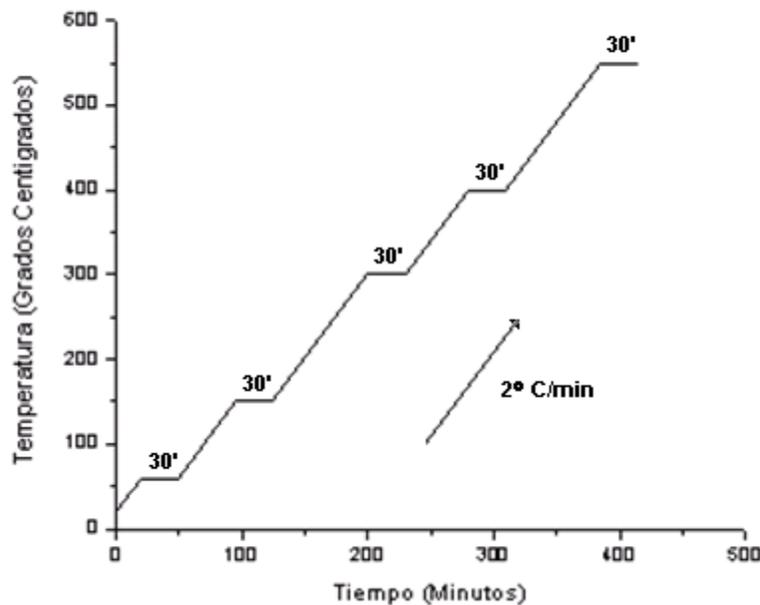


Figura 3.3. Programa de calentamiento a que fue sometido el material precalcinado obtenido por el método Pechini.

El horno utilizado para realizar este programa de calentamiento es el que se muestra en la figura 3.4.



Figura 3.4. Horno utilizado para realizar el programa de calentamiento de la muestra precalcinaada obtenida por el método pechini.

Para que el polvo se calcinara homogéneamente fue necesario colocarlo en pequeñas cantidades, dentro de “pequeñas balsas” cerámicas destinadas para tal fin, y evitar que quedaran partes del polvo sin calcinar. Con esta precaución se obtuvo un polvo de apariencia blanca, homogéneamente calcinado.

### **3.3.2. PREPARACION DEL SUSTRATO.**

Los sustratos, sobre los que se depositaron las películas gruesas de SnO<sub>2</sub>, sirvieron de soporte para el material activo y como material aislante eléctricamente; la película depositada sobre el sustrato facilitó la manipulación del dispositivo y por lo tanto la medida del material (dióxido de estaño). Los sustratos se fabricaron de un material que fuera aislante eléctrico y sobre él se depositó adecuadamente un material conductor, plata, para conformar los electrodos. Como sustratos se utilizaron pequeñas laminas de vidrio cortadas previamente, utilizando un cortatrío, obteniéndose piezas con dimensiones de 2 centímetros de largo, 1 centímetro de alto y 2,5 milímetros de espesor.

La obtención del sustrato requirió de un trabajo muy limpio. Primero que todo se esterilizaron todos los implementos que se utilizaron en la obtención del sustrato: el sustrato de vidrio propiamente dicho, las pinzas y las mascarás de aluminio utilizadas para depositar adecuadamente los electrodos de plata. La limpieza de los instrumentos se realizó utilizando un equipo de ultrasonido, marca BRANSON modelo 2510 (figura 3.5) y que se encontraba en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. Inicialmente el equipo de ultrasonido fue llenado con agua destilada hasta un nivel indicado en el recipiente del equipo.



Figura 3.5. Equipo de ultrasonido utilizado para la limpieza de los sustratos, y del material utilizado para manipularlos, así como las mascararas de aluminio.

Posteriormente se colocaron los sustratos dentro de un recipiente de vidrio (beaker) que contenía acetona y todo este montaje se colocó en el recipiente del equipo de ultrasonido; en este momento se puso a funcionar el equipo por 15 minutos. Luego se sacaron las piezas y se secaron en una estufa a una temperatura de 60 grados centígrados; este mismo procedimiento se repitió utilizando como solvente etanol puro. Durante el desarrollo de este proceso de lavado se tuvieron en cuenta todos los cuidados y prevenciones requeridas para una buena limpieza de las piezas; el recipiente del equipo ultrasonido se llenó de agua destilada hasta el nivel requerido con el objetivo de que la energía proveniente de la fuente se transfiera totalmente al agua destilada. Además, no se introdujeron las manos ni objetos extraños cuando el ultrasonido estaba funcionando. Como se utilizaron solventes inflamables (acetona y etanol puro) se tuvo la precaución de utilizar un recipiente de vidrio (beaker) para colocarlos en su interior y sumergir en ellos los objetos a limpiar. Estos solventes se manipularon con guantes y se utilizó bata de laboratorio en todo el proceso. Además, como los

sustratos con la película depositada se sometieron a condiciones de vacío, durante la caracterización del material activo, se utilizaron pinzas para manipular el sustrato después de su limpieza. Otros solventes que se usaron para realizar la limpieza, utilizando el baño ultrasónico, fueron: etanol desnaturalizado, tricloroetileno y metanol.

El llenado y vaciado de los solventes dentro de los recipientes se realizó dentro de una campana extractora y después de realizar todo el proceso se lavaron todas las piezas y elementos que se utilizaron. Al finalizar se tuvo cuidado de no botar los solventes por el desagüe ya que estos solventes atacarían las tuberías, y las dañarían, además de contaminar el medio ambiente; por lo tanto, los solventes residuales se depositaron dentro de contenedores especiales de vidrio, dispuestos para tal fin.

Para depositar los electrodos sobre el sustrato se utilizó plata (0.392 gramos) en el sistema de evaporación del BAE 250, marca BALZER, que existe en el laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca. Este equipo permitió evaporar la plata, y depositarla sobre el sustrato, dentro de una cámara especial. Lógicamente, todo objeto que este dentro de esta cámara queda recubierto con la plata evaporada. Pero como para los sustratos, a utilizar para conformar los sensores, solo se necesitaba depositar electrodos de 8 x 8 milímetros, sobre una de las caras del sustrato, ubicados adecuadamente sin tocarse, se fabricaron unas mascarillas de aluminio, con características pre-determinadas, que se colocaron sobre los sustratos de vidrio antes de realizar el proceso de evaporación del metal; estas mascarillas evitaron que la plata que se evaporó se depositara en lugares indeseables sobre el sustrato. Utilizando esta metodología se obtuvieron, finalmente, 10 sustratos de vidrio con sus respectivos electrodos de plata y sobre ellos se conformaron las películas gruesas de SnO<sub>2</sub>.

### 3.3.3. OBTENCION DE LA SUSPENSION RICA EN SOLIDOS PARA CONFORMAR LA PELICULA DE SnO<sub>2</sub>.

Contando con el polvo cerámico de SnO<sub>2</sub> sintetizado y con los sustratos apropiados para depositar la película, se procedió a obtener una suspensión rica en sólidos que posteriormente se utilizó para conformar la película de SnO<sub>2</sub>. Para ello se utilizó glicerina, polietilenglicol (P.M. 400), agua, ácido acético y el SnO<sub>2</sub> sintetizado que al mezclarlos adecuadamente permitió la obtención de una suspensión densa y homogénea; las cantidades que se utilizaron de los compuestos base, mencionados anteriormente, para conformar la suspensión viscosa rica en sólidos se indican en la tabla 5.

Tabla No 5. Compuestos y cantidad utilizada para la conformación de la suspensión rica en sólidos.

ELEMENTOS	CANTIDAD
Dióxido de Estaño	0.75gramos
Glicerina	300 microlitros
Polietilenglicol (P.M. 400)	100 microlitros
Agua	100 microlitros
Acido Acético	100 microlitros

La cantidad utilizada de polvo se pesó empleando una balanza analítica (figura 3.7), que se encuentra en el laboratorio del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca, y los volúmenes se midieron utilizando goteros y puntas de micro pipetas graduados para tal fin (figura 3.8).

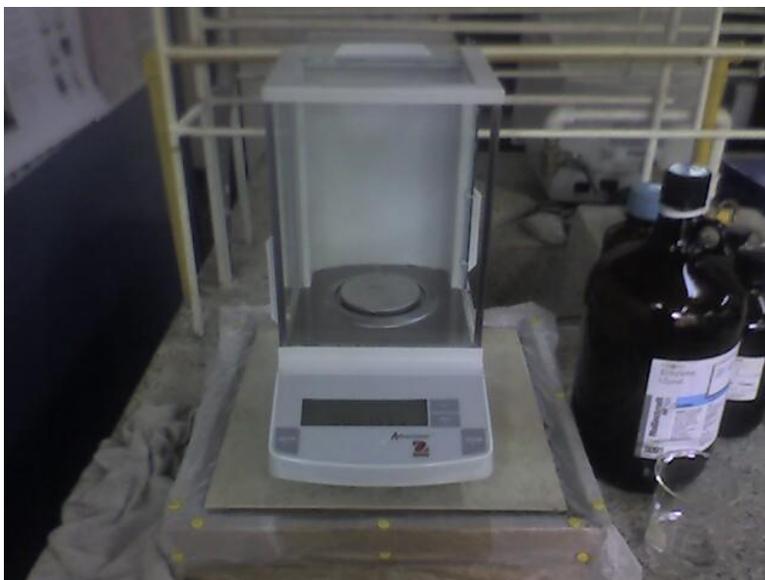


Figura 3.6. Balanza analítica usada para pesar la cantidad de  $\text{SnO}_2$  utilizada en la conformación de la suspensión rica en sólidos.



Figura 3.7. Micropipeta, punta y brocha, utensilios utilizados en la obtención de la suspensión rica en sólidos.

### 3.3.4. CONFORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE SnO<sub>2</sub>.

Contando con una suspensión rica en sólidos, estable y con la viscosidad adecuada (ni muy húmeda ni muy seca), se procedió a aplicarla, extenderla, sobre la superficie de los sustratos que contenían los dos electrodos de Ag previamente depositados, utilizando para ello la brocha que trae el recipiente de esmalte para uñas, brocha que fue previamente limpiada en el baño ultrasónico; durante la deposición de la película se garantizó que la superficie del sustrato estuviera limpia y seca.

Por último, para que la película conformada con la suspensión rica en sólidos se adhiriera al sustrato y se densificara un poco, el sistema película – sustrato se trató térmicamente utilizando el programa de calentamiento que se indica en la figura 3.8. para ello se utilizó el horno (figura 3.9) que se encuentra en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca.

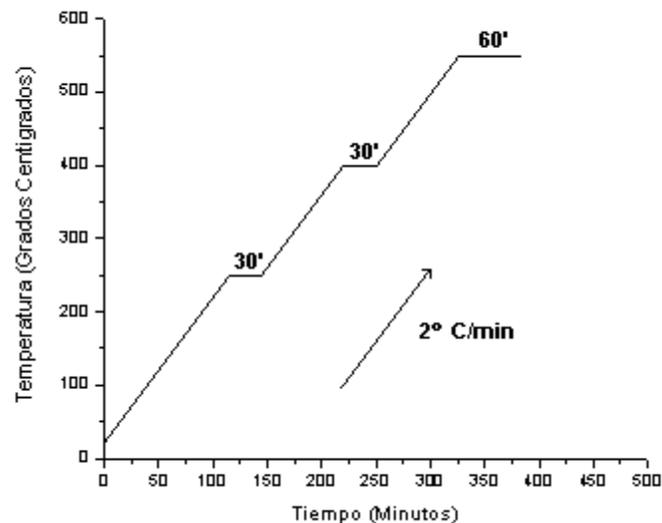


Figura 3.8. Programa de calentamiento utilizado para tratar térmicamente el sistema sustrato – película.



Figura 3.9. Horno utilizado para realizar los tratamientos térmicos de las películas de SnO<sub>2</sub> depositadas sobre sustratos de vidrio que contienen los electrodos de Ag respectivos.

Después de tratadas térmicamente las películas de SnO<sub>2</sub>, material activo del sensor de gases, se guardaron en una cámara al vacío (figura 3.10.) para evitar la contaminación de la película ocasionada por el entorno.



Figura 3.10. Cámara al vacío empleada para guardar las películas de SnO<sub>2</sub> conformadas y que constituyen el material activo del sensor de gases.

## **CAPITULO 4 DISEÑO Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO UTILIZADO PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD SENSORA DE GASES DE PELICULAS DE SnO<sub>2</sub>.**

### **4.1. EQUIPO CONVENCIONAL.**

El interés por los sensores de gas se extiende por todo el mundo debido a la gran importancia que tienen en las estrategias que se están gestando continuamente para controlar la degradación que esta ocasionando el hombre de su medio ambiente. Es por esto que en diferentes partes del mundo existen grupos de investigación que desarrollan materiales activos y poseen equipo que permiten detectar la presencia de un gas dentro de un ambiente determinado. Cada equipo utiliza un tipo de tecnología que permite el sensado del gas, dependiendo de las características del entorno y del gas a estudiar. El gas que se consideró en este trabajo fue el oxígeno, un gas combustible que se encuentra en gran porcentaje dentro de la atmosfera terrestre. El tipo de tecnología con la que se trabajó, involucra un material activo sólido, utilizando para ello un material semiconductor de dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), y un sistema tipo “estanco”, de flujo “estático” no dinámico, y el parámetro, o propiedad del material activo, que se monitoreó fue la variación de la resistencia del semiconductor.

El equipo convencional, que normalmente se utiliza para llevar a cabo la investigación sobre sensores de gas, figura 4.1, tiene en cuenta ciertos componentes básicos para dar cumplimiento a los requerimientos básicos para estudiar el fenómeno: sensado de un gas utilizando un sólido semiconductor.

En general, el sistema debe presentar cuatro características importantes (ver numeral):

- 1- Un adecuado portamuestra que permita determinar la capacidad sensora del semiconductor ( $\text{SnO}_2$  para el presente proyecto).
- 2- Garantizar que el material activo sólo tenga contacto con el gas de interés (gas objetivo).
- 3- Garantizar condiciones adecuadas de temperatura y presión dentro del sistema, lo que exige de un sistema que permita el control de estos parámetros.
- 4- Poder obtener registros de manera exacta y precisa de la "información" que el sensor semiconductor transmite (cambio de su resistencia eléctrica en el presente caso).

Un equipo que cumpla con estas cuatro condiciones sería apto para realizar investigaciones de este fenómeno: el sensado de gases por un material activo. Además se podría utilizar para realizar el control de calidad de los dispositivos, sensores de gases, cuando estos se produjeran a nivel industrial.

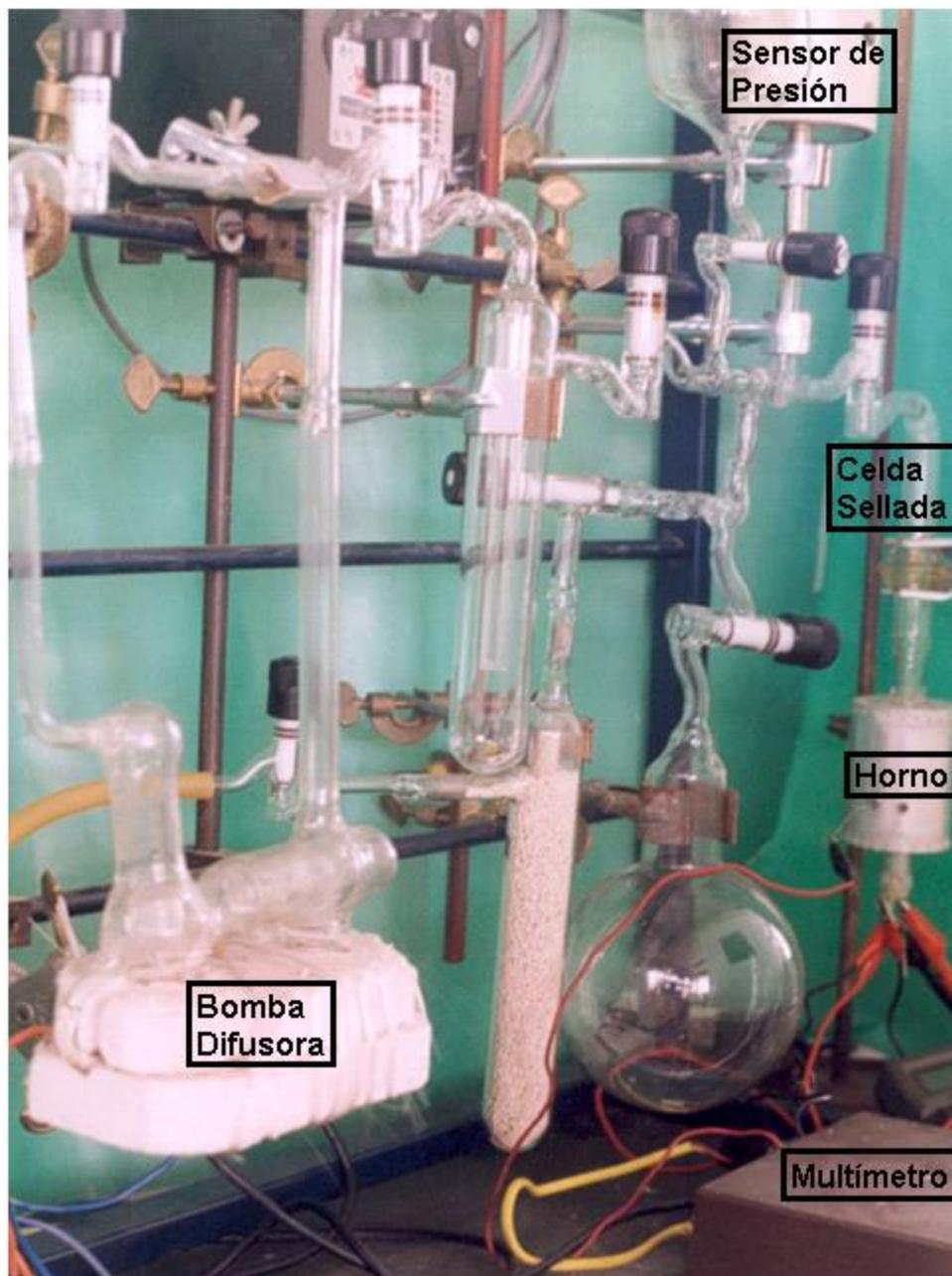


Figura 4.1. Fotografía de un equipo convencional utilizado para determinar la capacidad sensora de gases de materiales activos (Cortesía INTEMA – Universidad Nacional de Mar del Plata - Argentina)

#### **4.1.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO CONVENCIONAL UTILIZADO PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD SENSORA DE GASES DE UN MATERIAL.**

A nivel mundial existen muchos centros de investigación interesados en los detectores de gases y para ello utilizan sensores semiconductores de estado sólido. Estos detectores utilizan la respuesta sensora del semiconductor al estar en contacto con el gas objetivo y en las condiciones termodinámicas adecuadas para optimizar el sensado del material activo.

Uno de los modelos más comunes de equipos utilizados para analizar la capacidad sensora de los semiconductores, y que se emplean en varias partes del mundo, es un sistema de vidrio, como el de la figura 4.1, que posee cuatro elementos esenciales:

- Recinto o cavidad para ubicar el sensor de gas.
- Sistema calefactor con controlador (un pequeño horno) y medidor de presión.
- Sistema de medición (multímetro).
- Sistema de vacío (bomba mecánica y/o difusora).

Estos elementos se indican en el equipo convencional que se muestra en la figura 4.1 y se ilustran en el esquema de la figura 4.2.

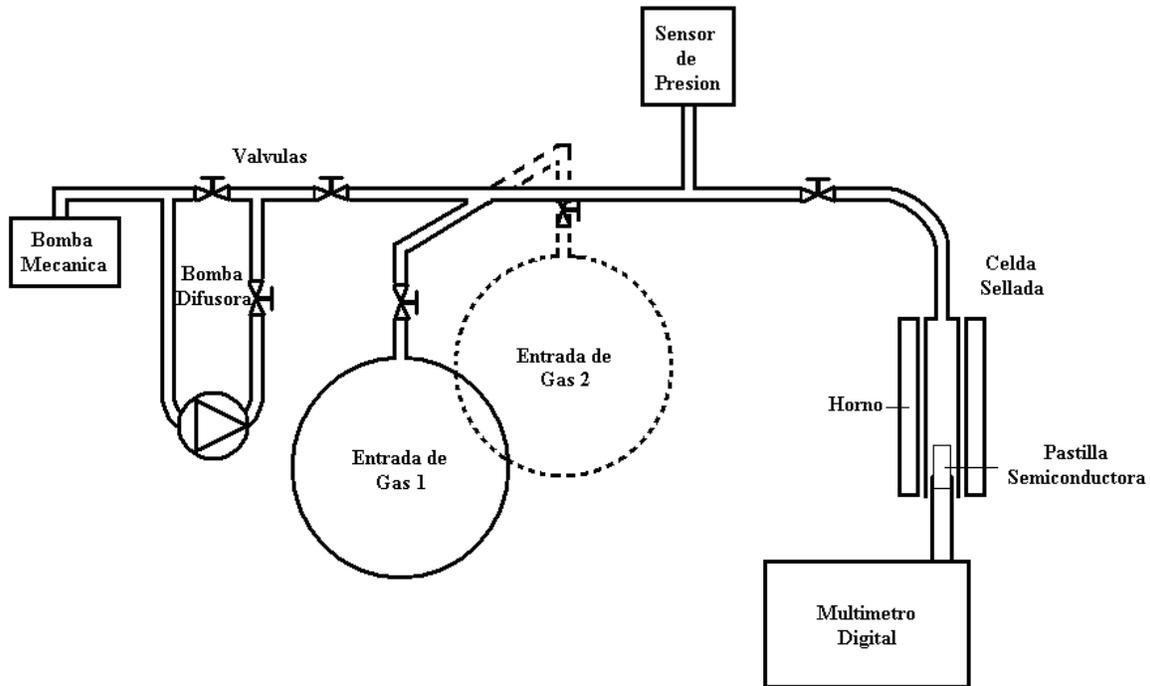


Figura 4.2. Esquema básico de los elementos de un equipo utilizado para analizar la capacidad detectora de gases de cierto material activo.

El equipo que se utilice para determinar la capacidad sensora de un material activo, para el presente caso  $\text{SnO}_2$ , necesita de bombas para obtener unos requerimientos de vacío, pero principalmente para extraer el aire que existe en el recinto o cavidad donde se ubica el semiconductor a analizar. Para ello fue necesario condicionar un sistema aislado, recinto o cavidad para la muestra, que permita la evacuación de cualquier gas que se encuentre dentro de él. Para realizar la evacuación se precisó de una bomba mecánica, únicamente, o de dos tipos de bombas para realizar una mejor evacuación de los gases o alcanzar un mayor vacío en la cámara: la bomba mecánica permite generar un prevacío y la bomba difusora, o cualquier otro tipo de bomba, aumentaría el vacío dentro de la cavidad o recinto donde se encuentra el material activo.

Después de realizar el vacío necesario en la cavidad se procede a la introducción del gas de interés dentro de la cámara sellada, garantizando así la presencia sólo

de este gas en contacto con el material activo. Por otro lado, el control de temperatura en el recinto donde se encuentra el material activo es un factor importante para optimizar el fenómeno de sensado de gases, ya que, como se mencionó anteriormente (Sección 3.2) este es un fenómeno térmicamente activado. Por lo tanto se requiere que el material activo se encuentre en un recinto a una temperatura más alta que la temperatura ambiente, valor de temperatura que depende del semiconductor que se utilice. Por este motivo es necesario utilizar un sistema calefactor que sea capaz de incrementar la temperatura dentro de la cámara donde se encuentra el material activo; en el equipo convencional se utiliza un pequeño horno (figura 4.1) que aumenta la temperatura dentro de la cámara.

Además de garantizar las condiciones termodinámicas adecuadas para que sea evidente el sensado de gases por el material activo, es necesario obtener y registrar correctamente la información o señal que el sistema ofrece, así como de las condiciones de trabajo. Por esta razón, los equipos utilizados para determinar la capacidad sensora de gases, de un material activo dado, emplean dos dispositivos adicionales al sensor semiconductor; ellos son un sensor de presión, perfectamente adecuado para determinar la presión dentro de la cámara, y un multímetro digital para obtener y registrar las variaciones de resistencia eléctrica que presenta el semiconductor al entrar en contacto con el gas de interés.

#### 4.1.2. ESTUDIO PRELIMINAR PARA EL MONTAJE DE UN EQUIPO CONVENCIONAL EN LA UNIVERSIDAD DEL CAUCA.

Teniendo en cuenta las especificaciones necesarias para que el equipo cumpliera con los requisitos del proyecto, y que fueron enunciadas anteriormente, se tuvieron en cuenta los aspectos mas relevantes para la elaboración de un sistema que permitiera estudiar la respuesta de algunos semiconductores frente al sensado de gases.

Inicialmente se consideró la opción de construir el equipo utilizando un sistema de vidrio tal como el que se muestra en la figura 4.3, similar al que se ilustra en la figura 4.1.



Figura 4.3. Montaje preliminar de un sistema de vidrio, para estructurar un equipo convencional a utilizar en la caracterización de potenciales sensores de gases.

El sistema indicado en la figura 4.3 se montó considerando ciertas componentes básicas, tales como: una celda sellada en cuarzo, la línea de vacío (en vidrio), un horno externo y una bomba para vacío, componentes que fueron adquiridas o

diseñadas considerando el cumplimiento de las condiciones requeridas para la caracterización del material activo.

La estructura se fabricó en vidrio y fue construida con ayuda del Sr. Mario Velasco, Departamento de soplado de vidrio en el edificio de Ciencias Exactas de la Universidad del Valle. Allí se construyeron y montaron las partes que conformaban la línea de vacío, además se adecuó la celda sellada de cuarzo (recinto para la muestra) y se le realizaron ciertas mejoras de la bomba difusora; la bomba difusora no se construyó en la Universidad del Valle sino que fue donada por el INTEMA – Universidad Nacional de Mar del Plata – Argentina. La línea de vacío se construyó en vidrio y estaba constituida por un cilindro largo que contenía 4 válvulas, 3 salidas y dos entradas, tal como se indica en la figura 4.4.

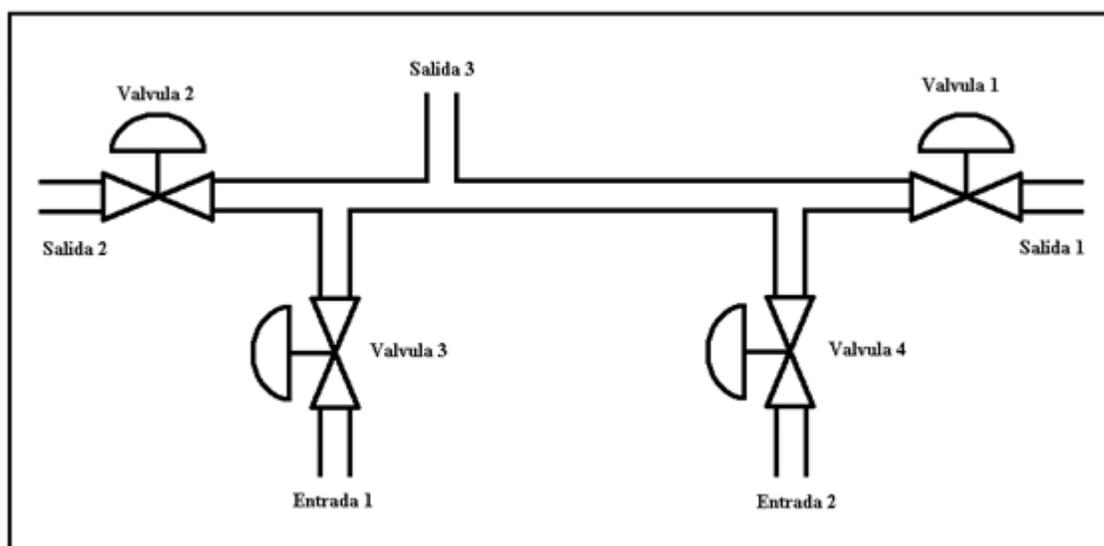


Figura 4.4 esquema que ilustra la línea de vacío diseñada para el equipo convencional.

La línea de vacío se diseñó teniendo en cuenta los requerimientos del equipo convencional: dos entradas para que puedan ingresar los gases objetivos dentro del sistema y tres salidas. La salida 1, figura 4.4, es el conducto que conecta con la celda sellada, recinto donde se ubica el material activo a estudiar, mientras que la salida 2 conecta el sistema con las bombas que generan el vacío, y extraen el

gas de la celda, y la salida 3 conecta la línea de vacío con el sensor de presión. Las entradas 1 y 2 se construyeron para introducir el gas de interés dentro de la línea tal que para ingresar el gas dentro de la celda sellada era necesario abrir la válvula 1 (figura 4.4); esta acción permitía que el gas se almacenara dentro de la celda y estuviera en contacto con el material activo en estudio.

Adicional al montaje indicado en la figura 4.4, se construyeron y adicionaron dos trampas de humedad, figura 4.5, las cuales se conectaron en las entradas de gas a la línea de vacío. Las trampas de humedad se construyeron en vidrio y permitían condensar los gases que salían de la celda sellada. Estas trampas de humedad ayudaban a reducir los efectos degradantes de los gases presentes en el sistema sobre la estructura de vidrio y la bomba mecánica.



Figura 4.5 Partes del sistema en vidrio montado: bomba difusora, válvulas y trampas de humedad.

Estas trampas de humedad requerían de un objeto para bajar la temperatura, por esta razón se construyeron dos “Dewars”, recipientes aislantes donde se

colocaron líquidos criogénicos, una mezcla de acetona y hielo seco, para condensar los gases que atravesaban las trampas de humedad, evitando así que ellos contaminaran o produjeran daños en otros lugares del sistema. El líquido se almacenó en la parte inferior de la trampa de humedad y el sistema trampa – Dewar se recubrió con aluminio. Los Dewars se montaron en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.

La celda sellada, recinto o cavidad donde se ubicó el material activo (figura 4.6), se construyó en cuarzo con el objetivo de investigar en un futuro, el efecto del aumento de la temperatura (el cuarzo soporta temperaturas más altas que el vidrio normal). Dentro de la celda sellada se ubicó el material activo con los contactos necesarios para tomar los datos de la variación de la resistencia de la película de SnO<sub>2</sub> ocasionada por la presencia del oxígeno.

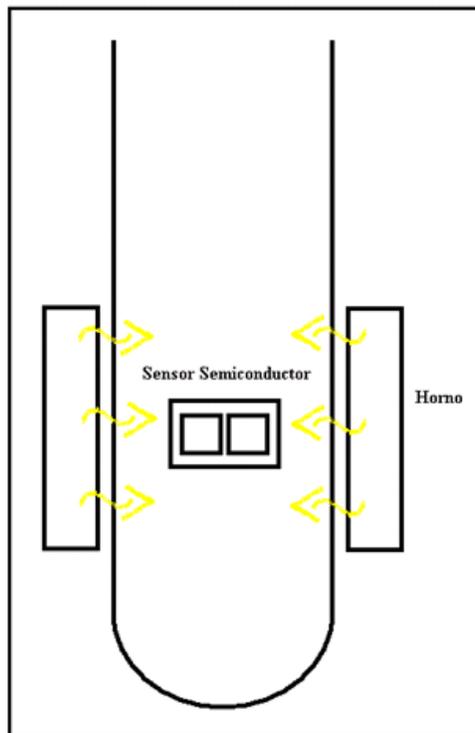


Figura 4.6. Esquema de la Celda Sellada.

Para el ensayo se requería que dentro de la celda sellada se encontrara sólo el gas a detectar, por lo tanto antes de introducir el gas objetivo era necesario

establecer el vacío dentro de la celda, con ayuda de las bombas mecánica y difusora.

Por otro lado, era necesario poder aumentar la temperatura dentro de la celda sellada y para ello se utilizó un horno. El aumento de la temperatura se requería para favorecer la sorción del gas de interés, oxígeno en este caso, y que fuera mas evidente el cambio en la resistencia del material activo. Para cumplir esta condición fue necesario construir un pequeño horno que se pudiera controlar para cambiar la temperatura dentro de la celda. Este horno se diseño y luego se construyó utilizando laminas de Kaowool y una resistencia de Kanthal. El cuerpo del horno estaba constituido por un tablero de Kaowool (aislante térmico) sobre el cual se envolvió una resistencia eléctrica construida con Kanthal (elemento calentador) y el hornito fue alimentado a través de un Variac (generador de la corriente alimentadora del horno). Todos estos componentes se ubicaron dentro de un cuerpo cerámico cilíndrico con un espacio circular en su centro para permitir el ingreso de la celda sellada (una descripción mas completa de la etapa de construcción del horno se indica mas adelante en el texto). Además, para obtener los datos que muestran los cambios de resistencia del material activo era necesario conectar los cables del multímetro a los electrodos del sensor.

Los cables conectores que unían los electrodos del material activo con el multímetro era necesario ubicarlos de tal manera que atravesara la celda sellada sin que se presentaran fugas de gas o una entrada de aire en el sistema; para ello fue necesario emplear un pasamuros. Este pasamuros se diseñó, para este sistema teniendo en cuenta todos los cables de entrada y salida que requiere la celda sellada.

Teniendo en cuenta los requerimientos mencionados, para el sistema, y ejerciendo un estricto control sobre la construcción del mismo no fue posible controlar las “fugas” que se presentaban en las conexiones de cada una de las componentes del equipo: celda sellada, línea de vacío, trampas de humedad, bombas, multímetro digital y sensor de presión. Además “de las fugas”, se trató de ubicar

en Colombia una persona que conociera de bombas difusoras tipo “langmuir” para que la reparara, pero no fue posible llevar a cabo esta actividad. Debido a estas dificultades e inconvenientes, y el no contar con profesionales y técnicos que conozcan sobre la ciencia del vidrio, se optó por montar un equipo alternativo, con otra tecnología, que permitiera determinar si un material sensa un cierto gas, oxígeno, y conocer aspectos adicionales de este fenómeno como el efecto de la temperatura sobre el mismo.

## 4.2. DISEÑO Y MONTAJE DE UN EQUIPO ALTERNATIVO.

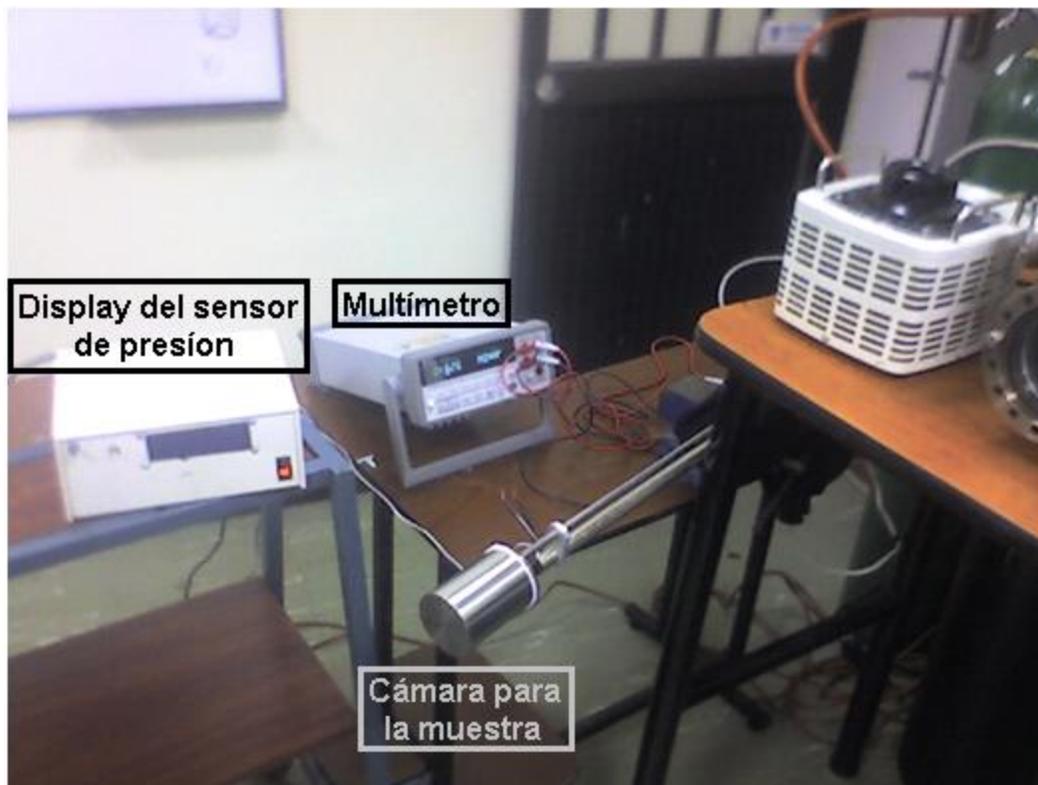


Figura 4.7. Fotografía que ilustra diferentes partes del equipo alternativo.

Como ya se mencionó anteriormente, las dificultades y limitaciones que se presentaron para la obtención de los materiales adecuados para construir el equipo con ductos de vidrio y celda sellada de cuarzo, nos vimos obligados a ingeniar otro tipo de sistema, utilizando otra tecnología, que presentara la misma funcionalidad y desempeño que el sistema pensado inicialmente. Además, la experiencia adquirida durante el montaje del equipo convencional, hasta donde fue posible por los inconvenientes mencionados, permitió considerar aspectos que no se habían tenido para el sistema original, lo que llevó a realizar ciertos cambios en la estructura del montaje inicial. En la figura 4.7 se muestran algunas de las partes que conforman el equipo alternativo para caracterizar sensores de gases.

#### **4.2.1. COMPONENTES BÁSICOS UTILIZADOS PARA EL MONTAJE DEL EQUIPO ALTERNATIVO.**

El nuevo diseño del equipo para caracterizar la funcionalidad de los sensores de gases se realizó respetando la mayoría de las componentes del equipo tradicional y que constituyen las características básicas de este tipo de equipos:

- Celda sellada (acero inoxidable)
- Línea de vacío (acero inoxidable)
- Horno (interno)
- Bombas de vacío

El cambio mas apreciable fue el material de la celda sellada, acero inoxidable en lugar de cuarzo, al igual que en los ductos, acero en lugar de vidrio. La nueva celda sellada tenía el inconveniente de que ya no se podía ubicar el horno fuera de ella sino que era necesario colocarlo dentro de la celda; esta nueva disposición obligaba a ciertas modificaciones estructurales en el diseño, como la elaboración de un portamuestras adecuado para colocar allí el material activo.

#### 4.2.1.1. MEDIDOR DE PRESIÓN.



Figura 4.8. Sensor de presión.

Para garantizar el vacío adecuado dentro de la cámara se utilizó el sensor de presión TPR 010 Pirani Gauge, el cual determina el valor de presión dentro de la cámara relacionando la presión y los cambios de conductividad térmica de los gases presentes en ella; el trabaja en el rango de 10 mbares hasta  $10^{-3}$  mbares (7.5 Torr a  $7.5 \times 10^{-4}$  Torr). El sensor de presión se conecto a la entrada de la línea de vacío ya que tiene la misma entrada (flange 10), figura 4.9, se utilizó un sistema especial para vacío, en la conexión, para evitar fugas. Este sistema utilizó un “O-ring” para el flange de 10 y una “Clamp” adecuada para mantener la presión de la conexión.



Figura 4.9. Esquema que indica la conexión del sensor de presión a la línea de vacío.

Este tipo de sensor de presión posee la ventaja de tener un rango amplio de medida, no es tan complejo, no es destructivo y funciona en ambientes orgánicos e inorgánicos. Los datos obtenidos con este sensor de presión fueron mostrados en el display COMBITRON CM30, figura 4.10.



Figura 4.10. Display del sensor de presión.

#### 4.2.1.2. ADECUACION DEL EQUIPO PARA LA ADQUISICION DE DATOS RELACIONADOS CON EL CAMBIO DE RESISTENCIA ELECTRICA.



Figura 4.11. Multímetro Digital utilizado para la adquisición de datos.

Para garantizar la toma de los datos, respuesta del semiconductor frente a la presencia de un gas, se requiere de un multímetro de alta sensibilidad para registrar las variaciones de la resistencia eléctrica en la película de  $\text{SnO}_2$ . El multímetro utilizado para realizar tal función fue el multímetro digital AGILENT 34401A de 6 ½ cifras significativas (figura 4.11). El montaje que se utilizó para realizar las medidas de cambio de resistencia en el  $\text{SnO}_2$  por la presencia del gas de interés, oxígeno, fue el método denominado de cuatro puntas, o método “Kelvin”, que permite obtener datos más exactos debido a que reduce en la medida la contribución de la resistencia eléctrica de los cables utilizados como conectores para medir la resistencia del material activo, así como la de los puntos de contacto que se colocan sobre la muestra (puntas de medición). Además, como la variación de la resistencia eléctrica de la película de dióxido de estaño es muy pequeña, fue necesario realizar una medida de corriente y tensión directa y simultáneamente sobre la muestra.

En resumen, utilizando este montaje (método de cuatro puntas) fue posible eliminar el efecto de las resistencias de los cables así como el efecto de los potenciales de contacto.

Los cables conectores que se “soldaron” a las puntas de medición colocadas sobre el sensor semiconductor se llevaron fuera de la cámara, donde se ubica la muestra, utilizando un pasamuros. Estos cables fueron identificados correctamente para evitar confusiones e incongruencias con los datos registrados durante el ensayo. Aunque el pasamuros tenía 18 pines, solo se utilizaron 8 de ellos para conectar 8 cables: 4 cables para medir la resistencia eléctrica del dióxido de estaño (método de las 4 puntas), 2 para la termocupla y 2 para suministrar la corriente a la resistencia de Kanthal, que se encuentra dentro del horno.

Para transmitir los datos de resistencia obtenidos con el multímetro (figura 4.11) al computador personal, se utilizaron los puertos seriales del multímetro y del computador personal, requiriéndose de una interfaz para almacenar los cambios de resistencia eléctrica del sensor de dióxido de estaño, a través del tiempo, en la memoria del computador. El puerto serial es una interfaz de comunicación, para la transmisión de datos digitales, que permite transmitir información bit a bit entre dos dispositivos periféricos que posean este puerto. Para realizar la transmisión de datos se utilizó el estándar RS-232 que permite la comunicación entre módems o dispositivos similares. Se utilizó este tipo de comunicación en la interfaz debido a que es económica, sencilla y permite una buena comunicación entre los dos dispositivos: multímetro digital AGILENT y computador personal. El tipo de comunicación que se manejó entre estos dos dispositivos fue la denominada DUPLEX que tiene como característica central la comunicación entre los equipos en ambos sentidos.

#### 4.2.1.3. SISTEMA DE VACÍO UTILIZADO EN EL EQUIPO ALTERNATIVO.



Figura 4.12. Equipo BAE 250 de la marca Balzer que contiene el sistema de vacío utilizado en el equipo alternativo.

La bomba que se utilizó para extraer el gas presente en la cámara donde se ubicó el material activo, película de  $\text{SnO}_2$ , fue la bomba mecánica del sistema BAE 250 BALZER Magnetrón Sputtering, figura 4.12, ubicado en el laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca. Esta bomba trabaja con un tipo especial de aceite el cual fue filtrado para garantizar su buen funcionamiento. Para conectar la bomba al sistema se empleó un convertidor de tamaño de flange, de

10 a 20, y una manguera para vacío que permitió la conexión con el equipo de medida a través de una válvula LH LEYBOLD (figura 4.13) que se ubicó entre la bomba mecánica y la línea de vacío. Cuando se alcanzó el vacío adecuado, aproximadamente  $10^{-4}$  Torr, se cerró la válvula por dos motivos importantes: el primero fue el de reducir el volumen de la línea de vacío y mantener mejor el vacío alcanzado ya que entre menos conductos, por donde fluya el gas, el fluido remanente tiene menos posibilidades de fugas. El segundo motivo, no menos importante, fue el de proteger la bomba ya que al introducir diferentes gases dentro del sistema, para realizar el estudio del comportamiento del material activo, se puede contaminar la bomba.



Figura 4.13. Diferentes aditamentos importantes para el equipo alternativo:  
Válvulas, O-ring 10, conexión cruz y abrazadera.

### 4.3. DISEÑO DEL PORTAMUESTRAS.



Figura 4.14. Portamuestras para ubicar el sensor semiconductor.

Debido a que el sensor semiconductor es un material cerámico, por lo tanto muy frágil, y que requiere soportar sobre los electrodos, y los cables necesarios para registrar su cambio de resistencia, fue necesario construir un soporte adecuado para mantenerlo fijo (ver figura 4.14). Este soporte le brindó al dispositivo estabilidad, además de la opción de poder reemplazarlo fácilmente del interior de la cámara y poder mantener fijos los cables que se conectaron al material activo y el que estaba unido a la termocupla. Estos cables necesitaron de un pegamento

especial que soportara las temperaturas a las que se sometió la cámara. En el proceso de determinar el tipo de pegamento más adecuado para tal finalidad, se utilizaron diversos tipos de compuestos, como la “Porcelana acrílica” y “Veracril”, para adherir los cables a la estructura; la mezcla de estos dos compuestos formaron una resina porosa que se adhería a las superficies metálicas. Esta resina se preparó mezclando la misma cantidad de Porcelana acrílica con Veracril. La Porcelana acrílica que se utilizó tenía una presentación en forma de polvo y el Veracril en forma líquida, y se mezclaron la misma cantidad en gramos y en mililitros de la “Porcelana acrílica” y del “Veracril”, respectivamente, hasta que la mezcla adquirió la consistencia adecuada. Inmediatamente después de que el pegamento adquirió la consistencia requerida se aplicó en las intersecciones de la estructura donde se ubicaron los cables del multímetro digital, que permitían medir la resistencia eléctrica del dióxido de estaño, y de la termocupla. Pasado cierto tiempo, la mezcla se endureció formando una pasta fuerte y sólida, capaz de retener los cables en una condición que no interfiriera en el proceso del sensado. Lastimosamente se encontró que esta pasta no soportaba la temperatura a la cual se llevó a cabo el ensayo, degradándose parcialmente y adquiriendo una textura gomosa, inconveniente por el cual se descartó como pegante a utilizar en el proceso, ya que podría contaminar el entorno que necesita el sensor para operar correctamente y generando medidas erróneas por parte del sensor debido al gas producido durante el proceso de degradación. Se vió la necesidad de usar otro tipo de pegante para los cables que se incorporaron al sistema.

Se retornó el tema de determinar que tipo de pegamento podría ser utilizado para cumplir el objetivo propuesto anteriormente, teniendo en cuenta que las características que debería poseer el pegamento eran: cero deterioro, cero degradación y conservación de sus propiedades dentro de sistemas que trabajen en rangos de temperatura elevados. En esta búsqueda se encontró que los motores de los automóviles requieren de ciertas conexiones que se unen utilizando pegamentos que soportan las temperaturas que se generan dentro de este sistema. La búsqueda dió como resultado que la “Silicona para altas

temperaturas” fuera elegido como pegante para realizar el ensayo. Este compuesto fue adecuado para ciertos rangos de temperatura. Realizando varios estudios, utilizando los hornos del laboratorio CYTEMAC y del laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca, se verificaron las características de la Silicona para altas temperaturas encontrándose que no se degradaba y que no perdía sus propiedades al estar sometida a la acción de temperaturas elevadas. Se realizaron dos tipos de pruebas. En la primera se llevó el horno hasta alcanzar la temperatura utilizada en el ensayo; posteriormente se colocó una muestra de la Silicona para altas temperaturas dentro de él. Se observó que dicha Silicona soportaba la temperatura del horno, conservando sus propiedades. La segunda prueba se realizó sometiendo la muestra de la Silicona a la acción de altas temperaturas desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura a la cual se realizó el ensayo encontrándose que este material si soportaba estas condiciones sin deteriorarse ni perder sus propiedades. Este estudio sirvió como base para justificar el empleo de la Silicona, para altas temperaturas, con el fin de aislar los cables conectores, evitando de esta manera lecturas erróneas del multímetro digital y del sensor de temperatura.

#### **4.4. DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL HORNO PARA CALENTAR LA MUESTRA.**

Con el objetivo de calentar el material activo, película de SnO<sub>2</sub>, se construyó un horno; variando el valor de la temperatura de calentamiento se determinó el efecto de este parámetro sobre la capacidad sensora de la película. Un horno tiene tres componentes esenciales: la resistencia (material calefactor) un material aislante y la fuente de energía. Se construyó el horno utilizando como resistencia calefactora un embobinado de un material llamado Kanthal, material que presenta una gran resistencia eléctrica y que soporta altas temperaturas sin sufrir deterioro en sus propiedades.

El Kanthal fue enrollado de tal manera que se mantuviera una distancia constante entre vuelta y vuelta. Para enrollarlo de manera adecuada, evitando que no se tocaran entre si las espiras y que sus dimensiones fueran simétricas, se utilizo un tornillo como “matriz” o “referencia” para enrollar el Kanthal, actividad que se realizó manualmente, obteniéndose de esta forma anillos parejos, simétricos y continuos.



Figura 4.15. Ilustración del proceso de construcción de resistencia calefactora.

Ahora, para garantizar que la estructura del horno fuera estable, se diseñó un soporte para el Kanthal tal que le permitiera estar fijo y conservar su valor de resistencia eléctrica. Para ello se utilizó un material con características de aislante eléctrico y conductor térmico. Se conformó una Barbotina estable, de un aluminosilicato, cuyas propiedades se acomodaron perfectamente a los requerimientos, establecidos previamente, que necesitaba el Kanthal. La dosificación de la materia prima, utilizada para obtener la Barbotina estable, fue realizada por la Ingeniera Física Carol Aguilar, en su trabajo de grado <sup>[16]</sup>, cuya asesoría fue de gran importancia para la elaboración de esta pieza. La Barbotina es una suspensión estable de un sólido en un líquido; esta se obtuvo diluyendo el aluminosilicato “dosificado” en agua pura, y adicionándole un defloculante para evitar su sedimentación.

Con base en las propiedades del material dosificado y teniendo en cuenta las dimensiones de la cámara donde se ubicó la muestra y la longitud de la resistencia (Kanthal), se diseñó el cuerpo del hornito tal que permitiera cumplir con los requisitos que se necesitaban para que el sistema calentara la muestra.

Para su construcción se utilizó un molde, que se diseñó en yeso, respetando los límites dimensionales impuestos por la cámara en la cual se iba a ubicar. Este molde de yeso se construyó calculando las proporciones 0.64 de agua y 0.84 de yeso para que el molde tuviera la consistencia adecuada <sup>[16]</sup>.

Utilizando el método de vaciado de la Barbotina en el molde de yeso, “Slip Casting”, se fabricó la pieza en verde; esta pieza en si no posee las características necesarias para que funcione correctamente debido a que no tenía la dureza requerida y era muy porosa. Como la pieza aun no presentaba alta consistencia, se aprovechó esta condición para formar sobre ella una serie de surcos con el objetivo de que ellos sirvieran de guía para ubicar la resistencia de Kanthal y para que ella quedara fija sobre el soporte. Estos surcos se abrieron manualmente, utilizando un bisturí y buen pulso, teniendo mucho cuidado en no dañar la pieza.

Posterior al proceso de “tallado” de la pieza en verde, esta se sometió a un tratamiento térmico utilizando un programa de calentamiento adecuado para que adquiriera la dureza y consistencia necesaria. El programa de calentamiento utilizado se indica en la figura 4.16 y la sinterización se realizó en un horno que se encuentra en la Universidad del Valle (gentileza de Carlos Arango y del Dr. Jesús Tavares que permitieron realizar esta actividad en su institución, concretamente en los laboratorios del departamento de Física).

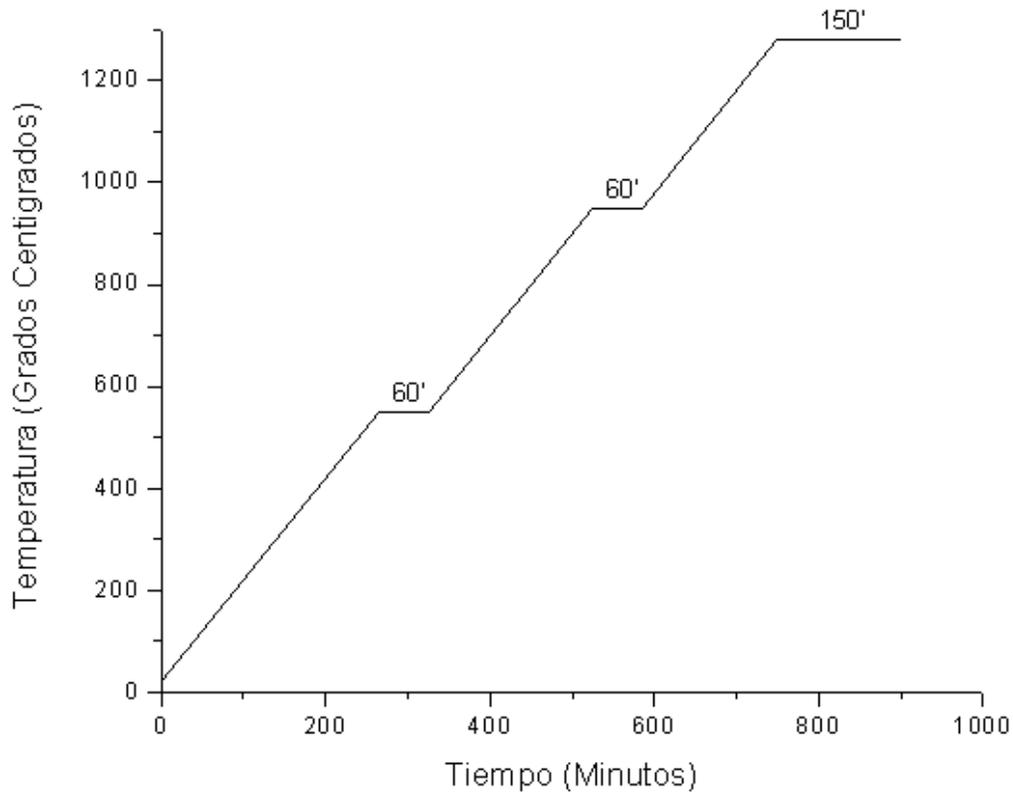


Figura 4.16. Programa de calentamiento utilizado para sinterizar la pieza en verde (cuerpo del horno).

Ya con esta pieza construida se prosiguió a instalarla dentro de la cámara. Inicialmente se enrolló el Kanthal, siguiendo el camino de los surcos previamente tallados sobre la superficie externa de la pieza, figura 4.17, y se cubrió con “Blanquet”, material en forma de manta que soporta altas temperaturas y sirve como aislante térmico y eléctrico, para evitar que el calor se transmitiera directamente sobre la superficie interna de la cámara donde se ubicó la muestra.



Figura 4.17 Fotografía que muestra la resistencia de Kanthal rodeando el cuerpo del horno.

#### **4.5. SISTEMA PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA DENTRO DEL HORNO.**

Para conocer la temperatura dentro del horno se construyó un sensor utilizando una termocupla tipo "K" y un sistema de despliegue de datos (LCD). Se empleó este tipo de termocupla debido a que es la más utilizada industrialmente en este tipo de sensores de temperatura; además, este tipo de termocuplas funciona muy bien en el rango de temperatura a la cual se realizó el ensayo, entre 0 y 300 grados centígrados, pero en general funciona de manera estable en el rango de -40 hasta 1000 grados centígrados bajo condiciones oxidantes, reductoras o de vacío. Primero se realizó una calibración de punto frío de la termocupla, para determinar como respondía a temperaturas menores de 0, y luego se conectó a un integrado (AD595 de la National Instrument) para eliminarle el ruido a la señal y las "termocuplas" parasitas. Este circuito linealizó la señal de salida entregando un dato de 10 milivoltios por cada grado centígrado. Para controlar el circuito se utilizó un microcontrolador que transformó la señal analógica, proveniente del AD595, a digital. El microcontrolador utilizado fue el PIC 18F452 que se programó teniendo en cuenta la función de transferencia hallada al graficar el voltaje de salida, del integrado AD595, con la temperatura obtenida con un instrumento patrón (horno del laboratorio de CYTEMAC de la Universidad del Cauca). En la figura 4.18 se muestra el sensor diseñado en este trabajo para conocer y controlar la temperatura dentro del horno.

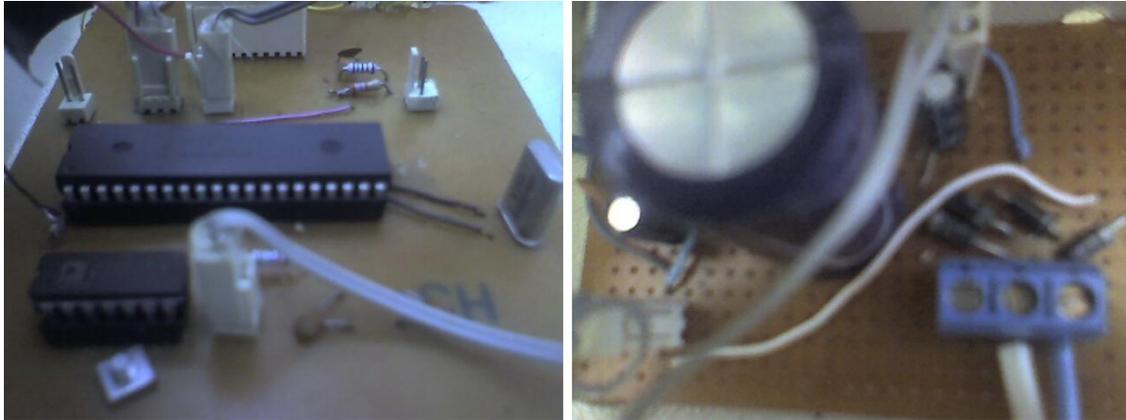


Figura 4.18. Circuito del sensor de temperatura utilizado en este trabajo para controlar el horno utilizado para calentar el material activo.

Para mostrar los datos obtenidos por el sensor de temperatura se utilizó un display LCD para mostrar la señal que proporcionó el PIC, brindando lecturas exactas y precisas de la temperatura del sistema. Por último, se construyó la etapa de alimentación del circuito y la tarjeta impresa para conectar todos los componentes necesarios del sensor. El sistema de alimentación requirió de una fuente de 15 voltios, para alimentar el AD595, y de una fuente de 5 voltios para alimentar el PIC. La tarjeta impresa se diseñó utilizando el programa EAGLE, el microcontrolador se programó utilizando MPLAB y se compiló el programa utilizando PIC C.

#### 4.6. ADECUACIÓN DEL SISTEMA DE GASES.

El gas “objetivo” con el que se trabajó fue el  $O_2$ , suministrado por AGA, y que se encontraba en el laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca. Para introducir el gas dentro de la línea de vacío se utilizó una válvula milimétrica la que permitió introducir la cantidad de gas adecuada para alcanzar los estados de presión necesarios dentro de la cámara sellada donde se encontraba la muestra. La entrada del gas a la línea de vacío presentó un problema ocasionado por la naturaleza y el diseño del ducto entre la pipa de gas y la entrada a la línea de vacío; por esta razón fue necesario diseñar y construir un acople que permitiera la entrada fácil y segura (sin fugas) del gas proveniente de la pipa, en la línea de vacío (figura 4.19). Este acople se diseñó utilizando el software de diseño “SOLIDWORKS”, considerando miliméricamente las dimensiones que la pieza debería tener.

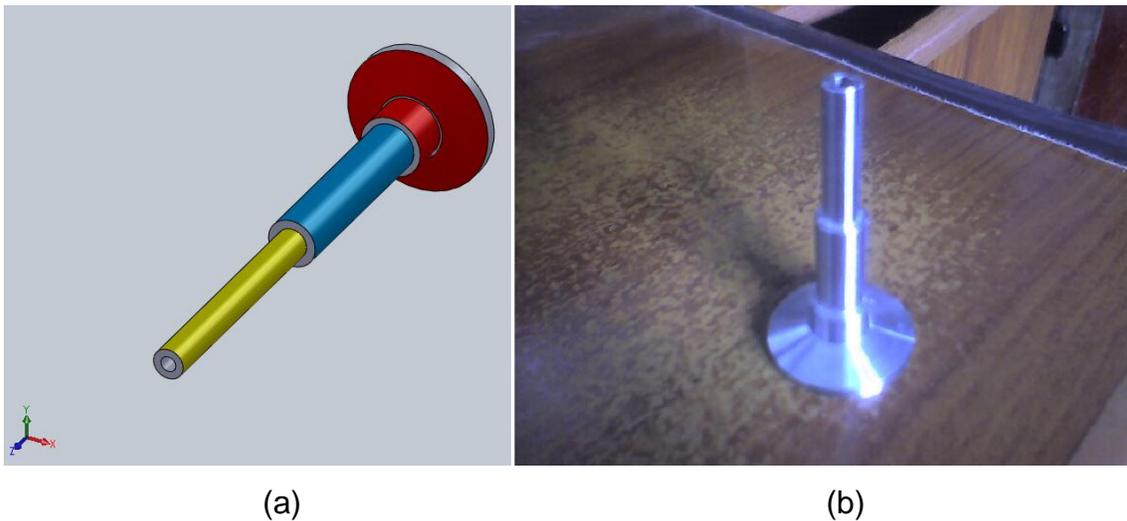


Figura 4.19. Diseño de la pieza (a) y la pieza construida (b) requerida para favorecer el acople entre la pipa de  $O_2$  y la línea de vacío.

Después de varias reuniones en la Universidad del Valle con el técnico tornero Tulio Enrique Bueno, se mando a construir esta pieza en su taller de Palmira. El

material que comúnmente se utiliza se construyó en acero inoxidable ya que es el material para construir piezas requeridas en sistemas de vacío.

Por último, es necesario reiterar la importancia de tener mucha precaución cuando se trabaja con equipos que contengan sistemas de gases, pipas o conductos, porque un pequeño descuido en su manejo puede generar un gasto inadecuado de los fluidos con los cuales se está trabajando. Por lo tanto siempre hay que tener en mente, y estar concentrado, en cerrar adecuadamente las pipas o los conductos que se utilicen. Estas acciones de prevención, para el manejo de sistemas de gas, se tornan de alta prioridad cuando se utilizan gases tóxicos o combustibles.

## **CAPITULO 5 ENSAYO DE LA FUNCIONALIDAD SENSORA DE GASES DE LA PELÍCULA DE SnO<sub>2</sub>.**

### **5.1. MONTAJE DE LA MUESTRA Y DISPOSICIÓN DEL EQUIPO PARA REALIZAR LAS MEDIDAS.**

Los sensores de gas de dióxido de estaño conformados, tal como se indicó en el capítulo 3, se conservaron en una cámara al vacío del laboratorio de Bajas Temperaturas; esta cámara es especial para contener materiales que se pueden contaminar al estar en contacto con el ambiente. La cámara al vacío tiene dos componentes esenciales: un presurizador y un sistema extractor. El presurizador se encuentra en la parte superior de la cámara y es importante porque permite igualar, fácilmente, la presión atmosférica con la presión dentro de la cámara. El sistema extractor consta de una manguera que se conecta, por un extremo, a la cámara y a una bomba mecánica por el otro. Cuando el sistema esta cerrado, se enciende la bomba mecánica lo que ocasiona disminución en la presión dentro de la cámara, extrayendo la atmosfera gaseosa, lo que permite evitar la contaminación de los elementos que se encuentren dentro de ella. La cámara esta construida de vidrio y para aumentar el vacío, dentro de ella, se coloca en el borde de su tapa grasa para vacío.

Posteriormente se ubicaron todos los elementos que se requerían para realizar el experimento: línea de vacío, sensor de temperatura, variac, sensor de presión, multímetro digital, pipa de gas (O<sub>2</sub>) y computador, cerca del sistema de vacío BAE 250. Después de organizar el equipo completo se colocó el sensor de SnO<sub>2</sub> sobre el portamuestras (figura 5.1) y luego todo el montaje dentro de la celda sellada. Estos sensores de SnO<sub>2</sub> fueron manipulados estrictamente utilizando guantes esterilizados para evitar la contaminación al manipularlos.

Lo primero que se hizo fue adecuar la estructura que sirvió como soporte para el sensor de SnO<sub>2</sub> (figura 5.1). Esta actividad fue muy importante porque garantizó que el sensor no estaba en contacto con otro elemento dentro de la cámara; además el dispositivo se fijó dentro de la celda sellada. Como lo muestra la figura 5.1, se colocó el sensor sobre dos soportes para mantenerlo fijo.

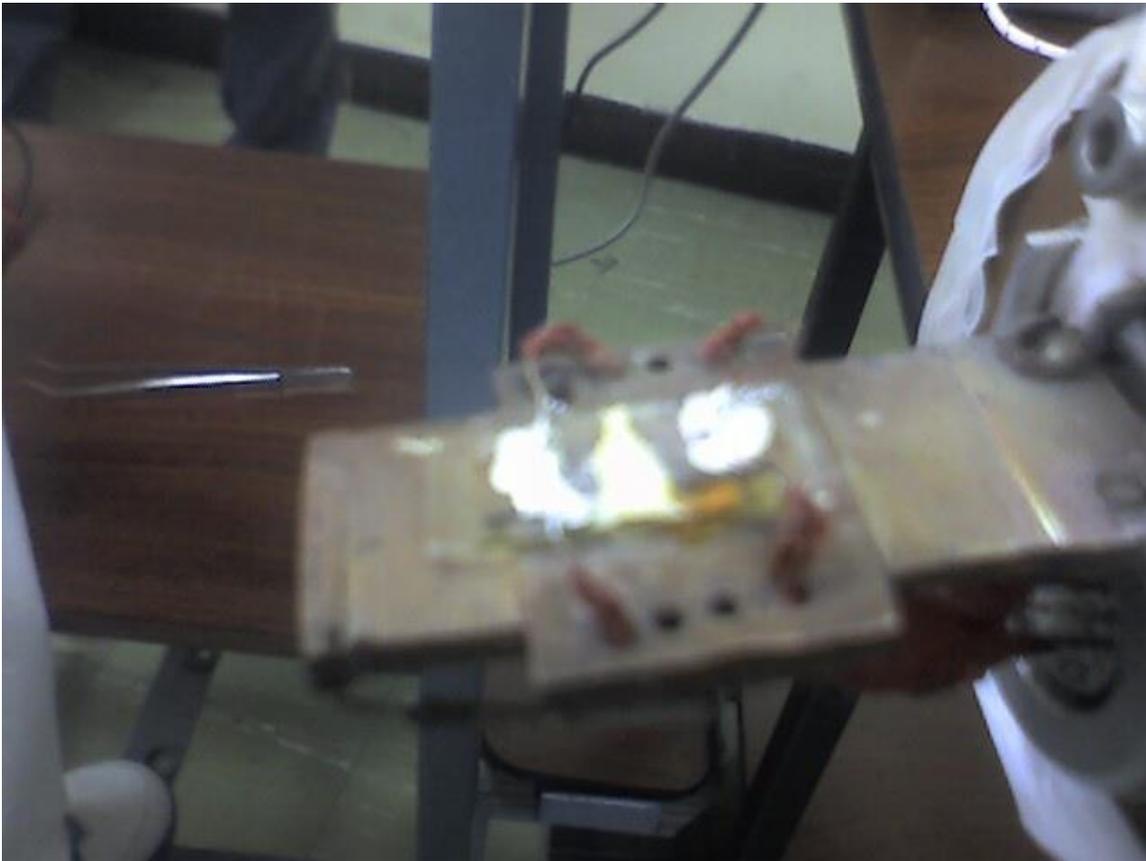


Figura 5.1. Montaje del sensor semiconductor sobre el soporte.

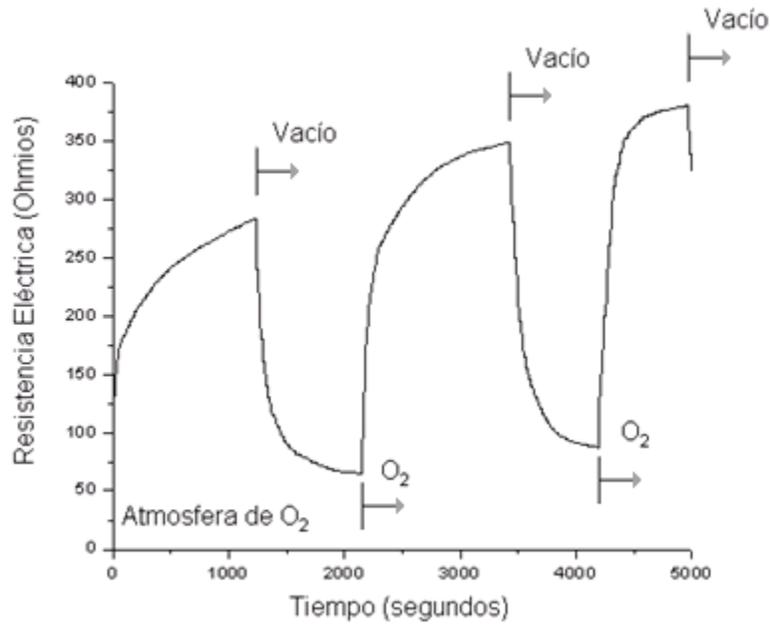
Utilizando teflón se logró un mejor sellado de la cámara. Para ello se colocaron, aproximadamente, 5 vueltas de teflón rodeando la rosca de la tapa de la celda sellada. Este material se enrolló en la misma dirección en la que se cierra la tapa para mejorar su funcionalidad.

Ya con el sistema totalmente cerrado se dio inicio a la extracción del gas de la cámara, utilizando el sistema de vacío, y al calentamiento del horno. El sistema de vacío se puso en funcionamiento aproximadamente durante 4 horas, para permitir la extracción del gas que se desorbe, principalmente, de las paredes del equipo, mejorando las condiciones de vacío dentro del sistema, alcanzándose niveles de presión de  $10^{-4}$  Torr. Paralelamente a este proceso se incrementó la temperatura dentro de la cámara, para lo cual se tuvo en cuenta la potencia suministrada por el variac a la resistencia y con esta información se llevó el sistema hasta la temperatura deseada (260 o 290° C).

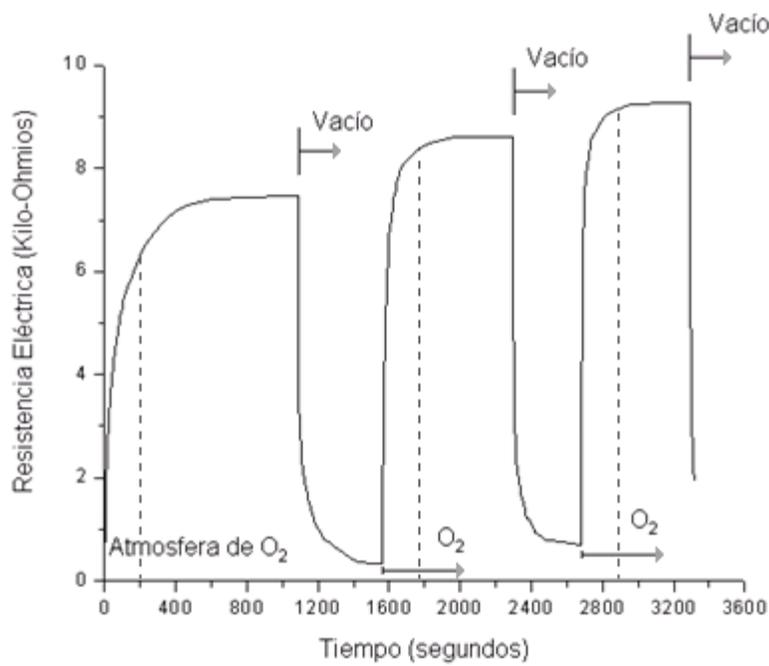
Cuando se obtuvieron las condiciones de las variables termodinámicas, valores de presión y temperatura requeridas, se permitió la entrada del gas objetivo al sistema, en este caso  $O_2$ , lo que ocasionó el cambio del valor de presión del sistema a 6 Torr. Por último se registraron los datos del cambio de resistencia que experimento el sensor semiconductor, en presencia de la atmósfera de oxígeno y a una cierta temperatura, utilizando el multímetro digital dispuesto para tal fin (ver numeral 4.2.3.).

## **5.2. TOMA DE DATOS: REGISTROS OBTENIDOS DEL CAMBIO DE LA RESISTENCIA ELÉCTRICA EN LA MUESTRA POR LA PRESENCIA DE OXIGENO.**

Utilizando el programa BENCHLINKMETER que viene incluido con el multímetro digital AGILENT 34401-A fueron registrados y almacenados los datos en un computador. Se tomaron datos del cambio de resistencia del sensor semiconductor, dióxido de estaño, para las temperaturas de 260 y 290 grados centígrados. En la figura 5.2 se muestran los resultados obtenidos. Idealmente, lo que se busca es que el cambio en la resistencia del material activo, por la presencia del gas ( $O_2$  para este caso), sea bastante notorio y que rápidamente se alcance la condición de saturación. Mientras que a la temperatura de  $290^\circ C$ , los valores de resistencia eléctrica fueron del orden de magnitud de los Kilo - Ohmios, figura 5.2. (b), la resistencia de la muestra a  $260^\circ C$  fue del orden de los cientos de Ohmios. Por lo tanto, la temperatura tiene un gran efecto sobre el comportamiento como sensor del  $SnO_2$ .



(a)



(b)

Figura 5.2. Curvas que representa el cambio de la resistencia en el material activo,  $\text{SnO}_2$ , debido a la presencia de oxígeno en su entorno, a la temperatura de (a)  $260^\circ \text{C}$  y (b)  $290^\circ \text{C}$ .

### 5.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE CAMBIO DE RESISTENCIA DEL MATERIAL ACTIVO.

A partir de las graficas obtenidas, figura 5.2, se calcularon los valores de sensibilidad para las diferentes muestras estudiadas, tomando el cociente del valor de la resistencia final alcanzada y el valor de resistencia inicial, así como el tiempo de respuesta de los dispositivos. Como no hay un convenio definido para determinar el tiempo de respuesta, los valores que se indican en las tablas 5.1 y 5.2 consideran el cambio del valor de resistencia en un tiempo determinado, en este caso 200 segundos después de la entrada de oxígeno a la cámara, suponiendo que el sistema alcanza la saturación, condición que no se cumplió cuando se realizo el ensayo a 260° C.

Tabla No 5.1 Sensibilidad para una temperatura de 260° C.

ATMOSFERA	SENSIBILIDAD (260° C)	TIEMPO (S)
O <sub>2</sub>	5.64	1191
O <sub>2</sub>	5.35	3423
O <sub>2</sub>	4.33	4932

Tabla No 5.2 Sensibilidad para una temperatura de 290° C.

ATMOSFERA	SENSIBILIDAD (290° C)	TIEMPO (S)
O <sub>2</sub>	42	200
O <sub>2</sub>	24	1769
O <sub>2</sub>	12.90	2882

Observando las curvas de la figura 5.2, y los valores en las tablas 5.1 y 5.2, se puede concluir que el material activo ( $\text{SnO}_2$ ) presenta mayor sensibilidad a  $290^\circ\text{C}$  y su tiempo de respuesta es mas corto. Desafortunadamente no se pudieron analizar temperaturas mayores a  $300^\circ\text{C}$  por los inconvenientes que presentan algunos materiales utilizados en el montaje (ellos comienzan a volatilizarse para  $T > 300^\circ\text{C}$ , son materiales de naturaleza orgánica, lo que puede producir falsas lecturas).

Otro aspecto a destacar es la sensibilidad y confiabilidad del equipo diseñado para realizar los ensayos que permiten determinar la capacidad sensora del material activo,  $\text{SnO}_2$  para este caso.

## **CAPITULO 6 CONCLUSIONES.**

El objetivo general del trabajo se cumplió plenamente. Aunque no fue posible montar totalmente el equipo convencional (sistema de vidrio) se avanzó bastante en la consecución de piezas y en conocer los técnicos en vidrio que serán de gran ayuda para diseñar y asesorar en la fabricación de piezas de vidrio cuando se requiera. Dadas las dificultades que se presentaron, y que no se pudieron superar, queda la gran satisfacción de haber desarrollado el diseño del otro equipo y haberlo utilizado con éxito en la determinación de la funcionalidad del sensor de gases.

El equipo cumplió con todos los requerimientos exigidos para determinar si un material activo presenta el fenómeno que se estudió; se logró controlar adecuadamente las condiciones termodinámicas así como el registro de los datos del cambio de resistencia del sensor semiconductor.

Con la construcción de este equipo me pude dar cuenta que existen unos pasos bien definidos a seguir. El primero fue determinar las funciones que el equipo debe realizar. Ya con el conocimiento de estas funciones es necesario diseñar el equipo teniendo en cuenta cuales serian sus dimensiones óptimas. El diseño se debe realizar utilizando los componentes y las herramientas mas adecuadas y que estén a disposición. Cuando los componentes fallaron fue necesario determinar como suplir esta carencia utilizando otros componentes, allí se estaría poniendo a prueba el ingenio del futuro profesional, aspecto que es muy valioso para su formación. Es muy importante no desistir en la búsqueda de la solución ya que, por muy difícil que parezca la situación, la mayoría de las veces existen varias alternativas para resolver el problema y hay que elegir la mas adecuada.

Trabajar con sistemas que requieran de condiciones de vacío exige un cuidado especial. La más mínima falla al trabajar con estos sistemas se traduce en una

fuga o en el deterioro de alguno de sus componentes. Además, no es fácil generar vacío si no se cuenta con los componentes adecuados, por lo tanto, en la construcción de un equipo que requiera de vacío para su funcionalidad es necesario realizar un diseño haciendo uso del conocimiento previo que se tenga de los instrumentos y accesorios que se vayan a utilizar.

Aunque la economía dentro de los proyectos es una señal de buen diseño, en el caso concreto de la investigación se debe tener en cuenta, principalmente cuales serían los instrumentos, equipos y herramientas más aptas para el sistema en construcción, sin importar el costo que ellos representen. Lo primero es tratar de adquirirlos, pero sino es posible entonces optar por conseguir equipos que se acomoden a nuestro presupuesto y que cumplan la misma función.

Aunque se conformaron materiales activos, con base en  $\text{SnO}_2$ , que presentaron funcionalidad sensora de gases, si se quieren obtener mejores resultados hay que optimizar las condiciones para construir el sensor semiconductor, conservando las proporciones adecuadas de todos sus componentes para evitar desprendimientos del material en el sustrato; además hay que manipularlos adecuadamente para tener medidas confiables.

Otro aspecto que he extraído como conclusión del trabajo realizado trata sobre la gran importancia de que exista el conocimiento de los trabajos de grado realizados por los demás tesis dentro del programa o en otros programas de la Universidad; esto permitiría favorecer alianzas que beneficien el desarrollo de los trabajos de grado. Concretamente en este trabajo, gracias a la Ingeniera Carol Aguilar y a lo que realizó en su trabajo de grado, fue posible construir un horno para ubicarlo dentro de la celda sellada.

Finalmente, como gran conclusión de este trabajo, se puede mencionar que se diseñó, ensambló y utilizó un equipo que permitió determinar la capacidad sensora de gases de un material activo, el  $\text{SnO}_2$ . La versatilidad de este equipo permitiría

su uso en el control de calidad de materiales activos cuya funcionalidad fuera detectar gases nocivos, tóxicos y/o explosivos.

## **CAPITULO 7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.**

- [1] Keith J. Laidler, John H. Meiser, "Fisicoquímica", Compañía Editorial Continental, 1997.
- [2] W. Kauzmann, "Teoría cinética de los gases", Volumen I, Editorial Reverte S. A., 1998.
- [3] Samuel H. Maron, Carl F. Pruton, "Fundamentos de fisicoquímica", Editorial Limusa, 1999.
- [4] Bruce R. Munson. Donand F. Young, Theodore H. Okiishi, "Fundamentals of fluid mechanics", John Wiley & Sons Editor Group, 1999.
- [5] John F. O'Hanlon, "A User's Guide to Vacuum Technology", Wiley-Interscience publication, 1980.
- [6] Antonio C. Solé, "Instrumentación Industrial", Alfaomega Editores, 1998.
- [7] Laura E. Talavera, Mario Farías, "El vacío y sus aplicaciones", Editorial La Ciencia / 131 desde México, 1995.
- [8] T. R. Dickson, "Química enfoque ecológico", Editorial Limusa, 2000.
- [9] Kousuke Ihokura, Joseph Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor", CRC Press, 2000.
- [10] Frank A. Cotton, "Química Inorgánica Avanzada", Limusa Noriega Editores, 2001.
- [11] Sergio Fuentes, Gabriela Díaz, "Catalizadores: la piedra filosofal del siglo XX", Fondo Cultura Económica de México, 1997.
- [12] Joan A. Roca, Núria T. Coromina, "Óptica Instrumental", Alfaomega Editores, 2000.
  
- [13] Noboru Yamazoe, Kengo Shimano, "Theory of power laws for semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators.
- [14] Alejandra Montenegro, "Obtención de sensores de gas a partir de los sistemas estaño-antimonio y estaño-bismuto", Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Física, Universidad del Cauca, Departamento de Física, 2006.

[15] Nathalie Marcela, "Sensores de gas obtenidos de soluciones solidas de SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>", Trabajo de grado para optar al titulo de Ingeniera Física, Universidad del Cauca, Departamento de Física, 2007.

[16] Carol J. Aguilar, "Caracterización de Arcillas Caolíticas del Departamento del Cauca para la Obtención de Materiales Cerámicos", Trabajo de grado para optar al titulo de Ingeniera Física, Universidad del Cauca, Departamento de Física, 2008