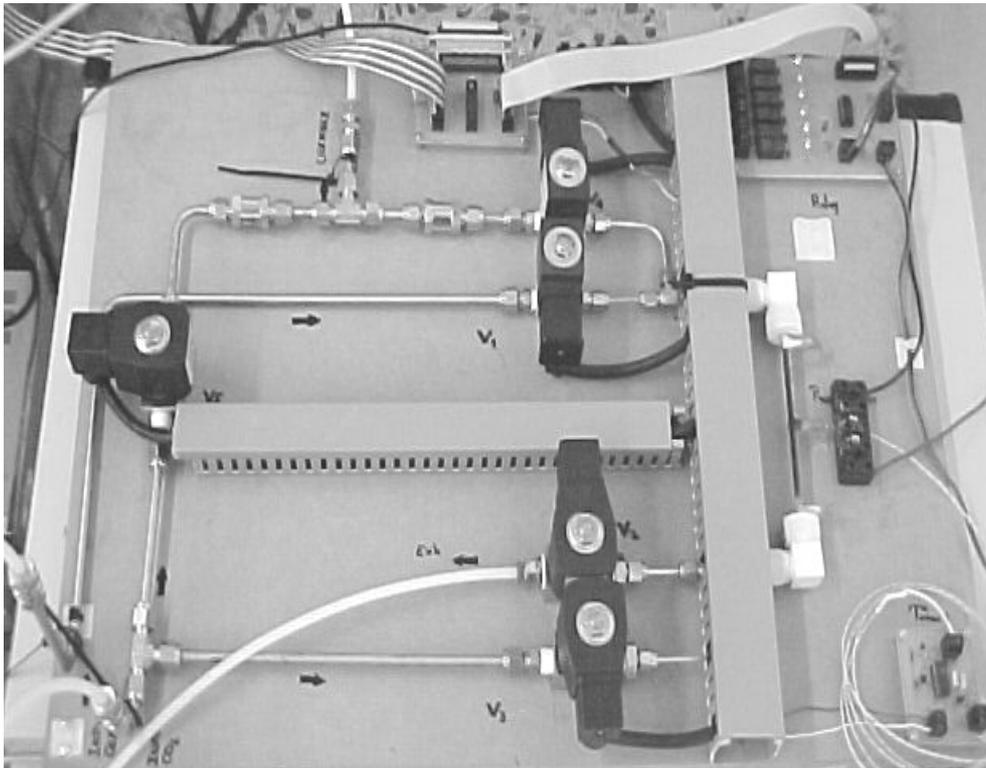


# CAPÍTULO 3

## *Aumento de la sensibilidad mediante un sistema de desorción térmica*



## 3.1 Introducción

### 3.1.1 Antecedentes

Actualmente existe una creciente presión social sobre el control de calidad y el aumento de seguridad en cualquier producto alimenticio, presión que se traduce en una normativa cada vez más exigente que diferentes gobiernos y asociaciones van introduciendo paulatinamente.

El caso en el que se ha trabajado en nuestro laboratorio está relacionado con el control de calidad y de seguridad en la producción de CO<sub>2</sub>, concretamente en la detección de gases contaminantes en su flujo. El tema es de gran interés porque en la industria de bebidas carbonatadas, y especialmente en los productos de sodas y cervezas, se quiere controlar con especial cuidado la calidad del CO<sub>2</sub> utilizado. La calidad del producto depende de la presencia o ausencia de interferentes como el oxígeno, hidrocarburos aromáticos (es decir, Metano, Benceno, Tolueno y Xileno) y compuestos sulfurados (dióxido de sulfuro y sulfuro del hidrógeno) [1].

Contaminante	Máxima concentración permitida
Agua	8 ppm
Aldehídos totales	200 ppb
Amoniaco	2 ppm
<b>Benceno</b>	<b>20 ppb</b>
Dióxido de nitrógeno	500 ppb
Dióxido de sulfuro	2 ppm
Hidrocarburos pesados	1 ppm
Hidrocarburos volátiles	20 ppm
Metano	30 ppm
Monóxido de carbono	2 ppm
Nitrógeno	40 ppm
Oxido nítrico	2.5 ppm
Oxígeno	9 ppm
Sulfuro de hidrogeno	500 ppb

*Tabla 3.1: Contaminantes típicos con sus máximas concentraciones en un flujo de CO<sub>2</sub> de 99.95 % de pureza*

En el caso concreto del benceno, es importante destacar que la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional, OSHA (Occupational Safety and Health Administration) y la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), recomiendan que la exposición en los lugares de trabajo debe estar entre entre 1 ppm (8 horas) y hasta 10 ppm en periodos de tiempo muy cortos. Otras organizaciones más estrictas como la Agencia de protección ambiental, EPA (Environmental protection Agency) recomiendan un límite de 5 ppb (partes por billón americano) de benceno en el agua [2,3]. La tabla 3.1 presenta las

máximas concentraciones permitidas por algunos de estos contaminantes, tal y como lo establece la ISBT (International Society of Beverage Technologists) [4].

Debido a que el CO<sub>2</sub> se encuentra en varios tipos de bebidas, estos contaminantes pueden traer problemas graves y/o irreversibles tanto de salud como económicos si no se detectan y controlan a tiempo. Es por esto que en la actualidad existen instrumentos de muy alto coste para el control de calidad del CO<sub>2</sub> en la planta de producción [5,6]. Sin embargo, durante los periodos de almacenaje, transporte y uso en su destino final, el producto puede ser contaminado sin que actualmente se monitorice esta posible eventualidad.

El trabajo que se presenta se ha desarrollado en el marco de colaboración con una empresa gasística del sector, una de las principales productoras de CO<sub>2</sub> de la zona. El objetivo de este trabajo es desarrollar un sistema para la detección de compuestos contaminantes en CO<sub>2</sub>, principalmente compuestos aromáticos en bajos niveles de concentración (ppb's). Para cumplir este propósito, y a modo de demostración, se ha pretendido diseñar y construir un sistema de olfato electrónico con la suficiente sensibilidad para detectar benceno en los rangos establecidos por la ISBT (concretamente, concentraciones de entre 10 a 20 ppb en el flujo de CO<sub>2</sub>).

La colaboración con dicha empresa comenzó con un análisis del estado del arte. A partir de él se hizo un completo estudio de viabilidad para determinar si un equipo con sensores de gases semiconductores y un sistema de preconcentración ó desorción térmica podría ser útil en la detección de hidrocarburos en un flujo de CO<sub>2</sub>, siendo el benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) el volátil principal a detectar en decenas de ppb. Este estudio constató la viabilidad de diseñar un prototipo capaz de satisfacer las necesidades de la empresa. Para cumplir con las tareas planteadas se realizaron diferentes rondas de medidas, incluyendo otros contaminantes (es decir, metanol, metano, argon etc.), que permitieron evaluar de forma exhaustiva todos los aspectos claves del instrumento. Para llevar a buen término el reto propuesto se estudiaron diferentes sistemas de control de flujo y sobre todo técnicas de acondicionamiento de la muestra y de desorción térmica.

Por esta razón en este capítulo se mencionan la mayoría de las técnicas de preconcentración encontradas en la literatura basada en la desorción térmica de analitos. Así mismo, en este apartado se describe la construcción del prototipo, se presentan los resultados obtenidos con las pruebas experimentales y se evalúan los diferentes métodos de pre-procesado y técnicas de reconocimiento de patrones (PARC) que al final dieron los resultados esperados en la detección de benceno en un flujo de CO<sub>2</sub>.

### **3.1.2 Objetivos**

Como ya se ha comentado anteriormente, el objetivo principal del trabajo que se presenta en este capítulo es diseñar un equipo de pre-concentración por desorción térmica, utilizando un conjunto de sensores de óxidos metálicos, que permita detectar e identificar la presencia de benceno en concentraciones entre 10 y 20 ppb en un flujo de CO<sub>2</sub> con una pureza superior al 99.95%. El equipo debe ser capaz de trabajar con la dificultad añadida de la presencia de otros compuestos interferentes, que aunque no es necesario identificar, no deben modificar la lectura de la concentración de benceno.

Este objetivo se puede dividir en dos fases claramente diferenciadas:

- La primera fase del desarrollo pasa por el diseño de un prototipo que permita alcanzar esta meta. En primer lugar, se realizará un estudio exhaustivo para determinar los sensores más adecuados para la aplicación. A continuación se realizará una búsqueda bibliográfica para identificar el mejor adsorbente y la manera de utilizarlo (temperaturas, flujos, etc.). Finalmente, se caracterizará todo el sistema optimizando sus parámetros operativos (por ejemplo, los diferentes ciclos de medidas tanto para adsorción y desorción), llegando de esta forma a obtener el comportamiento deseado que debe permitir cumplir las especificaciones iniciales del prototipo.

Por otro lado, es fundamental que el prototipo realice esta tarea de la forma más automatizada posible. La automatización se realizará por medio de una tarjeta de adquisición de datos de bajo coste que permita conectar por medio de una interface los diferentes componentes del diseño, como son la cámara de sensores, el sistema de control de temperatura y el conjunto de electroválvulas.

- Una vez construido el prototipo, la segunda fase tiene por objetivo evaluar sus posibilidades como sistema detector de benceno. No hay que olvidar que el sistema final debería, idealmente, tener la robustez y fiabilidad que la industria demanda, además de poderse integrar en la línea de producción de CO<sub>2</sub> realizando mediciones on-line.

Por lo tanto, con las medidas realizadas se aplicarán diferentes métodos de pre-procesado y procesado de datos como el análisis de componentes principales (PCA) y redes neuronales fuzzy ARTMAP, para ver si el sistema es capaz de identificar benceno a bajas concentraciones entre las medidas de CO<sub>2</sub> puro, además de la presencia de otros interferentes.

Con los resultados evaluados se debe determinar si finalmente es posible que dicho instrumento se pueda construir con un coste de adquisición y operación suficientemente bajo, de forma que su comercialización sea una operación rentable. Además, si su tamaño, robustez y fiabilidad son los esperados, el equipo final tendría la posibilidad de ser operado en la sede de cualquier cliente a los que sirve la empresa suministradora desde su línea de producción de CO<sub>2</sub>.

## **3.2 Estado del arte**

Hoy en día los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) son analizados rutinariamente con instrumentos de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS), con los cuales se obtiene una buena sensibilidad (alrededor de 0.2 ppb) en la separación entre diferentes mezclas de muestras aromáticas. Idealmente pueden ser usados para la identificación y cuantificación de una gran variedad de compuestos volátiles. Dentro de los VOC's más analizados se incluyen los hidrocarburos alifáticos ( $nC_{12}$ - $nC_{14}$ ), hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno entre otros), y otros compuestos como isopreno, monoterpenos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos grasos, aminas, compuesto sulfurados, ésteres e hidrocarburos halogenados.

A pesar de ello, estos métodos clásicos de análisis de muestras presentan algunos inconvenientes muy serios, como el gran tamaño del equipo que impide su portabilidad para realizar análisis en campo, su alto costo económico, y la necesidad de ser operados por personal cualificado.

Debido a la creciente importancia de los VOC's, en los últimos años se han desarrollado métodos más rápidos y prometedores para el análisis de contaminantes orgánicos en el aire [7,8].

### **3.2.1 Sistemas de muestreo**

Algunos de los procesos de medida utilizados actualmente requieren transportar muestras de aire a un laboratorio para su análisis. Una de las desventajas de estos métodos es la gran cantidad de volumen de muestra necesaria para el análisis, debido a la posibilidad de que se produzcan contaminaciones y fugas durante su transporte. Por otro lado, estos métodos sólo son apropiados para muestras con concentraciones elevadas. Entre estos métodos se encuentran los propuestos por la EPA (Environmental Protection Agency), basados en el uso de bolsas tedlar (método de muestreo 0040) [9,10].

Los métodos de muestreo ideados para tomar grandes volúmenes de muestras de aire son muy usados para especies apolares (por ejemplo, VOC's desde el  $C_2$  hasta  $C_{10}$ ), pero no son adecuados para los compuestos con punto de ebullición más altos o compuestos polares, que pueden ser diluidos o parcialmente recuperados mediante un instrumento de muestreo. Esto constituye una limitación seria para este tipo de muestreadores, puesto que los compuestos polares y menos volátiles están presentes en cantidades significativas en zonas industriales y urbanas (p.e., fenol, benzaldehído, ácido acético, aldehídos).

Según [11], los VOC's polares biogénicos como los monoterpenos, debido a su reactividad, son difíciles de recuperar cuantitativamente de los sistemas de muestreo (Ej: recipientes de acero inoxidable).

Alternativamente, es posible tomar la muestra directamente en un adsorbente sólido y analizarla en línea, como por ejemplo mediante un método de pre-concentración junto con cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas. De los diferentes métodos de muestreo de sustancias volátiles en aire los más implementados se basan en la utilización de adsorbentes, en los que los VOC's quedan retenidos.

Los métodos de pre-concentración de analitos suelen ser usados con el objetivo de aumentar la sensibilidad de un sistema analizador (GC ó sensores de gases), incrementando el nivel de concentración de las muestras. En este trabajo se describen brevemente algunos de los métodos para el análisis de VOC's ya que existen un gran número de métodos usados en la práctica, especialmente en el área de la química analítica.

Existen muchas aplicaciones para estos métodos, como por ejemplo en el análisis de compuestos aromáticos, análisis de control de calidad del aire, agricultura y en otros campos, [12, 13, 14, 15]. En el presente trabajo se ha utilizado un método de pre-concentración de analitos usado generalmente en GC, pero aplicado en este caso a sensores de gases, considerando las ventajas que presenta.

En la tabla 3.2 se describen algunos métodos de toma de muestras en aplicaciones con hidrocarburos aromáticos, así como las ventajas y desventajas de cada uno de ellos según indicaciones de la EPA.

La mayoría de estos métodos están basados principalmente en el uso de adsorbentes sólidos donde quedan retenidos los analitos de interés, como es el Tenax o el Carbopack entre otros. Para utilizar estos métodos es necesario tener controlados algunos aspectos clave como son:

- La selección del adsorbente adecuado para cada compuesto aromático.
- La estimación y análisis de la naturaleza y cantidad de la muestra.
- La revisión experimental del proceso con sucesivas repeticiones del análisis hasta optimizar el proceso.

Método	Aplicación (analito)	Tipo de Muestreo	Limite de Detección	Ventaja/Desventaja
TO-1	VOC's con puntos de ebullición entre 80 y 200 °C  Benceno Tolueno Xileno	Adsorción en Tenax y análisis GC-FID ó GC-MS	0.01-100 ppb	<b>Ventajas:</b> - Muestreo de Volúmenes grandes - Bajos limites de detección <b>Desventajas:</b> - Formación de partículas - Se requiere limpieza rigurosa del adsorbente
TO-14A	VOC's (No polares)  Tolueno Benceno	Muestreo con carbón activo. Análisis por GC-FID o GC-MS	0.2- 25 ppb	<b>Ventajas:</b> - Muestreo simple - Buena base de datos de control de calidad - Tecnología de muestreo <b>Desventajas:</b> - Los componentes de la muestra pueden ser adsorbidos o descompuestos por interacción con las paredes del filtro activo
TO-17	VOC's (Polares y no polares)  Alcoholes Cetonas Benceno	Multi-adsorbentes y análisis por GC-MS	0.2-25 ppb	<b>Ventajas:</b> - la disposición de los adsorbentes minimiza la contaminación por otros componentes de la muestra. - Permite el análisis de los VOC's polares <b>Desventajas:</b> - Requiere una limpieza rigurosa del adsorbente - No permite análisis múltiples - Algunos VOC's se desorben con dificultad

Tabla 3.2: Características de los métodos EPA para el análisis de VOC's en aire

Existen algunos pasos comunes para toda aplicación de análisis a partir de muestras retenidas. Estos pasos imprescindibles se detallan a continuación:

- Purga en seco de un tubo adsorbente con aire, y aplicación de gas inerte antes del análisis para eliminar posibles vapores de agua.
- Rápida desorción del tubo adsorbente, e inyección y transferencia de analitos.
- Separación de componentes con alta resolución a una columna cromatográfica.

- Medida por espectrometría de masas con detectores de GC ó detectores de llama ionizada, FID (Flame ionization detector).

El proceso de muestreo consiste, básicamente, en almacenar la muestra gaseosa en algún tipo de contenedor o recipiente, para luego ser analizada con el instrumental adecuado. Entre ellos podemos destacar los siguientes sistemas:

- **Bolsas Tedlar**
- **Sistema de flujo continuo**
- **Muestreo de espacio de cabeza estático, SHS (Static headspace Sampler)**
- **Muestreo de espacio de cabeza dinámico DHS (Dinamic headspace Sampler) con una etapa de purga y trampa (P&T)**

### 3.2.2 Sistemas de pre-concentración

Actualmente existen diferentes métodos de pre-concentración de analitos que pueden ser usados con el objetivo de mejorar la sensibilidad de un sistema detector. Estos métodos se pueden utilizar si existe la posibilidad de disponer de grandes volúmenes de muestra. En la tabla 3.3 se presenta una breve descripción de algunos métodos de pre-concentración junto con algunas de las ventajas y desventajas mencionadas en la literatura [16-19]. Es importante resaltar la existencia de diferentes métodos que permiten el análisis con sensores químicos según se trabaje con muestras gaseosas o con muestras líquidas. Los métodos de desorción térmica basados en materiales sólidos son los más apropiados para la gran mayoría de aplicaciones en fase gas mediante sensores químicos [20,21].

La pre-concentración criogénica (refrigeración a temperaturas extremadamente bajas) desde el aire a menudo deja condensación de agua y por lo tanto presenta un gran problema en el momento del análisis. En el caso de una medida con sensores, la presencia de agua o humedad deben ser neutralizadas. Por lo tanto, el método de pre-concentración debería combinarse con un método de pre-acondicionamiento de la muestra, especialmente cuando se trata de dar selectividad al sistema sensorial. Para el muestreo desde sustancias líquidas ó sólidas, la pre-concentración se realiza utilizando sistemas de purga y trampa (Purge and Trap”).

Los dos métodos más utilizados en los que se produce la extracción de analitos desde un material sólido son el SPME (Solid Phase Microextraction), y desorción térmica (DT).

<b>Método de Pre-concentración</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>
<b>Desde la fase Gas</b>		
Desorción Térmica (DT)	Alta capacidad de muestreo Muestreo automático Fácil de operar “On-line” Bajo costo	Necesita calibración para análisis cuantitativo
Trampa Criogénica	Instalación Simple	Condensación de agua, costoso y voluminoso
<b>Desde líquidos o sólidos</b>		
Purga y trampa (P&T) (DHS)	Alta sensibilidad	Tiempo de muestreo elevado
Extracción por disolvente	Alta capacidad de recuperación	Necesita remover analitos con constante con purga
Extracción en fase sólida (SPE)	Alta capacidad de recuperación	Necesita remover los disolventes para medir con sensores químicos
Micro extracción en fase sólida (SPME)	Buena capacidad de Muestreo	Baja capacidad, bajo volumen de muestreo

*Tabla 3.3: Métodos de Pre-concentración*

### **3.2.3 Sistemas basados en la Desorción Térmica (DT)**

El concepto de la desorción térmica o termo-desorción consiste en atrapar (adsorción) volátiles presentes en muestras gaseosas desde un dispositivo pre-concentrador, para luego desorberlas térmicamente y arrastrarlas a través de un chorro de gas portador hasta el instrumento de detección. En la mayoría de los casos se usan junto a una trampa adicional comúnmente llamada “cryo-trap” [22,23]. La desorción térmica permite la pre-concentración a partir de una gran cantidad de volumen de gas, lo cual es fundamental en el análisis de trazas de contaminantes.

#### **3.2.3.1 Principio de funcionamiento**

En el proceso de extracción, las muestras son calentadas a temperaturas de ebullición (por ejemplo, 80 °C para el benceno y 111 °C para el tolueno) sobre un flujo de gas inerte que permite extraer y transportar los VOC’s hacia un detector de forma rápida y directa. Este proceso se conoce como extracción dinámica.

Mediante este método los compuestos pueden ser transferidos directamente desde la muestra original al analizador con un pulso de desorción térmica, lo cual permite que esta aproximación sea útil en un buen número de aplicaciones prácticas.

Algunos sistemas de desorción térmica contienen un mecanismo de enfoque para concentrar los analitos desorbidos del tubo adsorbente. Entre ellos, los más importantes son los basados en adsorbentes sólidos o la Cryo-focalización capilar.

Con estas técnicas, tras desorber una cierta cantidad de analitos desde un adsorbente sólido, el focalizador (ubicado frente a este) es enfriado eléctricamente. Tras este enfriamiento, luego el focalizador es rápidamente calentado para desorber la totalidad de la muestra. Con esta técnica el 99% de los analitos se desorben durante los primeros segundos.

Por otro lado, en un dispositivo pre-concentrador es posible evitar la influencia de la humedad u otros interferentes. Las desventajas de esta aproximación radican principalmente en la formación de partículas sobre el dispositivo trampa, y la posibilidad de la contaminación de la muestra. La forma de evitarlo es aplicando al adsorbente una corriente de aire seco durante un tiempo suficiente antes de realizar cualquier medida. Por lo que respecta a la humedad, existen diferentes técnicas experimentales que en la actualidad permiten monitorizar directamente el proceso de eliminación de la humedad [24]. También es posible solucionar el problema generando un fuerte calentamiento dentro del ciclo de operación.

Una importante ventaja de este método, es la facilidad de automatización y la gran capacidad de recuperación, revirtiendo en un incremento en la sensibilidad del sistema sensor. La desorción térmica puede ser realizada en diferentes tiempos y en localizaciones separadas.

Resumiendo, los sistemas de desorción térmica, comparados con otros métodos de extracción de volátiles, presentan las siguientes ventajas:

- Pueden incrementar la sensibilidad en más de 200 veces.
- No necesitan preparación manual de la muestra.
- No presentan interferencias debidas a solventes.
- Mayor eficiencia de adsorción.
- El ciclo de vida del adsorbente es elevado.
- Pueden ser 100 % automatizables.

- **Materiales de adsorción para la pre-concentración de analitos**

En la tabla 3.4 se describen algunos materiales adsorbentes usados en la desorción térmica. En ella se describen las diferentes propiedades de los materiales y sus posibles aplicaciones. En un futuro próximo, los adsorbentes jugarán un papel importante en la miniaturización de los analizadores de gases. Por ejemplo, ya se han publicado estudios con sistemas GC micromecanizados [24, 25].

La mayoría de los adsorbentes también se usan como fase estacionaria en cromatografía de gases [26,27]. Los materiales comúnmente usados para la pre-concentración tienen la propiedad de ser más o menos selectivos en el momento de la adsorción del analito, como por ejemplo los polímeros porosos, materiales adsorbentes de carbón (activo, grafitizados, tamices moleculares) y silica entre otros. Los polímeros como el Tenax TA también son usados para instrumentos basados en desorción térmica, en particular para la acumulación de analitos polares.

De todas formas, para la detección de benceno, se han estudiado fundamentalmente dos tipos de adsorbentes que por literatura eran más afines al contaminante a detectar:

- *Carbones grafitizados*: Los carbones grafitizados son materiales con una superficie homogénea y no contienen microporos. Adsorben los compuestos desde su superficie externa basándose en el tamaño molecular y la forma de la molécula adsorbente. La adsorción de compuestos polares en la superficie del carbón no es importante debido a tratamientos preliminares de calentamiento a altas temperaturas (1000 °C) en un flujo de hidrogeno que los convierte en hidrofóbicos (repelen el agua).

- *Carbones de tamices moleculares*: El carbón molecular se caracteriza por tener microporos y gran área superficial que permite conseguir una alta retención de compuestos, pero pueden ser fácilmente contaminados por impurezas del aire. Cuando el agua es adsorbida por un tamiz molecular, se causa una reducción del tiempo de retención. Sin embargo el agua puede ser eliminada por un calentamiento de un par de horas a 300 °C. Normalmente, el tamiz molecular no se usa para separaciones de C<sub>2</sub>. Los compuestos con altos puntos de ebullición son adsorbidos y pueden ser eluidos usando técnicas de purga con gas inerte.

Debido a este estudio se ha determinado que el adsorbente principal que utilizaremos para la aplicación es de carbón grafitizado, tipo Carbopack. Sin embargo, aunque no se implementaron en este trabajo los carbones de tamices

moleculares (Ej: Carboxen), pueden ser estudiados con detalle en un futuro trabajo.

Tipo de Material	Nombre	Propiedades	Aplicación
<b>Carbón grafitizado</b>	<i>Carbopack</i> <i>Carbotrap</i>	No poroso, hidrofóbico, tamaño de partícula (Mesh) variable. Alta recuperación de los analitos. Buena Estabilidad térmica. Áreas de superficie variadas.	Substancias orgánicas, Contaminantes de aire.
<b>Carbón de tamices moleculares</b>		Area de superficie específica: 5-100 m <sup>2</sup> /g, poroso, hydrofóbico.	Adsorción específica dependiente de la forma del poro y tamaño.
	<i>Carboxen</i> ( <i>Ambersob</i> )	Área de superficie 400-500 m <sup>2</sup> /g	Pequeñas moléculas en aire para altas humedades.
	<i>Carbosieve III</i>	Área de superficie: 820 m <sup>2</sup> /g, poros definidos 1.5-4 nm.	Alto volumen de saturación.
<b>Carbón Activo</b>		Área de superficie: 1100 m <sup>2</sup> /g, térmicamente estable, menos hidrofóbico, grupos polares.	Altos puntos de ebullición. Alta capacidad de adsorción.
<b>Polímeros porosos, resinas sintéticas</b>	<i>Tenax TA</i>	Oxido polimérico, estable hasta los 350 °C, Área de superficie 35 m <sup>2</sup> /g, afinidad polar (H <sub>2</sub> O) baja. Hidrofóbico.	Substancias volátiles y semi-volátiles, no polares HC, C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> en aire.
	<i>Tenax GR</i>	30% grafito	Alto volumen de retención, C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub> en aire.
<b>Polímeros</b>	<i>PDMS</i>	Polydimethylsiloxane (no polar), polyaminopropylmethylsiloxane (polar, básico), PCPMS (polar)	Substancias polares y semi-volátiles, alto peso molecular.
<b>Adsorbente inorgánico "Silica gel "</b>	<i>Porasil</i>	Superficie < 750 m <sup>2</sup> /g	Analitos polares.

Tabla 3.4: Materiales comunes de adsorción

#### - Selección del adsorbente

La selección del adsorbente está basada en las características del analito de interés, así como también en las condiciones de adsorción y desorción de los materiales adsorbentes. La capacidad de adsorción para algunos de estos

materiales es conocida por las especificaciones que brinda el fabricante (volúmenes de saturación o “breakthrough volume”). Sin embargo, existe muy poca información sobre la capacidad de desorción. Los adsorbentes comerciales más utilizados en aplicaciones de muestras de aire son los siguientes:

- **Carbón grafitizado:** Carbo-pack y Carbotrap
- **Polímeros porosos:** Tenax TA, Tenax GR
- **Tamices moleculares de carbono:** Carboxen, Carbosieve

Las propiedades más importantes en los materiales de adsorción para la pre-concentración de la muestra son las siguientes:

- Estabilidad e inercia térmica a través del analito.
- Alta capacidad de adsorción y cinética rápida de desorción.
- Baja afinidad polar con el agua.

Al utilizar un material de adsorción para la pre-concentración de analitos es importante determinar la cantidad y el tipo de adsorbente necesario para cada aplicación. Por este motivo, según las aplicaciones, esta cantidad puede ser seleccionada usando el volumen de saturación ( $V_s$ ), ó “*Breakthrough Volume*”, para un material específico. El cálculo de este parámetro es independiente del montaje experimental, y es usualmente expresado en Litros/gramo. Este parámetro también es referenciado como el volumen de retención (método EPA TO-1), y también como el volumen de retención específica [28,29].

El parámetro es definido como el volumen de gas portador por gramo de material adsorbente que causa que moléculas de analito migren desde un extremo del adsorbente hasta el otro extremo del material a una determinada temperatura.

El  $V_s$  puede ser calculado usando volúmenes ó tiempos de retención y parámetros de instrumentación. También diferentes investigadores han propuestos diferentes técnicas para calcular este importante parámetro [30, 31, 32].

En la figura 3.1 se describe este concepto, donde se esquematiza un tubo de desorción térmica con material adsorbente con los parámetros del  $V_s$ , en donde se destacan principalmente el volumen de retención ( $V_R$ ), tiempo de retención ( $T_R$ ), peso del adsorbente ( $W_a$ ), y el volumen total de elución del analito ( $V_F$ ). Es importante mencionar que no todos los fabricantes dan información sobre los volúmenes de saturación de los materiales de adsorción para diferentes tipos de analitos.

Dos son los valores importantes en el momento de conocer el volumen de saturación. El primero es cuando el analito comienza ser eluido fuera del adsorbente ( $V_B$ ). Este volumen es llamado volumen seguro de la muestra [33, 34] o volumen inicial de elución [35]. Cuando las muestras son adsorbidas dentro del adsorbente, este volumen seguro de la muestra (L/gramos) no debería excederse con el objetivo de atrapar todos los analitos sobre el adsorbente. El segundo valor a tener en cuenta, es el valor completo del volumen de elución de la muestra ( $V_F$ ). Este es el volumen de gas a una temperatura particular, en que la muestra es completamente eluida fuera del adsorbente. Ambos volúmenes por gramo de adsorbente, tanto el  $V_B$  como el  $V_F$ , pueden ser predichos desde el volumen de saturación que es determinado por diferentes métodos de cálculo.

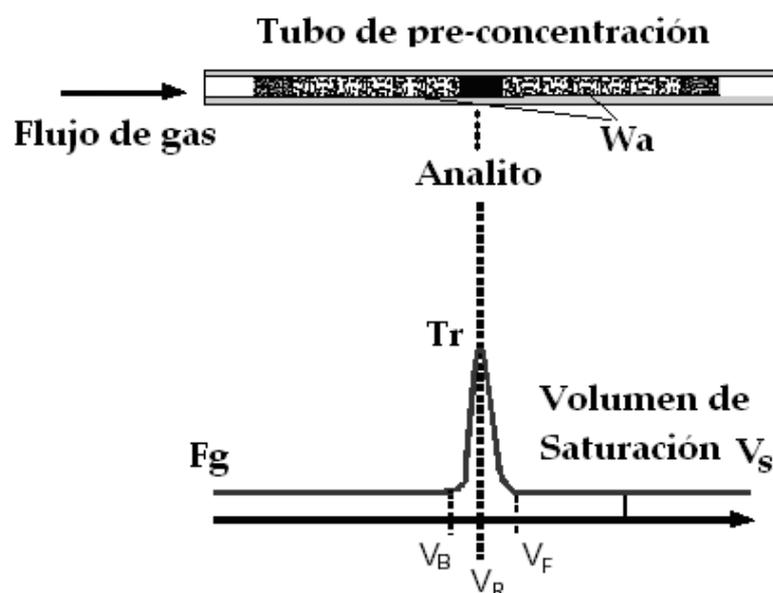


Figura 3.1: Diagrama para determinar el volumen de saturación ( $V_s$ )

Una forma simple de calcular el  $V_s$ , es a partir de la siguiente aproximación:

$$V_s = \frac{T_r \times F_g}{W_a} \quad (1)$$

donde los parámetros  $T_r$  (min), corresponden al tiempo de retención del analito multiplicado por el flujo del gas portador  $F_g$  (ml/min), y dividido por el peso del adsorbente ( $W_a$ ) expresado en gramos.

En el campo médico existen múltiples aplicaciones en las que se utilizan estos sistemas [36], como en el análisis de la respiración [37, 38] o la halitosis [39]. Actualmente estos sistemas se utilizan frecuentemente con instrumentos de GC-MS [40,41]. Es por eso que existen una gran variedad de materiales para realizar trampas ("trap") de adsorción, siendo similares a los de purga y trampa ya que

tienen el mismo principio de funcionamiento en la desorción. Por lo general, estas trampas pueden ser acopladas a la mayoría instrumentos comerciales [42 - 46].

### **3.2.3.2 Equipos y aplicaciones**

Aunque en la actualidad los métodos de pre-concentración y desorción térmica se usan principalmente en cromatografía de gases, es cierto que la utilización de estos métodos con sistemas de olfato electrónico basados en sensores de gases está dando resultados positivos en algunas aplicaciones. Existen varios instrumentos de medida basados en sensores de gases acoplados a métodos de DT cuyos resultados han sido publicados por diferentes autores [47-51].

Estos aparatos están basados en el uso de diferentes tipos de sensores de gases, tales como los de ondas de superficie acústica “Surface Acoustic Wave sensors (SAW) recubiertos por polímeros [52]. También se ha publicado el uso de matrices de sensores basadas en microbalanzas de cuarzo (QMB) con una unidad de pre-concentración integrada, combinación que reduce el umbral de volátiles detectable [53].

Otras publicaciones describen el incremento de la sensibilidad de los sensores usando diferentes trampas capilares [54] o una unidad de desorción térmica por medio de una etapa de adsorción con capa porosa [55]. Los trabajos más recientes se han realizado para intentar disminuir el tamaño de la unidad de desorción térmica para poder acoplarla a una matriz de sensores de gases, y de esta forma hacer el conjunto lo más portable posible [56, 57,58].

#### **- Análisis a través de tubos pre-concentradores**

Es importante destacar que el sistema que se ha diseñado en el seno de este proyecto está basado en la misma filosofía utilizada en la mayoría de los trabajos realizados en los últimos años en esta línea, principalmente con instrumentos de medición a través de GC-MS, FID o sensores de gases, aunque con diferentes materiales para la desorción térmica. A continuación se describen algunos de los trabajos que han inspirado el diseño de nuestro prototipo:

- *Leonello Dori* [59], describe un proceso de desorción térmica acoplado a una columna cromatográfica para la separación de diferentes analitos en la detección de compuestos BTX (Benceno, Tolueno y Xileno), con bajos umbrales de concentración.

En la figura 3.2, se observa la incorporación de esta técnica en un sistema basado en sensores de óxidos metálicos de estado sólido, el cual se ha probado

en la detección de los tres hidrocarburos mencionados en concentraciones de ppb's. Los sensores usados en este caso son de SO<sub>2</sub> micro-mecanizados de película fina, fabricados con una membrana muy fina de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

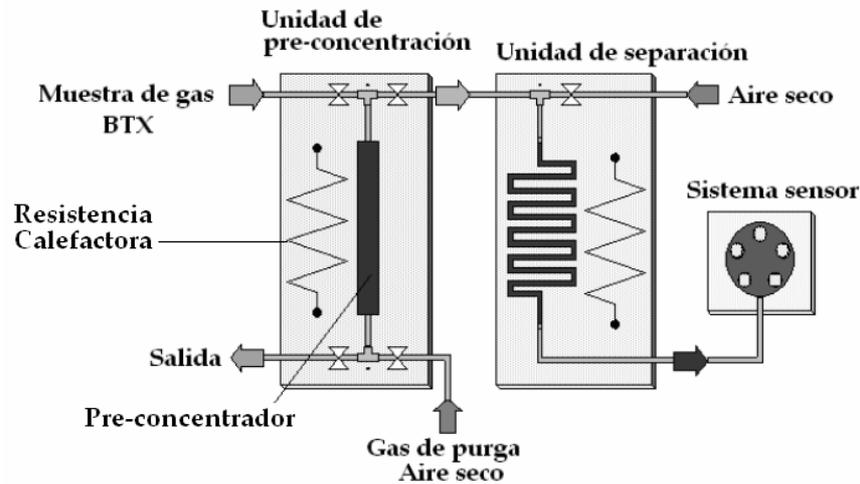


Figura 3.2: Dibujo esquemático de un sistema que contiene una unidad de desorción, y una unidad de separación de analitos

En la etapa de adsorción los compuestos BTX son retenidos en un tubo pre-concentrador. Tras esta fase las electroválvulas cambian su estado para alinearse con un flujo de gas portador (aire sintético), y la trampa de adsorción. Se inicia entonces la etapa de desorción, en la cual un flujo de gas inerte barre los analitos desde los materiales de pre-concentración (carboncillos adsorbentes) que retienen los VOCs. Al mismo tiempo el tubo se calienta a una temperatura de desorción durante un periodo de tiempo adecuado y al final el contenido de flujo de analitos es desplazado hacia la columna cromatográfica, elemento que asegura la separación de los contaminantes.

- En la figura 3.3 se presenta un sistema muy distinto [43]. Dicha figura muestra una unidad de desorción térmica para el análisis de VCO's en aire ambiente y para muestras gaseosas. El sistema desarrollado fue pensado con el objetivo de pre-concentrar vapores orgánicos en muestras de aire de gran volumen, y de esta forma enviarlos a través de un flujo de aire a una columna cromatográfica de separación para su posterior detección por medio de un FID.

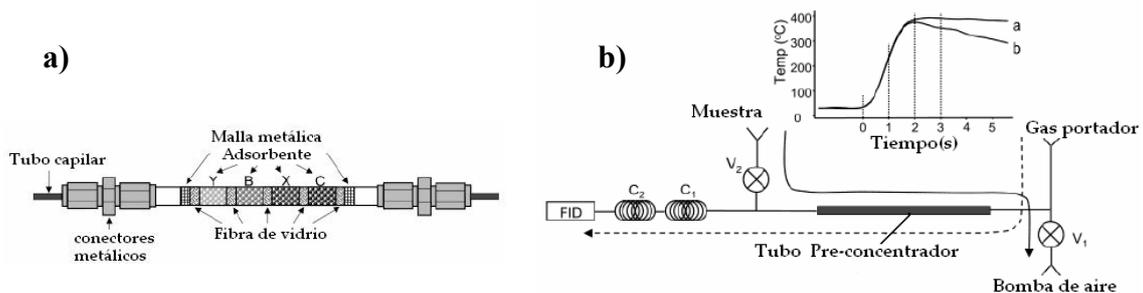


Figura 3.3: (a) Tubo pre-concentrador, (b) Sistema experimental de medida

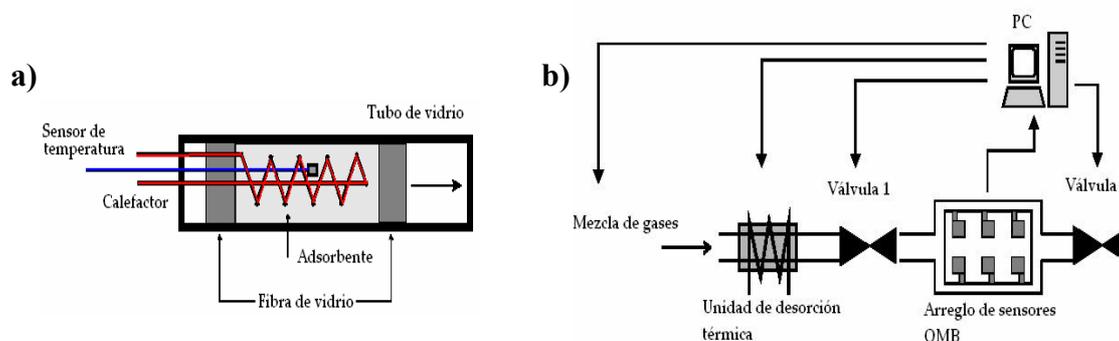
El módulo de desorción térmica consiste en un tubo de inconel 600 (80 mm de largo y 1.35 de diámetro interno) usado como resistencia calefactora para la etapa de desorción y cuatro materiales para la adsorción de analitos ubicados internamente en el tubo pre-concentrador (Ver figura 3.3 (a)). Los tipos de adsorbentes (con 2.2 mg cada uno) fueron el Carbopack B, Carbopack C, Carbopack X y Carboxen 1000.

En la figura 3.3 (b) se puede ver una línea sólida que indica el trayecto de la muestra debido a la bomba de aire cuando las electroválvulas (V1 y V2) están activadas en la etapa de adsorción de la muestra. La línea en forma quebrada representa el suministro del gas portador al FID (Flame ionization detector), mostrando la trayectoria del flujo cuando las electroválvulas conmutan para la inyección de la muestra y posteriormente la separación de los analitos. Al final la desorción se realiza en 1.5 segundos, alcanzando temperaturas cercanas a los 350 °C.

- En [38] se describe una aplicación basada en sensores de gases (QMB) pensada para la detección de amoníaco en espacios cerrados para animales. Como la sensibilidad estimada de cada uno de los sensores es alrededor de 10 ppm y el rango de detección de la aplicación es de 1 ppm, era necesario incrementar la sensibilidad ubicando una unidad de pre-concentración en serie con la matriz de sensores.

La unidad de desorción térmica consiste de un tubo de vidrio tipo “Duran”, con un diámetro interno de 6 mm y grosor 1 mm. En su interior se colocan 100 mg de material adsorbente de silical gel 60 (Merck, Darmstadt, Alemania). Para evitar la fuga del adsorbente debido a la corriente de gas, en los extremos del material se ubicaron un par de tapones de fibra de vidrio (ver figura 3.4 (a)).

En la etapa de desorción se utiliza un elemento calefactor ó heating wire (Kanthal, 90 mm de longitud, 1.75 Ohm) en forma de espiral para transferir el calor directamente al adsorbente.



**Figura 3.4:** (a) Sistema de desorción térmica, (b) Sistema de medida

En la figura 3.4 (b) se puede observar el sistema de desorción térmica acoplado a una cámara de sensores. Dos válvulas están conectadas a la entrada y salida de la cámara de sensores para permitir el paso del flujo del gas ó analitos provenientes del adsorbente. El promedio de flujo al momento de la adsorción fue de 200 ml/min.

- El sistema más parecido al desarrollado en nuestro trabajo fue propuesto por Johannes en el 2003 [56]. Este científico construyó una mini-unidad de desorción térmica comparable al tamaño de una moneda de 1 € (euro) para ser usada junto a sensores de gases en la detección de bajas concentraciones de VOC's.

Tal y como se ve en la figura 3.5 (a), el diseño consiste de un tubo de vidrio de 20 mm de largo, y un heating wire que es enrollado directamente dentro de un sustrato adsorbente (28 mg de polímero Tenax TA). Después de 120 segundos el sistema es capaz de alcanzar una temperatura de 200 °C para la desorción de los analitos.

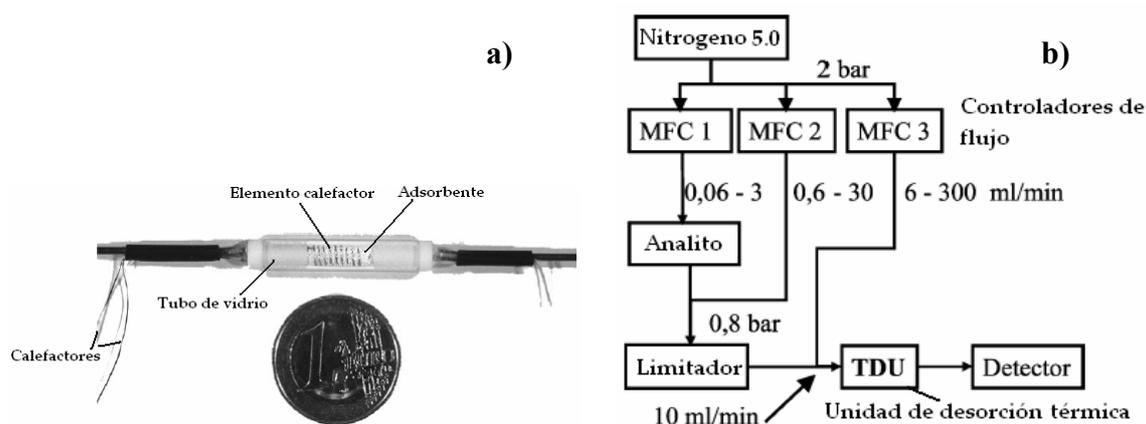


Figura 3.5: (a) Mini-sistema de desorción térmica, (b) Sistema de medida

En el esquema de la figura 3.5 (b), se puede observar el proceso de medida. El nitrógeno puro (calidad 50) es usado como gas portador y es regulado por controladores de flujo másicos (MFC's), los cuales cumplen también la función de diluir a diferentes concentraciones el analito a medir. Un segundo regulador ubicado frente al MFC tiene como función limitar el flujo que entra a la unidad de desorción y como mecanismo de control a las posibles fluctuaciones.

#### - Aplicaciones generales de la desorción térmica

El método de la desorción térmica ofrece ventajas en casi todas las aplicaciones donde se deban medir diferentes VOCs. La técnica es incluso recomendable para algunos compuestos semi-volátiles. Ofrece un amplio rango de valores con

respecto a las concentraciones de analitos que pueden ser detectadas (ppb y partes por trillón), y puede ahorrar tiempo debido a la preparación de la muestra. Para entender el potencial de la desorción térmica es importante saber primero las limitaciones de la técnica.

La desorción térmica no se puede utilizar generalmente para:

- Compuestos que son demasiado inestables para el análisis convencional mediante cromatografía de gases.
- Compuestos menos volátiles
- Donde las temperaturas requeridas para la desorción térmica cuantitativa causarían la degradación del formaldehído (CH<sub>2</sub>O), el cual es uno de los compuestos orgánicos básicos más importantes de la industria química.

A pesar de estas limitaciones, la desorción térmica es usada en un amplio abanico de aplicaciones. A continuación mencionamos algunas de ellas:

- **Higiene industrial:** Supervisa la exposición del personal o trabajadores a los productos químicos tóxicos en su lugar de trabajo.
- **Control del medio ambiente:**
  - Aire urbano e interior.
  - Emisiones de los materiales de construcción y de los productos de consumo relacionados.
  - Pruebas en la ventilación de edificaciones.
- **Sabores y fragancias:** Perfil del aroma y vida útil.
- **Composición orgánica:** Pinturas a base de agua, jarabes, ungüentos medicinales, pegamentos, etc.
- **Emisiones biogénicas:** Volátiles de la planta, feromonas de insectos, olores corporales, perfiles de VOC's en hongos/bacteria, etc.
- **Partículas orgánicas:** Presencia en las obleas de silicio y los componentes electrónicos relacionados.

## 3.3 Desarrollo del equipo

### 3.3.1 Esquema general

El sistema propuesto inicialmente está constituido por un conjunto de electroválvulas, un soporte para el calentamiento de la trampa de desorción térmica, una columna cromatográfica (por si fuese necesario) y, finalmente, una cámara de sensores especialmente seleccionados para la aplicación, encargados de detectar las impurezas en el flujo de CO<sub>2</sub>. Todo el sistema estará automatizado mediante un PC, y la electrónica asociada para controlar las electroválvulas, activar los calefactores, polarizar los sensores y, al final, almacenar los datos adquiridos.

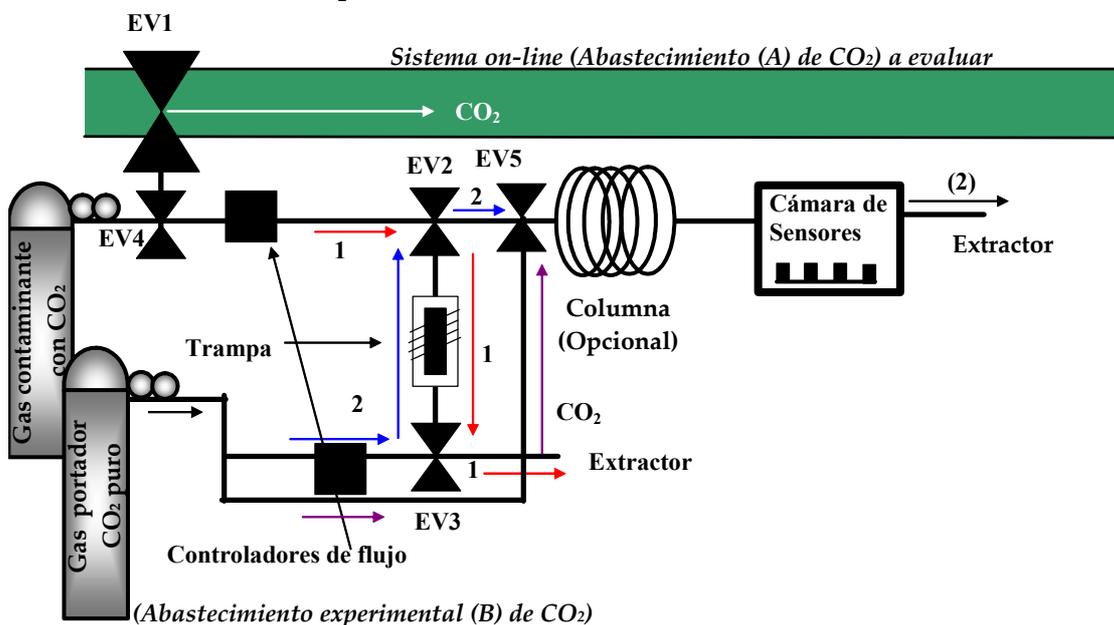


Figura 3.6: Diseño preliminar, planta del prototipo

A partir de la figura 3.6 se puede dar una explicación general del proceso de medida. Se puede observar que existen dos entradas (A y B) para el abastecimiento de CO<sub>2</sub>. El abastecimiento (A) de CO<sub>2</sub> corresponde al suministro principal de CO<sub>2</sub> "on-line" de una planta suministradora de gas, suministro a analizar continuamente. Mientras que el abastecimiento (B) corresponde al suministro de CO<sub>2</sub> "off-line" por medio de dos botellas calibradas, de las cuales una es de CO<sub>2</sub> puro y la otra de CO<sub>2</sub> contaminado con benceno.

En el momento en que se quiera monitorizar la pureza del flujo con cualquiera de los dos suministros de CO<sub>2</sub>, el proceso de medida comienza cuando se conmutan las electroválvulas (1) y (4) de dos vías, para hacer pasar el flujo de CO<sub>2</sub> hacia el sistema de adsorción en la dirección 1 (línea de color rojo). Las electroválvulas (2) y (3) (de dos o tres vías) son conmutadas en el momento en

que se tenga la seguridad de que el flujo que va a llegar al tubo de adsorción (etapa de concentración de analitos) es el indicado. Durante la ejecución de esta primera fase la concentración dependerá del flujo de CO<sub>2</sub> con contaminantes que se haga pasar a través del tubo.

Una vez finalizada la fase de concentración se pasará a la fase de desorción. Para la desorción de analitos se procede a activar nuevamente las electroválvulas 2 y 3, haciendo pasar un flujo de gas portador (CO<sub>2</sub>) por el tubo en forma inversa, aunque también se puede hacer circular por el mismo sentido por donde fue adsorbido el contaminante. En este diseño se ha introducido una electroválvula (5) opcional, cuya función principal es la de mantener constante el flujo dentro de la cámara de sensores debido al cambio de flujo que pasa por el tubo adsorbente (línea color lila).

La cámara de medida esta constituida por un número reducido de sensores de óxidos metálicos que permiten minimizar el volumen de la misma y el consumo de energía. Estos sensores se deberán escoger en función de su sensibilidad hacia el benceno y su discriminación ante el resto de impurezas absorbidas por la trampa. Un software se encargará en cada instante de controlar y monitorizar el proceso, con el objetivo de obtener un conjunto de medidas fiables y repetitivas, para luego poder ser analizadas con las máximas garantías.

### 3.3.2 Sistemas de medición preliminares

En este apartado se describen los sistemas de generación y control de flujo utilizados para realizar las pruebas preliminares (sin la etapa de pre-concentración). Para estas pruebas preliminares se utilizaron botellas de 20 ppm de benceno con balance  $\text{CO}_2$  y una botella de  $\text{CO}_2$  de una pureza del 99,9%.

Gracias a estos sistemas se pudieron cubrir diferentes rangos en la concentración de benceno. El objetivo de estos experimentos preliminares fue para caracterizar la sensibilidad de los sensores de gases frente al benceno, y así escoger los más adecuados para la aplicación. Los dos sistemas utilizados se describen a continuación.

#### 3.3.2.1 Sistema de muestreo compuesto por un rotámetro y una electroválvula

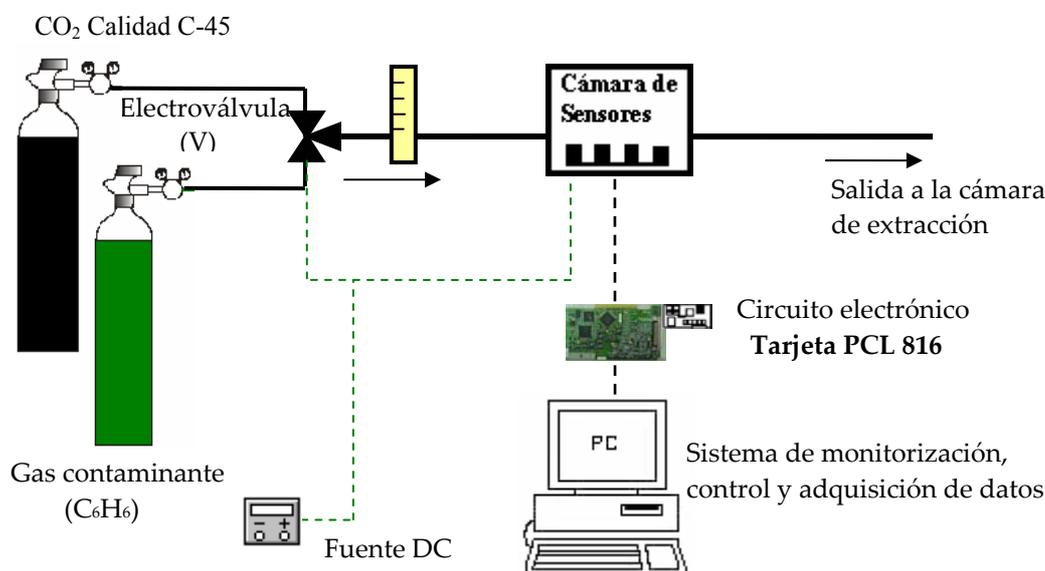


Figura 3.7: Esquema del sistema de muestreo por rotámetro

El sistema de medida más simple está compuesto por un hardware y por un software de control, el cual se ejecuta sobre un PC encargado de gestionar el proceso de adquisición de las medidas en forma semi-automática.

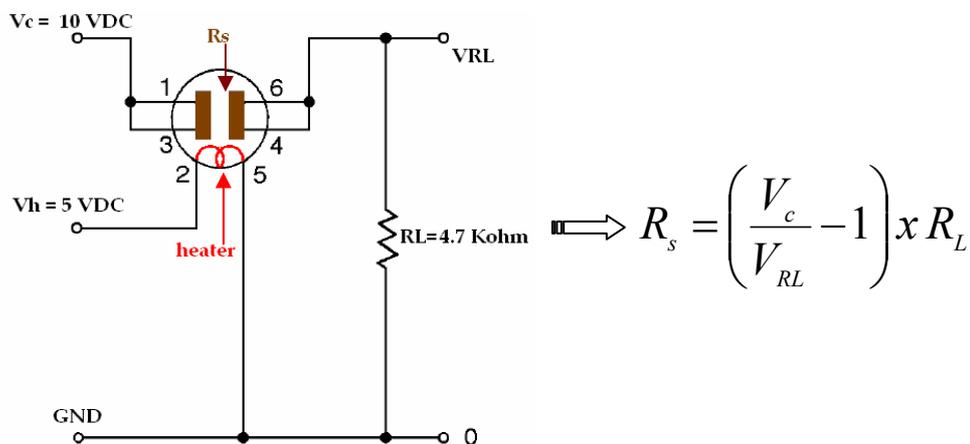
En la cámara de sensores las tensiones de salida de las resistencias de carga se conectaron a una tarjeta de adquisición de datos (modelo PCL-816), provista de dos cables planos y dos conectores de 20 pines. Estos conectores sirvieron como interface de conexión entre la cámara de sensores y el PC. Las tensiones de referencia para los sensores y el heater fueron suministradas por una fuente DC, con buena estabilidad. De esta forma se logró obtener una buena repetitividad en el momento de adquirir las medidas.

Una electroválvula de tres vías (V) se usó para conmutar entre el paso del flujo de CO<sub>2</sub> puro y de benceno, proceso controlado también por el PC (ver figura 3.7). Para controlar y monitorizar el paso de flujo a la cámara de medida se utilizó un rotámetro (ver figura 3.8) con una escala entre 0 á 500 ml/min, que fue ubicado entre la cámara de sensores y las botellas de gas. La misión del rotámetro fue conseguir que los flujos de las botellas de CO<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> fuesen iguales y que se mantuviesen en cada una de las medidas. Para las medidas realizadas con este sistema, el flujo se reguló a un 60% (250 ml/min aproximadamente), y a 1 BAR (14.5 psi) de presión.



*Figura 3.8: Rotámetro para el control de flujo, 250 ml/min*

Como ya se ha comentado, todo el proceso fue controlado mediante un PC sobre el que se ejecutó un programa escrito en Matlab 6.5. Este programa se encargó de muestrear cada segundo la tensión en la resistencia de carga, con el propósito de monitorizar y analizar las variaciones de la resistencia de la capa activa del sensor.



*Figura 3.9: Circuito básico de medida y formula para calcular la resistencia del sensor (Rs)*

Es importante aclarar que aunque la adquisición de datos se realizó a partir de la tensión en la resistencia de carga ( $R_L = 4.7 \text{ K}\Omega$ ), el programa calculó la resistencia de la capa activa ( $R_s$ ) mediante el divisor de tensión, para luego pasar este valor de resistencia a conductancia ( $1/R_s$ ). La ecuación de cálculo se puede observar en la figura 3.9. Los valores las tensiones de alimentación ( $V_c$ ), voltaje de heater ( $V_h$ ) y el valor de la resistencia fueron siempre los mismos.

El proceso de medida comienza cuando un flujo de  $\text{CO}_2$  puro es aplicado a la cámara de medida para estabilizar los sensores. Al conmutar la electroválvula se abre paso al contaminante del  $\text{CO}_2$  durante un periodo de tiempo para ver la sensibilidad de los sensores. Al final de esta etapa nuevamente el  $\text{CO}_2$  puro es suministrado a la cámara de medida con el objetivo de limpiarla y comenzar nuevamente el ciclo de medida. Los parámetros programados para realizar cada una de las medidas fueron las siguientes:

- Tiempo inicial de paso de flujo de  $\text{CO}_2$  por la cámara de medida: 5 minutos.
- Tiempo de suministro de benceno: 10 minutos.
- Tiempo de reposo de los sensores: 20 minutos.

### 3.3.2.2 Sistema de medida basado en MFC's

Como la botella de  $\text{CO}_2$  contaminada con benceno tenía una concentración de 20 ppm, a partir de los MFC's fue posible diluir este valor a concentraciones de 7 ppm, 5 ppm, y 2 ppm respectivamente. De esta forma, se pudo determinar la respuesta de los sensores ante diferentes concentraciones de benceno en un flujo de  $\text{CO}_2$ .

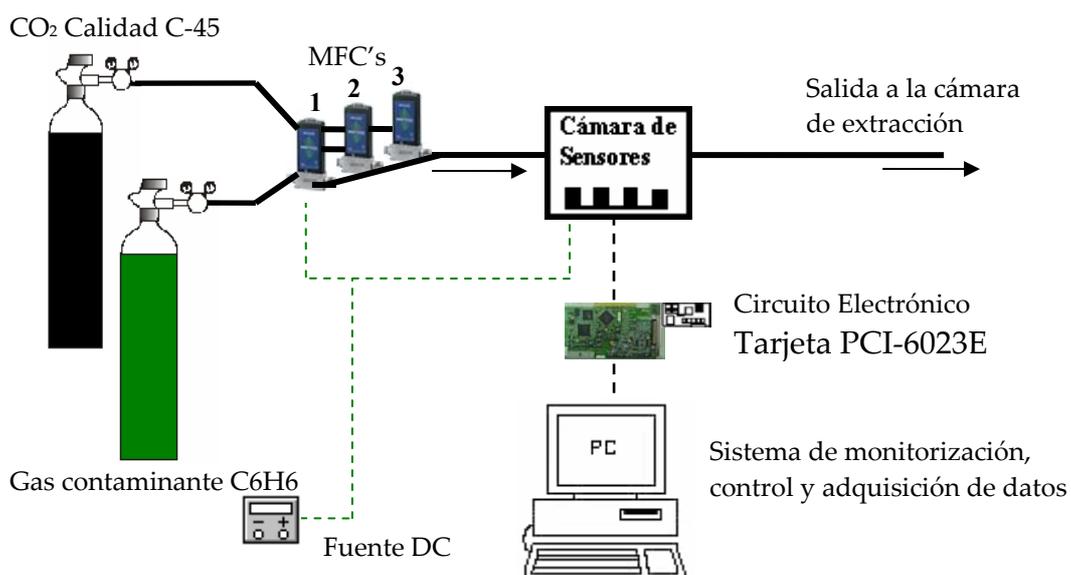
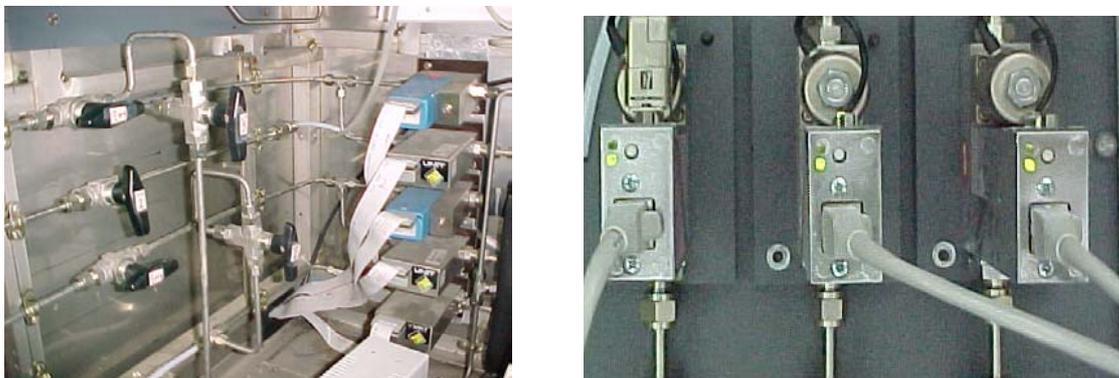


Figura 3.10: Esquema del sistema de muestreo por MFC's

Tal y como se puede ver en el esquema de la figura 3.10, todo el equipo estaba controlado por un PC y hardware de control mediante una tarjeta de bajo costo de National Instruments (modelo PCI 6023E). Los principales componentes usados para regular de flujo hacia la cámara de sensores fueron los controladores de flujo másico o mass flow controllers (MFC's).



*Figura 3.11: Controladores de flujo másicos*

Los reguladores másicos de caudal permiten controlar continuamente el flujo de gas de forma muy precisa hacia la cámara de sensores, y también regular la concentración de gas que se desea medir. En la figura 3.11 se pueden observar los diferentes modelos de controladores másicos disponibles en el laboratorio. En total, en este sistema de la figura 3.10, se utilizaron 3 unidades, con capacidades de 20 sccm's (ml/min), 50 sccm's y de 200 sccm's. Estos dispositivos pueden variar el porcentaje de abertura del flujo de gas que pasa por cada uno de los dispositivos de forma automática o de forma manual, según convenga.

El proceso de medida y adquisición de datos se realizó igual que con el sistema de medida descrito en el apartado anterior, aprovechando para ello el mismo programa escrito en Matlab 6.5. Cabe destacar que previamente al proceso de medida, se deben especificar una serie de parámetros:

- Tiempo inicial de medida (baseline del sensor): 2 minutos
- Tiempo de adquisición: 10 minutos
- Tiempo de reposo de los sensores: 20 minutos

A partir de las aberturas ó las variaciones de los MFC's en sccm's (mililitros por minuto) se pueden determinar las concentraciones de los dos gases que se necesitan para realizar las primeras pruebas. Los cálculos de los flujos se obtuvieron a partir de los MFC's 1 y 2, según las concentraciones necesarias. Para realizar los cálculos solo se necesita saber la concentración de la botella y la concentración que se necesita. En este caso los cálculos comienzan a partir de la ecuación (2).

- Las ecuaciones para calcular los flujos son las siguientes:

$$sccm\_GAS1 = ((\%MF1 \cdot 20) + (\%MF2 \cdot 50)) \cdot \%Disolución\_botella\_1 \quad (2)$$

$$sccm\_GAS2 = ((\%MF3 \cdot 50) + (\%MF4 \cdot 20)) \cdot \%Disolución\_botella\_2$$

Donde el  $\%MFi$  corresponde al grado de apertura del MFC en tanto por ciento, seleccionado por el usuario.

- El cálculo del rango de apertura del MF5 (Correspondiente al gas portador) se obtiene mediante la ecuación 3:

$$MF5 = \frac{(200 - (sccm1 \cdot MF1 + sccm2 \cdot MF2 + sccm3 \cdot MF3 + sccm4 \cdot MF4)) \cdot 100}{200} \quad (3)$$

El  $sccm_i \cdot MFi$  es calculado entre el grado de apertura de los MFC's en tanto por ciento, por el caudal total máximo (100 %) del MF5 que controla el gas portador.

- La determinación del flujo total de la mezcla gaseosa es:

$$sccm's\_botella1 = (\%MF1 \cdot 20) + (\%MF2 \cdot 50)$$

$$sccm's\_botella2 = (\%MF3 \cdot 50) + (\%MF4 \cdot 20)$$

$$Flujo\_Total = sccm's\_botella1 + sccm's\_botella2 + (MF5 \cdot 200) \quad (4)$$

- Ahora el cálculo de las concentraciones en ppm de cada gas:

$$GAS1 = \frac{sccm's\_GAS1}{Flujo\_Total} \cdot 10^6 \quad GAS2 = \frac{sccm's\_GAS2}{Flujo\_Total} \cdot 10^6 \quad (5)$$

A partir de las ecuaciones (4) y (6) es posible encontrar la siguiente relación que será la fórmula que se utilizará para calcular la apertura de cada MFC, a partir de la concentración de un volátil determinado:

$$GAS1(ppm) = \frac{botella1(ppm) \cdot (\%MF1 \cdot 20 + \%MF2 \cdot 50)}{Flujo\_Total(sccm)} \quad (6)$$

$$GAS2(ppm) = \frac{botella2(ppm) \cdot (\%MF3 \cdot 50 + \%MF4 \cdot 20)}{Flujo\_Total(sccm)} \quad (7)$$

También se observa que las ecuaciones (3) y (4), se utilizan para encontrar el flujo total de este sistema que son 200 sccm's. En realidad el flujo total máximo será el caudal del MFC del gas portador. Estas formulas se pueden utilizar a la inversa y, por tanto teniendo la concentración que debe ir a la cámara, es posible calcular la concentración de cada botella.

En definitiva, las ventajas de este sistema de medida están relacionadas con las prestaciones de los controladores de flujo másico:

- ✓ Vienen calibrados para varios tipos de gases
- ✓ Presentan una gran estabilidad a la hora de estar activos por durante un largo periodo de tiempo
- ✓ Son automatizables

La desventaja principal de estos controladores es su precio y su instalación, que resulta algo compleja.

### **3.3.3 Diseño del sistema multisensor**

#### **3.3.3.1 Diseño y construcción de una cámara con capacidad para 15 sensores**

Inicialmente, con el objetivo de evaluar la capacidad de diferentes tipos de sensores para detectar la presencia de benceno en un flujo de CO<sub>2</sub>, se utilizó una cámara que tuviera la capacidad de albergar un elevado número de sensores. De este modo, el conjunto de pruebas necesarias para encontrar las sensibilidades de todo el conjunto de sensores se pudieron realizar de forma rápida.

La cámara inicial se puede observar en la figura 3.12. Desde el punto de vista constructivo, se trata de una cámara de metacrilato, compuesta de dos piezas importantes: La parte inferior de la cámara se encuentra adherida a una placa de circuito impreso mediante teflón (polytetrafluoroethylene) ó PTFE, mientras que la parte superior posee orificios de diámetro de 9 mm que permiten la circulación de un flujo constante de gas. Su forma exterior es paralelepípedica. Esta cámara se utilizó con el objetivo de albergar un total de 15 sensores tipo Taguchi y FIS-SP, para determinar cuales eran los más sensibles al benceno. Las dimensiones de esta cámara fueron 74x132x15 mm con un volumen máximo de 150 ml aproximadamente.

La cámara permite su división en diferentes compartimentos, ya que de esta forma se puede ajustar el volumen al número de sensores utilizados, evitando de la mejor forma posible la dilución de la muestra. Tal y como se puede observar, los zócalos están ubicados en líneas de tres grupos separados por una serie de agujeros donde se coloca la mampara divisora. El número total de sensores de gases utilizados para ser evaluados fueron 22. En la tabla 3.5 se describe el tipo de sensor y las aplicaciones de cada uno de ellos. Con esta cámara de sensores fue posible realizar tres diferentes combinaciones con

diferentes grupos de sensores y tener una idea de cuales responden mejor al benceno.

Las combinaciones fueron las siguientes:

- 6 sensors Taguchi o FIS-SP
- 9 sensors Taguchi o FIS-SP
- 15 sensors Taguchi o FIS-SP

Cantidad	Tipo	Aplicación
	<b>Taguchi (Serie-8)</b>	
1	TGS-800	Calidad del aire. Humo de tabaco, vapores de benceno
2	TGS-821	Hidrogeno
1	TGS-880	Control de cocina. Olores en productos alimentarios ,vapores
1	TGS-813	Gases combustibles
1	TGS-842	Metano, gas natural
2	TGS-822	Disolventes orgánicos
2	TGS-823	Disolventes orgánicos (benceno)
2	TGS-826	Amoníaco
	<b>FIS (Serie-SP)</b>	
2	SP-MW0	Propósito general. Control de cocina.
2	SP-11-00	Propósito general. Vapores inflamables
2	SP-53	Hidrocarburos
2	SP-AQ2-00	Calidad del aire, VOC's
2	SP-AQ3-00	Calidad del aire, gases combustibles

Tabla 3.5: sensores de óxidos metálicos utilizados.

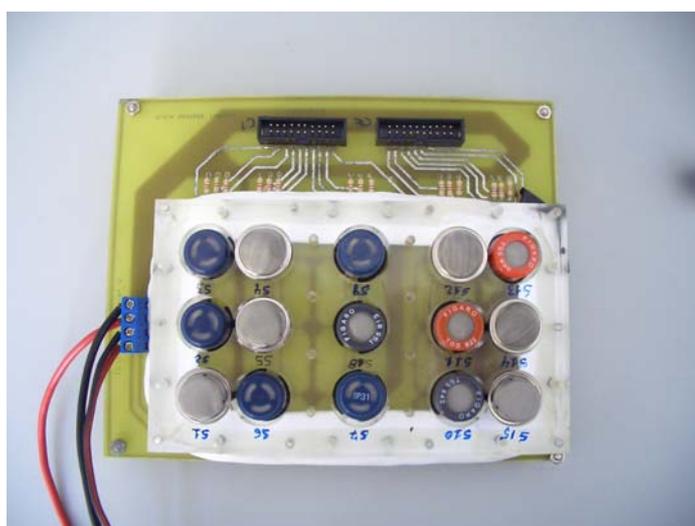


Figura 3.12: Cámara de medida preliminar con sensores Taguchi y FIS-SP.

En la cámara se puede observar la posición de los diferentes tipos de sensores con los cuales se evaluó la sensibilidad de cada uno frente al benceno. Para

poder realizar este estudio, se necesitaron realizar diferentes medidas con combinaciones diferentes de sensores, ya que la cantidad de sensores a estudiar fue mayor que la capacidad de la cámara (de 15 unidades).

En este diseño la cámara se comunica a través de dos conectores de 20 pines cada uno. La función principal de estos conectores es enlazar la respuesta de los sensores a una interface de adquisición de datos. Otros conectores de 2 pines (regleta azul) sirvieron para alimentar las entradas del heater y de los sensores. Las salidas de cada uno de los sensores fueron conectadas a las respectivas resistencias de carga ( $R_L$ ).

### **3.3.3.2 Estudios con 20 ppm de benceno**

Aunque la repetitividad de las medidas es un factor clave en un sistema de olfato electrónico, es importante aclarar que el objetivo fundamental de estas pruebas fue evaluar la respuesta de los sensores frente a la botella de 20 ppm de benceno. A pesar de ello, al repetir las medidas varias veces, también se pudo comprobar el nivel de repetitividad en la respuesta de los sensores.

Después de acondicionar los sistemas de muestreo y toda la parte de software y hardware, se procedió a realizar un conjunto de medidas que se repitieron para dos grupos con 15 sensores cada uno. Es importante destacar que en las repeticiones (tres por cada uno), algunos sensores del primer conjunto fueron ubicados tanto en la primera repetición como en la segunda, ya que, al tener que probar 22 sensores, en el segundo grupo quedaban 7 posiciones libres por rellenar. Con estos espacios por rellenar, se tomó la decisión de volver a poner aquellos sensores que dieran mayor sensibilidad y mejores resultados en el primer grupo.

De esta forma se obtuvieron más medidas con los sensores más significativos. La tabla 3.6 muestra los dos grupos de sensores utilizados para la realización de las medidas y sus respectivas configuraciones. El número del paréntesis indica que el sensor es del mismo tipo, mientras que la numeración correspondiente a la primera columna indica la ubicación de cada sensor en la cámara de medida y su conexión a los canales de la tarjeta de adquisición.

En las figuras 3.13 y 3.14 se pueden observar las respuestas de los sensores en valor de conductancia ( $1/R_s$ ), obtenidas a partir del sistema de medida compuesto por el rotámetro y la electroválvula, con el primer grupo de sensores.

No	1er Grupo de Sensores	2do Grupo de Sensores
1	SP-53(1)	SP-MW0 (2)
2	SP-MW0(1)	SP-31
3	SP-AQ3(1)	ST-11(2)
4	SP-AQ2(1)	SP-MW0(1)
5	TGS 880	SP-AQ3(2)
6	TGS 826(1)	TGS 822(2)
7	SP-31	SP-AQ2(2)
8	TGS 813	TGS 880
9	ST 11(1)	TGS 823(2)
10	TGS 842	TGS 842
11	TGS 822(1)	TGS 800
12	TGS 823(1)	TGS 813
13	TGS 800	TGS 826(2)
14	TGS 823(2)	SP 53(2)
15	SP-53(2)	SP-AQ2(1)

Tabla 3.6: Grupos de sensores en la cámara de medida

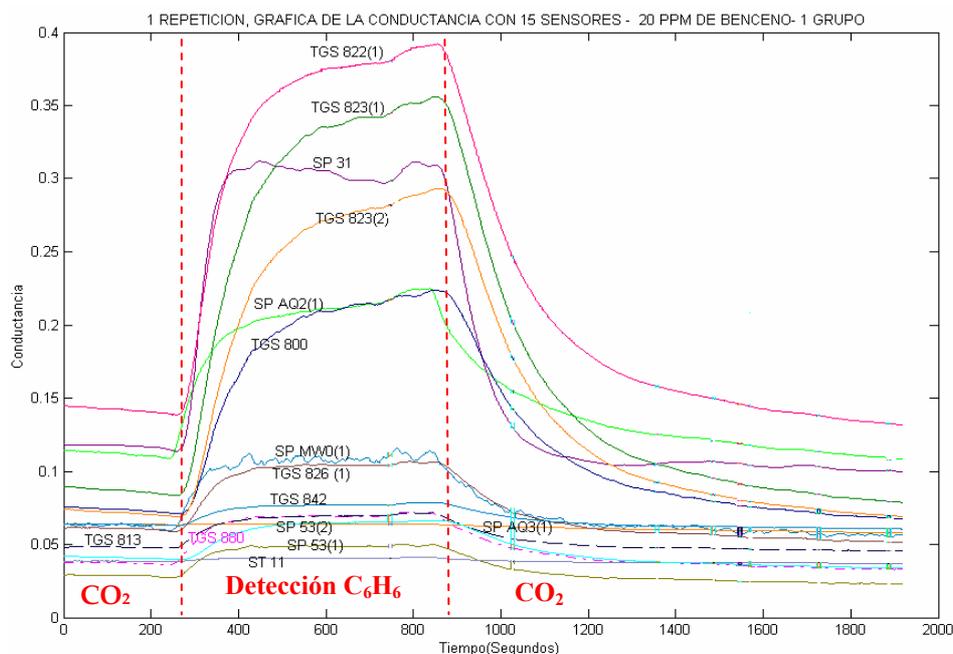


Figura 3.13: Señales con el primer grupo de sensores, 1ª Repetición con 20 ppm de benceno sobre un flujo de CO<sub>2</sub>

Es importante resaltar que con la electroválvula de tres vías se pueden obtener las medidas en forma automática ya que es posible conmutar la electroválvula desde el PC cuantas veces sea necesario. Como se puede observar, la mayoría de los sensores detectan la presencia de benceno en el flujo de CO<sub>2</sub>.

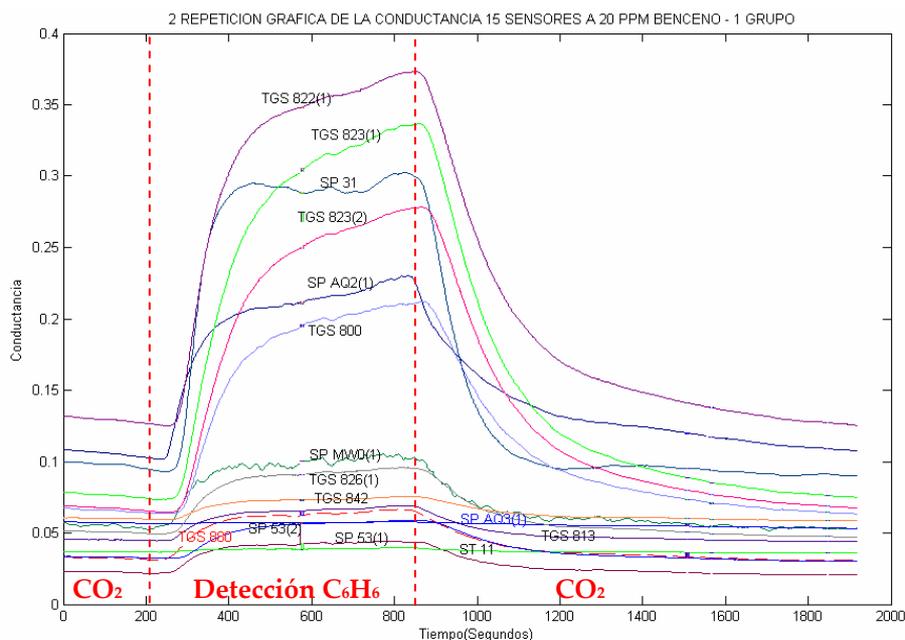


Figura 3.14: Señales con el primer grupo de sensores, 2<sup>da</sup> Repetición con 20 ppm de benceno sobre un flujo de CO<sub>2</sub>

Primero se dejaron pasar 5 minutos de CO<sub>2</sub> puro para establecer la conductancia base de los sensores y limpiarlos de cualquier impureza, luego 10 minutos de gas contaminado con benceno y, finalmente, otros diez minutos para conseguir la limpieza y estabilización de los sensores, evaluando de esa forma el tiempo de recuperación necesario en cada medida.

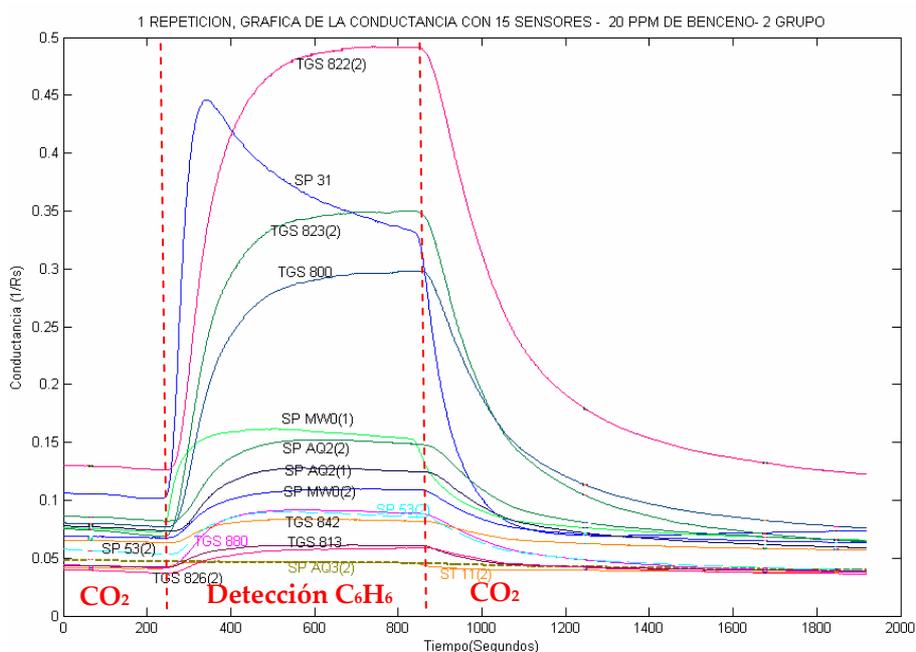


Figura 3.15: Señales con el segundo grupo de sensores, 1<sup>ra</sup> Repetición de 20 ppm de benceno sobre un flujo de CO<sub>2</sub>

En las figuras 3.15 y 3.16, se presenta la conductancia obtenida usando el segundo grupo de sensores. En estas gráficas se puede observar que las respuestas son similares a las figuras anteriores.

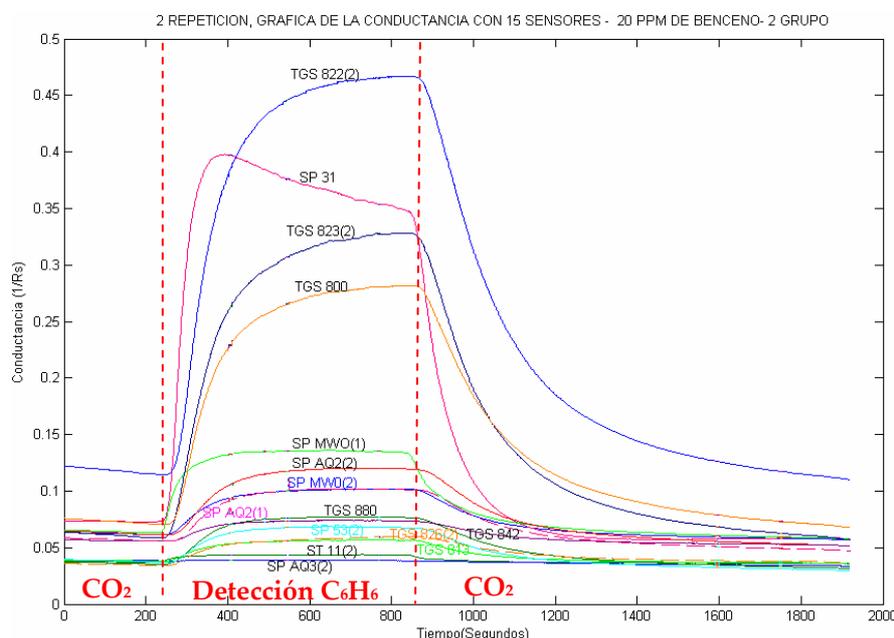


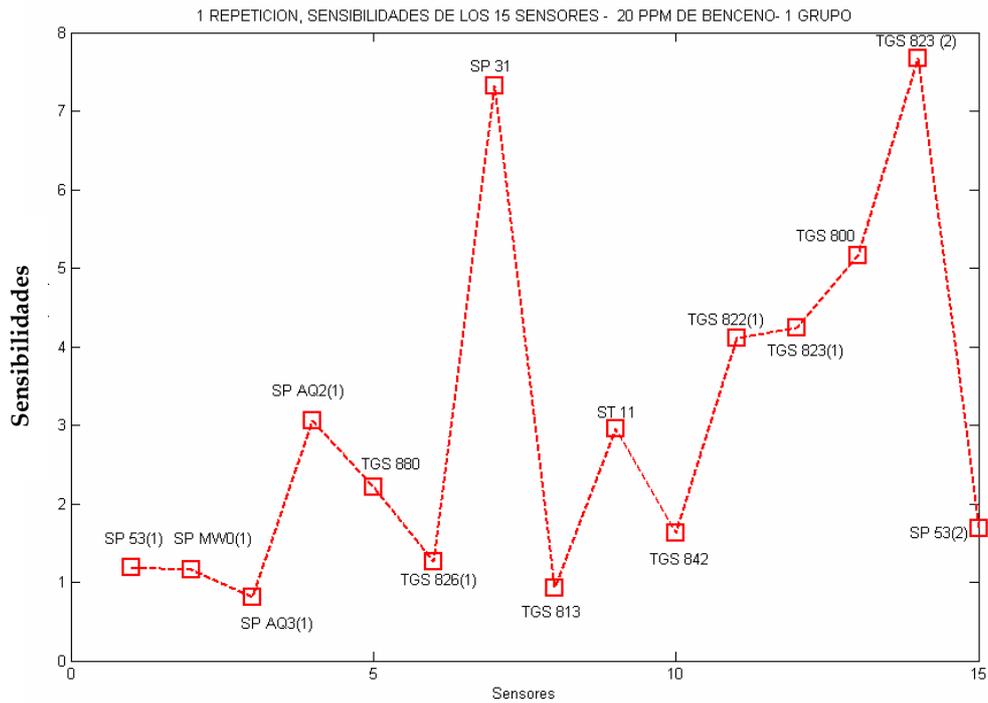
Figura 3.16: Señales segundo grupo de sensores, 2<sup>da</sup> Repetición de 20 ppm

De todas maneras, es conveniente evaluar la sensibilidad de cada uno de los sensores de forma numérica y objetiva. Para determinar las sensibilidades de cada sensor, se ha aplicado un método de selección de parámetros muy utilizado en sensores de óxidos metálicos. En este caso se consideró que el más adecuado sería el incremento de la conductancia normalizada  $X_{ij}$ , dada por la ecuación (8).

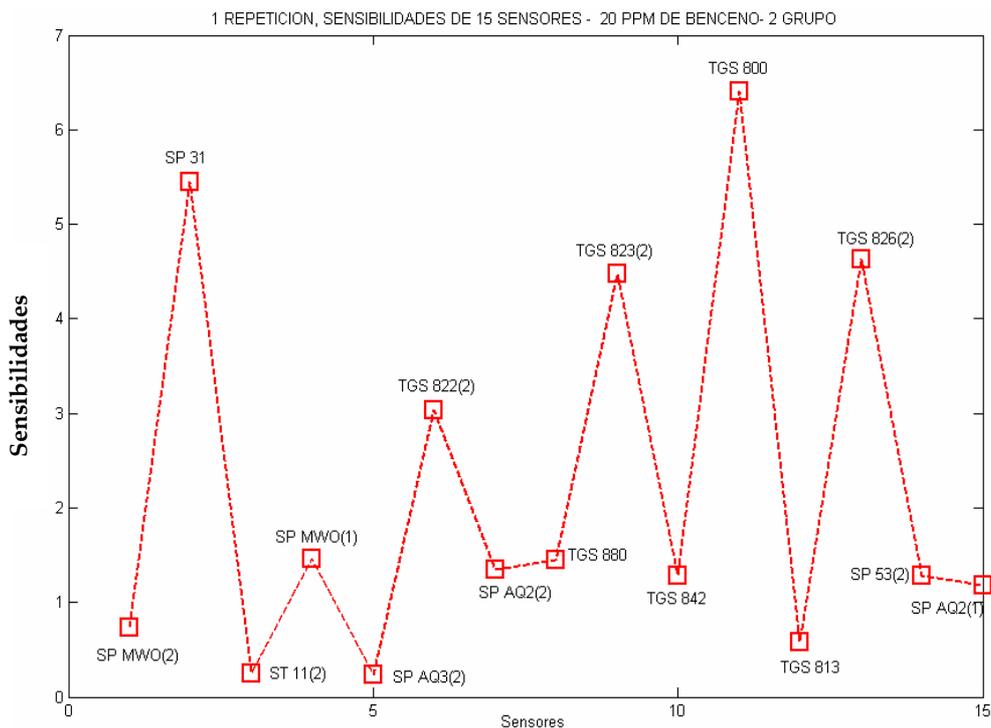
$$X_{ij} = (G_{\max} - G_i) / G_i \tag{8}$$

- ⇒  $G_{\max}$  es el valor máximo de la señal en conductancia o la mayor intensidad en presencia del volátil.
- ⇒  $G_i$  es el valor inicial de la conductancia de la señal.

En las figuras 3.17 y 3.18, se pueden observar representadas gráficamente la sensibilidad de todos los sensores, tanto de los TGS como de los FIS. En ellas se ve que altura de cada sensor indica su grado de sensibilidad.



**Figura 3.17:** Grafica de sensibilidades con el primer grupo de sensores



**Figura 3.18:** Grafica de sensibilidades con el segundo grupo de sensores.

En las tablas 3.7 y 3.8 están indicados en forma descendente los valores de sensibilidad de cada sensor ante la presencia de benceno.

Sensores	Sensibilidades (Gmax-Gi)/Gi
TGS 823(1)	4.1016
TGS 823(2)	3.0666
SP-31	2.1456
TGS 800	1.7599
TGS 822(1)	1.7123
SP-AQ2(1)	1.4677
SP-MW0(1)	1.1588
TGS 880	1.0356
TGS 826(1)	0.9667
SP-53(1)	0.9556
SP-53(2)	0.8805
TGS 813	0.5322
TGS 842	0.4212
SP-AQ3(1)	0.2987
ST 11(1)	0.2564

Tabla 3.7: Primer grupo

Sensores	Sensibilidades (Gmax-Gi)/Gi
TGS 823(2)	4.4809
TGS 800	4.0500
SP-31	3.0478
TGS 822(2)	3.0300
SP-MW0(1)	1.4274
SP-AQ2(2)	1.3445
TGS 842	1.2855
SP 53(2)	1.2853
SP-AQ2(1)	1.1783
TGS 880	0.8489
SP-MW0 (2)	0.7332
TGS 826(2)	0.6260
TGS 813	0.5788
ST-11(2)	0.2463
SP-AQ3(2)	0.2308

Tabla 3.8: Segundo grupo

En estas tablas se puede observar claramente que sensores son más sensibles a 20 ppm de benceno, dado que están ordenados de mayor grado a menor.

**Sensores FIS:** SP 31, SP AQ2 (1), SP AQ2 (2), SP MW0 (1).

**Sensores TGS:** TGS 822(1), TGS 823(1), TGS 800, TGS 823(2), TGS 822(2), TGS 880.

### 3.3.3.3 Estudios con 7, 5 y 2 ppm de benceno

El siguiente conjunto de medidas se realizó con la finalidad de detectar concentraciones más bajas de benceno, a través de la botella de 20 ppm usando el sistema compuesto por MFC's. En total se realizaron 24 medidas con diferentes concentraciones. Concretamente, se hicieron medidas con 7, 5 y 2 ppm, con tres repeticiones con un primer conjunto de 15 sensores, y tres repeticiones adicionales con el segundo grupo. Al final, otras tres repeticiones se realizaron con CO<sub>2</sub> sin contaminar, con el objetivo de evaluar las diferencias en sensibilidades.

Para realizar las medidas es necesario realizar los cálculos de las aberturas de los diferentes MFC's, paso imprescindible para conseguir las concentraciones deseadas. En la tabla 3.5 se describen los diferentes porcentajes de abertura para obtener las diferentes concentraciones de benceno y CO<sub>2</sub> puro.

En la siguiente tabla se describen las aberturas de los MFC's:

7 ppm		5 ppm		2 ppm		CO <sub>2</sub> puro	
Massflow_2	100%	Massflow_2	100%	Massflow_2	0%	Massflow_2	0%
Massflow_4	100%	Massflow_4	0%	Massflow_4	100%	Massflow_4	0%
Massflow_5	65%	Massflow_5	75%	Massflow_5	90%	Massflow_5	100%

Tabla 3.9: Porcentajes de aberturas de los MFC's

La fase de medida consta de tres partes diferentes que se configuran al ejecutar el programa:

- ⇒ **Fase de estabilización:** En esta fase los sensores de la cámara se estabilizan en el valor de la conductancia inicial asociada a la presencia exclusiva de gas portador. La manera de hacerlo es conectar la placa a la fuente de alimentación y ubicar el MFC's del portador al 100% y los otros al 0% para que los sensores entren en contacto con CO<sub>2</sub> puro.
- ⇒ **Fase de medida:** En esta fase se activan los MFC's con las aperturas calculadas anteriormente. Los sensores reaccionan a las concentraciones de benceno durante un tiempo determinado, y al final los datos son guardados en forma de una matriz para después poder procesar las respuestas de los sensores.
- ⇒ **Fase de reposo:** Una vez finalizada la fase de medida, se deja pasar el gas portador para que los sensores vuelvan a su valor inicial con el objetivo de realizar otro conjunto de medidas lo más repetitivas posibles.

En la figura 3.19 se puede observar la respuesta en valor de conductancia con el primer grupo de sensores para una concentración de 7 ppm. Como se puede observar al inicio y casi al final de la gráfica, hay unas pequeñas perturbaciones debidas al cambio de flujo de aire que llega a la cámara de sensores. La causa de las perturbaciones radica en el cambio brusco en el flujo suministrado por los MFC's, ejerciéndose una variación momentánea de flujo dentro de la cámara de sensores. La solución pasa por realizar el cambio al mismo tiempo de los diferentes controladores para compensar el cambio de flujo. Con esto el flujo dentro de la cámara sería siempre el mismo.

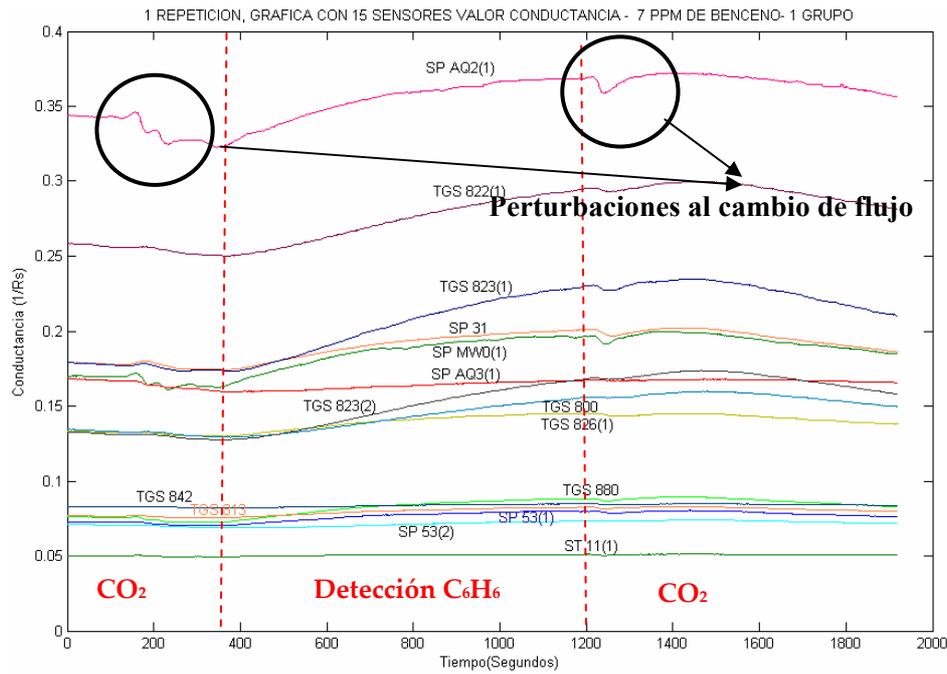


Figura 3.19: Señales con el primer grupo de sensores, 1ª Repetición, 7 ppm

La figura 3.20 presenta la respuesta en valor de la conductancia de una de las repeticiones con el segundo grupo de sensores, para una concentración de 7 ppm.

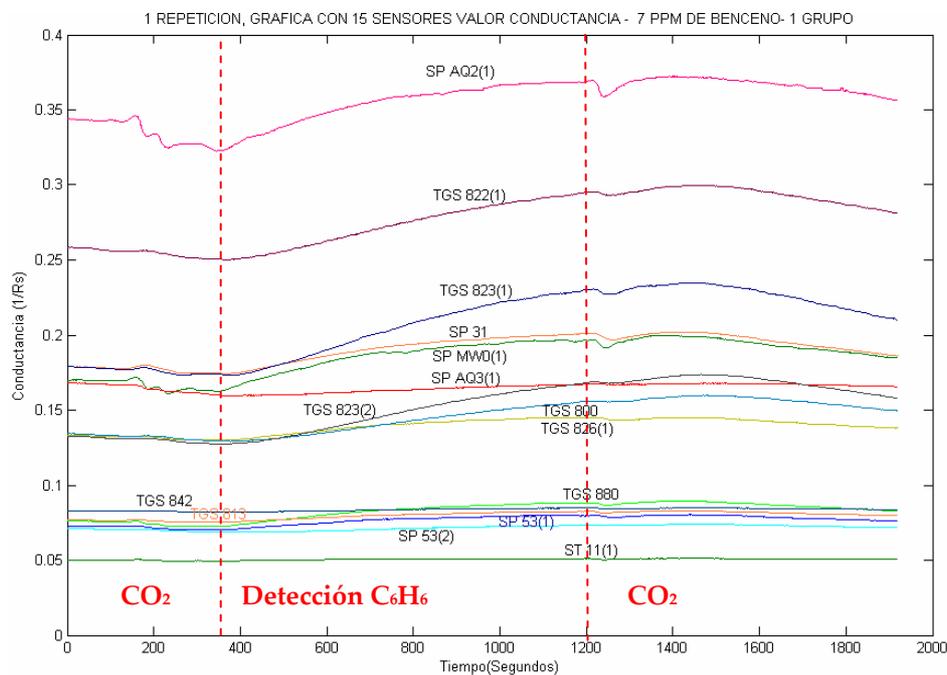
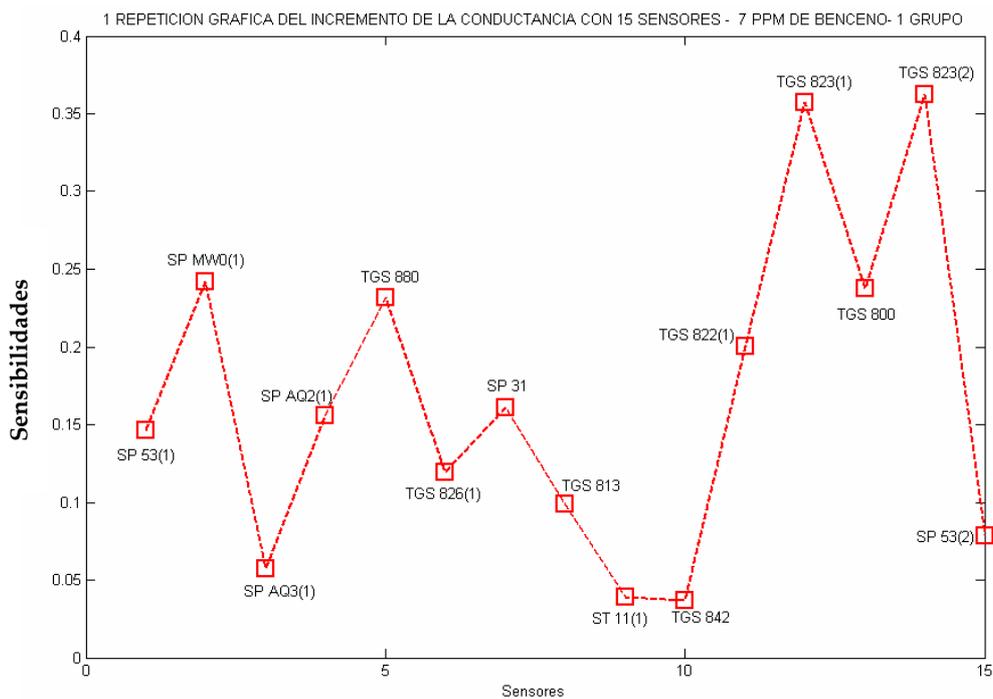
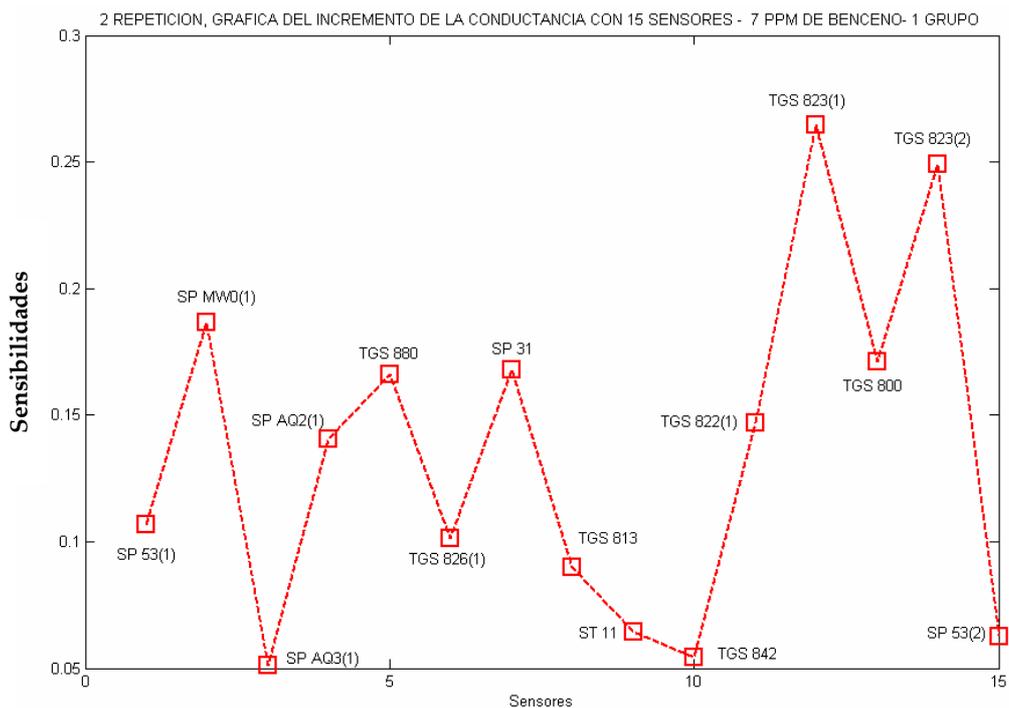


Figura 3.20: Señales con el segundo grupo de sensores, 1ª Repetición, 7 ppm

Las gráficas 3.21 y 3.22 representan las sensibilidades de los dos grupos de sensores a 7 ppm.



**Figura 3.21: Sensibilidades con el primer grupo de sensores a 7 ppm**



**Figura 3.22: Sensibilidades con el segundo grupo de sensores a 7 ppm**

En las tablas 3.10 y 3.11 están ordenados por sensibilidad, todos los valores de las sensibilidades de cada sensor ante la presencia de la concentración de 7 ppm de benceno.

Sensores	Sensibilidades (G <sub>max</sub> -G <sub>i</sub> )/G <sub>i</sub>
TGS 823(2)	0.3695
TGS 823(1)	0.3530
SP-MW0(1)	0.2348
TGS 800	0.1901
TGS 880	0.1737
TGS 822(1)	0.1610
SP-31	0.1292
SP-53(1)	0.1057
TGS 826(1)	0.0896
SP-AQ2(1)	0.0826
TGS 813	0.0767
SP-53(2)	0.0394
TGS 842	0.0244
ST 11(1)	0.0223
SP-AQ3(1)	0.0020

Tabla 3.10: Primer grupo

Sensores	Sensibilidades (G <sub>max</sub> -G <sub>i</sub> )/G <sub>i</sub>
TGS 823(1)	0.1854
TGS 823(2)	0.1659
SP-31	0.1248
SP-MW0(1)	0.1227
TGS 800	0.1104
TGS 880	0.1065
TGS 822(1)	0.0961
SP-AQ2(1)	0.0830
TGS 826(2)	0.0698
TGS 813	0.0684
SP-53(1)	0.0649
ST 11(1)	0.0510
TGS 842	0.0441
SP-53(2)	0.0237
SP-AQ3(1)	0.0120

Tabla 3.11: Segundo grupo

En las gráficas y las tablas anteriores se pueden observar los sensores más sensibles a 7 ppm de benceno, que concretamente fueron:

**Sensores FIS:** SP 31, SP MW0 (1).

**Sensores TGS:** TGS 822(1), TGS 823(1), TGS 800, TGS 823(2), TGS 880.

Para obtener las siguientes medidas con concentraciones más bajas (5 ppm y 2 ppm), se realizó una selección de los sensores más sensibles al benceno según las medidas realizadas con 7 ppm. En definitiva, se creó un nuevo grupo de sensores para el resto de las pruebas, descartando los menos sensibles de las pruebas anteriores.

La tabla 3.12 muestra el nuevo grupo de sensores utilizados para la realización de las medidas. Tal y como se había comentado anteriormente, el número en el paréntesis indica que el sensor es del mismo tipo, y donde está ubicado en cada una de las medidas. Aquí se han incluido 2 nuevos sensores SP-31(2) y SP-31 (3) con el objetivo de completar todos los espacios de la cámara de medida. La numeración correspondiente a la primera columna indica la ubicación de cada sensor a la cámara de medida, y a los canales de adquisición.

No	Sensores
1	TGS 822(1)
2	SP-AQ2(1)
3	SP-31(1)
4	SP-MW0(1)
5	TGS 823(1)
6	TGS 800
7	TGS 822(2)
8	TGS 826(2)
9	TGS 880
10	SP-31(2)
11	SP-AQ2(2)
12	SP-53(2)
13	ST 11(1)
14	TGS 823(2)
15	SP-31(3)

Tabla 3.12: Tercer grupo de 15 sensores

Las primeras medidas realizadas con este grupo de 15 sensores se obtuvieron realizando dos nuevas repeticiones de 7 ppm. Como se puede observar en la figura 3.23, se representan las respuestas en valores de conductancia, donde se pueden comparar con los resultados anteriores. Se ve claramente que hay una mayor sensibilidad en la detección del benceno.

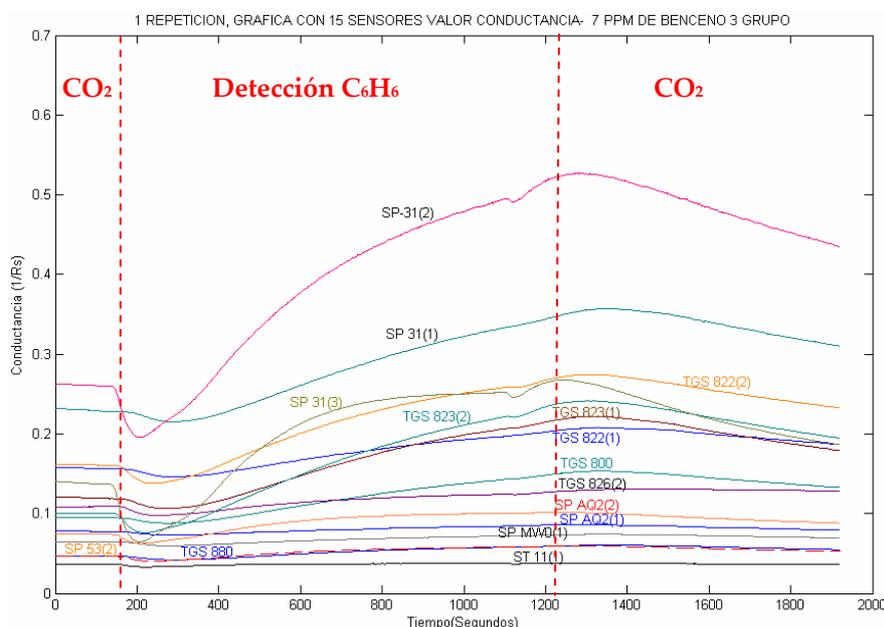


Figura 3.23: Señales con el 3er grupo de sensores, 1ra repetición a 7 ppm

La figura 3.24 representa las sensibilidades de cada uno de los sensores correspondientes al tercer grupo.

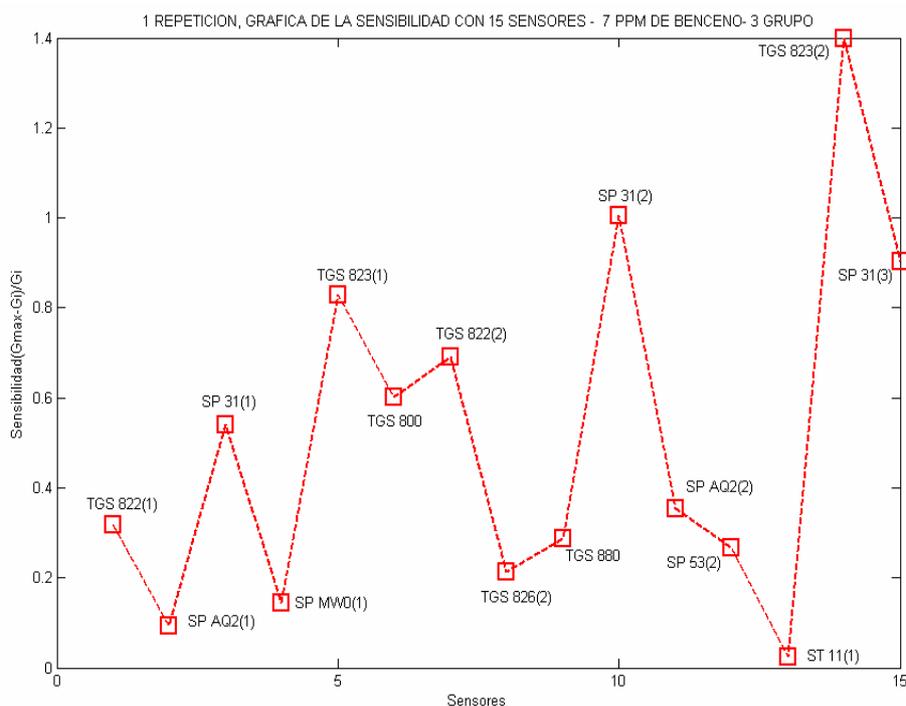


Figura 3.24: Sensibilidades con el 3er grupo de sensores a 7 ppm

En la tabla 3.13 se describen todos los valores de sensibilidad ante la presencia del benceno, ordenadas de mayor a menor sensibilidad.

Sensores	Sensibilidades (Gmax-Gi)/Gi
TGS 823(2)	1.3995
SP-31(2)	1.0046
SP-31(3)	0.9035
TGS 823(1)	0.8300
TGS 822(2)	0.6898
TGS 800	0.6011
SP-31(1)	0.5391
SP-AQ2(2)	0.3544
TGS 822(1)	0.3174
TGS 880	0.2878
SP-53(2)	0.2660
TGS 826(2)	0.2131
SP-MW0(1)	0.1436
SP-AQ2(1)	0.0939
ST 11(1)	0.0234

Tabla 3.13: Primera repetición con los 15 sensores del tercer grupo

Tras haber hecho estas pruebas a concentraciones de 7 ppm, se observa que casi todos los sensores ubicados en la cámara tienen una buena respuesta a la presencia del contaminante.

Con las siguientes pruebas se debe observar el valor de la sensibilidad de cada uno, para luego escoger los que convengan para la detección de benceno a bajos niveles de concentración.

De estas medidas realizadas los sensores que se habrían seleccionado serían:

**Sensores FIS:** SP-31(2)

**Sensores TGS:** TGS 823(2), TGS 822(2), TGS 800

Las figuras 3.25 y 3.26 muestran las dos repeticiones de las medidas obtenidas con una concentración de 5 ppm de benceno. La forma de las señales de los sensores se puede observar que son muy similares.

La respuesta a la presencia del benceno es importante en algunos sensores. En las figuras se puede observar fácilmente que los sensores más sensibles al benceno son aquellos que reiterativamente se han venido escogiendo a lo largo del proceso de selección.

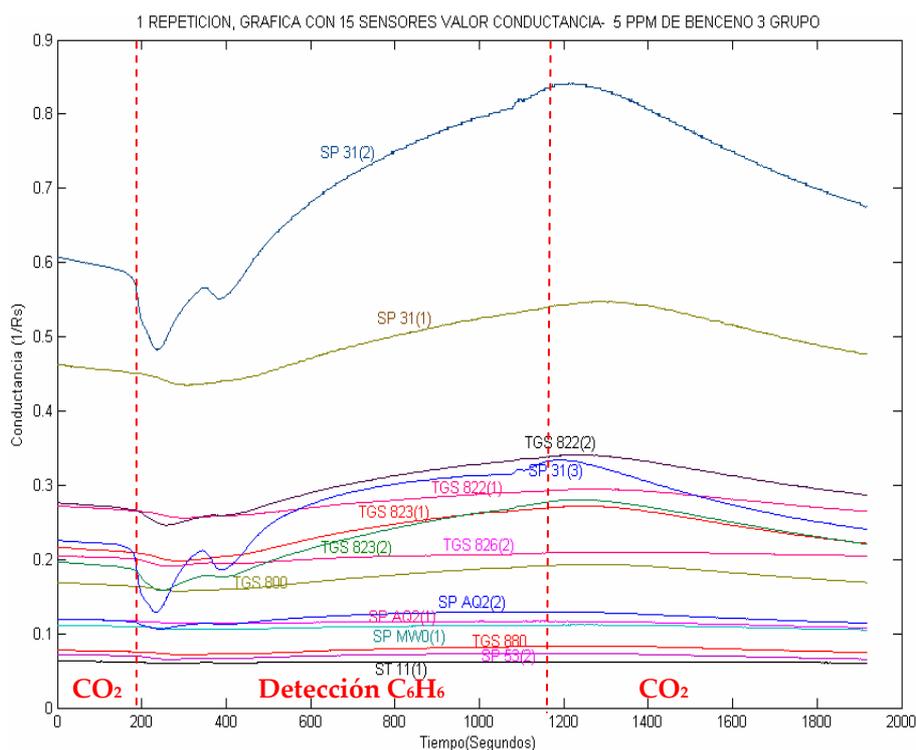


Figura 3.25: Señales con el tercer grupo de sensores, 1ª Repetición a 5 ppm

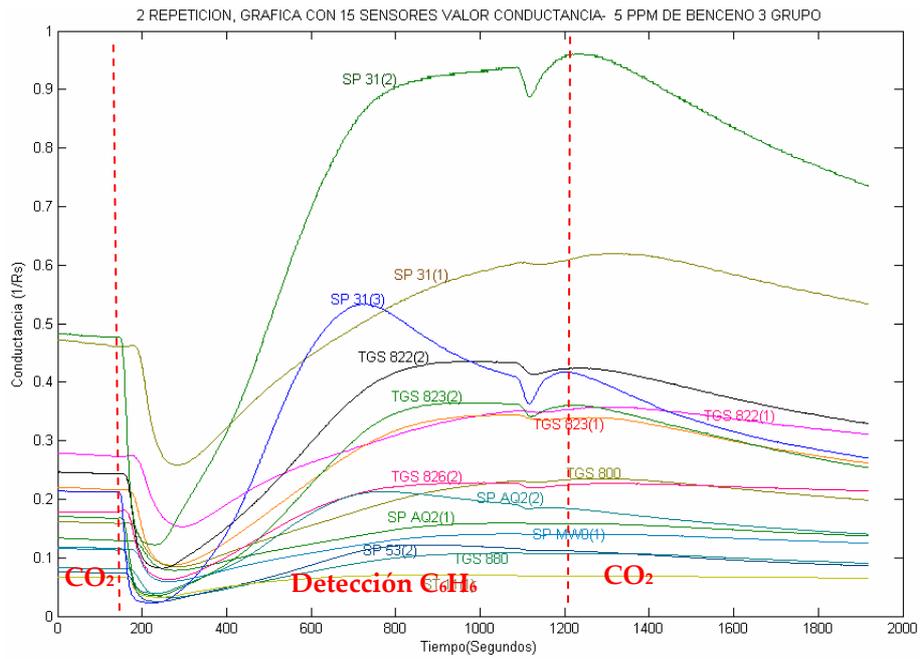


Figura 3.26. Señales con el tercer grupo de sensores, 2<sup>da</sup> Repetición a 5 ppm

Nuevamente se calculan las diferentes sensibilidades en las repeticiones con el tercer grupo de sensores a 5 ppm, tal como se muestran en las figuras 3.27 y 3.28.

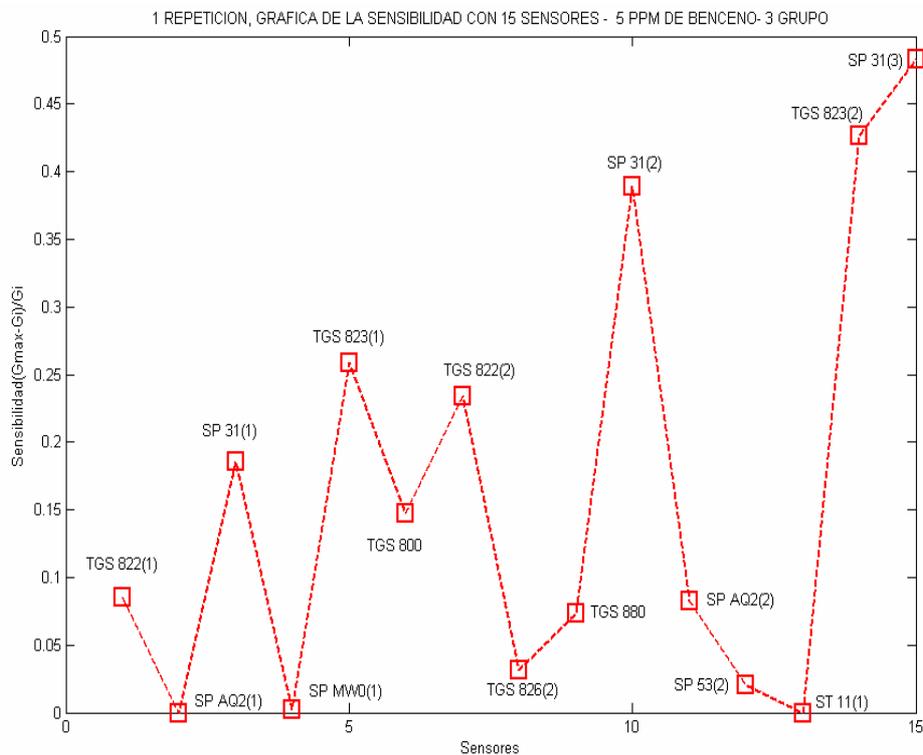


Figura 3.27: Sensibilidades del tercer grupo, 1<sup>ra</sup> Repetición a 5 ppm

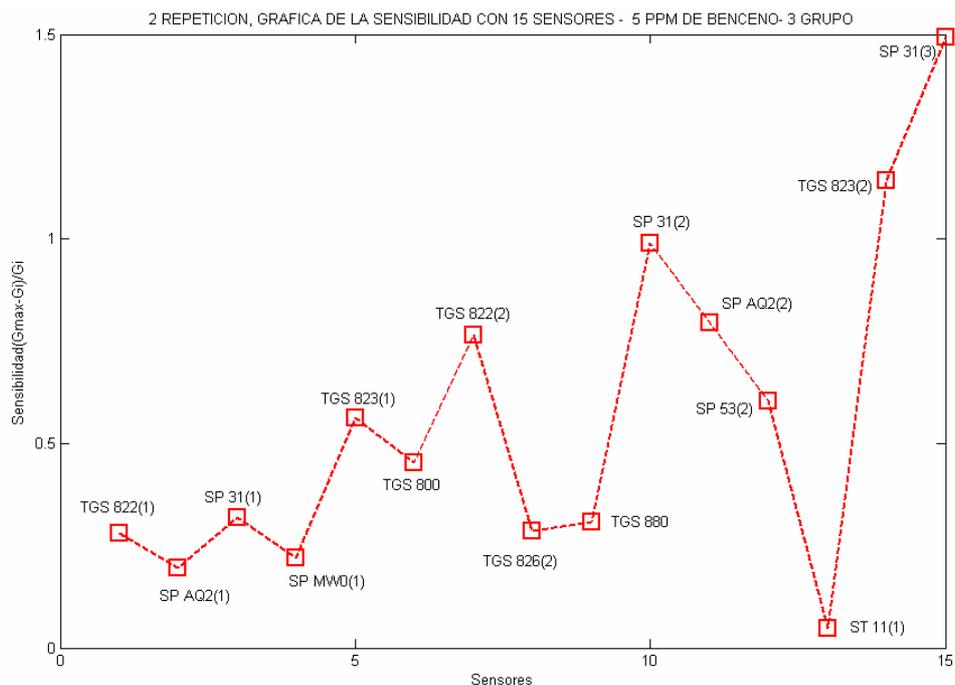


Figura 3.28: Sensibilidades del tercer grupo, 2<sup>da</sup> Repetición a 5 ppm

En las tablas 3.14 y 3.15, están indicados los respectivos niveles de sensibilidad de cada uno de los sensores.

Sensores	Sensibilidades (Gmax-Gi)/Gi
SP-31(3)	0.4833
TGS 823(2)	0.4267
SP-31(2)	0.3893
TGS 823(1)	0.2583
TGS 822(2)	0.2340
SP-31(1)	0.1861
TGS 800	0.1477
TGS 822(1)	0.0852
SP-AQ2(2)	0.0829
TGS 880	0.0737
TGS 826(2)	0.0318
SP-53(2)	0.0208
SP-MW0(1)	0.0022
SP-AQ2(1)	0.0000
ST 11(1)	0.0000

Tabla 3.14: Primera repetición

Sensores	Sensibilidades (Gmax-Gi)/Gi
SP-31(3)	1.4926
TGS 823(2)	1.1423
SP-31(2)	0.9900
SP-AQ2(2)	0.7943
TGS 822(2)	0.7648
SP-53(2)	0.6038
TGS 823(1)	0.5631
TGS 800	0.4520
SP-31(1)	0.3198
TGS 880	0.3078
TGS 826(2)	0.2848
TGS 822(1)	0.2815
SP-MW0(1)	0.2190
SP-AQ2(1)	0.1951
ST 11(1)	0.0488

Tabla 3.15: Segunda repetición

En la selección de los sensores más sensibles a 5 ppm de benceno podemos destacar los siguientes:

**Sensores FIS:** SP 31(2), SP 31(3), SP 31(1), SP AQ2 (2).

**Sensores TGS:** TGS 823(1), TGS 823(2), TGS 822(2).

Es importante aclarar que debido a la falta de repetitividad en el momento de hacer las medidas se puede observar que las sensibilidades de cada uno de los sensores son diferentes. Esto puede atribuirse principalmente a la variación de los cambios de flujo y, por lo tanto, a la inestabilidad de los sensores. Sin embargo, el “ranking” de las dos medidas fue siempre similar.

En este caso se puede comprobar que los sensores más sensibles al benceno coinciden con los utilizados en las medidas con 7 ppm, lo que hace presagiar que éstos serán los que finalmente sean los escogidos.

La última prueba fue realizada con una concentración de 2 ppm. Las aperturas de los MFC’s para este caso fueron las siguientes: El MFC2 al 10%, el MFC4 al 100% y MFC5 al 90%. Un problema común en el momento de realizar las medidas, como se puede observar en la figura 3.29 con el tercer grupo de sensores, es nuevamente el cambio de flujo, ya que provoca una variación importante en cada una de las transiciones.

Es por eso que para ver si los sensores responden al benceno se debe tener en cuenta la baseline del sensor (flujo de CO<sub>2</sub>), y compararla con la parte final de la señal (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> en un flujo de CO<sub>2</sub>).

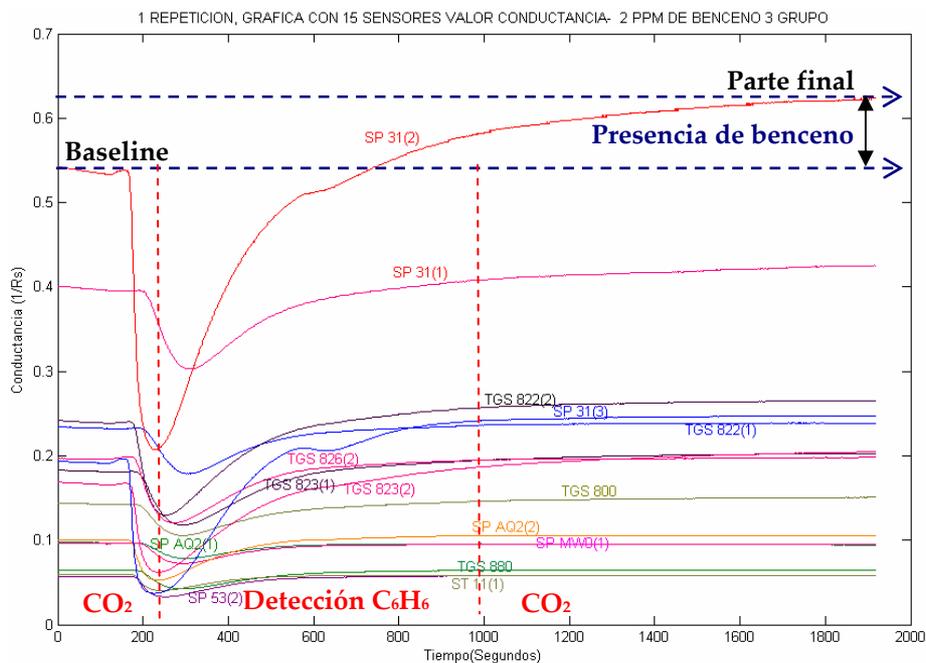


Figura 3.29: Señales con el tercer grupo de sensores, 1ª Repetición con 2 ppm

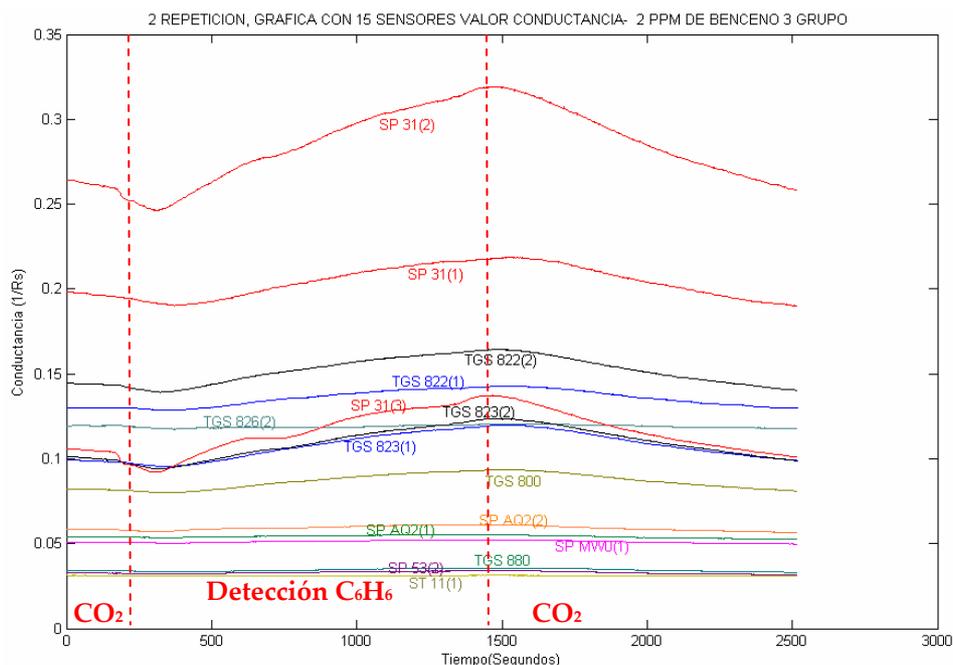


Figura 3.30: Señales con el tercer grupo de sensores, 2<sup>da</sup> Repetición con 2 ppm

Las respuestas de las sensibilidades de cada uno de los sensores del tercer grupo a 2 ppm, están representadas en las figuras 3.31 y 3.32. En estas medidas se puede ver claramente que la mayoría de los sensores detectan muy poco la presencia de benceno.

A partir de los anteriores resultados, concluimos que estos sensores son capaces de detectar concentraciones muy próximas a niveles de 1 ppm de benceno.

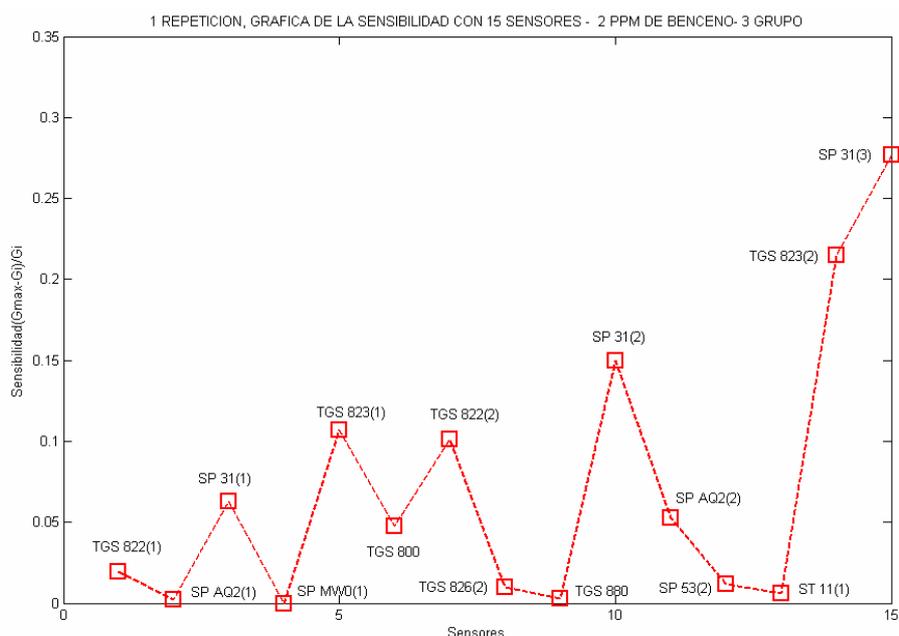


Figura 3.31: Sensibilidades del tercer grupo, 1<sup>ra</sup> Repetición a 2 ppm

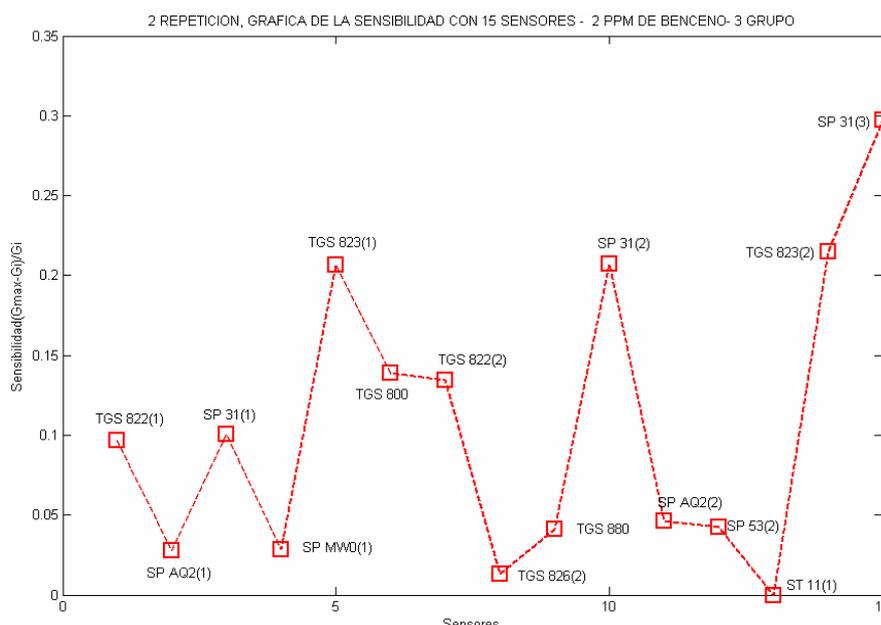


Figura 3.32: Sensibilidades del tercer grupo, 2<sup>da</sup> Repetición a 2 ppm

Nuevamente los valores de las sensibilidades de cada sensor ante la presencia del benceno están indicados de manera descendente.

Sensores	Sensibilidades (Gmax-Gi)/Gi
SP-31(3)	0.2770
TGS 823(2)	0.2146
SP-31(2)	0.1497
TGS 823(1)	0.1072
TGS 822(2)	0.1013
SP-31(1)	0.0628
SP-AQ2(2)	0.0524
TGS 800	0.0476
TGS 822(1)	0.0198
SP-53(2)	0.0117
TGS 826(2)	0.0098
ST 11(1)	0.0058
TGS 880	0.0027
SP-AQ2(1)	0.0023
SP-MW0(1)	0.0000

Tabla 3.16. Primera repetición.

Sensores	Sensibilidades (Gmax-Gi)/Gi
SP-31(3)	0.2975
TGS 823(2)	0.2148
SP-31(2)	0.2071
TGS 823(1)	0.2063
TGS 800	0.1388
TGS 822(2)	0.1346
SP-31(1)	0.1005
TGS 822(1)	0.0967
SP-AQ2(2)	0.0466
SP-53(2)	0.0424
TGS 880	0.0411
SP-MW0(1)	0.0284
SP-AQ2(1)	0.0275
TGS 826(2)	0.0128
ST 11(1)	0.0000

Tabla 3.17: Segunda repetición

En las tablas 3.16 y 3.17 se puede observar claramente que los sensores más sensibles a 2 ppm de benceno son aquellos que se han venido repitiendo en el transcurso de las medidas anteriores. Esto nos indica que son los más apropiados para esta aplicación. Los sensores más sensibles se observan a continuación:

**Sensors FIS:** SP 31(1), SP 31(2), SP 31 (3).

**Sensors TGS:** TGS 823(1), TGS 823(2), TGS 822(2), TGS 800.

Las últimas medidas obtenidas para comprobar la sensibilidad de los sensores al benceno se pueden observar en las figuras 3.33 y 3.34. En este caso solo se utilizó gas portador ( $\text{CO}_2$ ). La finalidad de esta prueba fue comparar la sensibilidad de los sensores al  $\text{CO}_2$ , con las medidas tomadas anteriormente con benceno.

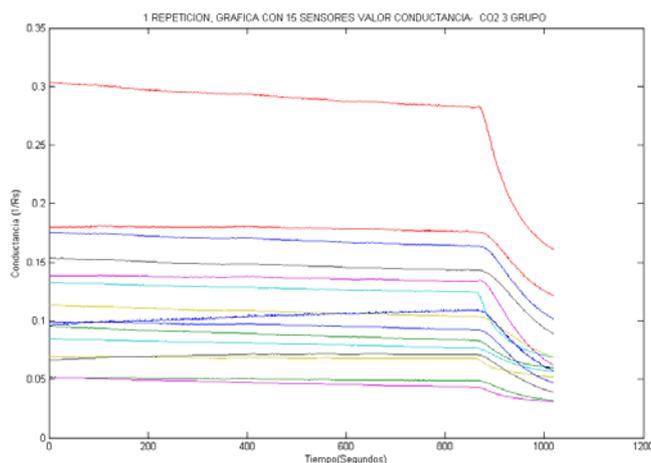


Figura 3.33: Señales con el tercer grupo de sensores, 1<sup>ra</sup> Repetición con  $\text{CO}_2$

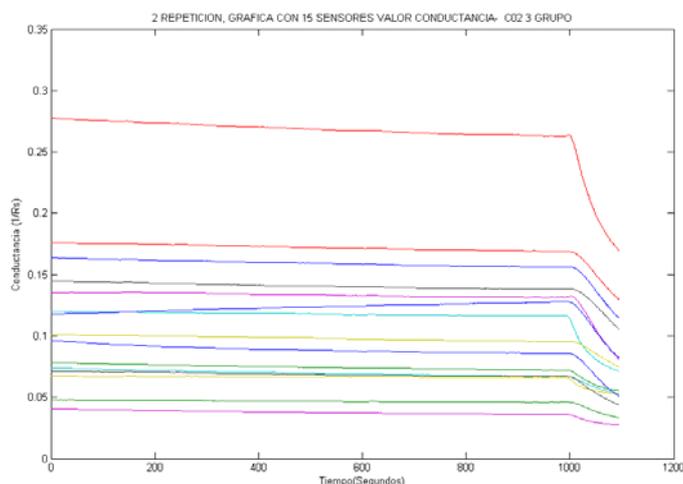


Figura 3.34: Señales con el tercer grupo de sensores, 2<sup>da</sup> Repetición con  $\text{CO}_2$

Con la obtención de estas medidas se ha podido concluir que los sensores no responden al  $\text{CO}_2$ , siendo este el valor inicial o la *baseline* de los sensores. En las gráficas se aprecia la estabilidad de cada uno de ellos a los 20 minutos de paso de  $\text{CO}_2$ , y después de este tiempo se observa el decaimiento o variación de flujo,

el cual es debido al momento de cerrar el suministro del CO<sub>2</sub>, por medio de los MFC's.

#### 3.3.3.4 Selección final del conjunto de sensores

Para definir que sensores serán usados para la detección de benceno, se han usado las tablas con sus respectivas sensibilidades frente al contaminante, escogiéndose los sensores con mayor sensibilidad. Para ello, se hizo una selección escogiendo solamente los cuatro sensores más sensibles para cada una de las concentraciones, los cuales podemos ver a continuación: En la primera tabla (ver tabla 3.13) con 7 ppm se puede observar que los sensores más sensibles fueron:

- El **SP-31 (3)** con una sensibilidad de 1.0046
- El **TGS 823 (2)** con una sensibilidad de 1.3995
- El **TGS 822 (2)** con una sensibilidad de 0.6898
- El **TGS 800** con una sensibilidad de 0.6011

En la segunda tabla (Ver tabla 3.15) y con una concentración de 5 ppm., los sensores más sensibles fueron:

- El **SP-31 (3)** con una sensibilidad de 1.4926
- El **TGS 823 (2)** con una sensibilidad de 1.1423
- El **TGS 822 (2)** con una sensibilidad de 0.7648
- El **SP-AQ2 (2)** con una sensibilidad de 0.7943

En la tercera tabla (ver tabla 3.17) y con una concentración de 2 ppm los sensores más sensibles son:

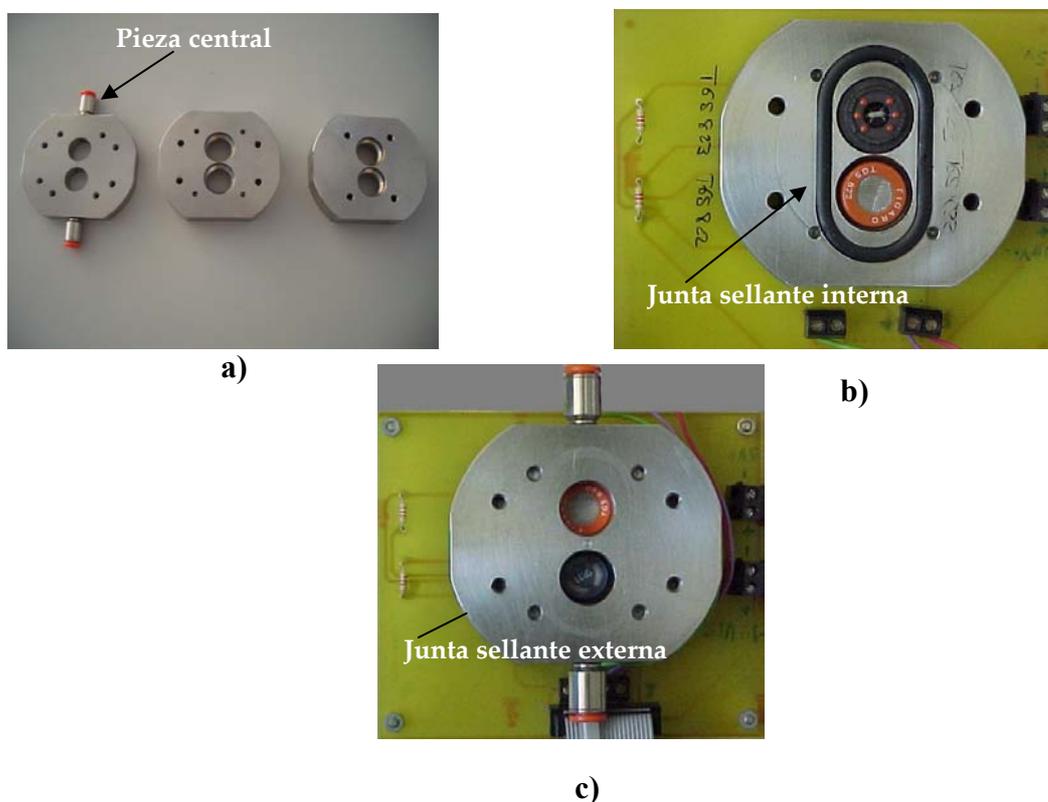
- El **SP-31 (3)** con una sensibilidad de 0.2975
- El **TGS 823 (2)** con una sensibilidad de 0.2148
- El **TGS 822 (2)** con una sensibilidad de 0.1346
- El **TGS 800** con una sensibilidad de 0.1388

En definitiva con este análisis de sensibilidades, fueron escogidos para la aplicación los siguientes sensores: **SP-31 (3), TGS 823 (2), TGS 822 (2), TGS 800.**

#### 3.3.3.5 Diseño y construcción de la cámara de medida final

Una vez seleccionados los sensores más sensibles al benceno, el siguiente paso fue construir una nueva cámara de medida. El objetivo principal fue disminuir su tamaño para obtener un volumen muerto mínimo. Con relación a la cámara anterior con capacidad de 15 sensores, esta nueva cámara permite albergar 4

sensores en una disposición simétrica que maximiza el contacto de cada sensor con el flujo de gas a medir.



*Figura 3.35: (a) Nueva cámara de sensores de tres piezas, (b) Diseño hermético parte interna, (c) Diseño hermético parte externa*

La nueva cámara de sensores fue diseñada principalmente para minimizar la pérdida de la sensibilidad debido a la dilución de la muestra en la cámara. Esto es fundamental por que al utilizar un pre-concentrador de analitos, el flujo que ha de llegar a la cámara debe diluirse lo menos posible si lo que se quiere es obtener buenos resultados.

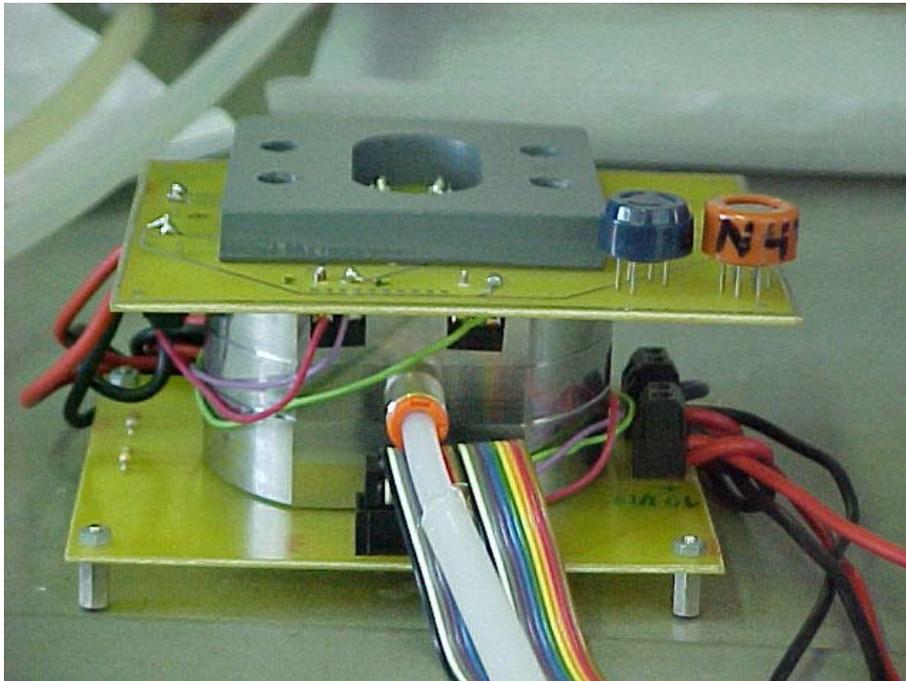
En la figura 3.35 se observa el diseño de la cámara, la cual está fabricada en acero inoxidable, por lo que es suficientemente robusta para la aplicación. Las tres piezas que la forman son simétricas, y se encuentran fijadas unas con otras con tornillos de métrica para que realicen una presión la una sobre la otra (Ver figura 3.35 (a)). La pieza situada en el centro posee una entrada y una salida de aire que durante la fase de medida permite que los volátiles circulen por la cámara. Este orificio tiene un diámetro exterior de 6 mm y otro diámetro interior de 4 mm.

Una de las funciones principales para que los sensores de gases reaccionen a los compuestos que se han de medir, es el volumen de la cámara de medida. Por

este motivo las dimensiones interiores de la cámara son de 10x10x6 mm, los cuales hacen un total de 0.6 ml aproximadamente. Por lo tanto su geometría interna es muy pequeña.

El sellado hermético es debido a unas juntas de goma que recubren el perímetro interno (entre las piezas) y el externo, ajustándose gracias a los tornillos que empalman con las dos placas PCB (printed circuit board) externas, (Ver figuras 3.35 (b) y (c)).

Esta cámara ha sido diseñada para colocar un total de 4 sensores de tipo Taguchi serie 8 o de tipo FIS, todos dispuestos de la manera mostrada anteriormente. Los zócalos utilizados fueron del tipo 8456 y las dimensiones como se ven en las figuras son de 60x65x40 mm, que hacen un volumen máximo de 150 ml aproximadamente.



*Figura 3.36: Cámara de sensores construida, acoplada a dos placas de PCB*

En la fotografía de la figura 3.36 se ve la cámara de sensores totalmente montada junto con los componentes necesarios para su funcionamiento, como por ejemplo las resistencias de carga. La lectura de las tensiones se realizó a través de dos conectores de 20 pines cada uno.

### **3.3.4 Diseño del sistema de desorción térmica**

En este apartado se describirán las diferentes opciones que se han estudiado para la implementación de un sistema de pre-concentración de benceno basado en desorción térmica. Entre los principales requisitos que el dispositivo de desorción térmica debe cumplir destacaremos los siguientes:

- Baja inercia térmica.
- Capacidad para soportar temperaturas de hasta 350 °C.
- Facilidad para incorporar un sistema de control de temperatura.

Inicialmente se han evaluado tres sistemas con los que se han realizado pruebas preliminares:

1. Sistema basado en calentamiento por medio de mantas térmicas y un componente cerámico.
2. Calentamiento por medio de un “heating wire” ó alambre calefactor.
3. Sistema basado en un tubo metálico (Inconel 600), y uso de una fuente de alimentación alterna para bajas impedancias.

Para controlar la temperatura de cada sistema se determinó utilizar un termopar tipo k, fundamentalmente por su rápida respuesta y estabilización.

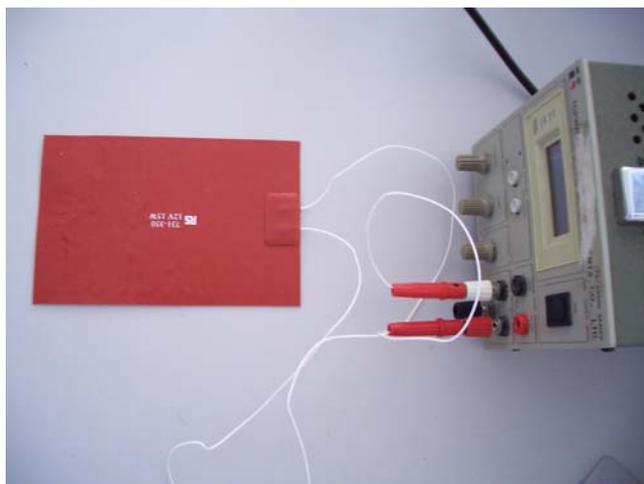
#### **3.3.4.1 Sistema de desorción mediante mantas térmicas y cerámicas**

En la figura 3.37 se puede observar una manta térmica empleada para las primeras pruebas de calentamiento. Las mantas o esteras son construidas de silicona. Son autoadhesivas para ser acopladas al componente a calentar (Ej: tubo de vidrio). Su flexibilidad les permite ajustarse a objetos de formas irregulares, creando con ello una distribución uniforme de calor suficientemente buena para muchas aplicaciones.

Estas mantas presentaron dos ventajas importantes:

- Gran facilidad de acoplamiento al tubo con los adsorbentes
- Posibilidad de alimentación mediante una fuente DC de laboratorio.

A pesar de sus ventajas, las pruebas experimentales pusieron en evidencia sus limitaciones principales, ya que la manta solo podía llegar a 200 °C y su respuesta era demasiado lenta.



*Figura 3.37: Sistema de desorción térmica con mantas térmicas*

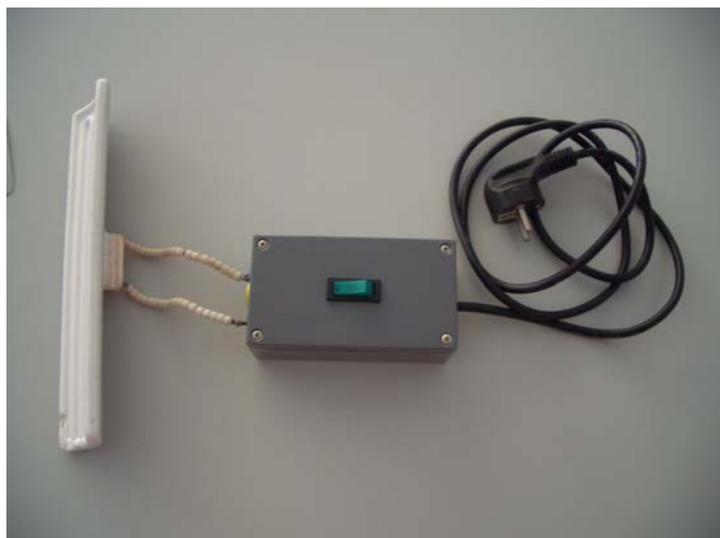
En la imagen se observa el tipo de manta térmica usada para este propósito. Se utilizó una fuente de alimentación de 12 Voltios DC, y se controló la temperatura por medio del termopar, que a su vez se calibró mediante un termómetro de infrarrojos.

Nº de prueba	Tiempo de respuesta (segundos)	Temperatura (°C)
1	50	210
2	46	205
3	55	215
4	48	207
5	45	205
6	52	211

*Tabla 3.18: Pruebas de calentamiento con mantas térmicas*

Como se puede observar en la tabla anterior, el inconveniente principal de este sistema fue el límite de temperaturas al que se pudo llegar en un tiempo razonable. La temperatura final no superó los 215 °C, y los tiempos de respuesta fueron muy lentos. Por tanto, con este sistema no se llegó a realizar ninguna prueba de desorción térmica, puesto que era absolutamente necesario alcanzar una temperatura más elevada, ya que para la limpieza inicial del adsorbente son necesarias temperaturas superiores a los 300 °C.

Con la prueba del dispositivo de cerámica, tal y como se ilustra en la figura 3.38, se obtuvieron resultados muy similares, aunque se alcanzaron temperaturas más elevadas, de aproximadamente 350 °C. Sin embargo, su acoplamiento al tubo era imposible, además de requerir un consumo de potencia muy elevado.



*Figura 3.38: Sistema de desorción térmica a través de un material cerámico*

Para realizar esta prueba se utilizó un interruptor conectado directamente a la corriente alterna.

Nº Prueba	Tiempos de respuesta (Segundos)	Temperatura (°C)
1	103	351
2	110	355
3	107	350
4	115	360
5	109	350
6	95	345

*Tabla 3.19: Pruebas de calentamiento con cerámicas*

Mediante los resultados descritos de la tabla 3.19 se puede observar que este sistema puede llegar a temperaturas más altas, pero se puede ver que los tiempos de calentamiento son aún demasiado lentos para la aplicación. Por otro lado, ya se ha comentado la dificultad de acoplar el sistema a un tubo pre-concentrador para la desorción de volátiles. Por estos dos motivos se optó por descartar esta opción.

#### **3.3.4.2 Sistema de desorción mediante tubos de Inconel 600**

En la figura 3.39 se pueden observar los tubos utilizados para el calentamiento. El sistema que se utilizó como instrumento de desorción térmica es básicamente un tubo de “inconel 600”, fabricado por Omega Engineering Inc y compuesto por una aleación de 60% de níquel y un 40% de cromo.



Figura 3.39: Tubos Inconel utilizados para el experimento

Para esta prueba se utilizó un “variac”, una fuente de corriente de baja impedancia, necesaria para poder dar potencia a la baja resistencia del tubo metálico (aproximadamente  $0.5 \Omega$ ). Esta fuente se utilizó fundamentalmente para obtener corrientes elevadas, cuyas magnitudes oscilaron entre 10 y 50 amperios al calentar los diferentes tubos. A la salida del variac se conectó un interruptor de seguridad y un amperímetro para controlar la cantidad de corriente generada. Este componente se puede ver en la siguiente figura.

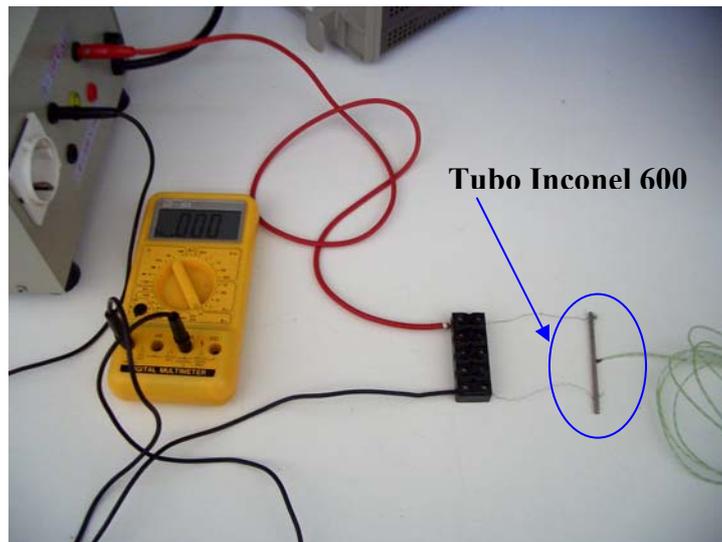


Figura 3.40: Sistema de desorción mediante el tubo de Inconel 600

En esta prueba experimental se utilizó primero un tubo pequeño de 3 mm de diámetro, con el cual se obtuvieron buenos resultados ya que la respuesta obtenida de calentamiento era de 4 segundos, llegando a temperaturas de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el problema que presentaba era su diámetro interno, debido a que su tamaño era demasiado pequeño para la aplicación, y a parte se necesitaban generar corrientes de hasta 30 amperios para calentarlo. Esto fue una desventaja decisiva, ya que para tamaños mayores la necesidad de corriente crecía exponencialmente.

Por otro lado, desde el punto de vista del control de temperatura, la incorporación de un termopar presentaba una gran dificultad debido al corto circuito que se generaba con el tubo metálico, por el simple contacto entre la sonda y el tubo.

Para evitar esto se prefirió utilizar un tubo de diámetro superior a 8 mm con 1.5  $\Omega$  de resistencia. En este caso el tubo no se calentaba lo suficiente, y con una corriente que llegaba hasta los 35 amperios sólo se alcanzaba un máximo de 80 °C de temperatura en 2 minutos. Debido a esto, después de hacer muchas pruebas con el tubo de inconel 600, se optó como última alternativa el probar con un tubo de vidrio para el control de la desorción térmica.

### **3.3.4.3 Sistema de desorción mediante un “heating wire” con un tubo de vidrio**

Para este sistema se utilizó un heating wire (filamento calefactor por efecto joule) de Omega Engineering Inc. Este filamento está compuesto por una aleación de Níquel – Cromo, aleación usada en gran parte para aplicaciones en donde se generan altas temperaturas como hornos y radiadores de calor. En la figura 3.41 se puede observar los diferentes diámetros (0.25 mm y 0.50 mm) usados para las pruebas. Estos cables pueden alcanzar temperaturas por encima de los 1000 °C dependiendo de su calibre.

El calefactor se ubicó dentro de un tubo de vidrio (Borosilicato) proporcionado por Afora S.A. Lo más importante de este vidrio es su capacidad para soportar temperaturas de hasta 400 °C, y entre sus propiedades más importantes se pueden destacar su resistencia al agua, a ácidos, soluciones de sales, sustancias orgánicas, y también frente a halógenos como el cloro y bromo. Tiene también una buena resistencia frente a soluciones alcalinas. Solamente el ácido fluorhídrico, el ácido fosfórico concentrado y soluciones fuertemente alcalinas atacan la superficie del vidrio a altas temperaturas.



*Figura 3.41: Heating wire de diámetros de (a) 0.25 mm y (b) 0.5 mm*

Para encontrar los valores óptimos de los parámetros de temperatura, tiempo de desorción y estabilización, se realizaron una serie de pruebas en las que se enrolló un heating wire de  $8,6 \Omega$  por la superficie del tubo (parte externa), en una longitud total de 9 cm. La longitud del heating wire fue de 15 cm, distribuidos en forma de espiral y uniformemente a lo largo del tubo. Es importante resaltar que se probaron con dos calefactores de diferentes diámetros, obteniéndose los mejores resultados con un diámetro de 0.50 mm, diámetro que fue el seleccionado para las pruebas posteriores.

La gran diferencia entre el diámetro interno y el externo (grosor del tubo), influyó elevando excesivamente el gradiente de temperatura entre la parte exterior del tubo y su interior. Por este motivo, la temperatura en el interior del tubo alcanzaba valores muy inferiores a los que se conseguían en su superficie externa.

Concretamente, realizando mediciones con el termopar se obtuvo una temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  al ubicarlo en la pared exterior del tubo, mientras que en su interior la temperatura fue sólo de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figura 3.42 presenta las imágenes de un trozo de un tubo de borosilicato utilizado para realizar la prueba de calentamiento. Se pueden observar dos factores importantes a tener en cuenta para la construcción de la unidad de desorción térmica, su diámetro y la longitud.



*Figura 3.42: (a) Vista del diámetro del tubo, (b) Vista de la longitud del tubo*

En la tabla 3.20 se describen los resultados de las pruebas realizadas. Para estas pruebas se utilizó el mismo variac del tubo de Inconel 600, pero en modo de corriente continua. También se pueden ver los resultados debido a las temperaturas con la ubicación del heating wire en el exterior del tubo.

Podemos concluir que estos resultados no son 100 % satisfactorios, pero se llegó a tener una visión más prometedora en cuanto al diseño del sistema de pre-concentración ó desorción térmica.

Nº Prueba	Respuesta a 100° C (segundos)	Respuesta a 150° C (segundos)	Respuesta a 200° C (segundos)	Respuesta a 250° C (segundos)
1	8	13	17	22
2	6	10	15	20
3	6	10	15	20
4	7	11	16	19
5	5	9	13	18
6	5	9	13	18

Tabla 3.20: Pruebas de calentamiento con el heating wire ubicado, en la parte externa del tubo

El siguiente paso fue ubicar un heating wire de aproximadamente  $5.5 \Omega$  en el interior del tubo cuyo diámetro interno era de 3.5 mm. Con esta nueva configuración fue posible eliminar el problema del gradiente de temperatura, ya que la temperatura del heating wire entra directamente en contacto con el interior del tubo, donde va ubicado el material adsorbente.

En la figura 3.43 se puede ver la imagen del heating wire dentro del tubo de vidrio. El tubo consta principalmente de cinco secciones de aproximadamente 2 cm de largo, en donde se hace pasar los dos extremos laterales del filamento calefactor (sección 1 y 3), y por la sección central (2) se sitúa el termopar para el control de temperatura del tubo y material adsorbente. En los terminales (4) y (5) van ubicados los respectivos conectores de teflón, que sirven para realizar la unión entre la tubería exterior y el tubo de vidrio.

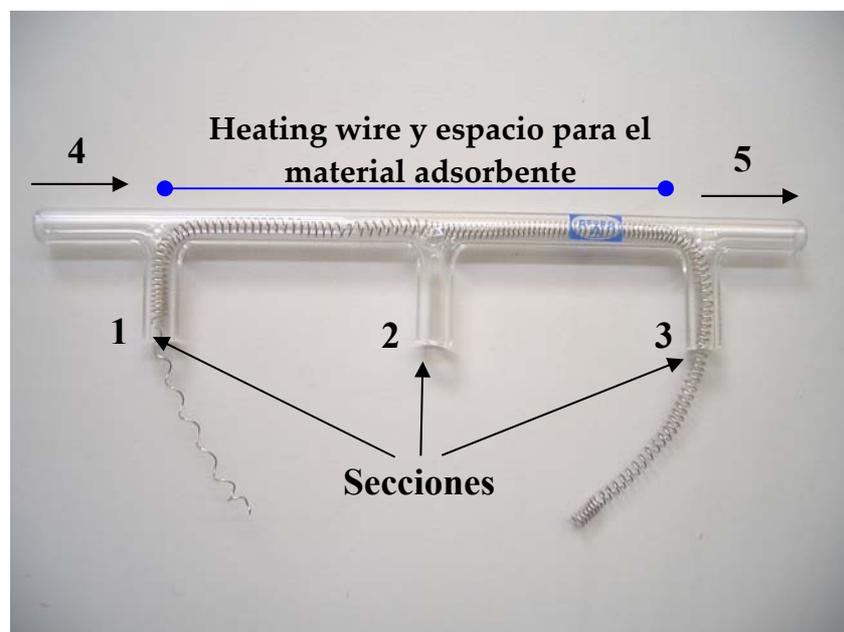


Figura 3.43: Tubo utilizado para realizar el proceso de desorción térmica

A continuación se describen las pruebas realizadas con esta nueva configuración. Se realizó el mismo procedimiento de la configuración anterior, utilizando en este caso una fuente de corriente continua de 4 amperios a la salida, sustituyendo así el variac. El interruptor de seguridad fue de gran utilidad ya que se podían realizar las pruebas de tiempos de calentamiento de forma muy precisa, y simulando a un relé.

No Prueba	Intensidad (Amp)	Respuesta a 100 °C (segundos)	Respuesta a 150 °C (segundos)	Respuesta a 200 °C (segundos)	Respuesta a 250 °C (segundos)
1	4,40	1,5	2,55	5,5	6,5
2	4,43	1,5	2,5	5,2	6,3
3	4,45	1,2	2,3	5	6
4	4,45	1,2	2,2	5	6
5	4,50	1	2	4	5
6	4,55	1	2	4	5

*Tabla 3.21: Pruebas de calentamiento con el heating wire ubicado en la parte interna del tubo*

En la tabla 3.21 se muestran los mejores resultados referentes al tiempo de respuesta y al calentamiento con el heating wire.

Para llegar rápidamente a temperaturas de 250 °C se necesitó una intensidad de 3,5 amperios. Se realizaron varias repeticiones de calentamiento, para comprobar la fiabilidad del cable de 0.50 mm para este nivel de corriente.

Hay que aclarar que estos experimentos se realizaron no solo para obtener calentamientos en tiempos muy cortos, si no para ver la fiabilidad del sistema y la flexibilidad para acoplarlo a un equipo de análisis basado en sensores o cromatografía de gases.

En definitiva, después de realizar todo este conjunto de experimentos con diferentes componentes y configuraciones, se pudo confirmar que el sistema con heating wire y tubo de vidrio cumplía con los requisitos establecidos para ser usado como una unidad de desorción térmica.

A través de las numerosas pruebas realizadas se pueden resumir las principales virtudes de esta configuración en los siguientes cinco puntos:

- ✓ Baja inercia térmica.
- ✓ Gradiente térmico nulo.
- ✓ Llega a temperaturas necesarias de desorción (200 °C - 350 °C).
- ✓ Facilidad de acoplarlo a un sistema analizador.
- ✓ Facilidad de incorporar un termopar.

### 3.3.4.4 Construcción de una unidad de desorción térmica mediante un tubo de vidrio y material adsorbente

El siguiente paso fue ubicar el material adsorbente para la adsorción de analitos de benceno en el interior del tubo. La ubicación del material en el tubo debe ir a lo largo de los extremos de las secciones 1,2 y 3, como se muestra en la figura 3.43.

Adsorbente	Tamaño del Mesh	Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	Densidad (g/mL)	Aplicación
Carbopack B	60/80	100	0.36	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>

Tabla 3.22: Adsorbente usado para atrapar compuestos volátiles



Figura 3.44: Carbopack B



Figura 3.45: Material Comercial

Para las pruebas experimentales se utilizó el Carbopack B (mesh 60/80), carbón grafitizado con área de superficie de 100 m<sup>2</sup>/g y densidad de 0.36 (g/mL), tal y como se muestra en las figuras 3.44 y 3.45. En la tabla 3.22 se describen las diferentes características del adsorbente escogido para la aplicación. Este adsorbente es útil en aplicaciones de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, análisis de sustancias orgánicas y contaminantes de aire. La recuperación de analitos es mayor del 80% a temperaturas de desorción.

Para la prueba experimental (ver figura 3.44) se utilizó una cantidad de adsorbente de 400 mg, que fue ubicado internamente en el tubo de vidrio (Borosilicato), con dimensiones de 15 cm (9 cm para el adsorbente) de longitud, 7 mm de diámetro externo y 3,65 mm de diámetro interno. Dos tapones de fibra de vidrio de 5 mm cada uno fueron ubicados en cada uno de los extremos del tubo con el objetivo de evitar que los carboncillos se desplazaran al exterior debido al flujo de gas. El volumen total del tubo (donde está el adsorbente) fue de 0.86 mililitros (cm<sup>3</sup>). Para calentar el adsorbente se utilizó el heating wire antes seleccionado de 5.3 Ω, llegando a temperaturas de desorción superiores a 300 grados centígrados. Para obtener los pulsos adecuados de corriente se utilizó una fuente DC regulada que proporcionó una buena estabilidad y

repetitividad en las medidas; a su vez, se incorporó dentro del tubo el termopar tipo K para monitorizar las temperaturas deseadas. Las salidas del heating wire y termopar fueron rellenadas con epoxy, para sellar completamente los tres extremos inferiores del tubo (secciones 1,2 y 3) y prevenir así posibles fugas.

El sistema de desorción térmica que aparece en la figura 3.46, fue el que se integró al conjunto con el resto de componentes usados para la aplicación.

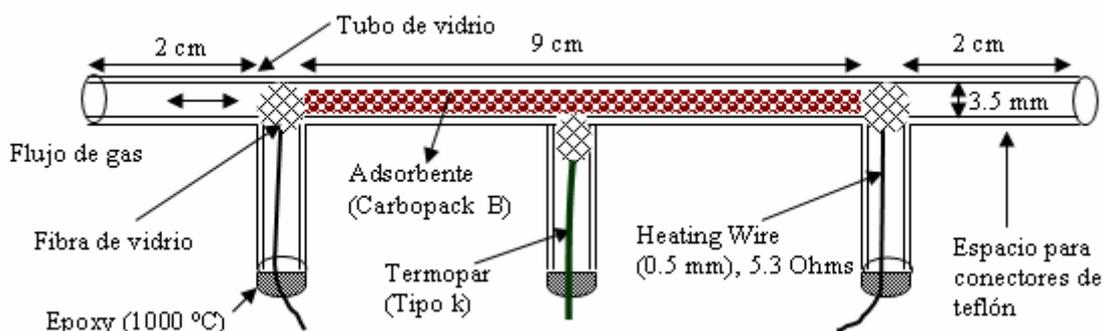


Figura 3.46: Construcción del tubo de desorción térmica

El proceso de construcción del tubo de desorción térmica fue compleja, debido a que tenía que ser un sistema completamente hermético y sin fugas. Para este fin se utilizaron dos adhesivos; el primer adhesivo fue un epoxy (Nural 30) que permitió sellar las secciones 1,2 y 3 del tubo de vidrio. Este epoxy tiene la capacidad de soportar temperaturas de hasta 1000 °C, por lo cual se decidió utilizarlo para la aplicación, ya que debía soportar el calentamiento directo del heating wire a temperaturas de 350 °C. Pero debido a la porosidad del epoxy y a las fugas se agregó una nueva capa con un nuevo adhesivo (Araldit 7070) también resistente al calor (280 °C), y sin problemas de porosidad. Con estos dos materiales las secciones fueron completamente selladas, evitando así las posibles fugas. A continuación se muestra en las figuras 3.47 y 3.48 los dos tipos de sellantes usados en la aplicación.



Figura 3.47: Epoxy para altas temperaturas



Figura 3.48: Adhesivo (280 °C)

Como decíamos anteriormente, para evitar que los carbonillos se salieran debido a la corriente del flujo de gas, una cantidad muy pequeña de fibra de vidrio fue ubicada en cada uno de los terminales del tubo. Los tapones de fibra también fueron introducidos en cada una de las secciones del tubo, para evitar una función indebida del material adsorbente. Los carbonillos son introducidos de manera que entran en contacto directo con el heating wire y termopar, garantizando de esta forma una completa desorción de los analitos.

#### - **Circuito de control de temperatura**

Para realizar el proceso de calentamiento y asegurar su reproducibilidad, se incorporó un sistema de control de temperatura, en que el componente sensor fue un termopar tipo k de base metálica, que emplea aleaciones de níquel según estándares internacionales.

El termopar tiene 2 mm de diámetro con el conductor aislado mediante una fibra de vidrio e impregnado en barniz. El extremo de la unión es soldado para evitar la oxidación, y el límite máximo de detección es de 1200 °C.

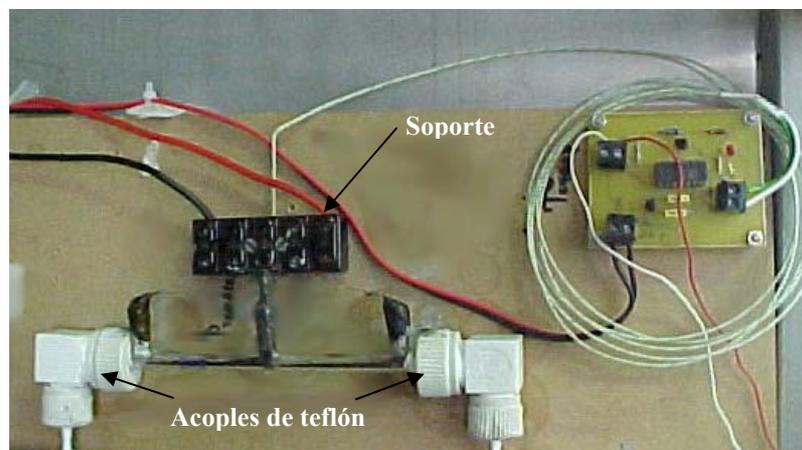


*Figura 3.49: Circuito de control de temperatura para el termopar tipo k*

Hay que aclarar que las pruebas de temperatura con los anteriores sistemas de calentamiento o desorción térmica también fueron controlados con este tipo de termopar. Otra nota importante del sistema de control de temperatura es evitar que las temperaturas de desorción sobrepasen los 350 °C, ya que esto provocaría que el adsorbente se quemara y pierda sus propiedades. Es por este motivo que es indispensable hacer un control bastante preciso, por que el deterioro del material puede traer pérdidas de efectividad en todo el sistema.

En la figura 3.49 se puede ver el circuito de control de temperatura por termopar. El circuito realiza la función de convertir la temperatura en voltaje, usando el circuito integrado AD595 de Analog Devices. La señal de salida podrá ser monitorizada por medio de la tarjeta de adquisición vía PC, y la máxima de resolución que puede entregar es de 10 mV/°C. La figura 3.50 muestra el sistema completo de desorción térmica, junto con la placa del circuito de control de temperatura.

También se pueden ver dos acoples de teflón en forma de codo, que soportan temperaturas de hasta 200 °C y sirven para unir la tubería de 1/8 de pulgada y el tubo de vidrio. Se incorporo además a la unidad de DT un soporte que facilito la ubicación del termopar y la alimentación al heating wire.



*Figura 3.50: Unidad de desorción térmica y control de temperatura*

### 3.3.5 Automatización del equipo

Para controlar adecuadamente el conjunto de medidas junto a la unidad de DT, fue necesario automatizar el equipo. Un control manual no garantiza la repetitividad de las medidas y por lo tanto su fiabilidad; en cambio, el sistema automatizado, además de aportar repetitividad, aporta fiabilidad y control en la realización de las medidas debido a la continua monitorización de los sensores y la temperatura. La automatización del sistema fue propuesto para controlar los siguientes componentes:

- ⇒ Un conjunto de electroválvulas.
- ⇒ Una fuente de corriente directa con capacidad de generar hasta 4 amperios, para conseguir consecutivamente diferentes rampas de calentamiento.
- ⇒ La cámara de sensores de óxidos metálicos de bajo volumen muerto.

Todo el sistema fue controlado al final por la tarjeta de adquisición de datos PCI-6023E, para aportar seguridad en el momento de realizar las medidas. El mismo programa hecho en Matlab, y utilizado para las pruebas preliminares, fue optimizado para el control de las electroválvulas, activación de la fuente de corriente (energizar el heating wire), monitorización de la evolución del comportamiento de los sensores, y temperatura de los adsorbentes. El programa se encarga de registrar y procesar todas las señales de los sensores y la respuesta del termopar. En la figura 3.51 se ve con detalle el programa de control y monitorización de las señales de los sensores y del sistema, en el cual se asignan los distintos parámetros de medida para la adquisición de medidas.

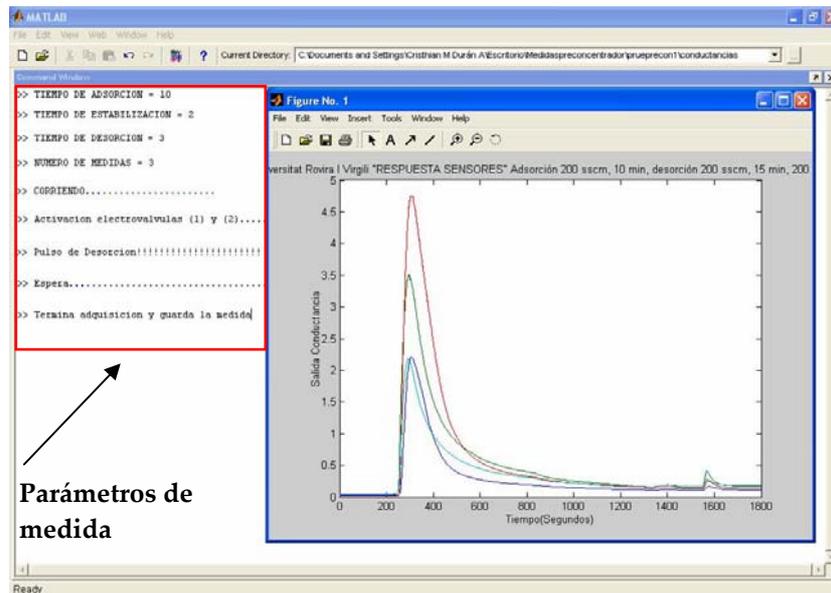


Figura 3.51: Interface gráfica para el control general del sistema

Para facilitar el paso del flujo de gas al sistema de desorción térmica, se situaron en su entrada y salida, dos conjuntos de electroválvulas de 2 vías, tal y como se observa en el montaje final del prototipo de la figura 3.53. Las electroválvulas que se han utilizado para este fin pueden verse en la siguiente figura:

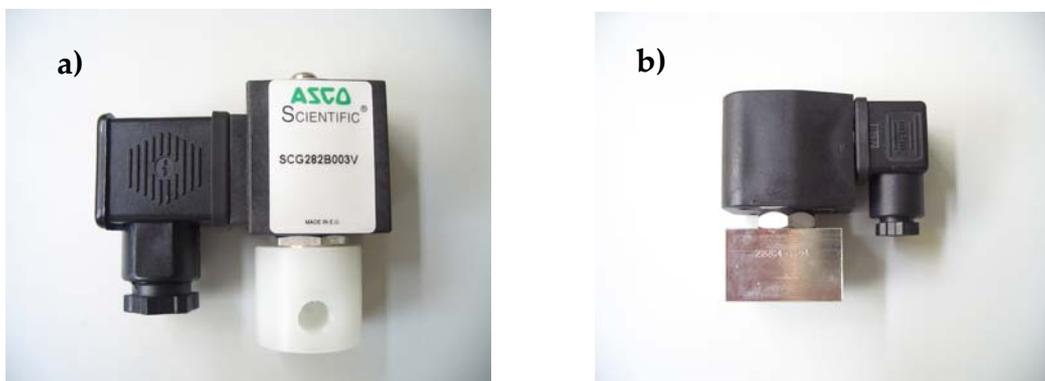
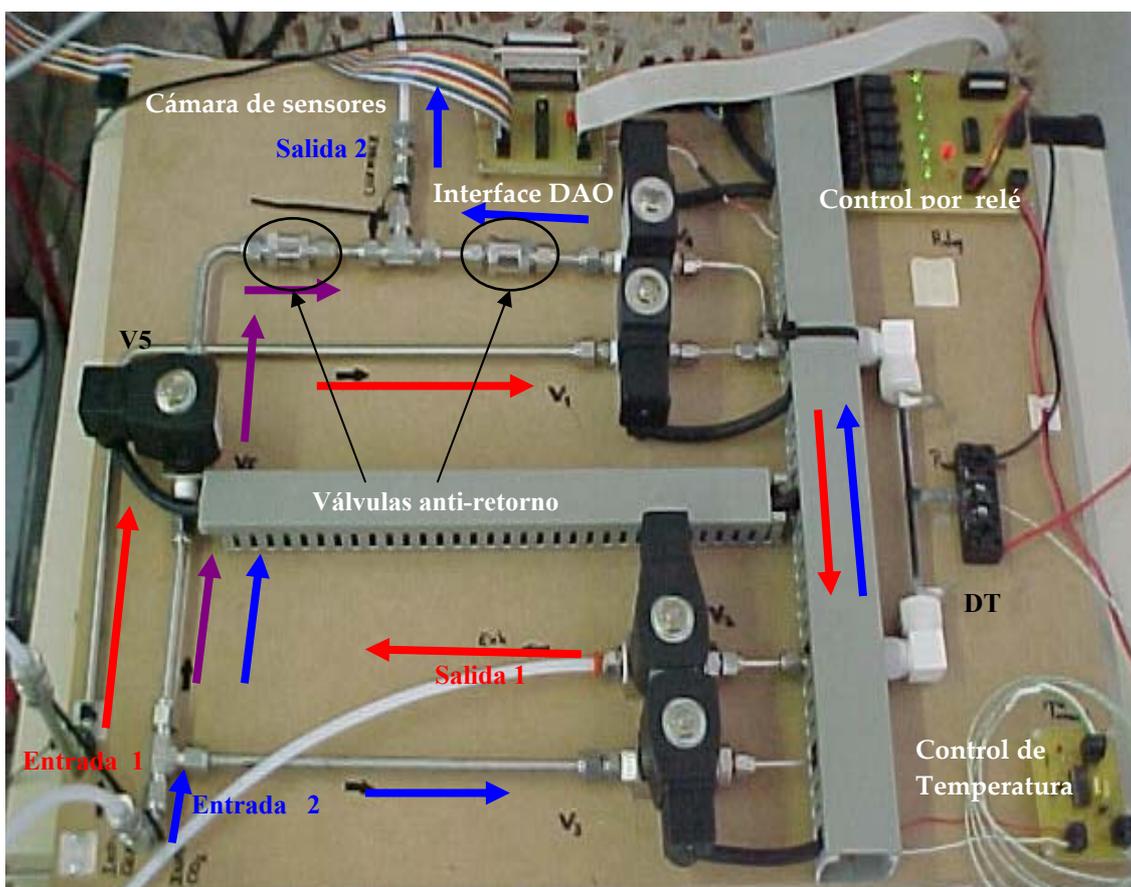


Figura 3.52: (a) Electroválvula volumen muerto, (b) Electroválvula normal

El motivo principal para utilizar este tipo de electroválvulas fue por la facilidad de acople al prototipo, bajo volumen muerto y facilidad de control. Una parte muy importante en el uso de las electroválvulas fue la capacidad de resistencia para los gases empleados en las pruebas experimentales realizadas. Por ello se escogieron electroválvulas con juntas de Viton adecuadas para la aplicación, en donde las presiones máximas de trabajo varían entre 2.5 y 10 bares para la electroválvula de volumen muerto y la normal.



*Figura 3.53: Fotografía del montaje final del sistema de desorción térmica*

En la figura se puede ver el montaje final del prototipo de desorción térmica. Es importante destacar nuevamente, tal y como se indica en el esquema propuesto anteriormente (ver figura 3.6), que el sistema puede ser usado en dos configuraciones. En la primera configuración es posible hacer pasar el flujo por el mismo sentido, tanto para la adsorción como para la desorción de volátiles (Línea roja o línea Azul), y en la segunda configuración los volátiles pueden ser adsorbidos por un sentido (línea azul) y desorbidos por el otro sentido (línea roja), según convenga.

El objetivo de hacer pasar un flujo de gas en sentido contrario al de adsorción es el de asegurarnos de arrastrar completamente los analitos retenidos en todo el

interior del adsorbente. Aunque la configuración en un solo sentido puede ser ventajosa en cuanto al ahorro de componentes, es preciso asegurarse que se alcance una completa desorción, para evitar luego problemas de efecto de memoria (desorción defectuosa).

En este montaje se han ubicado dos válvulas anti-retorno con el objetivo de evitar el paso del flujo hacia otras direcciones, por ejemplo en el momento de conmutar la electroválvula V5 para obtener un flujo constante dentro de la cámara de sensores (línea lila).

Todos los demás componentes (tarjetas de control de electroválvulas, interface a sistemas de adquisición, control de temperatura, etc) que integran el sistema fueron ubicados provisionalmente en una base de madera para la realización de las pruebas.

## 3.4 Pruebas y resultados

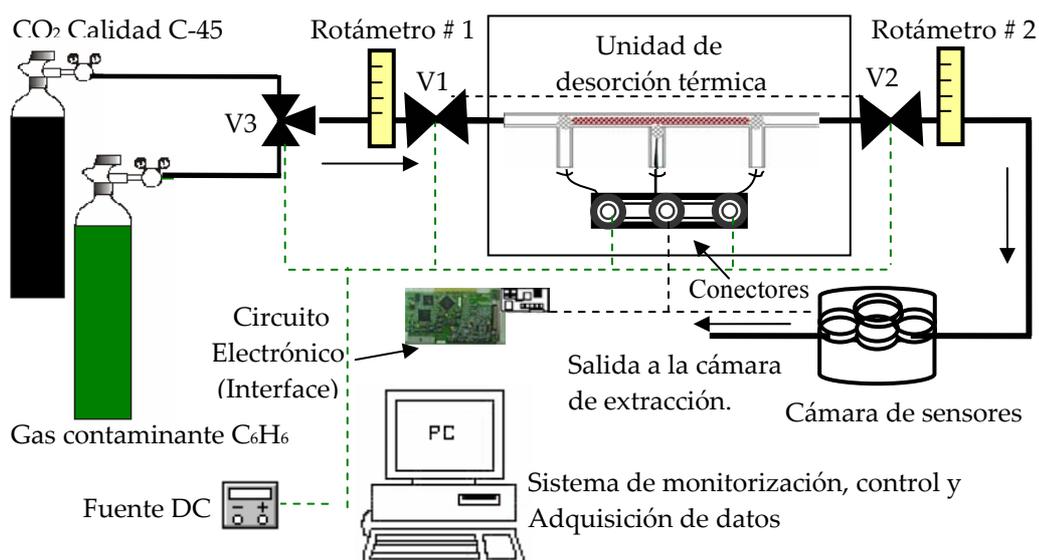
### 3.4.1 Diseño experimental

#### 3.4.1.1 Con el sistema de medida con rotámetro y electroválvula

Después de realizar las medidas preliminares que permitieron escoger los sensores más sensibles al benceno, se utilizó el montaje completo incorporando de esta forma la unidad de desorción térmica junto con la cámara de medida para probar el funcionamiento general del sistema. En el diseño de la figura 3.54 se presenta el montaje experimental, y los componentes utilizados para el acondicionamiento de la muestra y la adquisición de las medidas.

Para realizar las primeras pruebas experimentales con el sistema de pre-concentración, los siguientes componentes fueron necesarios:

- Una botella de CO<sub>2</sub> con calidad C- 45.
- Botellas de 20 ppm y de 70 ppb de benceno con balance CO<sub>2</sub>.
- 2 rotámetros calibrados para CO<sub>2</sub>, ubicados en la entrada y la salida del sistema de pre-concentración con el objetivo de mantener el flujo constante (250 sccm's aproximadamente) en cada una de las medidas.
- Dos electroválvulas de 2 vías y una de tres vías.
- Cámara de medida con 3 sensores TGS (800, 823,822) y 1 sensor FIS SP-31.



*Figura 3.54: Esquema del prototipo experimental, y de la unidad de desorción térmica*

Como se puede observar en el esquema, el sistema fue configurado para realizar la adsorción y desorción por el mismo sentido, tal como viene especificado en el apartado 3.3.5. Esta configuración fue escogida por la facilidad de acoplamiento de la unidad al sistema de muestreo y de medida.

En un ciclo de medida, el sistema completo comienza a operar conmutando las electroválvulas V1, V2 y V3 simultáneamente para permitir el paso de flujo hacia el tubo pre-concentrador durante la etapa de adsorción. Los dos rotámetros permitían en todo momento vigilar que el flujo se mantuviera constante durante la medida. Esto hizo que las medidas fueran repetibles en cuanto a los tiempos de adsorción y desorción de analitos.

Cabe destacar que el adsorbente fue activado previamente a través de un flujo de nitrógeno puro de 120 ml/min, y calentándolo de forma continua a 300 °C durante un periodo de 2 horas y 30 minutos. El flujo fue generado por un controlador de flujo másico de 200 sscm's de capacidad. Es importante tener en cuenta que una mala activación de los carbonillos provocaría un funcionamiento anormal de su función, lo que reduciría la repetitividad del sistema.

#### **3.4.1.2 Sistema de medida compuesto por MFC's**

Es importante recordar que las medidas realizadas con las botellas de 20 ppm y de 70 ppb se hicieron con el sistema de muestreo compuesto por rotámetros y la electroválvula de tres vías. Posteriormente, las pruebas finales se realizaron con una botella de 150 ppb de benceno más balance CO<sub>2</sub> y los MFC's.

La variación de la concentración relativa de benceno se consiguió con el conjunto de tres MFC's (mass flow controllers), tal y como se detalla en la figura 3.55. Además de poder variar la concentración de benceno, la presencia de los controladores de flujo másico (calibrados para el CO<sub>2</sub>) permitió controlar de forma más precisa los flujos en sccm's de gas portador y contaminante. Esto implicó poder controlar mejor el flujo total tanto en la fase de adsorción como en la de desorción. Con los MFC's, fue posible caracterizar el sistema en su conjunto y ayudó a encontrar los parámetros óptimos de funcionamiento.

Los tres MFC's utilizados para este caso tienen las siguientes capacidades:

1. MFC # 1.....300 ml/min
2. MFC # 2.....100 ml/min
3. MFC # 3.....15 ml/min

El MFC # 1 fue utilizado por su máxima capacidad de flujo con lo que se asignó al control del suministro principal de gas portador. Los otros dos controladores se utilizaron conjuntamente para diluir compuestos, y realizar mezclas con otros gases al igual que el MFC # 2.

Como se había dicho anteriormente, la ventaja de los MFC's es que pueden ser utilizados en conjunto con el objetivo de hacer diluciones y mezclas de contaminantes a niveles de concentración más bajos, por ejemplo 20 ppb. En los apartados siguientes se indican los resultados obtenidos a más bajas concentraciones de benceno.

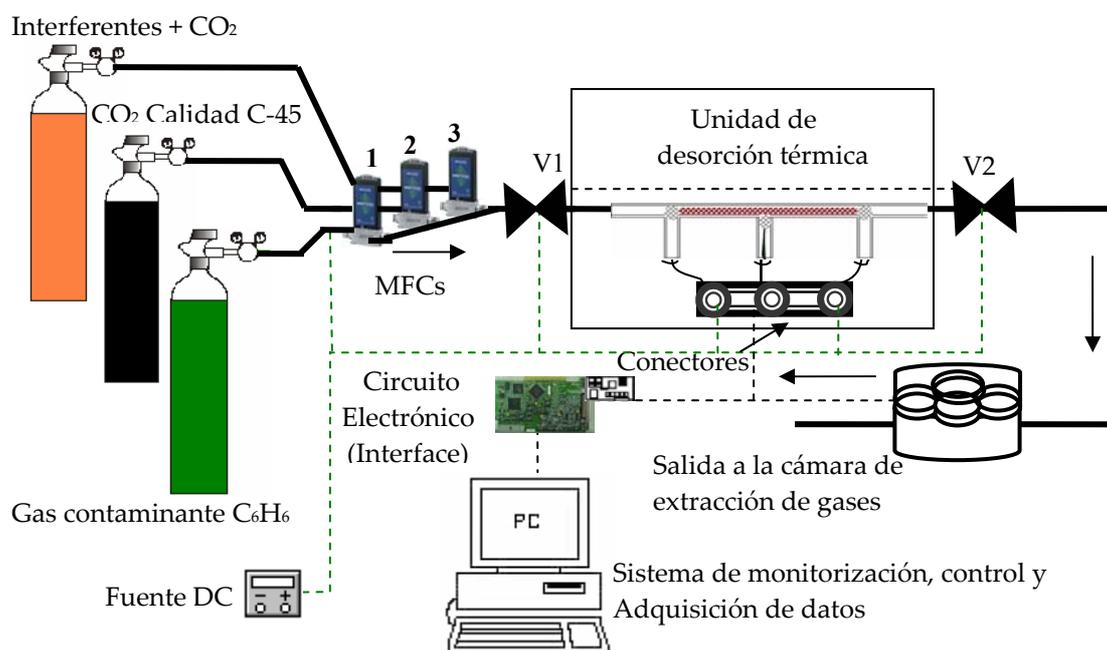


Figura 3.55: Esquema del prototipo experimental usando MFC's

Los cálculos de los porcentajes de abertura de los MFC's se hicieron aplicando las mismas ecuaciones del apartado 3.3.2.2 para el caso del sistema de muestreo con MFC's.

### 3.4.1.3 Ciclos de medida

En la figura 3.56 se puede observar un diagrama que describe de forma detallada los ciclos de medida correspondientes a cada una de las etapas de adsorción y desorción. Estos valores fueron establecidos como referencia para la adquisición de medidas. Sin embargo los parámetros de cada una de las etapas han variado en el transcurso de las medidas.

Antes de las etapas de adsorción y desorción se aplicó un flujo de aire sintético durante 20 minutos (flecha negra), a 250 ml/min aproximadamente, y a una temperatura de calentamiento de 250 °C (1).

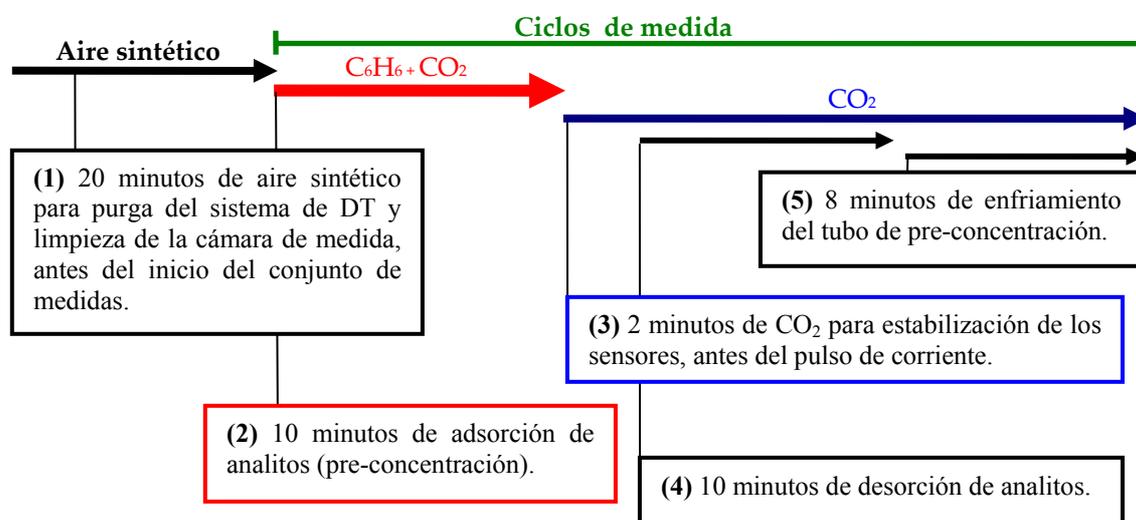


Figura 3.56: Diagrama de las etapas y ciclos de tiempo para cada medida

El objetivo de esta fase es el de eliminar de la mejor forma posible partículas o impurezas dentro de las tuberías de teflón de 1/4 y 1/8 de pulgada, además de la humedad que pudiera afectar al adsorbente del tubo pre-concentrador. La cámara de medida también queda expuesta al flujo de aire sintético, y de esta forma se mantiene libre de impurezas.

Tras la calibración del sistema, se aplica un flujo con contaminante durante 10 minutos a través del tubo de pre-concentración (flecha roja) para la adsorción de analitos (2). Después del ciclo de adsorción, se necesitan 2 minutos de CO<sub>2</sub> para estabilizar los sensores (3) antes de realizar el calentamiento del adsorbente. A partir de ese momento una fuente regulada de 12 V (2.4 amperios) se activa automáticamente durante 10 minutos para calentar el heating wire. Con esta corriente el adsorbente llega a temperaturas cercanas a los 200 °C, suficientes para una completa desorción de los analitos retenidos de benceno, teniendo en cuenta que el punto de ebullición de este volátil es de 80 °C (4). Al final del ciclo de medida se dejan 8 minutos para que el tubo de pre-concentración se enfríe y con esto se asegure que antes de realizar una nueva medida el adsorbente estará a temperaturas no superiores a los 25 °C (5). La flecha azul indica que desde aquí se aplica CO<sub>2</sub>. El consumo de energía debido a la desorción fue de aproximadamente 28 W/h.

En la mayoría de las ocasiones, los pasos (4) y (5) se repiten después del primer ciclo de desorción, con el objetivo de hacer un segundo calentamiento y comprobar que la desorción haya sido completa. Esta prueba en blanco es muy

importante ya que permite comprobar que el adsorbente ha quedado libre de analitos. La flecha verde nos indica que la medida comienza a almacenarse en el ordenador a partir de la fase de adsorción, para realizar el análisis (procesado de la señal) posteriormente.

La gráfica de la figura 3.57 muestra el comportamiento de los sensores de gases y del termopar en el momento de una prueba de calentamiento simulando la extracción de volátiles (prueba en blanco). El objetivo de esta prueba fue evaluar el funcionamiento del sistema en conjunto, adsorbiendo durante 10 minutos una cantidad de CO<sub>2</sub> puro en lugar de benceno. Posteriormente, en el transcurso de 2 minutos se fue desorbiendo a temperaturas cercanas a los 200 °C. Esta temperatura fue obtenida a partir del valor de voltaje correspondiente del eje de la ordenada (Ej: 2 es equivalente a 200 °C). La variación en la respuesta de los sensores que se puede observar en la figura es debida a cambios de temperatura en el flujo de gas.

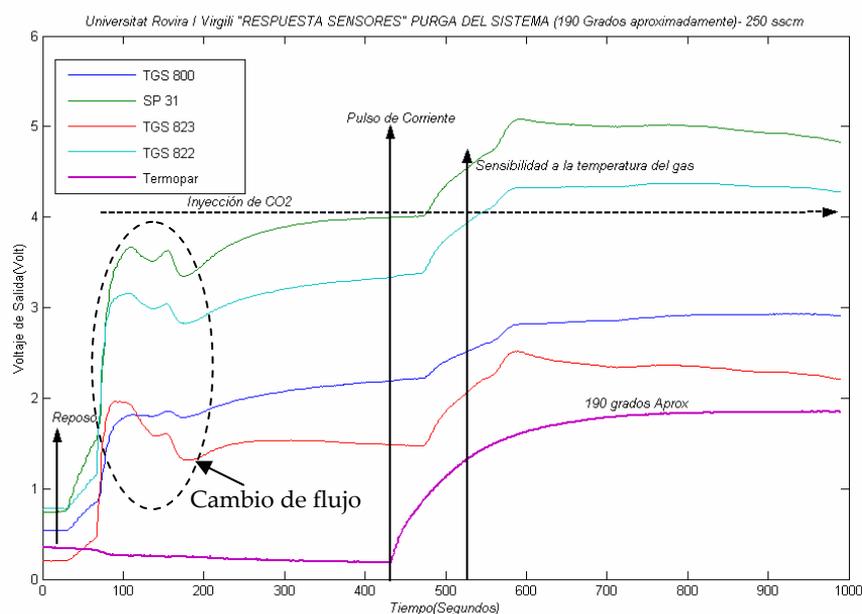


Figura 3.57: Prueba de desorción con adsorción previa de CO<sub>2</sub> puro

### 3.4.2 Pruebas iniciales con 20 ppm de benceno

El siguiente paso consistió en adsorber 20 ppm de benceno. Se debe aclarar que estas primeras medidas fueron de prueba y por lo tanto no se tuvo en cuenta la repetitividad del proceso.

En la figura 3.58 se observa una señal típica de adsorción, en donde anteriormente se habían aplicado 2 minutos de CO<sub>2</sub> con el objetivo de ver la diferencia en las señales de los sensores con respecto a los dos flujos. En el momento de realizar el paso de adsorción (flujo de benceno) no se nota ninguna variación importante en las señales de los sensores desde que se aplicó el CO<sub>2</sub>. Por este motivo se concluye que los analitos de benceno son atrapados por el carbopack B durante los 10 minutos de adsorción.

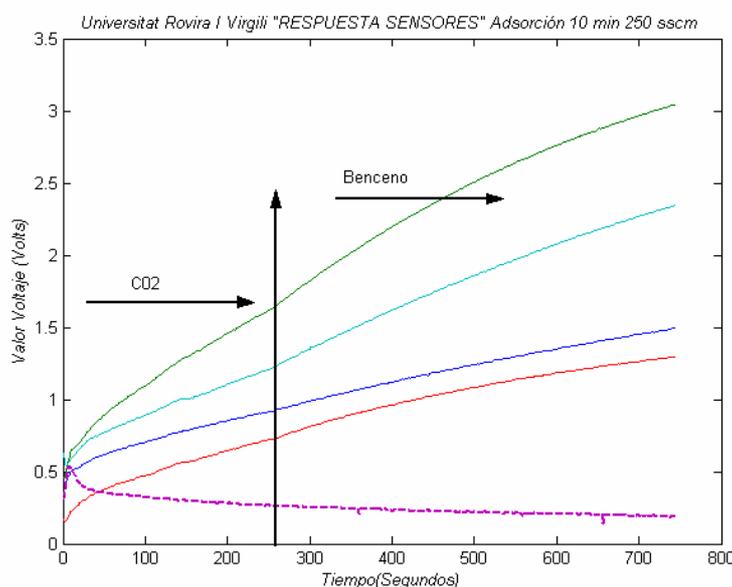


Figura 3.58: Respuesta de adsorción

En la etapa de desorción del benceno desde el adsorbente sólido se programaron dos pulsos de corriente de forma que el primero tenía una duración de 10 minutos y el segundo de 5, como se puede ver en la figura 3.59.

Para determinar la sensibilidad de los sensores, se evaluó la variación de la conductancia ( $1/R_s$ ) del sensor, que fue muy elevada durante el primer pulso de corriente. Para el segundo pulso se observa un pequeño pico que equivale al cambio de temperatura del flujo de gas, lo que indica que la primera desorción ha sido efectiva a los 200 °C.

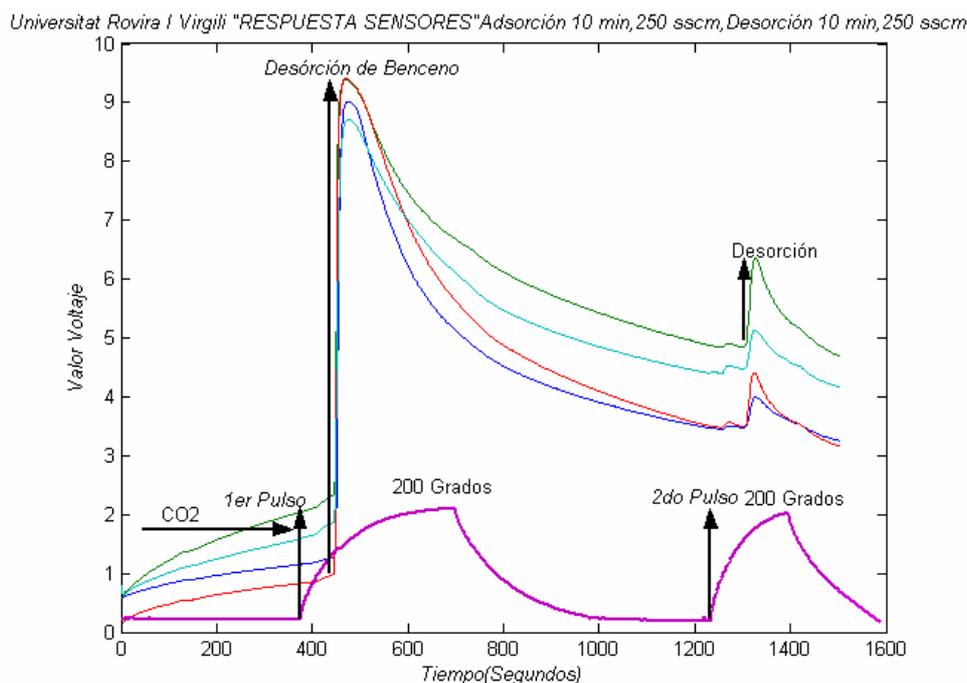


Figura 3.59: Desorción de analitos de benceno

En la gráfica correspondiente a la figura 3.60, se ve claramente que durante el primer pulso de corriente y en un tiempo de aproximadamente de 1 minuto la respuesta del termopar se estabilizó ligeramente, y se pudo visualizar la desorción de los analitos en una concentración más elevada. También es importante mencionar que a partir de los 80 °C aproximadamente (equivalente a 0.8 voltios en la gráfica), se comienza a observar la inclinación de las señales de los sensores, que correspondería al punto de ebullición del benceno.

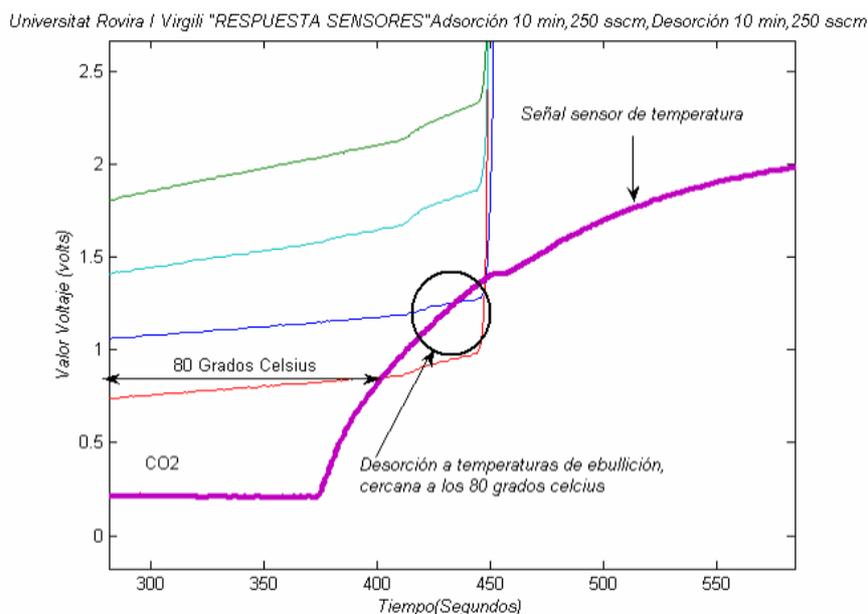
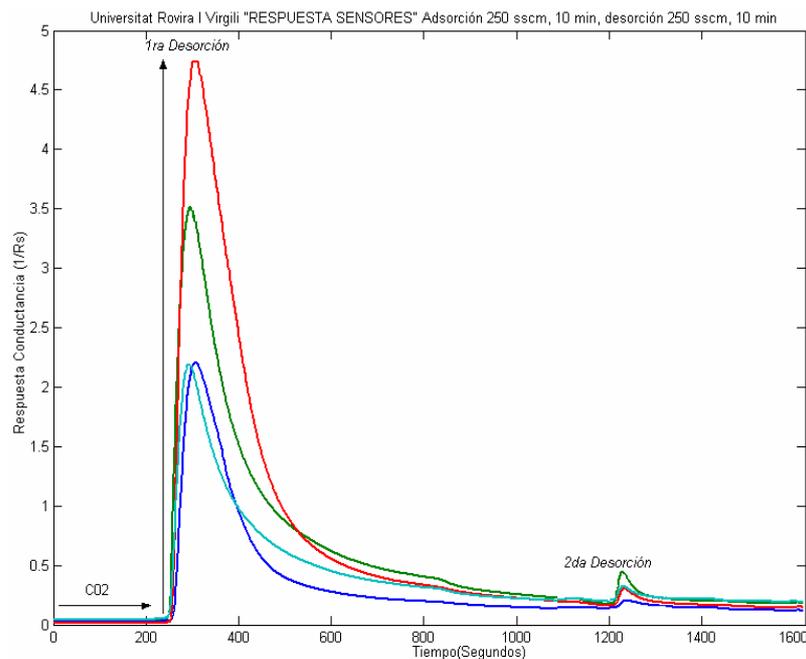
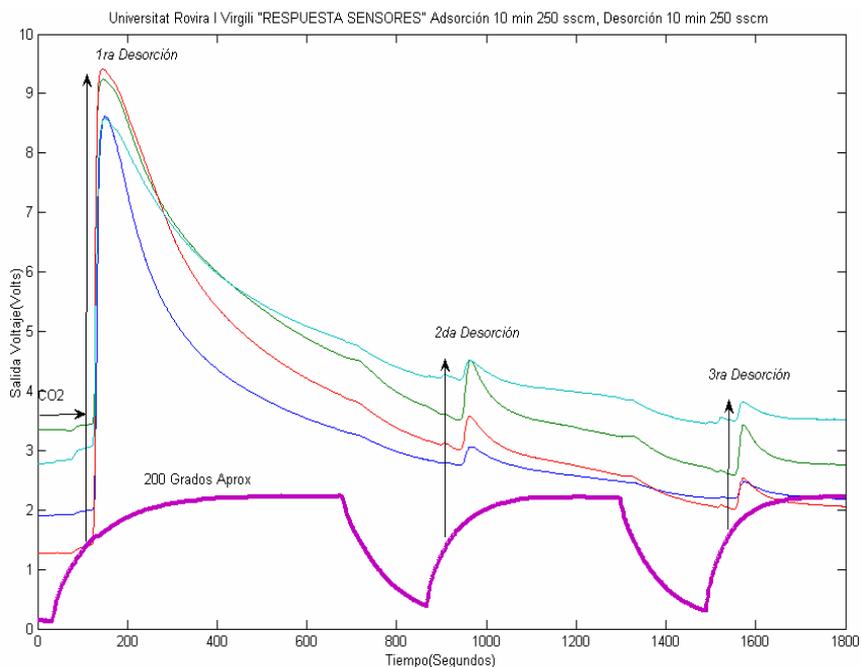


Figura 3.60: Desorción a temperatura de ebullición del benceno



*Figura 3.61: Respuesta en valor de conductancia*

Los datos de las señales de los sensores en valores de voltaje fueron convertidos en valores de conductancia (1/Rs), para observar mejor el funcionamiento de la unidad de desorción. En la gráfica de conductancia se puede ver claramente un pico de desorción de benceno, mientras que en el segundo calentamiento el pico fue casi insignificante, tal y como se aprecia en la figura 3.61.



*Figura 3.62: Respuesta de sensores en valor de voltaje*

En la siguiente prueba se programaron tres pulsos de desorción con periodos de 10 minutos para el primer pulso, y 7 minutos para los dos últimos.

Como se puede observar en las gráficas en valores de voltaje y conductancia de las figuras 3.62 y 3.63 respectivamente, el segundo y tercer pico de desorción fueron similares. Por ello se puede concluir que los analitos son desorbidos durante el primer pulso de corriente, y que los consiguientes pulsos son debidos a otros factores, fundamentalmente el incremento de temperatura. Es importante resaltar que este pico de desorción de analitos con sensores de gases es muy similar a un pico cromatográfico.

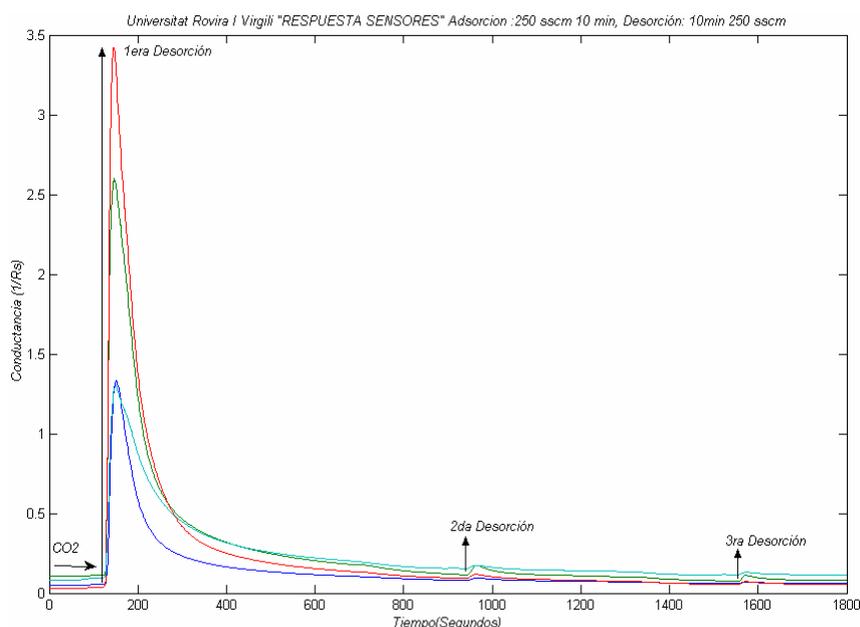
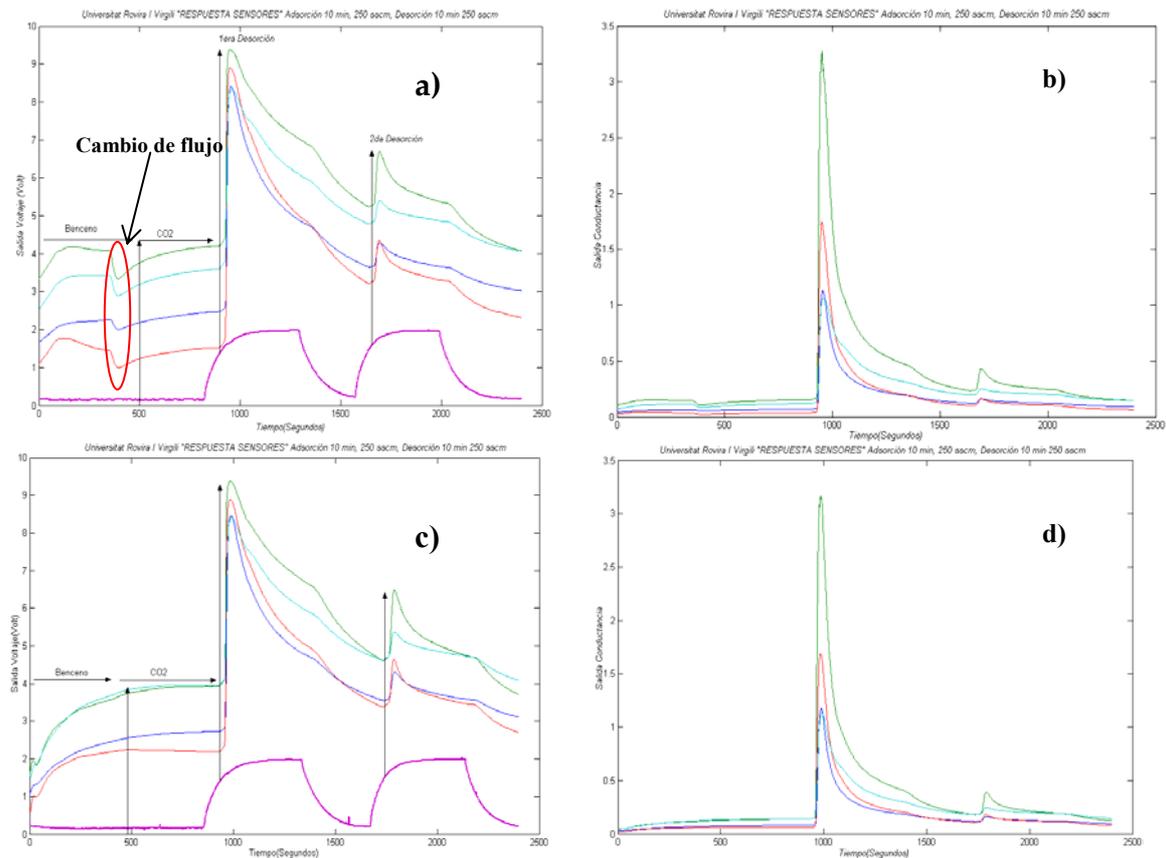


Figura 3.63: Respuesta de sensores en valor de conductancia

### 3.4.2.1 Evaluación de la repetitividad del sistema

Con el propósito de evaluar la repetitividad y sensibilidad del sistema se realizaron un conjunto de medidas (60 en total) con una duración de cada una de 40 minutos aproximadamente. En la figura 3.64 se muestran dos medidas en donde se observa una gran similitud en las señales de los sensores. Para comprobar la repetitividad, se controlaron nuevamente todos los parámetros de medida, tanto el flujo de gas, presiones de las botellas (1 BAR) y cada uno de los voltajes de polarización de los sensores.

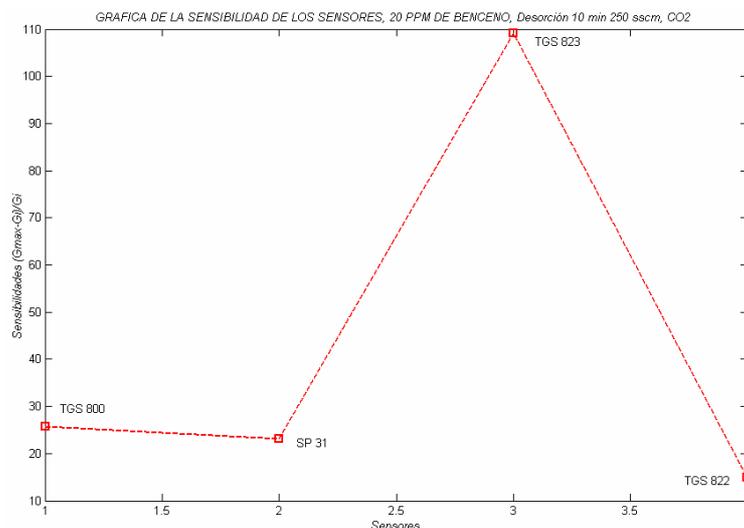
Como se puede observar, los resultados obtenidos fueron muy repetitivos. En la gráfica (a) pese a un cambio de flujo en el momento de la activación de la electroválvula V3, se puede comprobar que la influencia en la respuesta de los sensores no es importante. En las figuras (b) y (d) se representan los valores en conductancia, donde se muestran con más detalle la similitud de las medidas.



**Figura 3.64:** (a) Cambio de flujo en la 1<sup>era</sup> desorción, (b) 1<sup>ra</sup> repetición, señal en conductancia, (c) 2<sup>da</sup> repetición, (d) 2<sup>da</sup> repetición, señal en conductancia

### 3.4.2.2 Sensibilidades

Con el fin de escoger los sensores adecuados, se calculó su sensibilidad frente al benceno bajo un flujo de CO<sub>2</sub>. Los valores de las sensibilidades de cada sensor se determinaron a partir de la ecuación (8) del apartado 3.3.3.2.



**Figura 3.65:** Sensibilidades de los sensores

No	Sensores	Sensibilidades ( $G_{max}-G_i$ )/ $G_i$
1	TGS 823	284.2409
2	SP 31	86.3308
3	TGS 800	74.3410
4	TGS 822	50.2640

*Tabla 3.23: Sensibilidades de los sensores con 20 ppm de benceno*

En la tabla y en la figura 3.65 se representan los valores de cada sensor de mayor a menor sensibilidad. Por ejemplo, el sensor TGS-823 presenta una sensibilidad muy superior a los demás sensores, debido a su bajo valor inicial de conductancia, pese a que la amplitud de la respuesta del sensor SP-31 es superior. En estas primeras pruebas concluimos, que con una adsorción de 20 ppm de benceno, el sistema fue capaz de pre-concentrar lo suficiente como para que los sensores sean capaces de distinguir entre las concentraciones de CO<sub>2</sub> puro y benceno. Teniendo siempre como referencia que el primer pico equivale a un elevado incremento de la concentración de contaminante. Cabe resaltar la importancia dada al control del flujo y de la temperatura, dado que su variación afecta notablemente a los resultados obtenidos.

### 3.4.3 Estudios con 70 y 150 ppb de benceno

#### 3.4.3.1 Estudios con 70 ppb

Las siguientes medidas fueron realizadas con una botella de 70 ppb de benceno con balance de CO<sub>2</sub>, en donde los parámetros de medida fueron los siguientes:

Parámetro	Valores
Tiempo de adsorción	10
Flujo de adsorción	250 ml/min
Tiempos de desorción	5, 10 y 15 minutos
Flujo de desorción	250 ml/min
Temperatura	200 °C

*Tabla 3.24: Parámetros de medida con la botella de 70 ppb*

El objetivo de este nuevo conjunto de medidas (36 en total), fue el de comprobar que el sistema podía amplificar y detectar concentraciones de benceno en un rango de decenas de ppb. El grado de sensibilidad de los sensores con los estudios de la botella de 20 ppm de benceno fue crucial para evaluar el estado y la recuperación del Carboxpack B, de manera que las medidas se realizaron nuevamente con dos y tres desorciones correspondientes a una primera desorción normal de analitos, y una o dos desorciones en blanco (sin previa adsorción del contaminante).

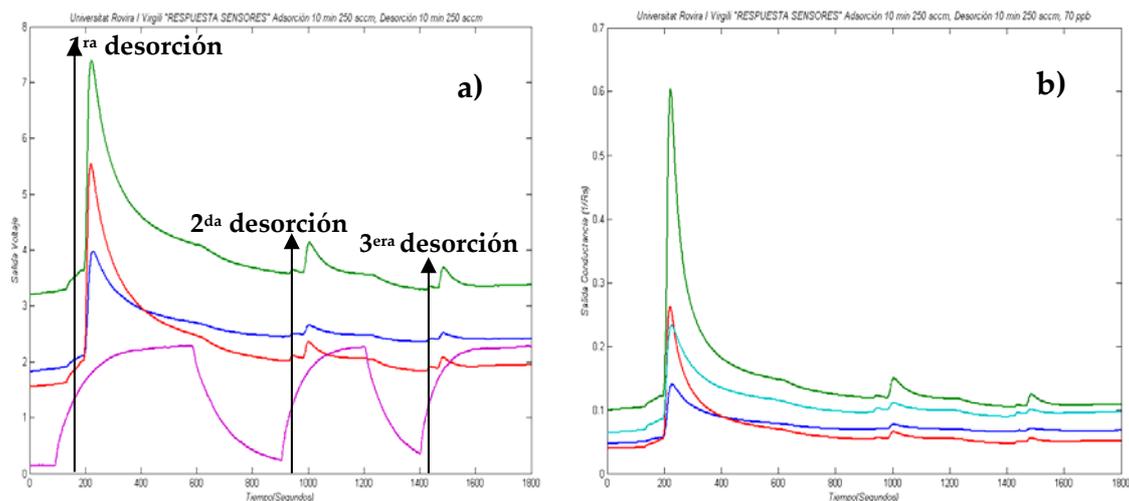


Figura 3.66: Respuesta de sensores, señales en valores de voltaje (a), y conductancia (b)

Para esta prueba los resultados fueron los esperados, ya que las sensibilidades fueron inferiores respecto a las medidas con 20 pm a pesar de que en ambos casos se utilizaron 10 minutos de adsorción.

Lo más importante fue que los sensores respondieron a la desorción de analitos de benceno y como se puede observar en la figura 3.66 en valores de voltaje (a) y conductancia (b), las dos desorciones siguientes son casi inapreciables.

Tras conseguir un número de medidas con buena repetitividad, se realizaron dos medidas con diferentes tiempos de adsorción (15 y 5 minutos respectivamente) con el fin de encontrar en cierta forma el volumen de saturación del adsorbente y determinar el tiempo óptimo de adsorción. Las medidas se hicieron conservando el mismo flujo de gas, tanto para adsorción como para desorción. Los tiempos de desorción fueron los mismos.

- **Sensibilidades con varios tiempos de adsorción**

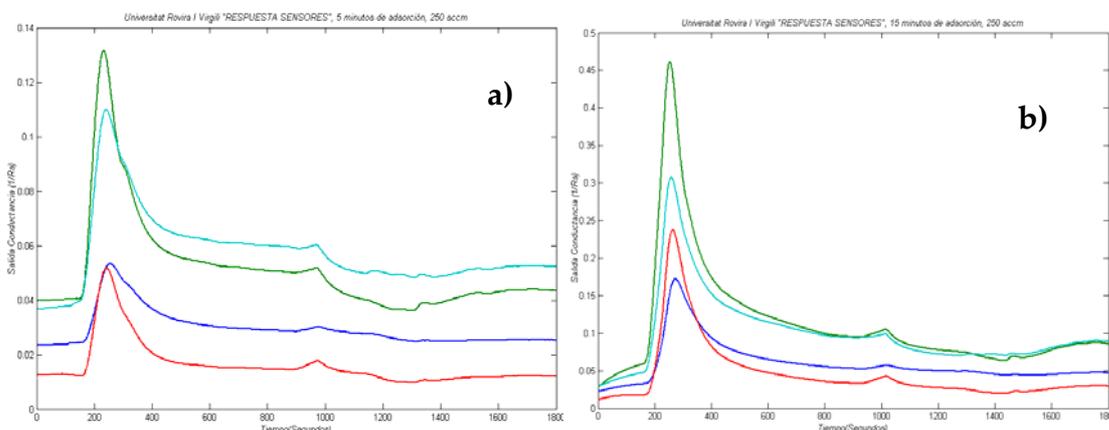


Figura 3.67: Respuesta de sensores con diferentes tiempos de adsorción, (a) 5 minutos, (b) 15 minutos

En las siguientes tablas se describen los valores de las sensibilidades de cada uno de los sensores, a partir de los 5, 10 y 15 minutos de adsorción con la concentración de 70 ppb de benceno. Aunque el sensor SP-31 obtuvo mayor amplitud al resto de los sensores, el sensor TGS 823 fue el más sensible, ya que de forma relativa, su conductancia fue mayor.

En la figura 3.67 (a) se observa que la sensibilidad es menor en el caso de haber adsorbido 5 minutos, y el caso contrario sucede con la respuesta de los sensores de la gráfica (b), en donde la sensibilidad aumentó considerablemente con 15 minutos de adsorción.

No	Sensores	Sensibilidades ( $G_{max}-G_i$ )/ $G_i$
1	TGS 823	3.3286
2	SP 31	2.5710
3	TGS 822	1.0654
4	TGS 800	0.9349

*Tabla 3.25: Sensibilidades con una concentración de 70 ppb de benceno (5 minutos de adsorción)*

No	Sensores	Sensibilidades ( $G_{max}-G_i$ )/ $G_i$
1	TGS 823	10.6921
2	SP 31	6.0467
3	TGS 822	3.6523
4	TGS 800	2.9694

*Tabla 3.26: Sensibilidades con una concentración de 70 ppb de benceno (10 minutos de adsorción)*

No	Sensores	Sensibilidades ( $G_{max}-G_i$ )/ $G_i$
1	TGS 823	7.7692
2	SP 31	4.0018
3	TGS 822	2.7654
4	TGS 800	2.6349

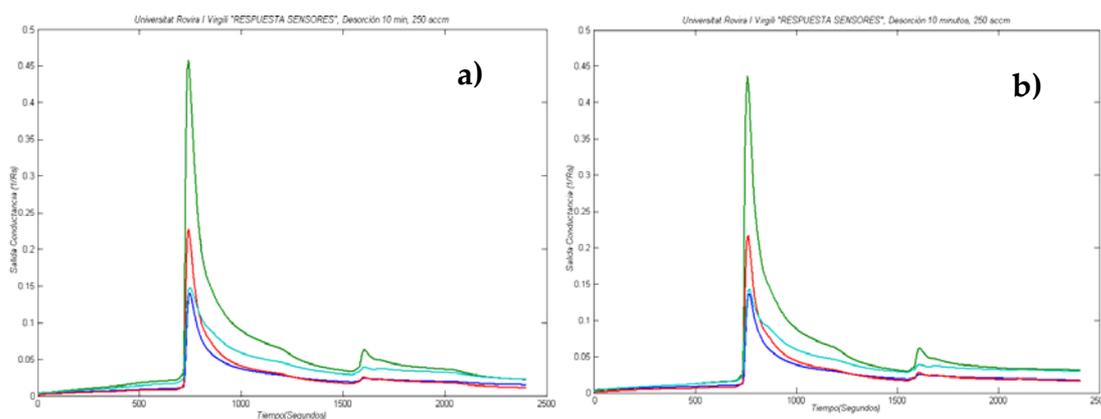
*Tabla 3.27: Sensibilidades con una concentración de 70 ppb de benceno (15 minutos de adsorción)*

Un detalle muy importante de los resultados en las tablas 3.26 y 3.27 es la disminución de las sensibilidades para una concentración superior a 10 minutos, por lo tanto esto puede indicar que entre 10 y 15 minutos se produce una saturación del adsorbente. Con un intervalo de concentración de 5 minutos, las sensibilidades son claramente inferiores a las de 10 minutos, y debido a esto se ha considerado que el tiempo de concentración óptimo para 70 ppb de benceno está en torno a los 10 minutos.

A partir de los 10 minutos de adsorción (tiempo de retención del analito ( $T_r$ )), el flujo a través del adsorbente (250 ml/min), y aplicando la ecuación (1) para calcularlo, se pudo precisar aproximadamente el volumen de saturación del adsorbente para el benceno que estuvo alrededor de los 2.5 Litros de suministro de flujo. Para este cálculo no se utilizó el valor del peso del adsorbente.

#### - Evaluación de la repetitividad

Al igual que con las medidas de 20 ppm, se realizó un estudio para comprobar la repetitividad de los resultados en el rango de las decenas de ppb. Se realizó un nuevo conjunto de medidas con una duración total de 40 minutos, con el propósito de evaluar nuevamente la repetitividad y sensibilidad del sistema. En la figura 3.68 se presentan las señales de los sensores, en donde nuevamente se puede observar la gran similitud de las sensibilidades en la medida (a) y (b), durante 10 minutos de adsorción. Todos los parámetros de medida fueron estrechamente monitorizados, en especial el flujo de adsorción y desorción.

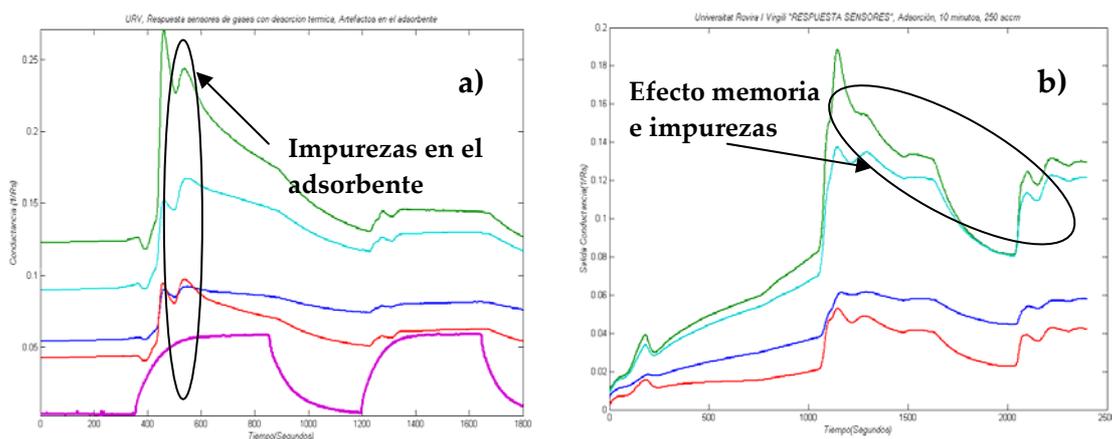


*Figura 3.68: Respuesta de sensores, dos repeticiones (a) y (b) con 70 ppb de adsorción*

#### - Problemas de contaminación del Carbopack B, y posibles derivas en los sensores de gases

Durante la realización de las medidas se encontraron algunos problemas. Estas dificultades las atribuimos a la saturación del Carbopack, y a las derivas de los sensores por contaminación de la capa activa.

Para evitar que los sensores sufrieran derivas por contaminaciones momentáneas, y daños irreversibles por el trabajo excesivo con benceno y  $CO_2$ , se aplicó diariamente un chorro de aire sintético con un flujo de 120 ml/min.



**Figura 3.69: Respuesta anormal de sensores por contaminación del carbopack (a, b)**

En la figura 3.69 se presenta un comportamiento irregular de los sensores debido a las impurezas acumuladas en el adsorbente. Para evitarlo, durante un periodo de 1 hora se aplicó a la cámara de sensores el aire sintético. En este mismo periodo, con una temperatura de 250 grados y dejando calentar el carbopack por 30 minutos, este mismo flujo fue aplicado al adsorbente, lo que sirvió para eliminar la posible presencia de humedad e impurezas que pudieran existir en el adsorbente, y la fibra de vidrio en el tubo pre-concentrador.

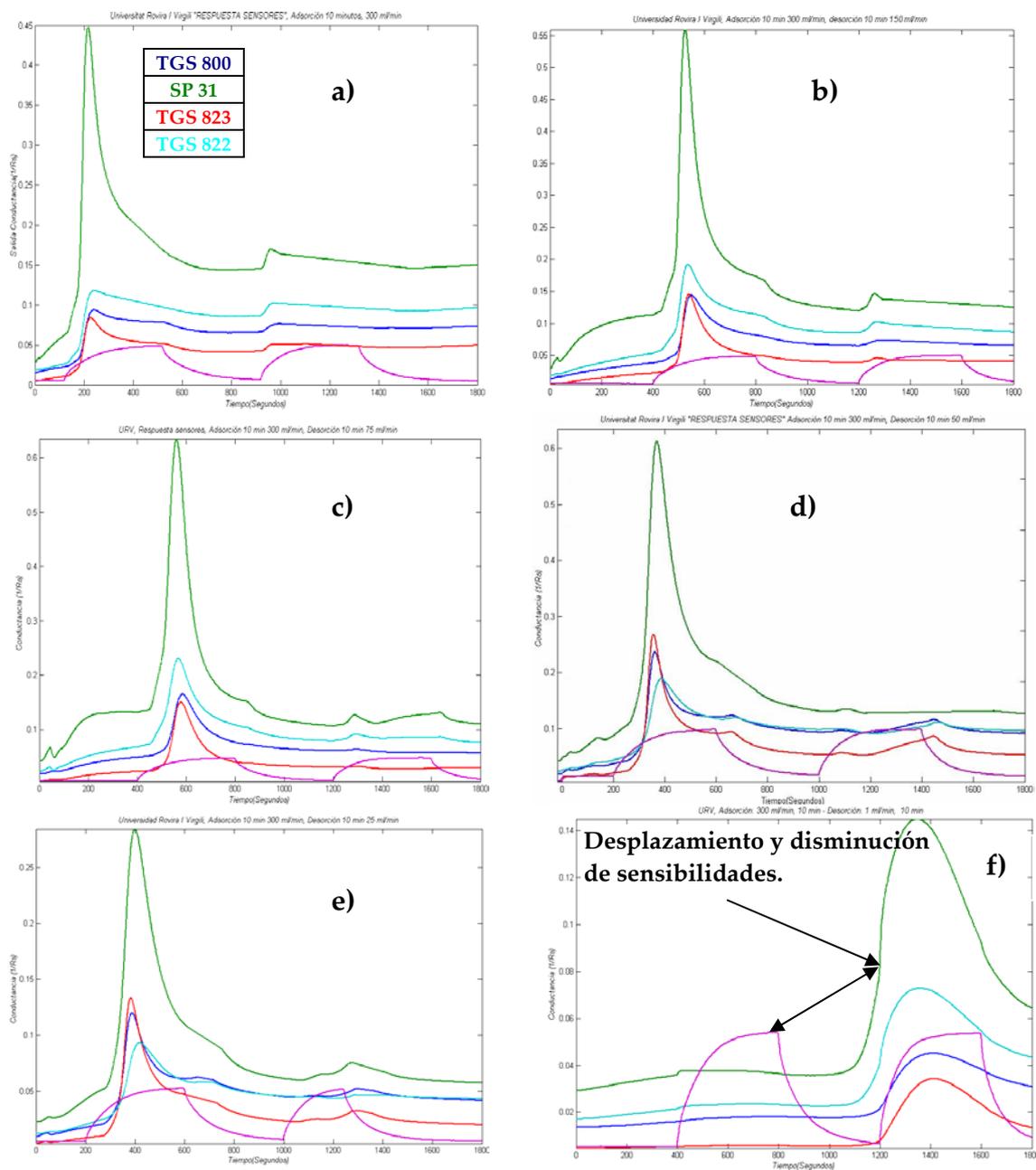
Una pequeña pendiente en la gráfica (a) y algunas variaciones observadas en la gráfica (b) nos indican que en el tubo pre-concentrador y principalmente en el adsorbente hay partículas que influyen en la adsorción y desorción de los analitos de interés.

A través de las medidas realizadas con la botella de 70 ppb de benceno pudimos concluir que el sistema a través de una unidad de desorción térmica y de medida, fue capaz de incrementar la concentración de la muestra para la detección con sensores de gases. La repetitividad de las medidas fue satisfactoria, aunque en este caso se presentaron problemas en el comportamiento de los sensores, debido a la contaminación y saturación en el carbopack B.

### 3.4.3.2 Estudios con 150 ppb de benceno

Para la realización de estas pruebas se tuvieron en cuenta los flujos anteriormente usados con las medidas de 20 ppm y 70 ppb, que en ambos casos fueron de 250 ml/min. La primera prioridad con el nuevo sistema fue encontrar el flujo de desorción óptimo, y a partir de este flujo, tratar de optimizar los diferentes parámetros de medida y principalmente los ciclos de adsorción y desorción.

En las siguientes medidas solamente el controlador MFC # 1 fue usado y regulado, a un flujo máximo de 300 ml/min tanto para la etapa de adsorción como para la desorción de analitos.



**Figura 3.70: Respuesta de sensores a diferentes flujos de desorción**  
**(a) 300 ml/min, (b) 150 ml/min, (c) 75 ml/min, (d) 50 ml/min,**  
**(e) 25 ml/min y (f) 1 ml/min**

Observando los diferentes valores correspondientes a las sensibilidades de cada uno de los sensores mostradas en las gráficas (a – f) de la figura 3.70, se determinó qué flujo era el más adecuado para conseguir una desorción óptima.

Partiendo del flujo máximo en el MFC # 1, y variando de mayor a menor cantidad entre valores de 150, 75, 50, 25 y 1 ml/min, se observa claramente que las sensibilidades son mayores a partir de los flujos comprendidos entre 75 y 50 ml/min, correspondientes a las gráficas (c) y (d). Los bajos niveles de las sensibilidades con los flujos de 300 y 150 ml/min se deben a que los sensores no logran detectar el paso de analitos por el incremento en la velocidad del flujo que lleva el contaminante. Esto puede verse claramente en las respuestas de los sensores TGS 823, TGS 800 y TGS 822, observadas en (a), (b) y (e).

Al final de esta serie de medidas (que se realizaron con dos repeticiones cada una), se llegó a obtener un par de medidas a una desorción de 1 ml/min. El objetivo de esta prueba fue para confirmar si a un flujo mínimo de desorción se podía conseguir una mayor sensibilidad en los sensores. En este caso la intensidad de las señales de los sensores ante la desorción de analitos fue inferior, y como se puede observar, no se aprecia un incremento en la sensibilidad (Ver gráfica (f)).

Flujos (ml/min)	TGS 800	SP 31	TGS 823	TGS 822
300	4.8248	8.3242	12.3971	3.8133
150	5.2243	9.1819	12.6646	4.0560
75	6.9851	11.5911	15.9040	7.4287
<b>50</b>	<b>13.4287</b>	<b>14.5911</b>	<b>22.5643</b>	<b>6.3851</b>
25	5.0071	5.5679	10.6789	3.5679
1	2.3354	3.9759	6.4040	3.2879

*Tabla 3.28: Sensibilidades con una concentración de 150 ppb de benceno (10 minutos de adsorción con diferentes flujos de desorción)*

En la tabla anterior se describen cada uno de los resultados correspondientes a los diferentes flujos de desorción. Es importante aclarar que los valores fueron tomados a partir de la primera medida o repetición correspondiente a cada uno de los flujos de desorción. Claramente se observa que a 50 ml/min las sensibilidades en la mayoría de los sensores fueron superiores, exceptuando el sensor TGS 822 en el que el valor óptimo se encontraba en un flujo de 75 ml/min, aunque muy cerca del valor obtenido para 50 ml.

A partir de estos resultados se demuestra que optimizando adecuadamente los flujos de desorción de volátiles podemos obtener una mayor sensibilidad con el sistema de medida.

- Evaluación de la repetitividad

Una vez más se comprobó la repetitividad del sistema. Para llevar a cabo las nuevas medidas, se monitorizó continuamente la evolución de la señal del termopar, para asegurar su estabilidad en el momento de la desorción térmica. Durante 10 minutos de adsorción y a 50 ml/min de desorción, claramente se observa en las gráficas (a) y (b) de la figura 3.71, una buena repetición en la respuesta de los sensores.

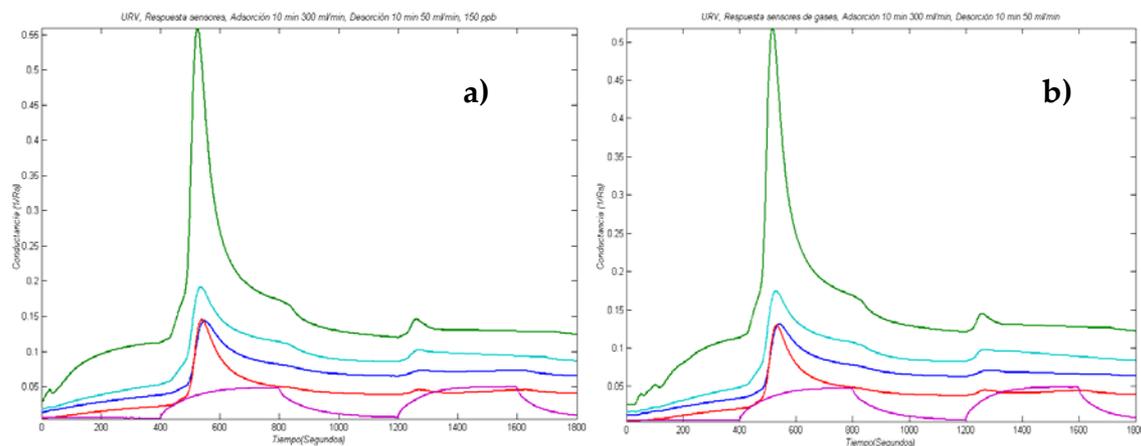


Figura 3.71: Respuesta de sensores, dos repeticiones (a, b) con 150 ppb de adsorción

La similitud de las sensibilidades correspondientes a las medidas anteriores se describe a continuación:

# Medidas	TGS 800	SP 31	TGS 823	TGS 822
(a)	9.7626	18.6782	29.2752	9.5277
(b)	9.8248	18.3971	31.3242	9.8133

Tabla 3.29: Valores de sensibilidades con 150 ppb

### 3.4.4 Discriminación entre CO<sub>2</sub> puro, benceno e interferentes

El objetivo del siguiente conjunto de medidas fué determinar la capacidad de la unidad de DT para detectar benceno en diferentes concentraciones en una atmósfera de CO<sub>2</sub>, atmósfera en la que pueden coexistir, junto al benceno, algunas impurezas adicionales que aparecen normalmente en la aplicación que nos ocupa. Para ello se utilizaron diferentes botellas con benceno (balance CO<sub>2</sub>), y botellas de CO<sub>2</sub> puro con diferentes tipos de gases interferentes. En la siguiente tabla se describen los compuestos usados para la discriminación de medidas, donde la primera columna indica el número de medidas realizadas, la segunda el nombre de la composición o mezcla, y la tercera el nombre o identificador para el posterior análisis con los métodos de procesado. En total se

realizaron 24 medidas. Los parámetros de medición para este nuevo conjunto de medidas fueron los siguientes:

Parámetro	Valores
Tiempo de adsorción	10
Flujo de adsorción	300 ml/min
Tiempos de desorción	10 minutos
Flujo de desorción	50 ml/min
Temperatura	200 °C

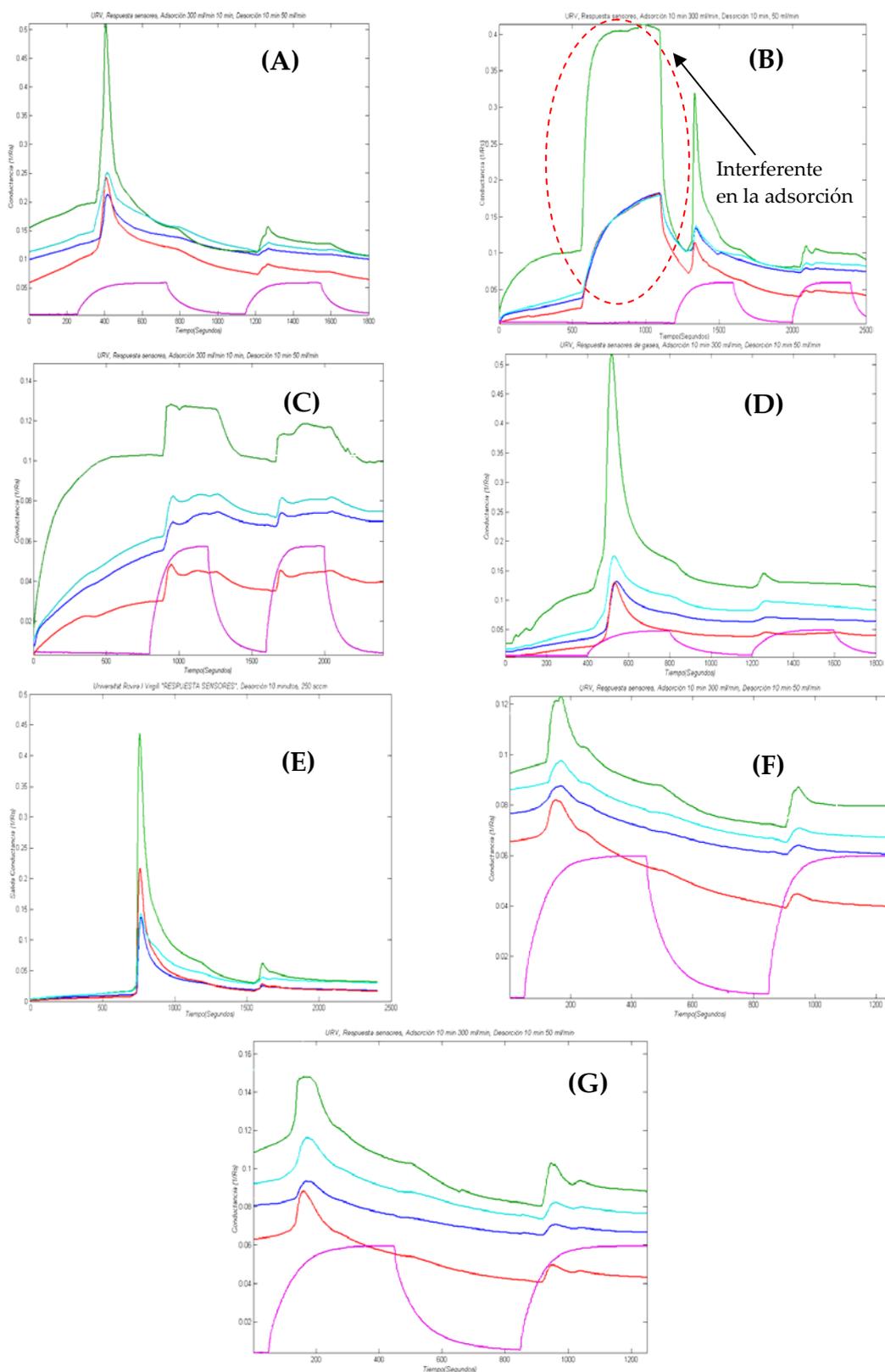
*Tabla 3.30: Parámetros de medida*

No	Nombre del compuesto	Ident.
3	150 ppb Benceno+ 5 ppm Metano (CH <sub>4</sub> ) + 2 ppm Metanol+CO <sub>2</sub>	A
3	150 ppb Benceno+25ppm Metano+10 ppm CO+CO <sub>2</sub>	B
6	CO <sub>2</sub> calidad C-45	C
3	150 ppb Benceno+CO <sub>2</sub>	D
3	70 ppb de Benceno + CO <sub>2</sub>	E
3	5 ppm Metano+2 ppm Metanol+ CO <sub>2</sub>	F
3	25 ppm Metano+10 ppm CO+CO <sub>2</sub>	G

*Tabla 3.31: Conjunto de diferentes compuestos puros y contaminados*

Debido a los cambios de flujo en el momento de la adsorción con diferentes compuestos, las medidas fueron monitorizadas cuidadosamente. La señal que se observa en la gráfica (B) correspondiente a la figura 3.72 es un buen ejemplo, en la cual una importante subida nos indica el paso del interferente por el tubo pre-concentrador. Lo mismo sucede con los interferentes (A), (B), (F) y (G) en el instante de pasar por el adsorbente, y que fluyen hacia el exterior sin ser fuertemente adsorbidos por él. Por este motivo se ajustaron los valores en la adsorción, para poder estabilizar los sensores de forma óptima.

Las desorciones de las medidas realizadas con las botellas (A), (B), (D) y (E), con 150 y 70 ppb de benceno, incluían picos claros durante el calentamiento del adsorbente. Lo contrario sucedió con las botellas (C), (F) y (G), en donde no se podían distinguir picos de conductancia elevados, indicando que las impurezas y el CO<sub>2</sub> no fueron retenidos por el adsorbente. Por este motivo, al observar las sensibilidades correspondientes a la adsorción y desorción con solamente CO<sub>2</sub> puro e interferentes, es posible que los picos sean debidos principalmente a una leve adsorción y al cambio de temperatura.



**Figura 3.72: Respuesta de sensores con diferentes compuestos, (A) 150 ppb benceno+5 ppm metano+2 ppm metanol+CO<sub>2</sub>, (B) 150 ppb benceno+25 ppm metano+10 ppm CO+CO<sub>2</sub>, (C) CO<sub>2</sub>, (D) 150 ppb benceno+CO<sub>2</sub>, (E) 70 ppb benceno + CO<sub>2</sub>, (F) 25 ppm metano+10 ppm CO+CO<sub>2</sub>, (G) 5 ppm metano+2 ppm de metanol+ CO<sub>2</sub>**

### - Análisis por componentes principales (PCA)

Utilizando los parámetros de medida optimizados anteriormente se realizó un conjunto de medida con 3 replicas por categoría. Las medidas de CO<sub>2</sub> presentaron un buen grado de repetitividad, pese a que se hicieron dos turnos de medidas en diferentes días. De esta manera se llegó a tener una buena agrupación de las 6 medidas de CO<sub>2</sub>.

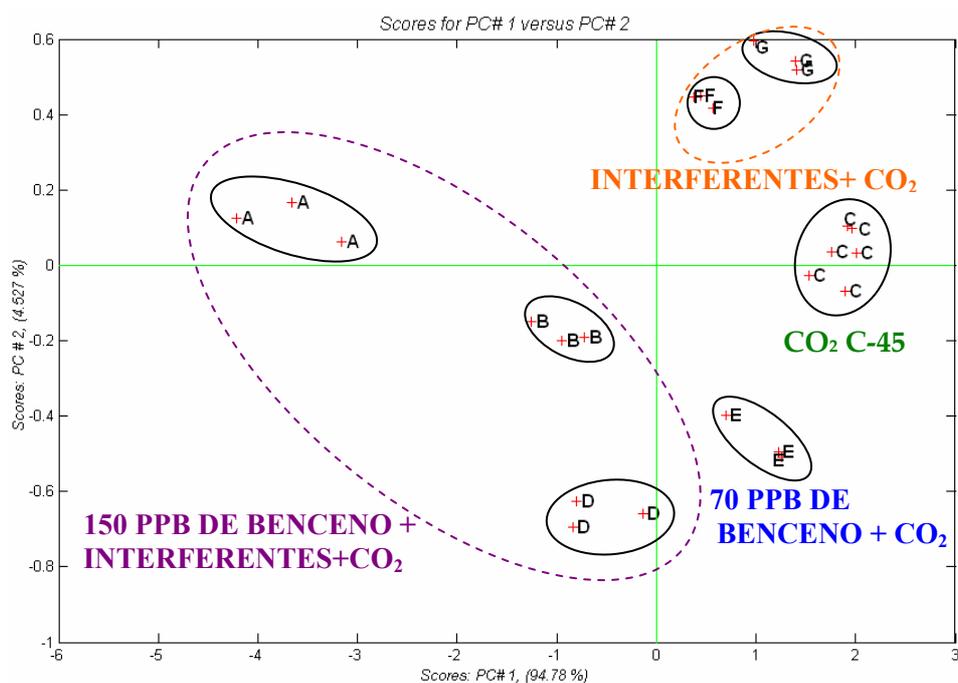


Figura 3.73: Resultados con el análisis por componentes principales (PCA)

Es importante recordar que las letras para cada compuesto corresponden a cada categoría (Ver tabla 3.31, columna tres). En la figura 3.73, la proyección PCA permite ver una buena separación entre seis y siete categorías a través de los dos primeros componentes principales, con un porcentaje en el eje del PC1 del 94.78 % y 4.52 % para el PC2. Como se puede observar en esta primera prueba, los interferentes F y G son separados hacia un mismo cuadrante y se sitúan muy cercanos el uno del otro. Esto puede ser debido a la influencia del metano (5 y 25 ppm) en cada uno de las dos botellas pese a las diferencias en su concentración. De todas maneras no sucede lo mismo con los que llevan 150 ppb (A, B y D) de benceno, ya que alcanzan a situarse en diferentes posiciones pero sin llegar a mezclarse con respecto a los interferentes y el CO<sub>2</sub> puro. Con respecto a los 70 ppb (E), también se logran diferenciar de los otros compuestos.

Es importante mencionar que las botellas que contienen benceno tanto a 70 como a 150 ppb, presentan una proyección distanciada de las medidas hechas con CO<sub>2</sub> puro.

- **Clasificación con la red neuronal Fuzzy ARTMAP**

Después de haber obtenido buenos resultados con el PCA, se consideró necesario corroborar los mismos mediante un algoritmo de reconocimiento de patrones como la red neuronal fuzzy ARTMAP. Dicho algoritmo se programó a través de Matlab 6.5. Los parámetros de la respuesta de los sensores que se utilizaron para este análisis fueron sus respectivos incrementos de conductancia.

Para comprobar que preprocesado era el que iba mejor, se probaron diferentes métodos de normalización, desde un centrado por columna a una normalización por matriz (Ver información sobre los métodos de normalización en el capítulo 2, apartado 2.3.3.3). Una vez optimizada la información disponible, se aplicó un PCA y junto con los dos primeros scores, los datos fueron proyectados y enviados a una red fuzzy ARTMAP. El método de validación cruzada leave-one-out fue utilizado junto a la red para evaluar su respuesta. Con todos los métodos de normalización se obtuvo un porcentaje de acierto del 100 %. En la siguiente tabla se observan los resultados:

Método de normalización	Porcentajes de acierto con la Fuzzy ARTMAP
Auto-escalado	100 %
Centrado	100 %
Normalización por matriz	100 %
Normalización por sensor	100 %

*Tabla 3.32: Resultados de clasificación con las 7 categorías*

**3.4.4.1 Medidas con 20 ppb de benceno, interferentes y CO<sub>2</sub> puro**

En las siguientes pruebas se optimizaron los parámetros de medida, con el objetivo de comprobar si con menos tiempo de desorción, los analitos quedarían completamente desorbidos. Los tiempos de adsorción para esta prueba fueron de 3 minutos para la primera desorción, y 2 minutos para la segunda. A partir de aquí los parámetros de medida fueron los siguientes:

Parámetro	Valores
Tiempo de adsorción	10 minutos
Flujo de adsorción	300 ml/min
Tiempos de desorción	2,3 minutos
Flujo de desorción	50 ml/min
Temperatura	200 °C

*Tabla 3.33: Parámetros de medida*

Utilizando los MFC's fue posible diluir la presencia de benceno hasta 20 ppb. En la tabla 3.34 se detallan los porcentajes de abertura de los MFC's.

Inicialmente se realizaron algunas pruebas de sensibilidad para comprobar la respuesta de los sensores a una señal pre-concentrada de 20 ppb de benceno. Tal y como se esperaba, se pudo visualizar un pico de desorción, aunque con una sensibilidad inferior a las medidas realizadas con anterioridad. A pesar de ello, fue posible observar diferencias entre estas señales y las obtenidas con una adsorción con CO<sub>2</sub> puro, tal y como se presenta en la figura 3.74.

20 ppb	
Massflow_1	86,6%
Massflow_2	53,3%

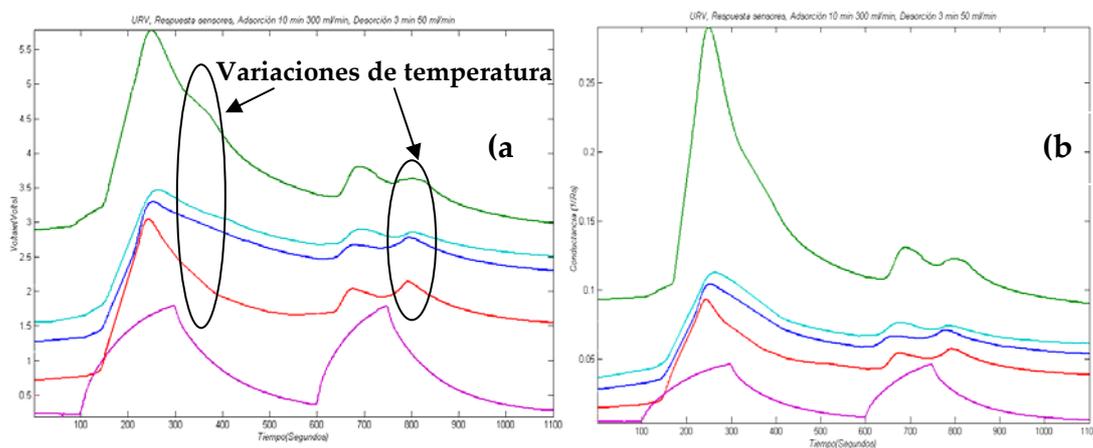
**Tabla 3.34: Porcentajes de aberturas de los MFC's para conseguir 20 ppb de benceno, con la botella de 150 ppb**

Una vez comprobada la viabilidad, se pasó a estudiar la fiabilidad del sistema. Para llevar a cabo este análisis, se realizó un nuevo conjunto de medidas. En esta ocasión, 14 combinaciones fueron seleccionadas replicando tres veces cada caso.

No	Nombre del compuesto	Ident.
3	20 ppb benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) + 5 ppm de Metano (CH <sub>4</sub> ) + 2 ppm CH <sub>3</sub> OH (Metanol) + CO <sub>2</sub>	(A)
3	20 ppb benceno + 25 ppm de Metano (CH <sub>4</sub> ) + 10 ppm CO + CO <sub>2</sub>	(B)
8	CO <sub>2</sub> C-45	(C)
3	20 ppb Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) + CO <sub>2</sub>	(D)
3	0.1 ppm de SO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	(E)
3	(E) + 20 ppb de benceno + CO <sub>2</sub>	(F)
3	25 ppm de Metano (CH <sub>4</sub> ) + 10 ppm CO + CO <sub>2</sub>	(G)
3	(G) + 20 ppb de benceno + CO <sub>2</sub>	(H)
3	5 ppm de Metano + 2 ppm metanol + CO <sub>2</sub>	(I)
3	(I) + 20 ppb de Benceno + CO <sub>2</sub>	(J)
3	4 ppm de Metanol + CO <sub>2</sub>	(K)
3	(K) + 20 ppb de Benceno + CO <sub>2</sub>	(L)
3	1.5 ppm (Argon + O <sub>2</sub> ) + CO <sub>2</sub>	(M)
3	(M) + 20 ppb de Benceno + CO <sub>2</sub>	(N)

**Tabla 3.35. Diferentes compuestos de medida con 20 ppb de benceno**

En la tabla 3.35, se detallan las mezclas que fueron medidas. El objetivo de estas mezclas fue diferenciar entre muestras con compuestos interferentes sin benceno, y los que llevan incluidos 20 ppb de benceno.



**Figura 3.74: Respuestas de sensores en valores de voltaje (a) y conductancia (b)**

En total se realizaron 47 medidas. Como se puede observar, los ciclos de calentamiento permitieron una desorción completa con un flujo de 50 ml/min en aproximadamente 3 minutos. En un tiempo de 30 segundos se llega a la temperatura de ebullición del benceno, aunque la máxima temperatura que se alcanzó fue de 200 °C aproximadamente.

Para verificar que los sensores de óxidos metálicos respondían a una menor concentración de benceno, se realizaron tres repeticiones de 20 ppb de concentración, proceso con una duración aproximada de 30 minutos, y con dos desorciones en cada medida.

La figura 3.74 (a), corresponde a la respuesta de los sensores y al termopar, donde se ven claramente las rampas de desorción tanto para la primera desorción (3 minutos), como para la segunda (2 minutos), donde los círculos indican las típicas variaciones de temperatura (valor equivalente al valor del eje de la ordenada). Como se observa claramente en la gráfica (b) y como en casos anteriores, la primera rampa es suficiente para desorber completamente los analitos retenidos, y aunque la sensibilidad de la mayoría de los sensores ha disminuido en casi tres veces, se logra visualizar un pico importante de benceno.

Después de haber comprobado que el sistema era capaz de detectar 20 ppb de benceno optimizando los parámetros de medida, el siguiente paso fue calcular cada una de las sensibilidades en valores de conductancia para cada uno de los compuestos.

### - Sensibilidades para cada compuesto

En la siguiente tabla se han calculado las sensibilidades de los sensores para cada compuesto.

Compuesto	TGS 800	SP 31	TGS 823	TGS 822
A	2.5315	3.2702	4.7067	2.5608
B	2.1182	2.7442	4.1510	2.1033
C	1.4492	1.5565	2.2865	1.1033
D	3.7670	4.1166	8.5588	3.7536
E	1.5028	1.0265	2.4503	1.5965
F	4.2751	4.9832	9.2123	4.1999
G	1.5028	1.0265	2.4503	1.5965
H	5.0152	4.5734	13.0501	4.8267
I	1.6385	1.0359	1.8884	1.6323
J	4.4856	5.0598	9.1619	4.7074
K	2.8076	2.5600	2.9146	2.8033
L	3.7333	3.9386	7.2606	3.4944
M	1.8466	2.0346	3.4754	1.6685
N	3.9928	4.9346	8.9442	3.7890

*Tabla 3.36: Sensibilidades a diferentes mezclas*

Nuevamente los valores fueron obtenidos a partir de la primera medida adquirida con cada compuesto. Los colores diferencian entre aquellos compuestos que contienen benceno con interferentes y CO<sub>2</sub> (Azul), los que contienen solo interferentes y CO<sub>2</sub> (Amarillo), y por ultimo el CO<sub>2</sub> puro (blanco).

En los compuestos que contienen benceno, la mayoría de las sensibilidades son superiores a las del resto. Por el contrario, las medidas con CO<sub>2</sub> muestran menor sensibilidad, por lo que se puede afirmar que cuando aparece muy baja sensibilidad solo existe CO<sub>2</sub>.

### - Análisis por componentes principales (PCA)

Para poder discriminar entre el conjunto de compuestos aplicamos previamente a la matriz de datos un auto-escalado como método de pre-procesado, y luego el análisis por componentes principales, teniendo como identificadores (labels) los caracteres de la primera columna de la tabla 3.36. En el análisis PCA correspondiente a la figura 3.75, se puede observar una buena separación entre las 14 categorías, pese al solapamiento entre algunas medidas con compuestos químicos similares. Existe cierta dificultad en la separación de las categorías G, J, K y L, seguramente por la similitud de las medidas, ya que en ellas aparecen interferentes parecidos como el metano y metanol a diferentes concentraciones. Con dos PCs y una varianza del 95.82 %, la discriminación entre compuestos con 20 ppb de benceno, interferentes y CO<sub>2</sub> fue alta, tal y como viene

especificado en las categorías marcadas con círculos rojos y verdes. Esto nos indica que el sistema sigue siendo muy repetitivo además de ser capaz de separar los contaminantes del benceno, ya que lo más importante es que discrimina entre el benceno y el CO<sub>2</sub> puro.

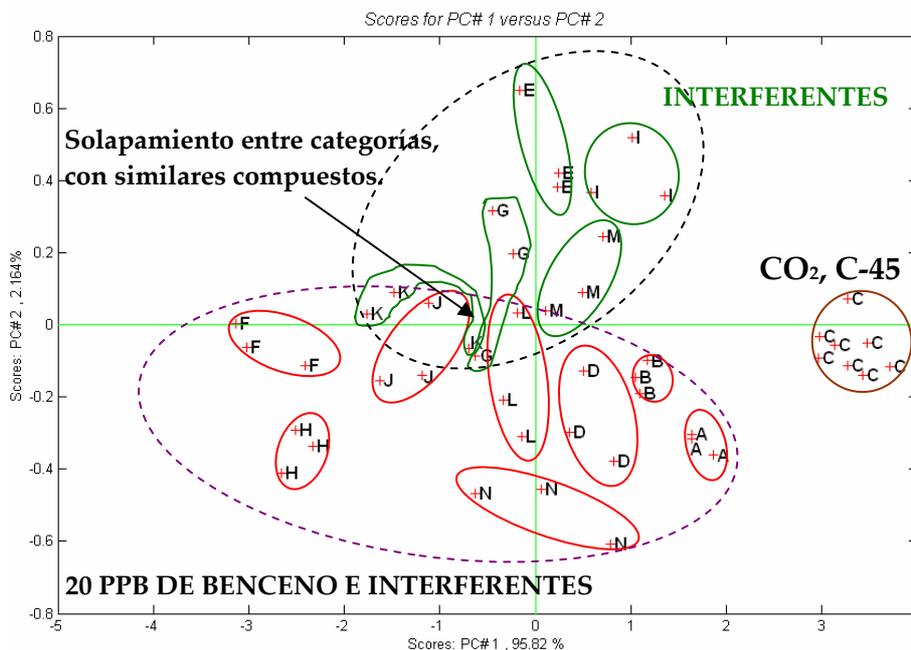


Figura 3.75: Resultados con el análisis de componentes principales (PCA) (14 compuestos), 47 medidas.

- **Clasificación con la red fuzzy ARTMAP**

Para clasificar los 14 compuestos con las 47 medidas, se utilizaron de nuevo los diferentes métodos de normalización y se escogió la información contenida de los dos primeros componentes principales. Aplicando un leave-one-out, se obtuvo un porcentaje de acierto del 65% en las 14 categorías usando el auto-escalado. La siguiente tabla presenta cada uno de los resultados con cada uno de estos métodos:

Método de normalización	Porcentajes de acierto con la fuzzy ARTMAP
Auto-escalado	65 %
Centrado	62 %
Normalización por matriz	60 %
Normalización por sensor	62 %

Tabla 3.37: Resultados de clasificación con las 14 categorías

Pese a que la clasificación con las 14 categorías no alcanzó un porcentaje de acierto más elevado, y teniendo en cuenta que había solapamientos entre categorías, se trató de clasificar entre los compuestos que contenían benceno, sólo interferentes y CO<sub>2</sub> puro. Para este caso se alcanzó un porcentaje de acierto

superior al anterior, y se llegó a un 92 % de acierto con las 47 medidas. La tabla 3.38 describe estos resultados.

Método de normalización	Porcentajes de acierto con la Fuzzy ARTMAP
Auto-escalado	92 %
Centrado	90 %
Normalización por matriz	88 %
Normalización por sensor	90 %

*Tabla 3.38: Resultados de clasificación con 3 categorías*

#### 3.4.4.2 Medidas con 10 ppb de benceno, interferentes y CO<sub>2</sub> puro

Como prueba final para determinar la sensibilidad de la unidad de desorción térmica, nuevamente se utilizaron los MFC's para conseguir una concentración de benceno de 10 ppb. En la tabla 3.39 se describen los porcentajes de apertura para los MFC's.

10 ppb	
Massflow_1	86,6%
Massflow_2	26,6%

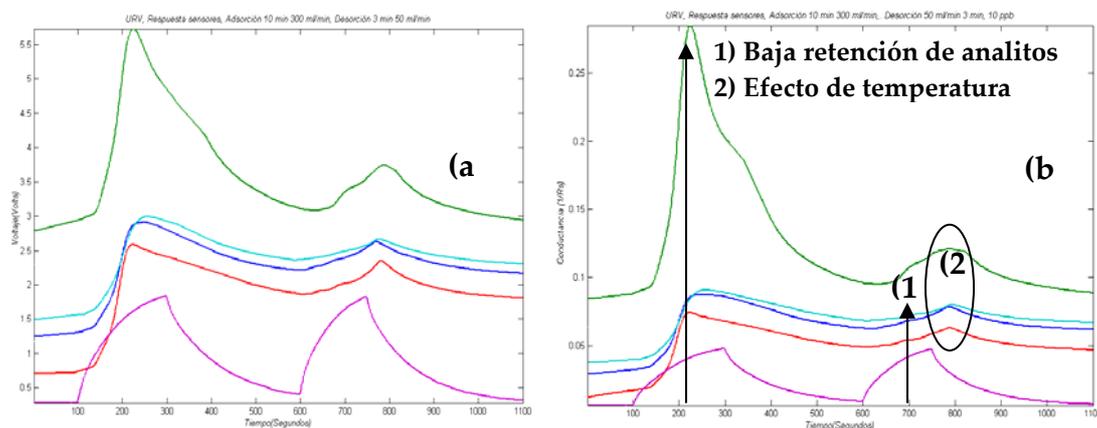
*Tabla 3.39: Porcentajes de aberturas de los MFC's para 10 ppb de benceno*

Se realizó un nuevo conjunto de medidas con tres repeticiones para cada mezcla. Se seleccionaron un total de 7 compuestos, todos ellos descritos en la siguiente tabla:

No	Nombre del compuesto	Ident.
8	CO <sub>2</sub> C-45	(1)
3	10 ppb de benceno + 4 ppm de metanol + CO <sub>2</sub>	(2)
3	10 ppb de benceno + 5 ppm de metano (CH <sub>4</sub> ) y 2 ppm metanol balance CO <sub>2</sub>	(3)
3	10 ppb de benceno + 25 ppm de metano (CH <sub>4</sub> ) + 10 ppm CO + CO <sub>2</sub>	(4)
3	10 ppb de benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) + 0.1 ppm de SO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	(5)
3	10 ppb de benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) + CO <sub>2</sub>	(6)
3	10 ppb + 1.5 ppm de O <sub>2</sub> + Argon + balance CO <sub>2</sub>	(7)

*Tabla 3.40: Diferentes compuestos de medida con 10 ppb*

Se realizaron un total de 26 medidas con tres repeticiones de cada mezcla. Las botellas que contenían compuestos interferentes fueron acopladas al MFC # 3, para realizar las respectivas mezclas con una dilución de 10 ppb de benceno y CO<sub>2</sub>, mezclas obtenidas con los MFC's 1 y 2.



**Figura 3.76: Respuestas de señales en valores de voltaje (a) y conductancia (b)**

Como en los casos anteriores, nuevamente se procedió a monitorizar la sensibilidad de los sensores, pero esta vez con 10 ppb de benceno. Con esta concentración se obtuvieron respuestas muy similares a las obtenidas anteriormente con 20 ppb de benceno, de forma que se pudo observar un pico de desorción.

Como se observa en la figura 3.76, el pico de desorción y la respuesta de los sensores al benceno fueron notables. A través de la segunda desorción se puede comprobar mediante las gráficas (a) y (b), que no quedan analitos de benceno retenidos en el adsorbente, por lo que el primer pico de desorción fue suficiente para la detección con los sensores de gases. Como se puede observar, el número (1) nos indica que la totalidad de los analitos han sido liberados desde el adsorbente hacia la cámara de sensores, y el número (2) es equivalente al cambio típico de la respuesta, debido a un efecto en el incremento de la temperatura del gas.

La duración del proceso de medida fue aproximadamente de unos 30 minutos, cada una de ellas con dos desorciones, de forma que en la segunda desorción se pudo comprobar que la totalidad del analito había sido liberado del adsorbente en el primer ciclo.

**- Sensibilidades para cada compuesto:**

Una vez realizadas las medidas de 10 ppb de benceno, la siguiente tarea fue calcular las sensibilidades de los sensores frente a los diferentes compuestos de medida.

Las sensibilidades de los sensores para cada compuesto detectado se describen en la tabla 3.41.

Compuesto	TGS 800	SP 31	TGS 823	TGS 822
(1)	1.4492	1.5565	2.2865	1.1033
(2)	3.7373	4.2763	8.9273	3.3666
(3)	4.5916	5.1951	9.1913	4.7511
(4)	4.0074	4.9475	8.9630	4.1990
(5)	3.2892	4.3445	8.9837	3.1678
(6)	2.9618	3.8983	7.0163	2.9715
(7)	3.9928	4.9346	8.9442	3.7890

Tabla 3.41: Sensibilidades de los sensores

De la tabla se puede concluir que la mayoría de las sensibilidades correspondientes a los compuestos interferentes con contenido de benceno, fueron superiores al CO<sub>2</sub>. De esta forma se intuyó que los resultados serían buenos, ya que comparados a las sensibilidades del CO<sub>2</sub> sus valores son claramente diferentes.

- **Análisis por componentes principales (PCA)**

Una vez más, a las medidas anteriores, se les aplicó un análisis por componentes principales, tal y como se muestra en la figura 3.77.

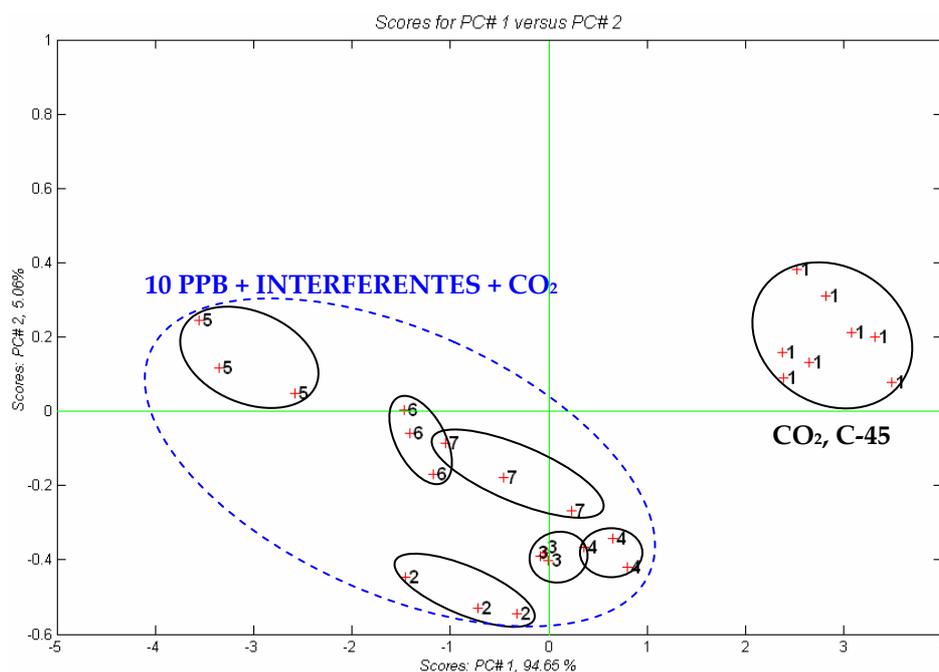


Figura 3.77: Resultados con análisis de componentes principales (PCA), (7 compuestos y 26 medidas)

Como se puede ver en la figura existen dos casos de semi-solapamiento entre grupos de medidas. En el primer caso, realizando un análisis de compuestos en las categorías 3 y 4 (Ver tabla 3.41), el componente principal fue el metanol en diferentes concentraciones, lo que seguramente fue el factor determinante en

este solapamiento. El otro caso fue muy diferente al primero, ya que las aproximaciones entre medidas son debidas solamente al benceno y sin ningún interferente en común.

- **Clasificación con la red fuzzy ARTMAP:**

Los resultados con la red neuronal arrojaron buenos resultados en la clasificación con las 26 medidas, y fueron los mismos independientemente de las diferentes técnicas de pre-procesado de datos. Utilizando una validación leave-one-out se consiguió un porcentaje de aciertos del 92%. En la siguiente tabla se describen los resultados con cada uno de los métodos en la clasificación de las 7 categorías.

Método de normalización	Porcentajes de acierto con la fuzzy ARTMAP
Auto-escalado	92 %
Centrado	92 %
Normalización por matriz	92 %
Normalización por sensor	92 %

*Tabla 3.42: Resultados de clasificación en 7 categorías*

### 3.4.4.3 Resultados con CO<sub>2</sub> puro, 20 ppb y 10 ppb benceno e interferentes

Después de haber obtenido los resultados correspondientes a las medidas con 20 ppb y 10 ppb de benceno, el siguiente paso fué tratar de clasificar estos compuestos uniendo los dos conjuntos de medidas.

No	Nombre del compuesto	Ident.
24	20 ppb de benceno + interferentes + CO <sub>2</sub>	20
18	10 ppb de benceno + interferentes + CO <sub>2</sub>	10
15	Interferentes + CO <sub>2</sub>	IN
8	CO <sub>2</sub>	C

*Tabla 3.43: Diferentes compuestos de medida con 10 ppb y 20 ppb, (cuatro categorías)*

Se reagruparon un total de 65 medidas para formar la matriz de datos, de las cuales 24 y 18 medidas correspondieron a las categorías formadas por 20 ppb y 10 ppb de benceno respectivamente. Las dos últimas categorías con 15 y 8 medidas fueron formadas por los interferentes y el CO<sub>2</sub> sin benceno. En la tabla 3.43 se describe con más detalle cada uno de los compuestos, donde la tercera columna es el código identificador para cada categoría.

- **Análisis por componentes principales (PCA)**

La figura 3.78 nos permite intuir que los resultados van a ser muy prometedores, ya que se observa una buena separación entre categorías a pesar de que algunos solapamientos son evidentes a simple vista. En el diagrama PCA con las 65 medidas, se puede observar dos intersecciones correspondientes a los círculos naranja, azul y verde. En tal caso, con las dos primeras componentes principales, se observa alguna tendencia a destacar. Los 10 ppb de benceno están algo más cerca del CO<sub>2</sub> y más retirado de los 20 ppb, pero están ubicados en una posición inferior en comparación a los interferentes con balance CO<sub>2</sub>. La categoría de CO<sub>2</sub> sigue conservando su ubicación en el plano, y no es afectado por ninguno de los otros compuestos.

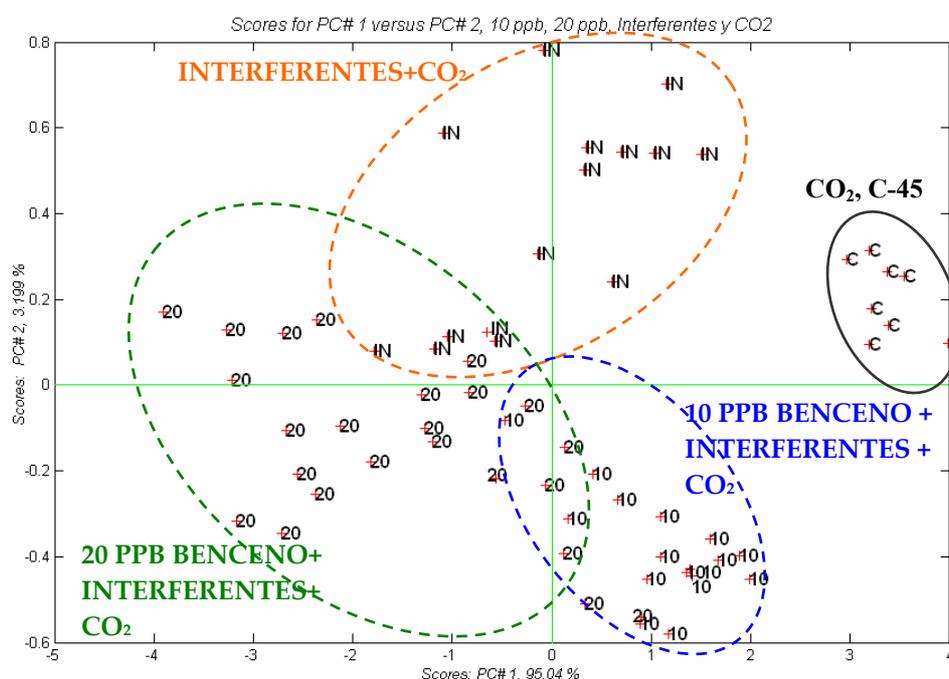


Figura 3.78: Resultados con análisis por componentes principales (PCA)

- **Clasificación con la red fuzzy ARTMAP**

Como se ha venido haciendo con los anteriores resultados, al conjunto de 65 medidas fueron nuevamente aplicados los diferentes métodos de normalización. Con la red neuronal y el método de validación cruzada, los resultados fueron los esperados, obteniendo de esta forma una clasificación de 89% de aciertos con el auto-escalado.

La tabla 3.44 se describe cada uno de los resultados con cada uno de estos métodos.

Método de normalización	Porcentajes de acierto con la fuzzy ARTMAP
Auto-escalado	89 %
Centrado	84 %
Normalización por matriz	89 %
Normalización por sensor	87 %

Tabla 3.44: Resultados de clasificación con 4 categorías

- **Discriminación uniendo las categorías de 20 ppb y 10 ppb de benceno**

Como ya se ha conseguido el objetivo principal del estudio, que fue detectar 20 ppb de benceno en un flujo de CO<sub>2</sub>, y aparte de esto diferenciarlos de la mayoría de compuestos interferentes, la siguiente tarea fue tratar nuevamente de identificar de la mejor forma posible, los interferentes y las decenas en ppb's en un flujo de CO<sub>2</sub>. Para conseguir esto, se formó una sola categoría de 42 medidas a partir de las medidas con 20 ppb y 10 ppb de benceno, como lo indica la siguiente tabla:

No	Nombre del compuesto	Ident.
42	10 y 20 ppb de benceno + interferentes + CO <sub>2</sub>	B
15	Interferentes + CO <sub>2</sub>	IN
8	CO <sub>2</sub>	C

Tabla 3.45: Diferentes compuestos de medida con 10 ppb y 20 ppb, (Tres categorías)

- **Análisis por componentes principales (PCA)**

Teniendo como referencia los anteriores resultados en el análisis con el PCA, se pronostica nuevamente un aumento en la discriminación con las 65 medidas, correspondientes a las tres categorías que son descritas en la tabla 3.45. Se alcanza a ver que los resultados son satisfactorios, debido a la agrupación con las dos concentraciones de benceno. En el diagrama PCA (ver figura 3.79) con las 65 medidas, se puede observar que aun existe una pequeña intersección (círculos verdes y lila) de conjuntos de los interferentes y el benceno. Sin embargo, observando la posición en que se solapan estas medidas y mirando el tipo de compuesto, se llega a la conclusión que las medidas solapadas contienen 4 ppm de metanol. Por lo tanto se confirma que en las medidas con compuestos similares, aunque contengan benceno, la discriminación es relativamente compleja.

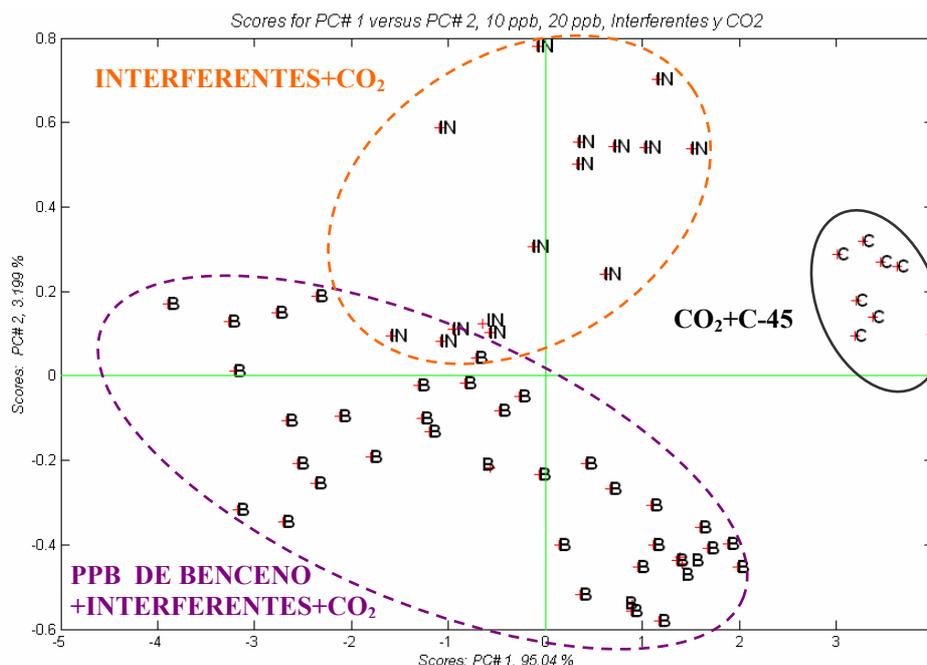


Figura 3.79: Resultados con análisis de componentes principales (PCA)

- Clasificación con la red fuzzy ARTMAP

En la tabla 3.46 se muestran los últimos resultados obtenidos en la clasificación de benceno a bajas concentraciones y compuestos interferentes que pueden influir en la pureza del CO<sub>2</sub>. Aplicando un pre-procesado previo a los datos y a través de una adecuada selección de los dos primeros componentes principales, los resultados fueron los siguientes:

Método de normalización	Porcentajes de acierto con la fuzzy ARTMAP
Auto-escalado	97 %
Centrado	92 %
Normalización por matriz	95 %
Normalización por sensor	94 %

Tabla 3.46: Resultados de clasificación con 3 categorías

Con estos resultados hemos evaluado la capacidad para detectar decenas de ppb de benceno en un flujo de CO<sub>2</sub> de un sistema de olfato electrónico acoplado a una etapa de desorción térmica. Al final, como se puede constatar en los resultados presentados en la tabla 3.46, la detección de benceno en un flujo de CO<sub>2</sub> fue de un 97 % éxito.

## 3.5 Mejoras adicionales en el equipo

### 3.5.1 Separación de compuestos mediante rampas de temperatura en la unidad de desorción térmica

Una vez vistos los prometedores resultados del sistema de pre-concentración, se planteó la posibilidad de separar diferentes compuestos volátiles a través de rampas de temperatura, imitando el concepto de una columna cromatográfica. Como el sistema de desorción está compuesto principalmente por una etapa de pre-concentración de analitos, provisto de carbopack B, se estudió la capacidad de concentración y separación del sistema utilizando otros compuestos (hidrocarburos cercanos al Benceno), tales como el Tolueno y Xileno (en este caso *orto*-Xileno). La idea fue adsorber una mezcla de los tres compuestos aromáticos (BTX) para luego tratar de separar cada uno de ellos a través de la unidad desorción térmica calentándola progresivamente a diferentes temperaturas.

Primero se aseguró que los analitos pudieran ser retenidos por el adsorbente, y esto se realizó observando las especificaciones de este material. Entre éstas características se tuvieron en cuenta, principalmente, parámetros tales como los puntos de ebullición (B=80 °C, T= 111 °C y *o*-Xileno= 144 °C) y la cantidad de volumen de gas (litros) de cada uno de estos compuestos que puede contener el material adsorbente. Estas características se pueden observar en la tabla 3.47.

**Carbopack B**  
(Graphitized Carbon Black)  
Surface Area: 100 m<sup>2</sup>/g  
Desorption Temperature: 330 °C

	Challenge Volume (Liters)				
	0.2	1	5	10	20
Benzene	108	100	87	91	102
Carbon tetrachloride	108	103	89	88	97
1,2-Dichloropropane	104	97	86	91	105
Trichloroethene	123	112	98	99	107
cis-1,3-Dichloropropene	111	103	85	81	89
trans-1,3-Dichloropropene	108	102	83	80	83
1,1,2-Trichloroethane	111	102	89	92	102
Toluene	115	103	91	97	106
1,2-Dibromoethane	116	106	88	84	90
Tetrachloroethene	122	107	91	91	101
Chlorobenzene	120	103	90	95	104
Ethylbenzene	113	103	91	97	105
m & p-Xylene	03	102	93	92	101
Styrene	110	105	92	89	99
1,1,2,2-Tetrachlorethane	90	86	80	85	99
<i>o</i> -Xylene	102	101	92	91	101

Boiling Point

Tabla 3.47: Especificaciones del Carbopack B, Cantidades de volumen de flujo y puntos de ebullición

En este caso la configuración del sistema varió ligeramente de la situación anterior. Esta nueva configuración está compuesta, principalmente, por un sistema de muestreo compuesto por un MFC, una cámara de extracción de 0.196 litros (Usada en el capítulo 4, apartado 4.2.1.4), y un conjunto de electroválvulas de 3 vías. Para suministrar cada uno de los compuestos a detectar en la cámara de extracción se utilizó una jeringa cromatográfica de 20 microlitros. La configuración incluye además una fuente regulable de alta precisión para generar los voltajes adecuados en la etapa de calentamiento del elemento calefactor, o heating wire. Esta fuente proporciona además diferentes rampas de desorción controladas Vía PC.

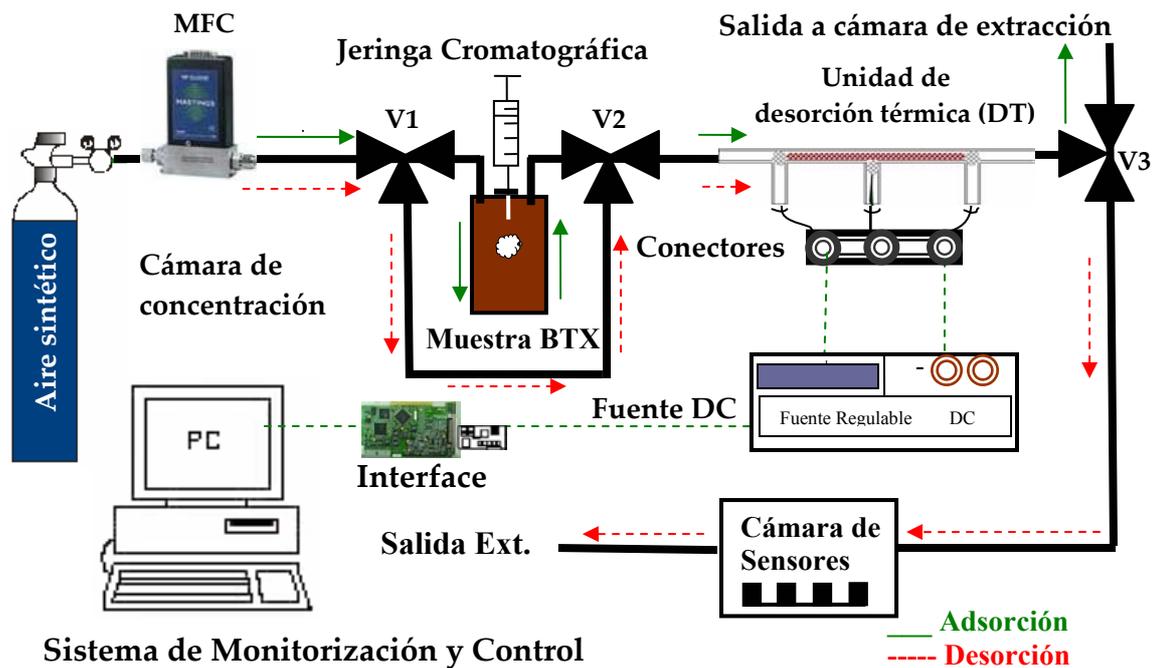


Figura 3.80: Sistema de medida para las pruebas de separación de VOC's

Tras conmutar la electroválvula  $V_1$  y  $V_2$ , el proceso comienza con la inyección de cada compuesto (contenidos en tres viales), con intervalos de 30 segundos, a la cámara de extracción provista de un septum (ver la figura 3.80). Los volátiles fueron arrastrados por un flujo de 150 ml/min desde la botella de aire sintético con 2 bares de presión. El tiempo de adsorción tras las tres inyecciones fue de 10 minutos (ver trayecto flechas verdes), y la salida del contaminante fue directamente a una cámara de extracción, por medio de la electroválvula  $V_3$ . En total fueron 1.5 litros de flujo en la adsorción. El objetivo de ubicar esta electroválvula a la salida fue para evitar saturaciones excesivas en los sensores. Posteriormente, los volátiles retenidos son desorbidos con diferentes rampas de temperatura y diferentes periodos de tiempo, arrastrados con un flujo de 50 ml/min de aire (ver flechas rojas). La máxima temperatura de desorción alcanzada fue de 200 °C, y durante todo el proceso las señales de los sensores fueron adquiridas por el PC.

- Pruebas iniciales

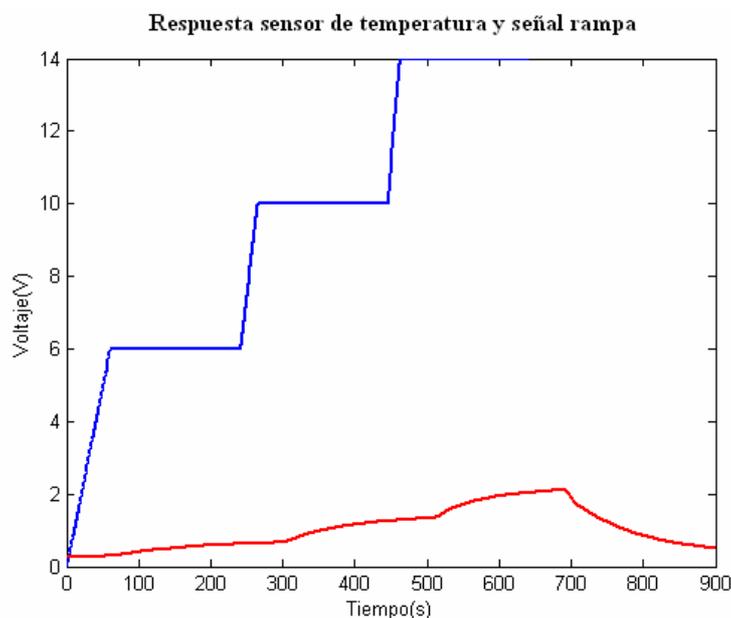


Figura 3.81: Señal de tres rampas de voltaje y respuesta del sensor de temperatura

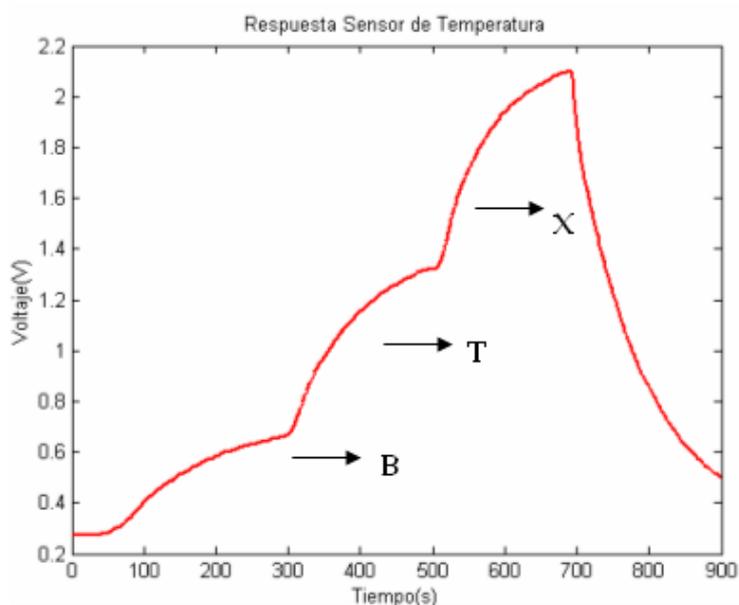
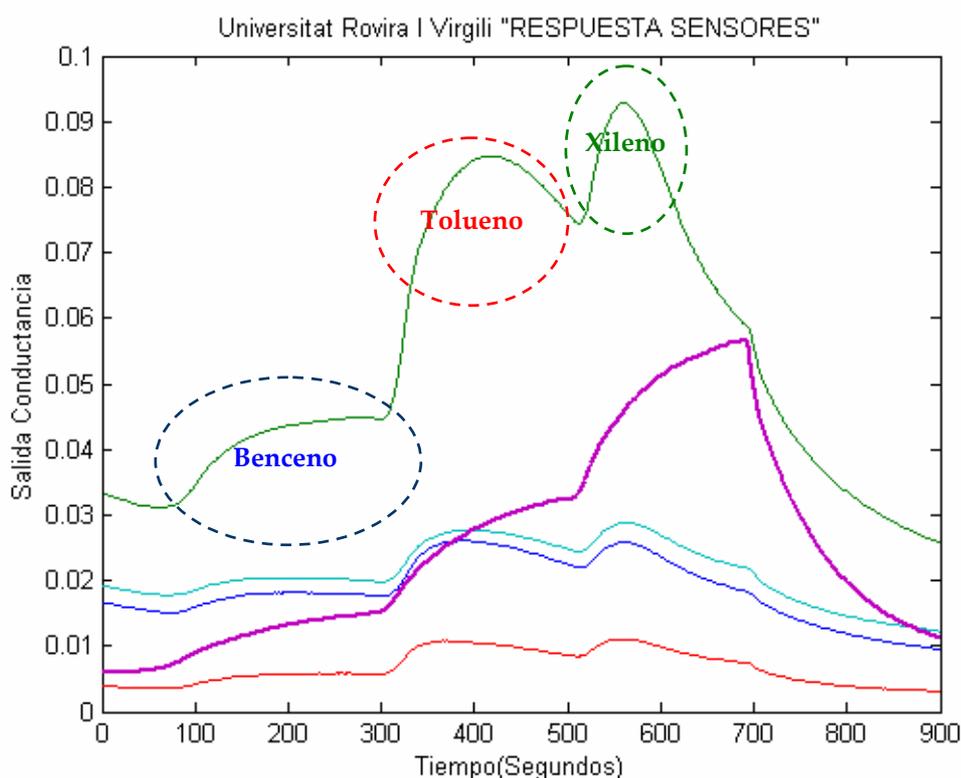


Figura 3.82: Respuesta termopar, con la posible desorción de BTX

Inicialmente se realizaron un conjunto de medidas para observar el comportamiento de los sensores ante la desorción de los compuestos BTX. Las distintas rampas de temperaturas (5 Voltios/minuto hasta llegar a 12 Volt) fueron suministradas desde el elemento calefactor en la etapa de desorción térmica. En la figura 3.81 se muestran las señales de tres rampas de voltaje, originadas desde la fuente regulable (señal color azul), y la respuesta del sensor de temperatura (señal de termopar color rojo) dentro del adsorbente. Esto nos indica en que temperaturas pueden extraerse cada uno de los compuestos BTX desde la fase estacionaria (ver figura 3.82). Es importante aclarar nuevamente

que la temperatura (en °C) es equivalente al valor de voltaje del eje de la ordenada multiplicado por 100.

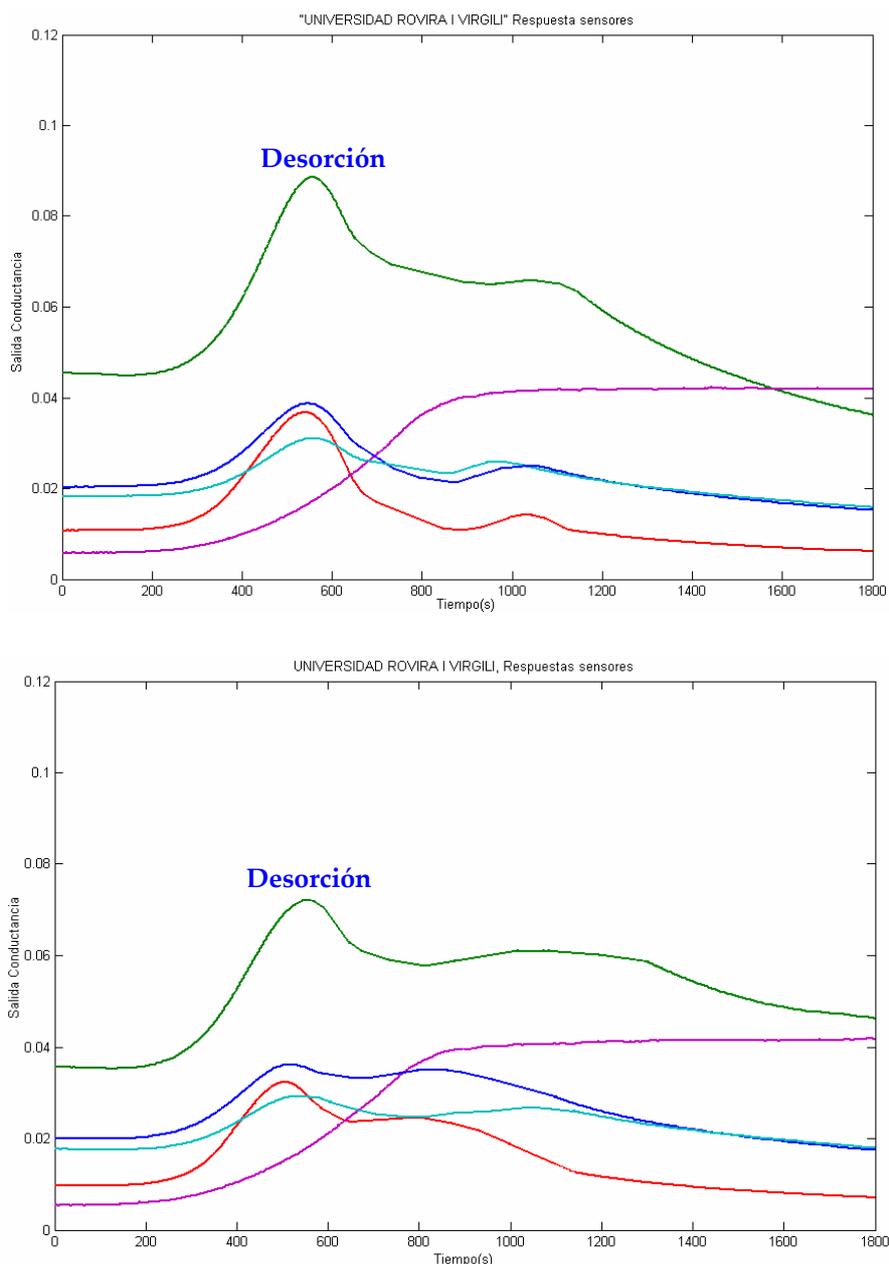
Como se aprecia en las respuestas de los sensores de la figura 3.83, aparecen tres picos diferenciados en las respuestas de los sensores, los cuales pudieron ser monitorizados en cada una de las rampas de temperatura. Se puede observar que las sensibilidades durante la primera rampa, que corresponde a la desorción del Benceno, es muy baja, a diferencia de las siguientes dos rampas que corresponden a las desorciones de Tolueno y Xileno. Este análisis se realizó teniendo en cuenta el orden de los valores de puntos de ebullición para cada uno de los compuestos. Los resultados indican que a diferentes incrementos de temperatura, es posible que los compuestos se desorban uno tras otro separados temporalmente, ya que como se detalla en la segunda rampa de desorción existe un decaimiento de la señal de los sensores (ver sensor SP-31, color verde), al igual que en la tercera rampa. Tras esta última comienza el periodo de enfriamiento y estabilización del adsorbente con una duración aproximada de 10 minutos.



**Figura 3.83: Respuesta de los sensores de gases a BTX**

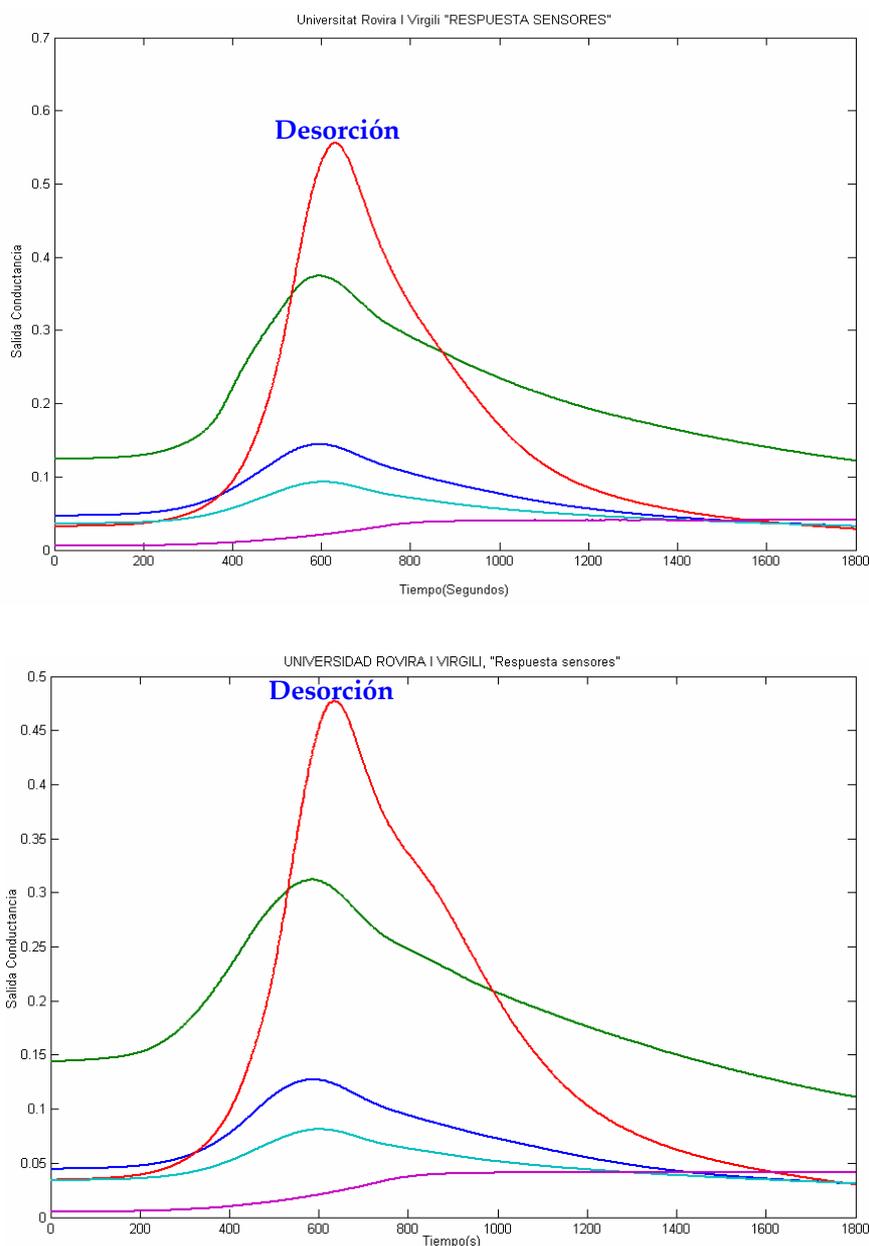
Las respuestas no fueron muy claras ya que según las especificaciones de los puntos de ebullición con el carbopack B (ver tabla 3.47), el margen de temperaturas es pequeño, por lo que difícilmente se pueden obtener respuestas más claras.

Con base a los resultados anteriores, y teniendo en cuenta la problemática de la similitud entre los puntos de ebullición debido al adsorbente, se planteo otra estrategia que consistió en programar una sola rampa de temperatura más lenta con una resolución de 1 Voltio/minuto, aplicada durante un periodo de 15 minutos, probándola para cada compuesto de forma independientemente. Las siguientes repeticiones (2) fueron realizadas con el compuesto Benceno, en donde en la figura 3.84 se puede observar la repetitividad y un pico de desorción a los 8 minutos de medida.



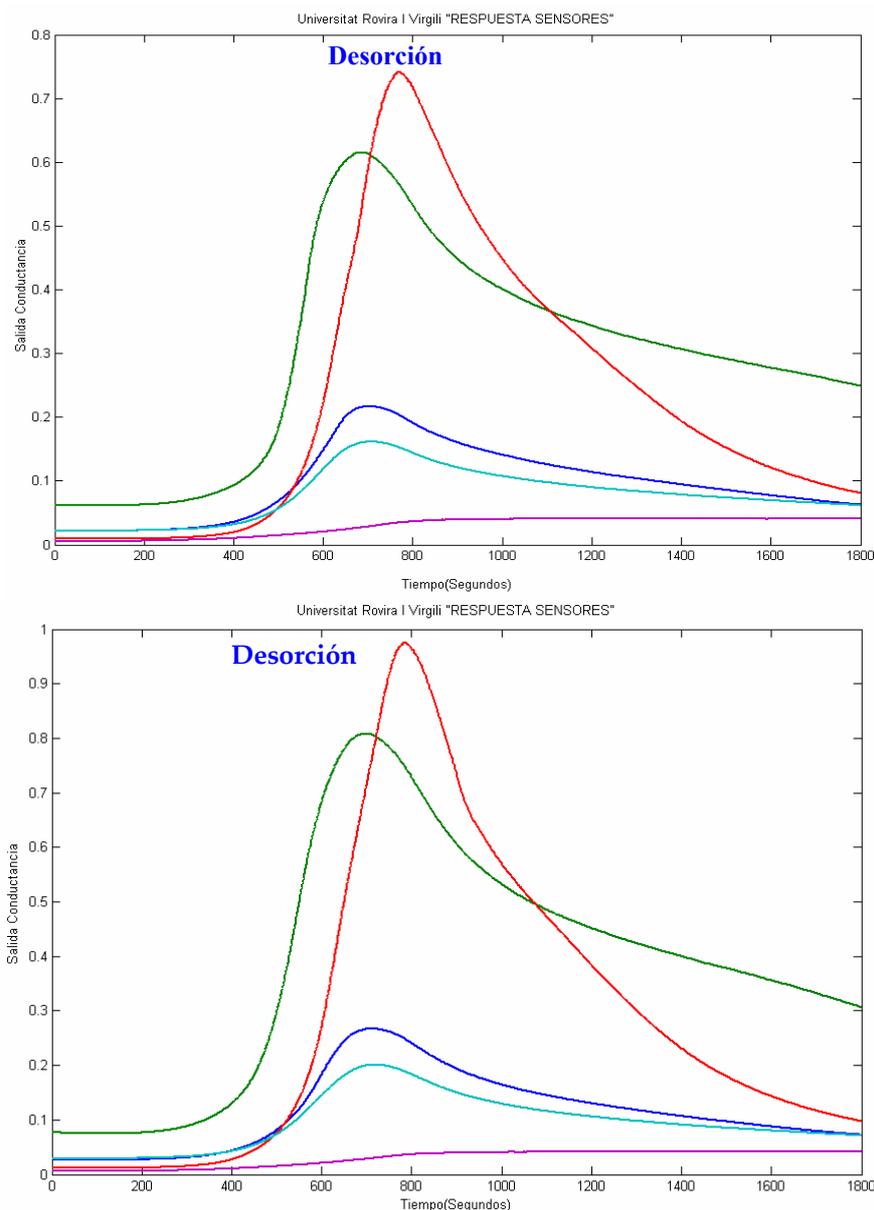
**Figura 3.84: Respuesta de los sensores de gases al Benceno, a los 8 minutos de medida**

Las siguientes medidas fueron realizadas con las mismas condiciones, y se observa claramente la respuesta de cada uno de los sensores de gases frente al Tolueno. El pico puede ser observado a los 10 minutos aproximadamente.



**Figura 3.85: Respuesta de los sensores de gases al Tolueno, a los 10 minutos de medida**

En la figura 3.86 se pueden observar claramente el pico de desorción con la respuesta de cada uno de los sensores frente al Xileno (ortoxileno), pico situado a los 13 minutos aproximadamente.



**Figura 3.86: Respuesta de los sensores de gases al ortoxileno  
(Pico observado a los 13 minutos)**

En la figura 3.87 se muestran todos estos resultados en conjunto. Como podemos ver, las diferencias entre compuestos son evidentes, ya que en cada una de las desorciones los picos llegan a su valor máximo en el transcurso de tiempos diferentes (8 minutos “Benceno”, 10 minutos “Tolueno” y 13 minutos “Xileno”). Con estas pruebas concluimos que mediante rampas de temperaturas programadas puede ser posible discriminar entre diferentes compuestos ateniéndonos al momento de la desorción.

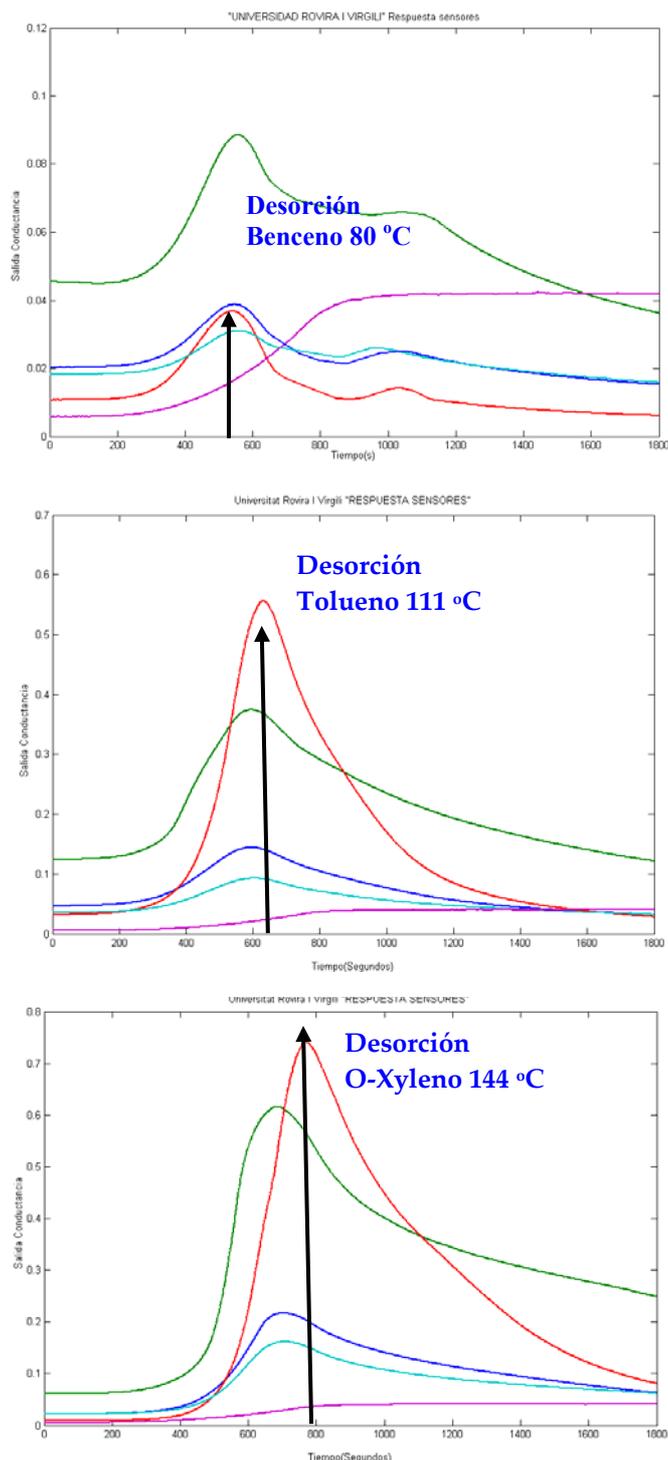


Figura 3.87: Respuesta de los sensores para cada uno de los contaminantes, Benceno, Tolueno y Xileno

### 3.5.1.1 Unidad de DT acoplada a cromatografía de gases, y espectrometría de masas (GC-MS).

Aunque los resultados con la unidad de desorción térmica acoplada a una cámara de sensores han sido buenos, es importante verificar mediante algún otro método el funcionamiento del sistema. Para llevar a cabo esta verificación,

se han hecho una serie de pruebas iniciales mediante un equipo de laboratorio de cromatografía y espectrometría de masas (GC-MS). Los resultados obtenidos hasta el momento persiguen caracterizar el factor de concentración con la unidad de desorción térmica.

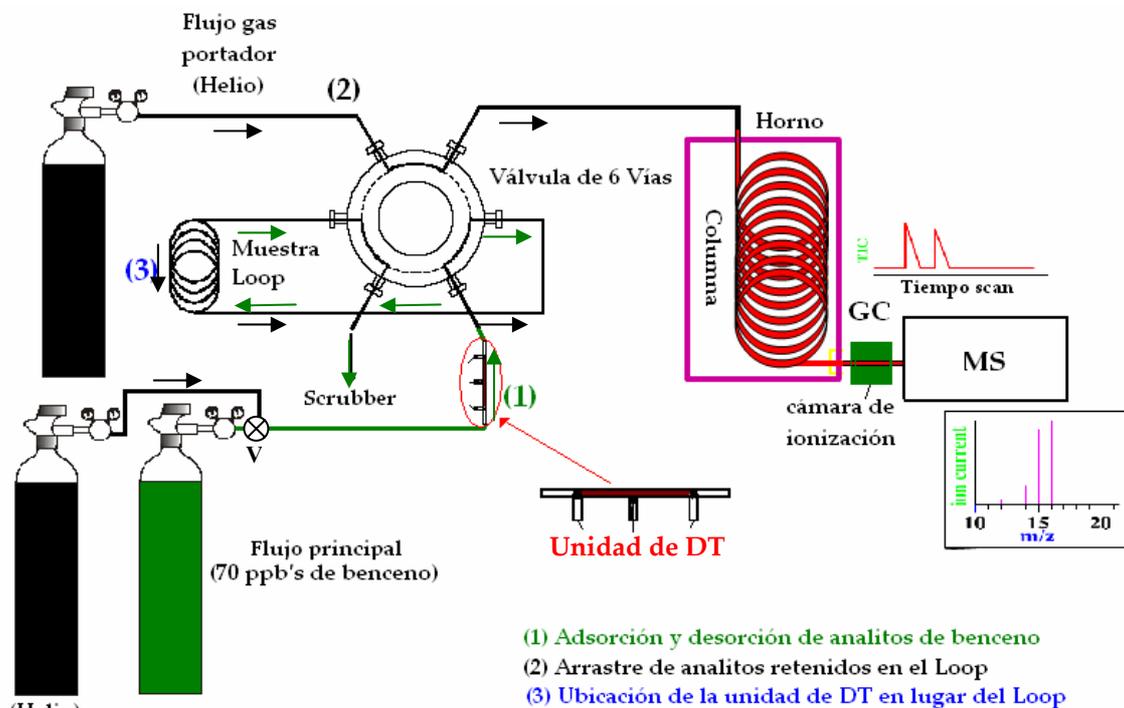


Figura 3.88: Esquema de medida con la unidad de DT acoplada al GC-MS

En la figura 3.88 se presenta el esquema de medida acoplado una unidad de desorción térmica (DT) a un GC-MS. Para la realización de las medidas fueron necesarios los siguientes componentes:

- Un equipo de cromatografía y espectrometría de masas, con una electroválvula de 6 vías y un loop acoplado para contener la muestra
- 2 botellas de helio como gas portador
- 1 botella de benceno de 70 ppb más balance  $\text{CO}_2$
- 1 válvula manual de 3 vías

Como se puede observar en las posibles ubicaciones de la unidad de DT al sistema de medida (puntos (1) y (3)), hasta el momento se ha llegado a realizar las siguientes configuraciones y pruebas para poder caracterizarlo:

#### 1) Unidad de DT, en línea con la botella del gas contaminante y gas portador:

El tiempo de adsorción de analitos fue de 10 minutos. Tras adsorber los analitos, se conmutó la válvula de 3 vías para quedar en línea con la botella de helio, y así los analitos pudieron ser desorbidos y arrastrados hacia el loop (contenedor de la muestra) a 1 bar de presión. La desorción se realizó a

temperaturas de 200 °C, en un tiempo de 30 segundos aproximadamente, ubicando los analitos en el loop de la mejor forma posible.

2) *Unidad de DT, en línea con la segunda botella de gas portador (helio):*

En el momento de conmutar la electroválvula de seis vías, los analitos almacenados temporalmente en el loop fueron arrastrados por el gas portador hacia la columna cromatográfica. La intensidad de esta concentración fue detectada y analizada a través del GC - MS.

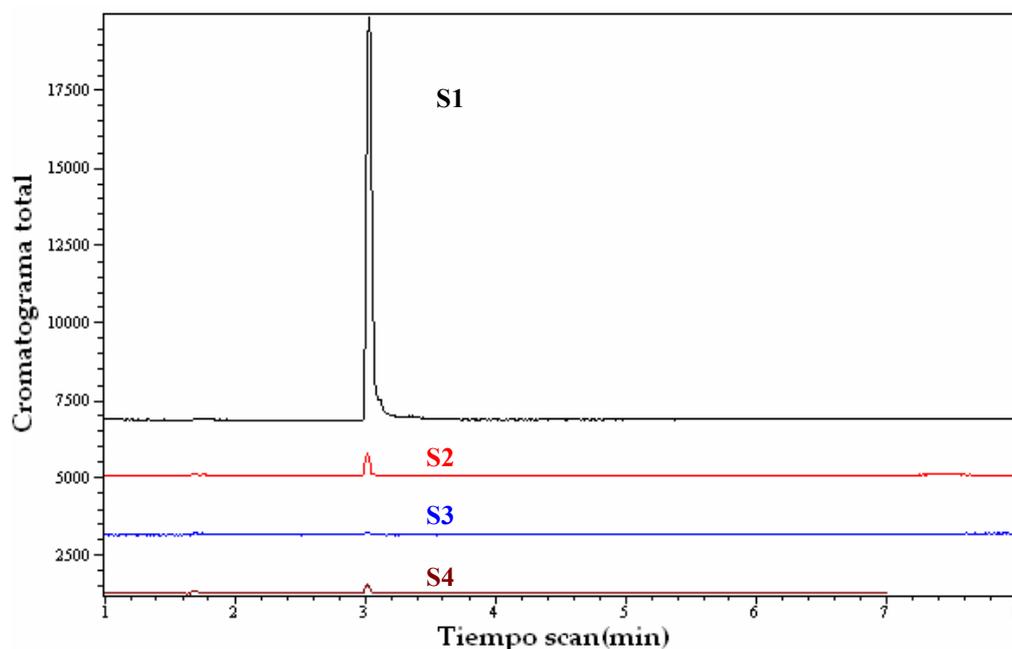


Figura 3.89: Esquema de medida con la unidad de DT acoplada al GC-MS

Mediante un conjunto de medidas realizadas con este sistema, en la figura 3.89 se presenta un conjunto de señales superpuestas, correspondientes a los siguientes cromatogramas:

- El cromatograma **S1**, fue el pico de desorción capturado a los 30 segundos contados a partir del calentamiento del heating wire.
- El cromatograma **S2**, fue el pico capturado directamente de la botella de 70 ppb con el GC-MS, y la válvula de 6 vías.
- El cromatograma **S3** es la señal de comprobación de la limpieza de las tuberías y el loop (GC/MS), una vez realizada la prueba con el sistema de DT.
- El cromatograma final **S4** corresponde a la comprobación de la desorción residual o segunda desorción, una vez realizada la primera desorción (**S1**). Está sería la comprobación de que el benceno haya sido desorbido en su totalidad.

Aunque estos resultados no fueron 100% exactos, con las pruebas preliminares se llegaron a obtener factores de concentración de 50. Este valor fue obtenido a partir del área del cromatograma **S1** (Área media = 170344), y partiendo del área tomada desde el cromatograma **S2** (Área media = 3596,5).

*3) Ubicación de la unidad de DT en lugar del Loop:*

Con el objetivo de analizar de la mejor forma posible el factor de concentración, y el funcionamiento del tubo pre-concentrador, la unidad de DT fue ubicada en el lugar inicialmente ocupado por el loop, con el objetivo de evitar las posibles diluciones o pérdidas de analitos en todo el trayecto.

Hay que aclarar que estas pruebas no se han podido realizar adecuadamente, debido a las características de la unidad de DT y al tipo de configuración del GC-MS. Se prevé perfeccionar el sistema para que las fugas no entorpezcan el proceso de medida y se puedan realizar mediciones del factor de concentración de una manera más exacta.

### 3.5.2 Futuras líneas de trabajo

En los siguientes apartados se proponen dos líneas de trabajo que permitirían sacar el máximo provecho al sistema de desorción térmica diseñado aumentando la sensibilidad, selectividad y fiabilidad del prototipo presentado en este capítulo.

#### 3.5.2.1 Pruebas con diferentes tipos de adsorbentes

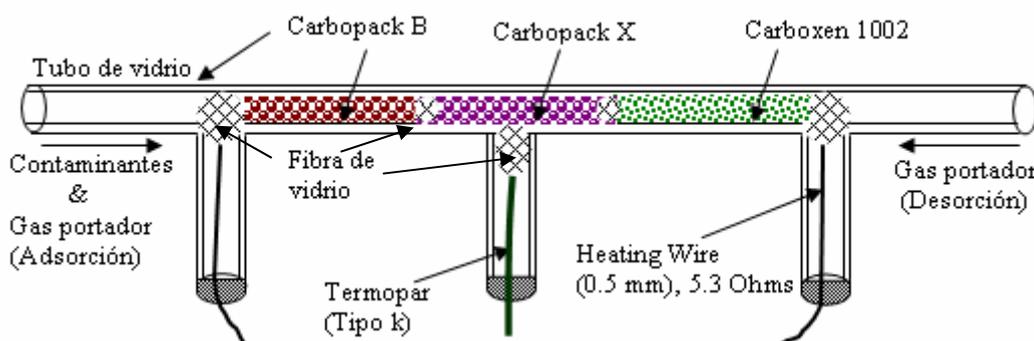


Figura 3.90: Construcción de una unidad de desorción térmica con diferentes tipos de adsorbentes

En la figura se muestra el tubo de pre-concentración con tres tipos diferentes de adsorbentes, seleccionados para el sistema propuesto. Estos son los siguientes: El Carbopack X, Carbopack B y Carboxen 1002, los cuales cumplirán la función de retener con más efectividad los analitos de interés (benceno), y el resto de interferentes. En la siguiente tabla se detallan sus características principales:

Adsorbente	Tamaño del Mesh	Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	Densidad (g/mL)	Aplicación
Carbopack B	60/80	100	0.36	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>
Carbopack X	40/60	200	0.58	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>
Carboxen 1002	40/60	1100	0.46	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>

Tabla 3.48: Adsorbente usado para atrapar analitos y sus características

Esta nueva configuración, ubicando varios tipos de adsorbentes en el tubo se ha pensado para obtener una mayor capacidad de separación de cada uno de los compuestos, consiguiendo una mayor selectividad y fiabilidad en los resultados generados por el equipo.

Como norma general es importante destacar que la desorción debe realizarse en sentido contrario a la adsorción en la retención de analitos con diferentes tipos

de carbonillos, con el objetivo de desorber con más facilidad aquellos analitos que al principio fueron adsorbidos por los primeros adsorbentes.

### **3.5.3 Pruebas finales y calibración**

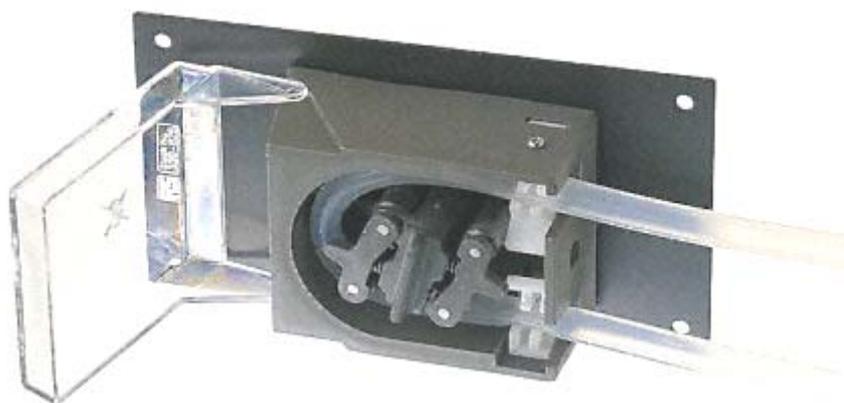
Tras las pruebas realizadas con el prototipo, con el fin de convertirlo en un sistema comercial, es necesario evaluar las derivas de los sensores y el sistema de calibración en un período mínimo de dos meses. Por este motivo se están diseñando tres conjuntos experimentales que se ejecutarán en tres puntos temporales diferentes (al principio, después de un mes y después de dos meses) totalizando 91 medidas.

Una vez se disponga de estos resultados se realizará valorará el comportamiento del sistema, especialmente las derivas que sufre y como corregirlas con un proceso de calibración.

Se valorarán que mejoras se deben introducir, como por ejemplo sustituir el sistema de medida basado en MFC's por un sistema compuesto por una bomba peristáltica de bajo costo (figura 3.91) en lugar de un MFC.

En este informe se detallará como perfeccionar el prototipo para que evolucione a un sistema comercial, analizando la viabilidad técnica y comercial del instrumento.

Un objetivo a largo plazo será la integración del prototipo en un sistema genérico para monitorizar el flujo de CO<sub>2</sub> y todas las impurezas que puedan aparecer además del benceno.



*Figura 3.91: Bomba peristáltica*

## 3.6 Referencias bibliográficas

- [1] **M. Stankova**, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, P. Ivanov, I. Gràcia, C. Canéc, X. Correig, Detection of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in CO<sub>2</sub> stream by means of WO<sub>3</sub>-based micro-hotplate sensors, *Sensors and Actuators B*, Vol: 102, pág: 219–225. (2004).
- [2] **EPA** (Environmental protection Agency, Ground water & Drinking water, <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/benzene.html>.
- [3] Hazardous substance fact sheet, New Jersey of Health and senior Services, January (2001).
- [4] **ISBT** carbon dioxide quality guidelines and analytical procedure bibliography, internacional Society of Beverage Technologists, USA, March 2001 [4].
- [5] **R.L Firor**, B. D. Quimby, Analysis of trace sulfur compounds in beverage grade carbon dioxide, Agilent Technologies Inc., USA April 2, 2001.
- [6] Trace Impurities in Beverage-Grade CO<sub>2</sub> Incorporating the Amperometric Sulfur Detector. PerkinElmer, Inc, USA, <http://www.perkinelmer.com/>. (2005).
- [7] **A.K. Srivastava**, *Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO<sub>2</sub> gas-sensor array and artificial neural network*, *Sensors and Actuators B*, Vol: 96, pág: 24-37, (2003).
- [8] **Aragon.P**, Atienza. J, Climent. MD, *Analysis of organic compounds in air: A review*, *Critical reviews in analytical chemistry*, 30, 2 y 3, pag. 121-151, (2000).
- [9] **C. Deng**, J.Zhanga, X.Yub, W.Zhangb, X.Zhanga, *Determination of acetone in human breath by gas chromatography–mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization*, *Journal of Chromatography B*, Vol: 810, pág: 269–275, (2004).
- [10] [www.epa.gov](http://www.epa.gov), U.S Environmental Protection Agency.
- [11] **S.R.Daniela**, *Determinación de los factores de emisión de monoterpenos en tres especies típicas de la vegetación terrestre mediterránea pinus pinea, pinus halepensis y Quercus ilex*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, (2001).
- [12] **C.E. Davis**, C.K.Ho, R.C. Hughes, M.L.Thomas, *Enhanced detection of m-xylene using a preconcentrator with a chemiresistor sensor*. *Sensors and Actuators B*, Vol: 104, pág: 207-216, (2005).

[13] **L.C.Jung**, T.Z.Edward, *A dual-adsorbent Preconcentrator for a portable indoor-VOC microsensor system*, Analytical Chemical, Vol: 73, pág: 3449-3457, (2001)

[14] **L.Quan-Long**, Y.Dong-Xing, L.Qing-Mei, *Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples*, Journal of, Vol: 73, pág: 3449-3457, (2001).

[15] **Hamacher.T**, J.Niess, P.Schulze lammers, B.Diekmann, P.Boeker, *Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit*, Sensors and Actuators B, Vol: 95, pág: 39-45, (2003).

[16] **E.Matisová**, S.Skrabáková, *Review Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples*, Journal of Chromatography A, 707, pág: 145-179, 1995.

[17] **H. P. Tuan**, H.G.Janssen , C.A.Cramers, P Mussche, J. Lips, N.Wilson, A. Handley, *Novel preconcentration technique for on-line coupling to high-speed narrow-bore capillary gas chromatography: sample enrichment by equilibrium (ab)sorption II. Coupling to a portable micro gas chromatograph*, Journal of Chromatography A, 791, pág: 187-195, (1997).

[18] **R. H. Brown** and C. J. Purnell, *Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres: The performace of a Tenax-GC adsorbent tube*, Journal of Chromatography A, Vol: 178 pág: 79-90, (1979)

[19] **J. Namiesnik**; T. Gorecki; M. Biziuk. *Isolation and Preconcentration of VOCs from water*, Analytica Chimica Acta, 237:1, (1991).

[20] **T.Hamacher**, J.Niess, P.S.Lammers, B.Diekmann, P.Boeker, *Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit*, Sensors and Actuators B, Vol: 95, pág: 39-45, (2003).

[21] **Z.Ali**, D.James, W.T.O'Hare, F.J.Rowell and S.M.Scott, *Gas-phase preconcentration for a quartz crystal microbalance based electronic nose*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol:71, pág: 163-171, (2003).

[22] **R. Fuoco**, A. Ceccarini, M. Onor, L. Marrara, *Analysis of priority pollutants in environmental samples by on-line supercritical fluid chromatography cleanup-cryotrap-gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 846 387-393, (1999).

- [23] **K.D. Oliver**, J.R. Adams, E. Hunter Daughtrey Jr., W. A. McClenny, M.J. Yoong, M. Pardee, E.B. Almasi, and N. Kirshen, *Technique for Monitoring Toxic VOCs in Air: Sorbent Preconcentration, Closed Cycle Cooler Cryo-focussing, and GC/MS*, Analysis Environmental. Sci. Technol. 30, pág.: 1939-1945, (1996)
- [24] **Janusz. G**, Tomasz. G, Elżbieta. P, Malgorzata. G, Jan. N, "Dry purge for the removal of water from the solid sorbents used to sample volatile organic compounds from the atmospheric air", *The Analyst*, The Royal Society of chemistry, 125, pág: 2112-2117, (2000).
- [25] **A.L. Sunesson**, C.A. Nilsson, B. Andersson, *Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatograph*, *Journal of Chromatography A*, 699, 203-214, (1995)
- [26] **Jaap. Z**, Jim. L, "Developments in stationary phase technology for gas chromatography", *Trends in analytical chemistry*, Vol: 21, pág: 595-607, (2002).
- [27] **Sigma-Aldrich**, "Desarrollo y fabricación de productos para cromatografía". <http://www.sigmaaldrich.com/>.
- [28] **Harper, M**, "Evaluation of Solid Sorbent Sampling Methods by Breakthrough Volume Studies", *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 37, No. 1, pp 65-88 (1993).
- [29] J. Namiesnik and E. Kozłowski, *Chem. Anal. Warsaw*, 25, 999, (1980).
- [30] **Giuliano Bertoni**, Remo Tappa, "Improvement in breakthrough volume evaluation methods for light adsorbent traps employed for volatile organic compounds determination at atmospheric concentration levels" *Journal of Chromatography A*, Vol: 767,153-161, (1997).
- [31] **Scientific Instrument Services**, Inc. Supplies and Services for Mass Spectrometers, Gas Chromatographs and Liquid Chromatographs, Calculation and Use of Breakthrough Volume Data. <http://www.sisweb.com/index/referenc/resin10.htm>.
- [32] **Riba. M**, Clement, B., Haziza, M., and Torres, L., Trace Analysis. "Determination of the "Breakthrough Volume", (B.Y.V.) of Atmospheric Isoprene, *Toxicol. Environ. Chem.*, Vol. 31-32, pp 235-240 (1991).
- [33] **Harper. M**, "Evaluation of Solid Sorbent Sampling Methods by Breakthrough Volume Studies", *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 37, No. 1, pág: 65-88 (1993).
- [34] **R.H. Brown** and C.J. Purnell, *J. Chromatogr.*, 178 79, (1979)

[35] **Seshadri, S.**, and Bozelli, J., "Collection of Vapors of Selected Chlorocarbons and Benzene on Tenax GC, Chemosphere", Vol. 12, No.6, pág: 809-820 (1983).

[36] **W.C.Tian**, Helena K. L, Chia.J.Lu, S.W. Pang, E. T. Zellers, *Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System*, Journal of microelectromechanical systems (IEEE), Vol: 14, No 3, (2005).

[37] **W.A.Groves**, E.T.Zellers, G.C.Frye, *Analyzing organic vapors in exhaled breath using a surface acoustic wave sensor array with preconcentration: Selection and characterization of the preconcentrator adsorbent*, Analytica Chimica, Acta: 371, pág: 131-143, (1998).

[38] **T. Rechenbach**, J. Nieß, P. Boeker, U. Schramm, G. Horner, S. Rösler, G. Krauskopf, S. Winter, E. Weber, J. Bargon, P. Schulze Lammers, *Improvement of the Sensitivity of an Ammonia Gas Sensor Based on a Quartz Microbalance by Thermal Desorption*, The 13<sup>th</sup> European Conference on solid-State Transducers (Euroensors XIII), September 12-15, The Hague, The Netherlands, pág:705-708, (1999).

[39] **J. Ito**, T. Nakamoto, H. Uematsu, *Discrimination of halitosis substance using QCM sensor array and a preconcentrator*, Sensors and Actuators B, Vol: 99, pág: 431-436, (2004).

[40] **Chien-Hou Wu**, Chien-Tai Feng, Yu-Shiu. Lo, Tsai-Yin Lin, Jun-Guang Lo, *Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS*, Chemosphere 56, pág: 71-80, (2004).

[41] **S. Mitra**, Chaohua Feng, N. Zhu, *Application and field validation of a continuous Nonmethane Organic Carbon Analyzer*, Journal of the Air & Waste management Association, Vol: 51, pág: 861-868, (2001 )

[42] **N. A. Martin**, D. J. Marlow, M. H. Henderson, B. A. Goody, P.G. Quincey, *"Studies using the sorbent carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers"*, Atmospheric Environment, Vol: 37, pág: 871-879, (2003).

[43] **J.M. Sanchez**, R.D.Sacks, *GC analysis of human breath with a series-coupled column ensemble and A multibed sorption trap*, Analytical Chemical, Vol: 75, pág: 2231-2236, (2003).

[44] **J. M. sanchez**, R. D. Sacks, *On-line Multibed Sorption Trap and Injector for the GC Analysis vapors in Large-Volume Air Samples*. Analytical Chemical, vol: 75, pág: 978 – 985, (2003).

[45] **I. Ciucanu**, A. Caprita, A. Chiriac, R. Barna, Helical sorbent microtrap for continuous sampling by a membrane and trap interface for on-line Gas chromatographic monitoring of volatile organic compounds, *Analytical Chemical*, vol: 75, pág: 736 – 741, (2003).

[46] **B.V. Burger**, Z. Munro, *Quantitative trapping and thermal desorption of volatiles using fused silica open tubular capillary traps*, *Journal of Chromatography*, 370, pág: 449-464, (1986).

[47] **J.W. Grate**, S.L. Rose-Pherson, D.L. Venezky, M. Klusty, and H. Wohltjen, *Smart Sensor System for Trace Organophosphorous and Organosulfur Vapor Detection Employing a Temperature-Controlled Array of Surface Acoustic Wave Sensors, Automated Sample Preconcentration, and Pattern recognition*, *Anal. Chem.* 65, pág: 1868-1881. (1993).

[48] **F.Bender**, N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt, M. Rapp, *Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring*, *Sensors and Actuators B*, Vol : 93, Pág : 135-141, (2003).

[49] **W. Muenchmeyer**, A. Walte, G. Matz, *“improving electronic noses using a trap and thermal desorption unit”*, *Sens. Actuators B*, Vol: 69, pág: 379-383, (2000).

[50] **Betz, W**, Maroldo, S., Wachob, G., and Firth, M., Supelco, Inc., Characterization of Carbon Molecular Sieves and Activated Charcoal for Use in Airborne Contaminant Sampling, *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, 50 (4) 181-187.

[51] **Arief S. Y**, Tim.H, Johannes. N, P. Boeker, P. S. Lammers, *“Implementation of a quartz microbalance (QMB) sensor array – based instrument and olfactometer for monitoring the performance of an odour biofilter”*, 2nd IWA International Workshop & Conference on Odour&VOC's, Singapore Octubre 14-17, (2003).

[52] **F.Bender**, N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt, M. Rapp, *Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring*, *Sensors and Actuators B*, Vol : 93, Pág : 135-141, (2003).

[53] **Tim. H**, J. Niess, P. Schulze L, B. Diekmann, P. Boeker, *“ Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit”* *Sensors and Actuators B*, Vol: 95, pág: 39-45, (2003).

[54] **Q.Y. Cai**, J. Park, D. Heldsinger, M.-D. Hsieh, and E.T. Zellers, *“Vapor recognition with an integrated array of polymer-coated flexural plate wave sensors”*, *Sensors & Actuators B*, Vol: 62, pág: 121-130, (2000).

[55] **E.T. Zellers**, M. Morishita, and Q.-Y. Cai, Evaluating porous-layer opentubular capillaries in a microanalytical system, *Sensors & Actuators B*, Vol: 67, pág: 244-253, (2000).

[56] **Johannes. N**, Tim H, Peter. S. L, Edwin. W, Peter. B, "*A miniaturized thermal desorption unit for chemical sensing below odor threshold*", *Sensors and Actuators B*, Vol: 95, (2003).

[57] **W. Muenchmeyer**, A. Walte, G. Matz, "*improving electronic noses using a trap and thermal desorption unit*", *Sens. Actuators B*, Vol: 69, pág: 379-383, (2000).

[58] **W.C.Tian**, Helena K. L, Chia.J.Lu, S.W. Pang, E. T. Zellers, *Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System*, *Journal of microelectromechanical systems (IEEE)*, Vol: 14, No 3, (2005).

[59] **Leonello Dori**, Sergio. N, Ivan. E, Anna. R. Mastrogiacomo, Laura. S, Elisabetta. P, "*A Gas Chromatographic-like System for the Separation and Monitoring of Benzene Toluene and Xylene Compounds at the ppb Level Using Solid State Metal Oxide Gas Sensors*", *Istituto di Scienze Chimiche "F. Bruner"*, University of Urbino, Italy, (2000).