

Fernando Blanco Castañeda

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PRE-
CONCENTRADORES PARA MICROSISTEMAS
INTEGRADOS: APLICACIÓN A LA
DETECCIÓN DE BENCENO

TESIS DOCTORAL

dirigida por Dr. Xavier Vilanova

co-dirigida por Dr. Xavier Correig

Departamento de
Ingeniería Electrónica, Eléctrica i Automática



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2009



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA ELECTRÒNICA, ELÈCTRICA I AUTOMÀTICA

Avinguda dels Països Catalans, 26
Campus sescelades
43007 Tarragona
Tel. (977) 55 96 10
Fax (977) 55 96 05
e-mail: secelec@etse.urv.es
<http://www.etse.urv.es/DEEEA/>

Xavier Vilanova y Xavier Correig, profesores titulars del Departament de Ingenieria Electrónica, Eléctrica i Automática de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFICAN:

Que, el presente trabajo titulado "DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PRE-CONCENTRADORES PARA MICROSISTEMAS INTEGRADOS: APLICACIÓN A LA DETECCIÓN DE BENCENO", que presenta Fernando Blanco Castañeda para la obtención del grado de Doctor, ha estado realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Electrónica, Eléctrica i Automática de esta universidad.

Tarragona, 19 de abril de 2009

Dr. Xavier Correig

Dr. Xavier Vilanova

Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer a la Universitat Rovira i Virgili por haberme otorgado la beca doctoral, y las facilidades que se me dieron para la realización de mi investigación.

Agradecer también a mis directores de tesis los doctores Xavier Vilanova Salas y Xavier Correig Blanchar por su amistad, trabajo, apoyo, orientación y paciencia para llevar a buen fin el desarrollo de esta tesis y por incluirme en el proyecto.

Agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia el soporte económico, a través del proyecto de Investigación TEC2006-03671/MIC, que ha permitido el desarrollo experimental de la tesis.

Al programa de Acceso a Grandes Instalaciones Científicas del ministerio de educación y ciencia, beca otorgada para acceder a Centro Nacional de Microelectrónica de (CNM) Bellaterra, Barcelona. A todo el personal del CNM, en especial a la doctora Isabel Gracia, y a mi buen amigo el doctor Peter Ivanov, por su apoyo, ayuda, comprensión y buen humor durante todo el trabajo realizado.

A mis padres Ignacio y Ninfa, por todo el apoyo que siempre me han brindado en todo lo que he hecho en mi vida; a mis hermanos Enrique y Ricardo por su apoyo y ayuda para terminar de escribir esta tesis.

A todo el personal técnico del DEEEA (Josep Badia, Jordi Mare, Jordi Deosdad, Jaume Pros, Carmelo Fuentes), por su amistad, paciencia y ayuda en la fabricación y montaje de las partes mecánicas empleadas.

A mis grandes amigos que hice durante mi estancia en la URV, Stella, Alexander, Edgar, Edwin, Lukas, Trifon, etc, gracias a todos por su ayuda, amistad, compañía y comprensión, en especial a Marion y Mariana, por la ayuda recibida en el manejo de los equipos de caracterización.

Finalmente, al personal de la plaza de cobro 95 de CAPUFE, en Durango Dgo. México, por las facilidades otorgadas para terminar de escribir esta tesis.

Resumen

Las normativas que rigen las concentraciones de contaminantes a las que los seres vivos pueden estar expuestos han modificado sus límites de exposición, siendo estos cada vez menores, lo que ha propiciado que se modifiquen o fabriquen nuevos instrumentos o dispositivos que ayuden a detectar estos compuestos a muy bajas concentraciones; entre estos dispositivos se incluyen los concentradores de gases, que utilizados junto con una matriz de sensores de óxidos metálicos pueden ser una solución económica para este tipo de aplicaciones.

Dentro de este contexto, en el presente trabajo se estudiaron diferentes configuraciones de microconcentradores, así como materiales adsorbentes para la concentración de benceno, que es un compuesto altamente cancerígeno y que está presente en diversos ambientes.

Estos microconcentradores se han caracterizado mediante un sistema GC-MS que se ha puesto a punto y también se ha comprobado su correcto funcionamiento junto con una matriz de sensores.

Abstract

The directives setting the maximum exposure levels for pollutants and toxic species to which humans can be exposed too are being regularly updated. As a result, exposure levels to some species have been significantly reduced in the last few years and this is driving the need for developing new equipment, detectors and devices with improved lower limits of detection. Among these, gas concentrators can be found, which used together with an array of metal oxide gas sensors represent an inexpensive solution.

Within this context, in this Thesis different configurations of microconcentrators were studied, together with different adsorbent materials for concentrating benzene, which is a highly carcinogenic compound that might be present in many industrial contexts.

The microconcentrators developed have been characterised by employing a GC-MS technique developed 'ad-hoc'. Additionally, its functionality has been assessed when working with a sensor array.

Lista de Publicaciones

CONGRESOS

- Manufacture of system preconcentrator-matrix of sensors for detection of low levels of benzene
F. Blanco, X. Vilanova, M. Vinaixa, E. Sotter, X. Correig
Nanoelectronic and Photonic System Workshop, pp. 25-26
Universitat Rovira I Virgili Tarragona, Junio 2004

- Development of miniaturized benzene preconcentrator
F. Blanco, P. Ivanov, M. Vinaixa, X. Vilanova, X. Correig
Nanoelectronic and Photonic System Workshop, pp. 33-34,
Universitat Rovira I Virgili Tarragona, Junio 2005

- Miniaturized benzene preconcentrator for air quality monitoring
F. Blanco, P. Ivanov, M. Vinaixa, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cane, X. Correig
Nanoelectronic and Photonic Systems Workshop, pp. 37-38
Universitat Rovira I Virgili Tarragona, Junio 2006

- Miniaturized benzene preconcentrator for air quality monitoring,
Blanco, F. Ivanov, P. Vinaixa, M. Vilanova, X. Gracia, I. Cane, C. Correig, X
Proceedings Eurosensors XX, W1A-P15
September 2006

- Improvement of the gas sensor response via silicon-preconcentrator
Ivanov, P. **Blanco, F.** Gràcia, I. Sabaté, N. Ruiz, A. Vilanova, X. Correig, X.
Cané, C
Proceedings Eurosensors XX, T3A-O3, September 2006

- Development and Optimization of Pre-Concentrator for Enhanced Benzene Detection
Blanco, F. Ivanov, P. Vinaixa, M. Vilanova, X. Gracia, I. Cane, C. Correig, X.
Spanish Conference on Electron Devices, 2007
Volume, Issue , Jan. 31 2007-Feb. 2 2007 Page(s):216 – 218

- Influence of the doping material on the benzene detection,
Ivanov, P. **Blanco, F.** Gracia, I. Sabate, N. Vilanova, X. Correig, X. Fonseca, L. Figueras, E. Santander, J. Rubio, R. Cane, C.
ASDAM06. International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, 2006
Oct. 2006 Page(s):185 – 188

ARTÍCULOS EN REVISTAS ISI

- On the effects of the materials and the noble metal additives to NO₂ detection
P. Ivanov, E. Llobet, **F. Blanco**, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cané and X. Correig
Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 118, Issues 1-2, October 2006, Pages 311-317
- Improvement of the gas sensor response via silicon μ -preconcentrator
P. Ivanov, **F. Blanco**, I. Gràcia, N. Sabate, A. Ruiz, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cane
Sensors and Actuator B: Chemical Volume 127, October 2007, Pages 288–294
- Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator
I. Gràcia, P. Ivanov, **F. Blanco**, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander and C. Cané
Sensors and Actuators B: Chemical Volume 132, Issue 1, May 2008, Pages 149-154
- Fabrication and characterisation of microporous activated carbon-based preconcentrators for benzene vapours
F. Blanco, X. Vilanova, V. Fierro, Celzard, P. Ivanov, E. Llobet, N. Cañellas, J.L. Ramírez and X. Correig
Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 132, Issue 1, May 2008, Pages 90-98
- Influence of the internal gas flow distribution on the efficiency of a μ -preconcentrator
I. Gracia, P. Ivanov, **F. Blanco**, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cane
Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 135, Issue 1, December 2008, Pages 52-56

Índice

Agradecimientos

Resumen

Lista de Publicaciones

Capítulo 1.- Introducción

| | |
|--------------------|--------|
| Introducción | Pag. 1 |
| Referencias | Pag. 4 |

Capítulo 2.- Estado del Arte

| | |
|---|---------|
| 2.1.- Contexto de la tesis | Pag. 5 |
| 2.2.- Sistemas analíticos con preconcentradores discretos | Pag. 6 |
| 2.3 Preconcentradores integrados | Pag. 10 |
| 2.4.- Materiales Adsorbentes | Pag. 14 |
| Referencias | Pag. 15 |

Capítulo 3.- Descripción y Fabricación de Preconcentradores

| | |
|--|---------|
| 3.1.- Introducción | Pag. 23 |
| 3.2.- Concentradores en superficie | Pag. 23 |
| 3.2.1.- Substrato de Alumina (Al_2O_3) | Pag. 23 |
| 3.2.2.- Membranas | Pag. 24 |
| 3.3.- Deposición de materiales absorbentes sobre substratos de alúmina | Pag. 25 |
| 3.3.1.- Deposición de polímeros | Pag. 26 |
| 3.3.2.- Deposición de Carbones Activos | Pag. 27 |
| 3.3.2.1.- Deposición de Carbopack X | Pag. 29 |
| 3.3.2.2.- Deposición de Material Tipo A (BPURV-A) | Pag. 33 |
| 3.3.2.3.- Deposición de Material Tipo B (BPURV-B) | Pag. 35 |
| 3.3.2.4.- Deposición de Material Tipo C (BPURV-C) | Pag. 38 |
| 3.4.- Concentradores sobre Micro-Hotplates | Pag. 41 |
| 3.5.- Pre-Concentradores en Volumen | Pag. 43 |
| 3.5.1.- Pre-concentrador de Rejilla | Pag. 44 |
| 3.5.1.1. Definición de la estructura y encapsulado | Pag. 44 |
| 3.5.1.2.- Colocación de los Materiales Absorbentes | Pag. 48 |
| 3.5.2.- Preconcentrador en Espiral | Pag. 49 |
| 3.5.2.1. Construcción de la estructura | Pag. 49 |
| 3.5.2.2.- Colocación del material absorbente | Pag. 51 |
| Referencias | Pag. 53 |

Capítulo 4.- Sistema Experimental de Caracterización de Preconcentradores

| | |
|---|---------|
| 4.1 Introducción | Pag. 57 |
| 4.2.- Sistema de Caracterización con Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS) | Pag. 57 |
| 4.2.1.- Componentes del sistema | Pag. 57 |
| 4.2.2.- Funcionamiento del sistema de medida | Pag. 60 |
| 2.3.- Procedimientos de caracterización | Pag. 61 |
| 4.2.3.1- Procedimiento de Caracterización 1 | Pag. 62 |
| 4.2.3.2.- Procedimiento de Caracterización 2 | Pag. 63 |
| 4.3.- Descripción del sistema de sensores | Pag. 64 |
| 4.3.1.- Sistema de Recirculación | Pag. 64 |
| 4.3.2.- Descripción de los ciclos de adsorción y desorción | Pag. 66 |
| 4.3.3.- Circuito de pruebas con controladores de flujo másico | Pag. 67 |
| 4.3.4.- Descripción del proceso de adsorción y medida | Pag. 68 |
| 4.4.- Conexión para concentradores en volumen | Pag. 68 |
| Referencias | Pag. 72 |

Capítulo 5.- Caracterización de los preconcentradores

| | |
|---|---------|
| 5.1.- Introducción | Pag. 73 |
| 5.2.- Caracterización de los preconcentradores sobre sustratos planos de Al ₂ O ₃ mediante el sistema GC-MS | Pag. 73 |
| 5.2.1.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo A | Pag. 75 |
| 5.2.2.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo B | Pag. 77 |
| 5.2.3.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo C | Pag. 78 |
| 5.2.4. Respuesta de los preconcentradores fabricados con Carbo-pack X | Pag. 80 |
| 5.2.5.- Conclusiones de los Materiales Analizados | Pag. 81 |
| 5.2.6.- Análisis de la eficiencia de desorción en desorciones subsecuentes | Pag. 83 |
| 5.3.- Resultados de preconcentradores planos sobre membranas | Pag. 86 |
| 5.3.1- Resultados del Concentrador de Rejilla | Pag. 89 |
| 5.3.1.1.- Resultado para el preconcentrador con Carbo-pack X | Pag. 90 |
| 5.3.1.2.- Resultados del preconcentrador de rejilla con Materiales Tipo A y C | Pag. 94 |
| 5.3.1.3.- Resultados para Material Tipo A | Pag. 94 |
| 5.3.1.4.- Resultados para Material C | Pag. 95 |
| 5.3.1.5.- Optimización del conexionado y estudio de la | |

| | |
|--|----------|
| distribución de flujos | Pag. 96 |
| 5.3.2.- Resultados del Concentrador en Espiral | Pag. 98 |
| 5.3.2.1.- Resultados para Carbopack X | Pag. 98 |
| 5.3.2.2.- Resultados para Materiales <i>Tipo A y C</i> | Pag. 100 |
| 5.3.3. Ensayos preliminares con zeolitas | Pag. 102 |
| 5.4.- Resultados con Sensores de Óxidos Metálicos | Pag. 103 |
| 5.4.1.- Desorción de Benceno con sistema de flujo continuo | Pag. 103 |
| 5.4.2.- Desorción de benceno con sistema de recirculación | Pag. 106 |
| 5.4.3. Microsistema concentrador espiral-sensores | Pag. 112 |
| Referencias | Pag. 113 |

Capítulo 6.- Conclusiones

| | |
|--------------------|----------|
| Conclusiones | Pag. 115 |
|--------------------|----------|

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Introducción

La monitorización medioambiental requiere de medidas de contaminantes en bajas concentraciones (de niveles de ppm a ppt, en función de su toxicidad), debido a que a estos niveles plantean una amenaza para la salud humana y el medio ambiente. Uno de los agentes contaminantes más estudiados actualmente es el benceno (C_6H_6). Descubierta en 1825 por el científico inglés Michael Faraday; es un líquido incoloro de olor característico, más ligero que el agua e insoluble en ella. Los vapores de este compuesto son explosivos y más densos que el aire. Es, además, una sustancia tóxica, que puede generar problemas muy graves de salud. Sus efectos pueden generar daños severos a los componentes de la sangre (leucemia). La principal vía de exposición de los seres humanos es por inhalación de aire del ambiente [1].

El benceno está presente en la atmósfera proveniente de fuentes naturales y de fuentes industriales. La población, en general, puede estar expuesta al benceno por inhalación de aire contaminado, por humo de tabaco, tomando agua contaminada o comiendo alimentos contaminados.

Algunas organizaciones como EPA, OSHA, NIOSH, regulan las concentraciones permitidas a las que puede estar expuesto el ser humano.

- EPA
Agua potable
Máximo Nivel de Contaminante (MCL)=0.005 mg/l
- OSHA
Pico Aceptable de Exposición = 50 ppm (Duración Máxima 10 mins).
Limite Permitido de Exposición (PEL) = 1 ppm
Exposición a Corto Plazo = 5 ppm
- NIOSH
Inmediatamente Peligroso a la Vida y la Salud (IDLH) = 500 ppm
Exposición a Corto Plazo = 1 ppm
Limite Recomendado de Exposición (Jornada laboral media) = 0.1 ppm

Como parte del Marco Directivo de Calidad del Aire de la Unión Europea (Directive 96/62/EC), la directiva 2000/69/EC fija para el conjunto del benceno el valor límite anual dañino en $5 \mu\text{g m}^{-3}$, estandarizado a 293 K y 101.3 kPa [2].

El componente clave en el proceso de análisis de este tipo de contaminantes, es la concentración de analitos acumulados antes del análisis. Actualmente, la cromatografía

de gases, espectrometría de masas y espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) son los instrumentos más usados para detectar estos contaminantes.

Estas técnicas tienen excelentes méritos en términos de sensibilidad, límites de detección, y otras características de rendimiento. Sin embargo, estas técnicas son relativamente largas, caras y no tienen prestaciones de portabilidad.

Las crecientes necesidades de dispositivos de monitorización económicos, han dado nuevos ímpetus al desarrollo de sistemas de análisis en miniatura, como son los sensores basados en óxidos metálicos (SnO_2 y WO_3) [3]. Entre las ventajas de estos dispositivos se puede destacar su bajo precio, volumen y peso, la sencillez de la circuitería necesaria para su operación y su gran versatilidad, ya que son sensibles a un amplio espectro de componentes volátiles. Estos sensores y otros micro-dispositivos pueden dar medidas en tiempo real. Sin embargo, estos dispositivos presentan una serie de limitaciones que hacen que su uso en la industria sea muy limitado, fundamentalmente centrado en alarmas para la detección de concentraciones peligrosas de gases explosivos y tóxicos. Concretamente, su baja sensibilidad y selectividad hace muy difícil la detección de trazas de compuestos volátiles, tanto por la baja concentración de dichas trazas, como por la posibilidad de que se encuentren en mezclas gaseosas no controladas junto a otros contaminantes.

Una forma de incrementar la sensibilidad en todas las medidas es proporcionar algún tipo de preconcentración previa, que puede ayudar a aumentar la sensibilidad del equipo. Estos métodos se han desarrollado intensamente desde mediados de los años 70s como una alternativa de extracción de solventes: Esto permite que una cantidad de analito sea concentrado desde un gran volumen de gas portador, mientras otros componentes interferentes pasan el absorbente sin quedar retenidos. La desorción rápida del analito capturado provoca un gran aumento en su concentración al liberarse, pudiendo ser detectado por los sensores, aumentando así el umbral de su detección [4,5].

En esta tesis se presenta un estudio de diferentes topologías de preconcentradores de gas, así como de diferentes materiales adsorbentes, para la concentración y detección de benceno. Para desarrollar dicho estudio se ha empleado un sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas para caracterizar, tanto las diferentes topologías de concentradores, como los diferentes materiales. También se han realizado pruebas con matrices de sensores de óxidos metálicos, con la finalidad de analizar la viabilidad de usar un sistema preconcentrador-matriz de sensores para la detección de benceno en concentraciones del orden de decenas de ppbs.

Para la caracterización de los materiales se ha utilizado básicamente un sustrato plano de alumina, el cual cuenta con un elemento calefactor, necesario para realizar la liberación del benceno. Se ha elegido esta estructura por su sencillez. Con esta configuración se realizó la principal caracterización de cuatro materiales adsorbentes, un material comercial como Carbo-pack X y tres materiales experimentales que se han

etiquetado como A, B, y C. La diferencia principal entre estos materiales es su área activa, siendo ésta para el material comercial de 250 m²/g, para el material A de 1300 m²/g, para el material B de 1800 m²/g, y para el material C de 2600 m²/g [6, 7]. También se realizaron algunas pruebas con otro tipo de adsorbentes, como zeolitas o polímeros, pero que no dieron tan buenos resultados.

En la caracterización se emplearon diferentes flujos y tiempos de absorción, con la finalidad de conocer la capacidad de absorber de cada uno de los materiales. Así mismo, se realizó la caracterización física de la estructura de las capas adsorbentes por medio de microscopía electrónica.

Una vez conocidas las capacidades de los diferentes materiales depositados sobre el sustrato plano, se continúa con la caracterización con otras estructuras, como son los concentradores de Silicio de tipo rejilla y espiral. Éstos se basan en un soporte de Silicio calefactado al que se le han creado canales a partir de técnicas de ataque sólido; éstos se han rellenado con material adsorbente y la estructura se ha sellado. Así mismo, se han utilizado también como soporte membranas tipo micro-hot-plates, sobre las que se ha depositado algún adsorbente. Todos estos preconcentradores han sido fabricados en las instalaciones del Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona (CNM-CSIC).

Por último, se realizaron las pruebas combinando los concentradores caracterizados con sensores de óxido de estaño, para analizar la viabilidad de integrar el preconcentrador en un microsistema preconcentrador-matriz de sensores.

La estructura que se ha dado a esta tesis es la siguiente: En el *Capítulo 2* se presenta el estado del arte referente a los diferentes tipos de preconcentradores y estructuras que se han desarrollado. A continuación, en el *Capítulo 3* se describen los diferentes materiales adsorbentes y los procedimientos de depósito de los mismos en las diferentes estructuras de concentradores. También se revisa el procedimiento de fabricación de las estructuras concentradoras empleadas para esta investigación. En el *Capítulo 4* se muestra el sistema de caracterización GC/MS puesto a punto para la caracterización de los materiales, así como los diferentes procedimientos de caracterización empleados. Seguidamente, en el *Capítulo 5* se muestran y analizan los resultados de las caracterizaciones con los diferentes sistemas. Finalmente se presentan las conclusiones derivadas del desarrollo de la investigación.

Referencias

- [1] Benzene Cas No. 71-43-2.
- [2] Studies using the sorbent Carbo-pack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer type pumped and diffusive samplers. Nicholas A. Martin, David J. Marlow, Malcolm H. Henderson, Brian A. Goody, Paul G. Quincey, Atmospheric Environment 37 (2003) 871-879
- [3] A Micro fabricated Micro concentrator for sensors and Gas Chromatography Minhee Kim, Somenath Mitra, Journal of Chromatography A, Vol 996, 2003, pp 1-11
- [4] Dynamic Preconcentration of Organic Substances on Nonpolar Adsorbent. O. A. Filippov, T. I. Tikhomirova, G. I. Tsizin, and Yu. A. Zolotov, Journal of Analytical Chemistry, Vol 58 No 5, 2003 pp 398-422
- [5] A miniaturized thermal desorption unit for chemical sensing below odor threshold Johannes Nieb, Tim Hamacher, Peter Schulze Lammers, Edwin Weber, Peter Boeker, Sensors and Actuator B 95, 2003, 1-5
- [6] A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications Supelco Technical Report, J. Brown, B. Shirey <http://sigma-aldrich.com/supelco-literature>
- [7] Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization V. Fierro, V. Torné F. A. Celzard, Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 243-250

CAPÍTULO 2

Estado del arte en Preconcentradores

- 2.1.- Contexto de la tesis
- 2.2.- Sistemas analíticos con preconcentradores discretos
- 2.3 Preconcentradores integrados
- 2.4.- Materiales Adsorbentes
- Referencias

2.1 Contexto de la tesis

La contaminación atmosférica es responsable de la muerte de 310.000 personas en Europa cada año. Cada vez van apareciendo nuevas políticas y normativas que limitan cada vez más las emisiones procedentes de los motores de combustión, así como de los procesos industriales, de tal manera que se van definiendo sucesivamente nuevos estándares de calidad ambiental, tanto en ambientes abiertos (ciudades) como en entornos cerrados (industrias, ambientes domésticos, etc.). Se prevé que la aplicación correcta de estas normativas puede reducir en un 30 % las estadísticas de muerte por esta causa en el año 2020. Entre las sustancias más peligrosas se encuentran los compuestos volátiles orgánicos (COV). Entre ellos, el más peligroso es el benceno, ya que una exposición continuada a niveles de concentración bajos (a nivel de ppb) durante meses o años puede derivar en un alto factor de riesgo de contraer leucemia y linfomas [1]. En la UE, el límite tolerado de concentración en la exposición de benceno es de 1.6 ppb y para el tolueno y el xileno de 70 y 200 ppb respectivamente [2]. La exposición a los COV's tiene lugar en la industria petroquímica, en los entornos de hornos, en las estaciones de servicio, en los talleres de vehículos, en la construcción de carreteras, etc. En este contexto, es muy necesario disponer de sistemas que puedan monitorizar de forma continua la concentración de benceno (y en general de la mayoría de COV) a niveles de ppb. Aparte de esta aplicación, hay otras muchas situaciones, tanto en el interior de edificios como en el exterior, en las que es necesario medir la concentración de gases o vapores tóxicos, a nivel de ppb o decenas de ppb. Las técnicas analíticas actuales, monitorizan *off-line* y requieren equipos caros y de sobremesa, que utilizan mano de obra intensiva. Relativamente pocos instrumentos portátiles permiten medir diversos volátiles *on-line* [3]. Estos últimos años se están realizando muchos progresos en la miniaturización de los sistemas analíticos como son los microespectrómetros basados en la movilidad de iones [4], absorción en el infrarrojo [5], emisión atómica [6] y análisis de masas [7], aunque no ha aparecido todavía una solución definitiva. Actualmente existen algunos sistemas portátiles para la detección de COV's basados en FID o sensores semiconductores, aunque no disponen de selectividad para ellos.

En [8] se realiza una revisión sobre Micro-analizadores de muestras líquidas y gaseosas para aplicaciones médicas y del medio ambiente. Las principales tecnologías empleadas para la detección de gases, van desde minisistemas de líquidos de análisis químico, microsistemas de análisis de gases disueltos en muestras líquidas, microsistemas de adsorción de COVs, micro-preconcentradores y micro-detectores para sistemas micro-fabricados de cromatografía de gases.

2.2 Sistemas analíticos con preconcentradores discretos

Los microsensores de gases de estado sólido se han aplicado con éxito a la medida de gases simples y mezclas [9], en los sistemas llamados *narices electrónicas* [10].

Los sensores de gases semiconductores (normalmente llamados quimioresistencias) son una alternativa a otros detectores debido a su bajo coste, aceptable sensibilidad (a nivel de ppm), fácil control y compatibilidad con los procesos microelectrónicos [11]. Los problemas que presentan son su baja selectividad y derivas temporales. Sin embargo, para la mayoría de aplicaciones medioambientales, es necesario medir selectivamente una o varias sustancias, con concentraciones a niveles de ppb o decenas de ppb. Durante estos últimos años, la investigación en sensores semiconductores se centra en buena parte en encontrar nuevos materiales y dopantes con tamaño de grano nanométrico [12] o nanoestructurados [13], que permitan aumentar el área activa (y por lo tanto la sensibilidad y la selectividad). Sin embargo, para la mayor parte de aplicaciones relacionadas con la salud y el medioambiente, no parece probable a medio plazo que pueda alcanzarse la sensibilidad y selectividad mencionadas anteriormente para la monitorización de mezclas de COV's. Por todo ello, es imprescindible añadir una etapa concentradora (un preconcentrador) que permita aumentar la sensibilidad dos o tres órdenes de magnitud y una etapa separadora en el caso que sea necesario poder identificar mezclas de vapores (columna cromatográfica). Las tecnologías de micromecanizado de silicio permiten miniaturizar los componentes anteriores y compatibilizarlos con la matriz de sensores, formando un microsistema (generalmente híbrido) para analitos en fase gas, formando un equipo portátil.

Los preconcentradores consisten en un material adsorbente confinado en un volumen reducido, con la posibilidad de controlar la temperatura del mismo, de tal manera que el adsorbente captará los analitos deseados durante la fase de adsorción y los liberará durante la de desorción. Al ser el ciclo de adsorción superior al de desorción, tendremos la posibilidad de concentrar.

La adsorción es definida como la atracción de un compuesto (líquido o gas) a la superficie de un sólido (Alley, 1993). La adsorción de gases sobre carbón fue observada por primera vez por C. W. Scheele (químico sueco, descubridor del cloro) en 1773, aunque los primeros estudios sistemáticos fueron realizados por T. de Saussure en 1814 [14]. Los compuestos que se absorben, comúnmente compuestos orgánicos, a los que se les llama sorbatos, son atraídos hacia un medio sólido que es conocido como el absorbente. El principio subyacente detrás de esta atracción, es debido en cierta forma a enlaces entre el contaminante y los sitios de recepción del adsorbente sólido. La cantidad de absorción que ocurre depende de las características particulares del sorbato y del absorbente. La cantidad de absorción que ocurra de materia orgánica también sigue varios índices isotérmicos o cinéticos. La absorción tiende a hacer que los

contaminantes se muevan mas despacio que el medio que lo trasporta, por lo tanto, los efectos se deben tomar en consideración al calcular cuanto ha viajado el contaminante en un período dado.

La reacción de adsorción generalmente ocurre en un corto periodo de tiempo, sin embargo, el contaminante adsorbido comienza a incorporarse dentro de la estructura del adsorbente en una reacción lenta, conocida como absorción. Para ser más precisos, la diferencia entre adsorción y absorción, es que en la adsorción hay atracción entre la superficie exterior de la partícula sólida y un contaminante, mientras que la absorción, es incorporar el contaminante en la estructura física del sólido. En la *Figura 2.1*, se muestran las principales diferencias entre la absorción intrapartícula versus adsorción superficial. La principal diferencia es que algunas partículas de contaminante son atraídas a la superficie exterior de la partícula sólida, mientras otras se están incorporando dentro de la estructura de la partícula [15]. Para una mejor comprensión en el contenido de esta tesis, referiremos estos conceptos como únicamente como adsorción.

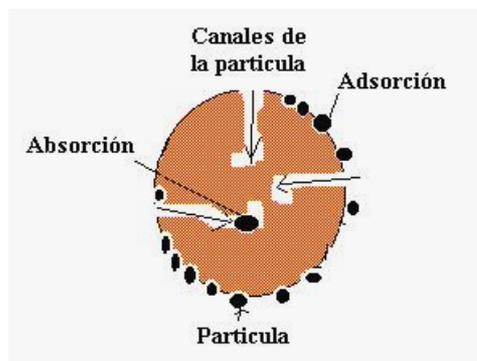


Figura 2.1.- Adsorción vs Absorción.

El grupo pionero en el diseño y fabricación de preconcentradores fue el encabezado por Terry et al. en los años 70 [16] y los trabajos siguientes de Reston y Kolesar [17]. Desde este momento han aparecido diversas publicaciones (ver la revisión realizada en [18]) en las que se describen sistemas con columnas cromatográficas micromecanizadas, a menudo acopladas a sistemas preconcentradores.

Los concentradores discretos utilizados comúnmente consisten en tubos de acero inoxidable (o pirex) en los que se ha introducido el material adsorbente en su interior (generalmente granos de carbón activado comerciales), una resistencia que permite calentar hasta 300 °C y un termopar para el control de los ciclos. Pueden ir conectados a una columna, en el caso que necesitemos una etapa de separación, o directamente a un sensor (o matriz de sensores). Sánchez et al. [19], mediante un concentrador multiadsorbente discreto acoplado a una columna y un detector tipo FID, consiguen

Otro de los grupos que reportan trabajos sobre el tema es el de Nakamoto, que a partir de un sistema con un preconcentrador basado en Tenax y una matriz de sensores QCM, aprovecha la posibilidad de modular la temperatura del preconcentrador para así desorber selectivamente los distintos compuestos, actuando, por lo tanto, como una etapa de separación [31-33] (en este caso no actúa en modo concentración) *ver Figura 2.3*. El equipo se aplica a la detección de la halitosis y además, la inclusión del preconcentrador consigue minimizar la influencia de la humedad [34]. En este caso estamos hablando de sistemas de 2º orden, ya que a la selectividad que nos proporciona la matriz de sensores, añadimos la posibilidad de incorporar los picos de desorción individualizados.

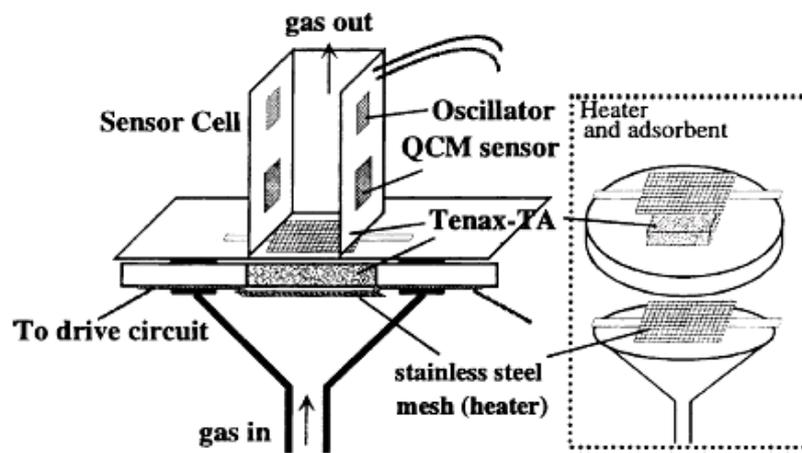


Figura 2.3.- Preconcentrador empleado por Nakamoto et al.

En [35] se utilizan técnicas de Multiway Analysis para aprovechar este nuevo vector de información en un sistema concentrador y una matriz de sensores SAW. En un trabajo muy reciente [36], se diseña un concentrador para identificar distintos vapores mediante la misma técnica de desorción selectiva. En [37] se ha fabricado un preconcentrador discreto utilizando como material activo nanotubos de carbono de pared simple y se ha comparado su poder de adsorción con el Tenax, llegando a la conclusión que el poder de adsorción de volátiles orgánicos (entre ellos el DMMP) de los nanotubos es superior.

En [38] se han utilizado dos preconcentradores en cascada, combinados con un sistema de olfato electrónico, para detectar enfermedades a partir del aliento. En el primero de ellos se adsorbe la mayor parte de vapor, con lo cual el segundo puede medir los analitos de interés sin esta interferencia. En ambos se ha utilizado como material activo Carbotrap.

En la referencia [39-40], el equipo de trabajo del doctorando en la URV, ha fabricado y caracterizado una serie de preconcentradores discretos, depositando diversos carbones activos no comerciales (procedentes de lignina tipo Kraft) [41] sobre substratos de

alúmina calefactados. La caracterización se ha realizado mediante un equipo GC-MS al que se le ha acoplado una válvula de 6 vías.

2.3 Preconcentradores integrados

Los preconcentradores reseñados anteriormente son de tamaño elevado, consumen gran cantidad de energía y tienen un volumen muerto elevado, aparte de una eficiencia térmica muy pobre, debido a su gran inercia térmica. Un preconcentrador micromecanizado permitiría superar estas limitaciones, reduciendo el tamaño, el volumen muerto y sobretodo, el consumo de potencia. El MicroChemLab [42], desarrollado en *Sandia National Laboratories*, es el primer sistema que incorpora un preconcentrador microfabricado a partir de una fina capa microporosa depositado sobre una membrana mediante técnicas sol-gel. Esta capa es capaz de absorber selectivamente los analitos de interés. La potencia consumida y la inercia térmica (< 10 ms) son reducidas. El mismo grupo ha desarrollado recientemente un nuevo prototipo en el que se ha fabricado un preconcentrador 3D y se ha integrado mediante tecnología híbrida con una columna cromatográfica y un detector SAW [43]. Un grupo de la misma institución [44], mediante dinámica de fluidos computacional (DFC) ha modelado en 2D el comportamiento de un preconcentrador, tanto en adsorción como desorción. En un artículo muy reciente [45], describen la fabricación y funcionamiento de un preconcentrador inteligente, el cual incluye un sensor de gases consistente en un resonador que cambia la frecuencia de resonancia en función de la cantidad de analito adsorbido y por lo tanto permite conocer si el preconcentrador está saturado o no. De esta manera se puede controlar perfectamente la duración de los ciclos de adsorción.

Ueno [46] ha desarrollado un sistema microfluídico para la detección selectiva de Benceno, Tolueno y Xileno (BTX) basado en un preconcentrador realizado en Silicio, utilizando como absorbente polvo de Sílice mesoporosa (SBA-15) con poros nanométricos, aunque los niveles de detección mínimos están a nivel de ppm.

Recientemente, Mitra [47] ha diseñado un concentrador basado en Silicio micromecanizado utilizando como capa absorbente materiales poliméricos (Silicone OV-17) utilizados habitualmente como fases estacionarias en columnas de cromatografía (*ver Figura 2.4*). La respuesta es repetitiva y precisa, logrando aumentar en 14 veces la concentración de la muestra inyectada directamente a un sistema de cromatografía gases.

Recientemente, el mismo autor describe una técnica para inmovilizar fibras SPE (Solid Phase Extraction) en canales de PDMS [48]. Basile [49] ha utilizado también fibras SPME como material absorbente para un concentrador de BTX, consiguiendo sensibilidades de decenas de ppb.

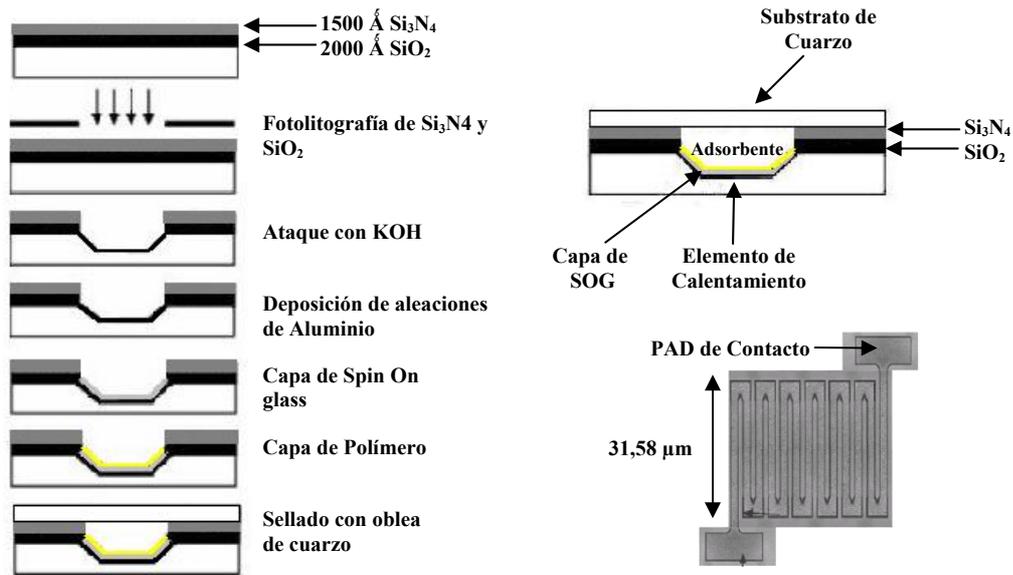


Figura 2.4.- Estructura diseñada por grupo de Mitra.

El grupo de Zellers, de la universidad de Michigan, ha presentado recientemente el *First generation hybrid MEMS gas chromatograph* [18], un sistema analítico de gases completo que incluye un preconcentrador [50,51] (ver Figura 2.5). Este preconcentrador multietapa está basado en Silicio y contiene como absorbente tres tipos distintos de granos de carbón activado comerciales; para poder concentrar entre 5.000 y 10.000 veces. Con el sistema completo consiguen separar y detectar 30 COV's, con una sensibilidad a nivel de ppb, utilizando detectores FID. En [51] se describe la metodología seguida para el diseño del preconcentrador. En una referencia muy reciente [52], el mismo grupo ha presentado una nueva generación del instrumento, el cual contiene un preconcentrador/inyector multietapa. El sistema permite detectar más de 30 volátiles con una sensibilidad de ppt.

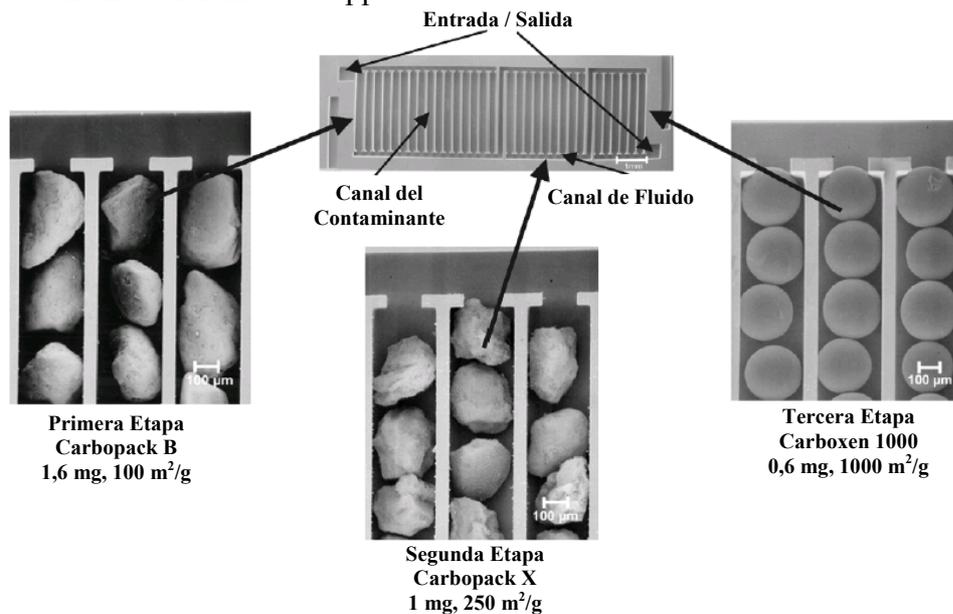


Figura 2.5.- Preconcentrador micromecanizado diseñado por Zellers.

El antecedente bibliográfico más directo a la presente propuesta es el trabajo presentado por el grupo del Dr. Thomas [53], de *Sandia National Laboratories*, en el que proponen un sistema analítico para la medida de xileno (con una sensibilidad de 60 ppb), compuesto por un preconcentrador integrado acoplado a una matriz de 4 quimioresistencias basadas en polímeros conductores. El preconcentrador está suspendido encima de una membrana de nitruro de silicio y el material absorbente es carbón activo. Como ya se ha visto en referencias anteriores, la adherencia del carbón se consigue mediante una capa de PDMS.

En [54] proponen un preconcentrador integrado fabricado con tecnología MEMS muy original, ya que describen una membrana agujereada y recubierta de adsorbente, a través de la cual puede pasar el aire. La inercia térmica es muy baja y han demostrado su eficacia en la concentración de volátiles explosivos (*ver Figura 2.6*).

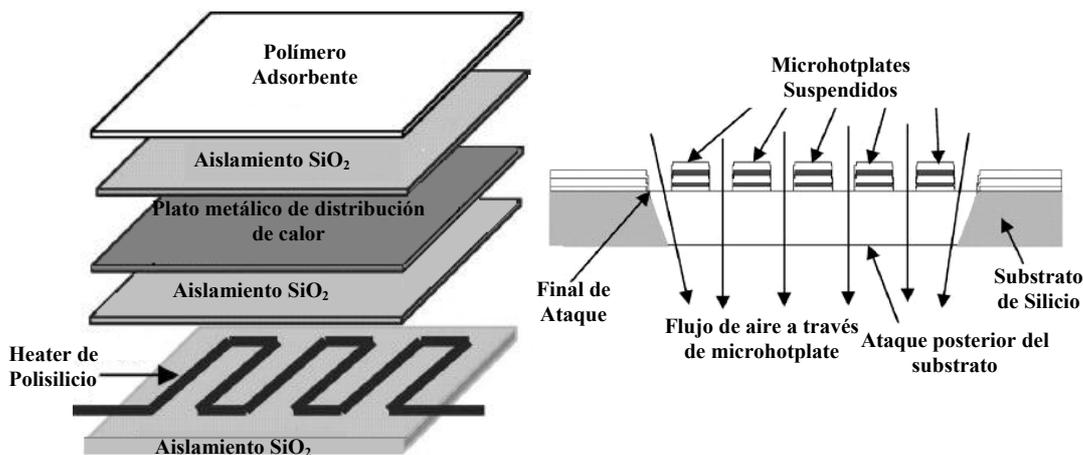


Figura 2.6.- Preconcentrador en membrana de Ioana Voiculescu et al.

El mismo grupo ha publicado durante el año 2008 [55] un *review* sobre el estado del desarrollo de las tecnologías de preconcentradores integrados. El estudio es muy completo e ilustra muchos ejemplos.

En la referencia [56], se utilizan tecnologías propias de microreactores basados en Silicio, para fabricar un preconcentrador 3D. Como material adsorbente se utilizan materiales basados en carbón, con un diámetro sub-micrónico. Para aumentar la adherencia de los nanogranos de carbón a los canales micrométricos, se ha crecido una capa de silicio poroso.

En una referencia muy reciente [57], se ha utilizado una trampa con Tenax para preconcentrar la señal de un equipo GC-SAW portátil, aunque no aporta detalles de su fabricación. Con este equipo se puede detectar sustancias típicas de contrabando (p.e. marihuana) de forma rápida. Este mismo grupo ha diseñado un preconcentrador micromecanizado basado en Silicio de 7 mm x 7 mm [58]. Sobre el calefactor de Platino

se ha microestructurado una capa de poliamida, que sirve de soporte al material adsorbente. Se ha comprobado que puede aumentar en un orden de magnitud la respuesta de un espectrómetro de movilidad de iones a volátiles explosivos.

Recientemente se ha descrito la fabricación de un preconcentrador 3D integrado de Silicio de grandes dimensiones (200 m²), en el que se han fabricado un lecho de pilares de Silicio para aumentar la relación área/volumen. Éstos han sido recubiertos de Tenax mediante inyección piezoeléctrica. La estructura ha sido optimizada mediante dinámica de fluidos computacional (DFC) [59], y se consiguen factores de concentración de 1000.

En la referencia [60] se presenta el diseño y operación de un preconcentrador de muy pequeñas dimensiones, integrado monolíticamente con microválvulas. Se ha optimizado para operación rápida y bajo consumo de potencia.

Finalmente se tiene el trabajo realizado en esta tesis con el apoyo del del CNM en Bellaterra, que ha dado como fruto el diseño, fabricación y caracterización de una serie de preconcentradores 3D sobre Silicio, utilizando como adsorbentes materiales basados en carbón no comerciales [41]. El primer diseño [61] consiste en un microheater 3D rodeado de una membrana aislante para disminuir el consumo de potencia. Debajo de éste, se ha fabricado el propio preconcentrador, que consiste en una serie de canales fabricados mediante procesos RIE, los cuales albergan el material adsorbente. Con esta geometría, utilizando carbones comerciales se ha conseguido detectar 150 ppb de benceno [62] mediante una matriz de sensores micromecanizados de óxido de estaño. Posteriormente, también se ha fabricado un preconcentrador en forma de espiral [63], caracterizándolo mediante un equipo GC-MS y en la referencia [64] se propone una optimización del mismo a partir de consideraciones de fluidica (*ver apartados 3.5.1 y 3.5.2 de esta tesis*).

En el caso de los preconcentradores discretos, los materiales absorbentes suelen confinarse en el interior de tubos de cuarzo o de acero inoxidable y el sistema puede calentarse mediante una resistencia metálica. La potencia consumida está entorno a 10-100 W. Los concentradores integrados referenciados se basan todos en Silicio. En general, si se requieren factores de concentración elevados (> 1000), se necesita una carga de absorbente elevada. Éste suele introducirse en canales profundos, formados en un substrato de Silicio con un calefactor integrado. Posteriormente, el sistema se sella con una tapa de cuarzo o bien de Silicio y se empalman las conducciones de gas. Para calentarlos ($T^a < 300 \text{ }^\circ \text{C}$) se necesitan potencias entorno a 1-2 W y las constantes térmicas suelen estar entorno a segundos. Para disminuir el consumo al rango de 10-100 mW y lograr constantes de tiempo de ms, sería interesante poder depositar la capa activa encima de una membrana que aisle térmicamente el absorbente, reduciendo la inercia térmica y la potencia eléctrica necesaria. El problema planteado es que existen serias dificultades para depositar encima de la membrana los materiales utilizados

habitualmente para esta finalidad. Dicho de otra forma, estos materiales no son compatibles con las técnicas microelectrónicas. Poder depositar una carga importante de absorbente encima de una membrana calefactada, fabricada en un sustrato de Silicio, es todavía un reto tecnológico.

2.4.- Materiales Adsorbentes

Como hemos visto en la revisión bibliográfica, los materiales utilizados como adsorbentes se obtienen generalmente de forma comercial y pertenecen a tres familias distintas: a) Materiales basados en carbón (carbones grafitizados y carbones activos en forma de granos con tamaños grandes, generalmente entorno a 10-100 micras: Carboxen, Carboxen, Carboxen, etc.), b) Materiales Poliméricos (sintéticos y orgánicos, generalmente fases estacionarias utilizadas en columnas de cromatografía como el OV17, OV225, etc.) y c) Polvo de óxidos inorgánicos, como son las silicas químicamente modificadas con diferentes radicales hidrofóbicos (Sílica mesoporosa, SBA-15).

Los adsorbentes funcionalizados son pocas veces utilizados para preconcentrar sustancias orgánicas, debido a que sus grupos de eficiencia reaccionan solo a ciertos compuestos orgánicos, mientras en la mayoría de problemas analíticos, en particular, los problemas de monitorización ecológica, implica la determinación de un gran número de compuestos [65].

Referencias

- [1] Carcinogenic effects of Benzene: Update, 1998; EPA/60/p-97/001 U.S. Environmental Protection Agency, U.S. Government Printing Office: Washington DC, 1998
- [2] <http://reports.eea.eu.int/ENVISSUENNo12/en/page008.html>, European Environment Agency
- [3] Increased research and marketability have helped boost enthusiasm for portable GC and GC/MS instruments, C.M Harris, Analytical. Chemistry. 2002, 74, 585A
- [4] Pulsed-Ionization Miniature Ion Mobility Spectrometer, Jun Xu, W. B. Whitten, and J. M. Ramsey, Analytical. Chememestry., 2003, 75 (16), 4206-4210
- [5] Hollow-waveguide gas sensing with room-temperature quantum cascade lasers C. d. M. Charlton, F. Inberg, A. Croitoru, N. Mizaikoff. IEE Proceedings, Optoelectronics 150, 306-309 (2003).
- [6] A dc Microplasma on a Chip Employed as an Optical Emission Detector for Gas Chromatography Jan C. T. Eijkel, Herbert Stoeri, and Andreas Manz, Analytical. Chemistry. 2000, 72 (11), 2547-2552
- [7] Surface microstructure/miniature mass spectrometer: processing and applications P. Siebert, G. Petzold, Á. Hellenbart and J. Müller, Applied Physics A: Materials Science & Processing Volume 67, Number 2, 1998
- [8] Micro gas analyzers for environmental and medical applications S.-I. Ohiraa, K. Todab, Analytica Chimica Acta 619 (2008) 143–156
- [9] J.M Moseley and BTofield, Solid state gas sensors, Adam Hilger, Bristol, 1987
- [10] A brief history of electronic noses J. W. Gardner and P. Bartlet, Sensors & Actuators B, 18-19 (1994) 211-220
- [11] [http:// www.figarosensor.com](http://www.figarosensor.com)
- [12] Nanograin WO₃ thin films as active layer for resistive type gas sensors M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 7 (3), pp. 1237-1242

- [13] Toxic gas response of (In,Sn) O₂/Pt nanowire sensors G.-H. Rue, T.-H. Ban, N.-J. Choi, J.-H. Kwak, Y.-T. Lim, D.-D. Lee, J.-S. Huh, , Digest of Technical Papers - International Conference on Solid State Sensors and Actuators and Microsystems, TRANSDUCERS '05 2 pp. 1899-1902
- [14] Sobre Adsorción [Adsorption]. I. Tubert y V. Talanquer. Educ. quim. 8 (4) 186 (1997). http://depa.fquim.unam.mx/educquim/articulos.php?Id_articulo=443
- [15] Sorption Processes D. Ferrante, Civil Engineering Department, Virginia Tech. 1998.
- [16] A gas chromatograph air analyzer fabricated on a silicon wafer, S. C. Terry, J. H. Jerman, and J. B. Angell, IEEE Trans. Electron Dev., vol. 26, pp. 1880–1884, 1979.
- [17] Review and summary of a silicon micromachined gas chromatography system, E. S. Kolesar and R. R. Reston, IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. B, vol. 21, pp. 324–328, 1998.
- [18] First generation of hybrid MEMS gas chromatograph, Chia-Jung Lu, William H. Steinecker, Wei-Cheng Tian, Michael C. Oborny, Jamie M. Nichols, Masoud Agah, Joseph A. Potkay, Helena K. L. Chan, Jeffrey Driscoll, Richard D. Sacks, Kensall D. Wise, Stella W. Pang and Edward T. Zellers
Lab on a Chip, 2005, 5, 1123-1131
- [19] On-Line Multibed Sorption GC Analysis of Organic Air Samples J. M. Sanchez and R. D. Sacks, Analytical Chemistry 2003, 75, 978-985
- [20] Absorption studies of carbowax and poly dimethyl siloxane to use as chemical array for nitro aromatic vapour sensing G.K. Kannan, J.C. Kappor, Sensors and Actuators B 110 (2005) 312–320
- [21] Smart Sensor System for Trace Organophosphorus and Organosulfur Vapor Detection Employing a Temp-Controlled Array of Surface Acoustic Wave Sensors, Automated Sample Preconcentration, and Pattern Recog J. W. Grate, S.L. Rose-Pehrsson, D. L. Venezky, M. Klusty and H. Wohltjen,., Analytical Chemistry. 1993, 65, 1868-1881
- [22] Improvement of the sensitivity of an ammonia gas sensor based on a quartz microbalance by thermal desorption T. Rechenbach, J. Nieb, P. Boeker, U. Schramm, , Eurosensors XIII, 705-708, September 1999.

- [23] Analyzing organic vapors in exhaled breath using a surface acoustic wave sensor array with preconcentration: Selection and characterization of the preconcentrator adsorbent W. A. Groves, E. T. Zellers, G. C. Frye, *Analytica Chimica Acta* 371 (1998) 131-143
- [24] Evaluating porous-layer open-tubular capillaries as vapour preconcentrators in a microanalytical system E. T. Zellers, M. Morishita, Q.-Y. Cai, *Sensors and Actuators B*, 67, 2000 244–253
- [25] A Dual-Adsorbent Preconcentrator for a Portable Indoor-VOC Microsensor System, Analytical C.-J. Lu and E. T. Zellers, *Analytical Chemistry*. 2001, 73, 3449-3457
- [26] Multi-adsorbent preconcentration/focusing module for portable-GC/microsensor-array analysis of complex vapor mixtures C. J. Lu and E. T. Zellers, *Analyst*, 2002, 127, 1061-1068
- [27] Continuous monitoring of volatile organic compounds in air emissions using an on-line membrane extraction-microtrap-gas chromatographic system S. Mitra, N. Zhu, X. Zhang, B. Kebbekus, *Journal of Chromatography A*, 736 (1996) 165-173
- [28] Two-stage microtrap as an injection device for continuous on-line gas chromatographic monitoring C. Feng, S. Mitra, *Journal of Chromatography A*, 805 (1998) 169–176
- [29] Development of pulse introduction membrane extraction for analysis of volatile organic compounds in individual aqueous samples, and for continuous on-line monitoring X. Guo, S. Mitra, *Journal of Chromatography A* 826 (1998) 39–47
- [30] Microtrap Interface for On-line Mass Spectrometric Monitoring of Air Emissions S. Mitra, C. Feng, L. Zhang, W. Ho and G. McAllister, *Journal of Mass Spectrometry*. 34, 478-485 (1999)
- [31] Higher Order Sensing Using QCM Sensor Array and Preconcentrator With Variable Temperature T. Nakamoto, K. Sukegawa, and E. Sumitomo, *IEEE sensors journal*, vol. 5, no. 1, February 2005
- [32] Odor-sensing system using preconcentrator with variable temperature T. Nakamoto, Y. Isaka, T. Ishige, T. Moriizumi, *Sensors and Actuators B*, 2000, 69, 58-62.

- [33] Study of odor recorder based on preconcentrator with variable temperature P. Somboon, B. Wyszynski, T. Nakamoto, *Sensors and Actuators B* 127 (2007) 392–398
- [34] Discrimination of halitosis substance using QCM sensor array and a preconcentrator, J. Ito, T. Nakamoto, H. Uematsua, *Sensors and Actuators B* 99 (2004) 431–436
- [35] Multiway Analysis of Preconcentrator-Sampled Surface Acoustic Wave Chemical Sensor Array Data R. E. Shaffer, S. L. Rose-Pehrsson, and R. A. McGill, *Analytical chemistry and technology* 2(3):179–192, 1998
- [36] Progressive Thermal Desorption of Vapor Mixtures from a Preconcentrator with a Porous Metal Foam Internal Architecture and Variable Thermal Ramp Rates, J. W. Grate, N. C. Anheier, and D. L. Baldwin, *Analytical Chemistry*. 2005, 77, 1867-1875
- [37] Single-Walled Carbon Nanotube Paper as a Sorbent for Organic Vapor, F. Zheng, D. L. Baldwin, L. S. Fifield, N. C. Anheier, C. L. Aardahl, and J. W. Grate, *Preconcentration Analytical Chemistry*, 2006, 78 (7), 2442-2446
- [38] Two-step preconcentration for analysis of exhaled gas of human breath with electronic nose, S. M. Choa, Y. J. Kim, G. S. Heo, S.-M. Shin, *Sensors and Actuators B* 117 (2006) 50–57
- [39] Fabrication and characterisation of microporous activated carbon-based preconcentrators for benzene vapours, F. Blanco, X. Vilanova, V. Fierro, A. Celzard, P. Ivanov, E. Llobet, N. Cañellas, J.L. Ramírez, X. Correig, *Sensors and Actuators B* 132 (2008) 90–98
- [40] Thermal desorption pre-concentrator based system to assess carbon dioxide contamination by benzene, C. Duran, X. Vilanova, J. Brezmes, E. Llobet, X. Correig, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 131, issue1, 2008, pages 85-92
- [41] Preparing a suitable material designed for methane storage: a comprehensive report, A. Celzard, V. Fierro, *Energy Fuels* 19 (2005) 573– 583.
- [42] Microfabricated planar preconcentrator, R. P. Manginell, G. C. Frye-Mason, R. J. Kottenstette, P. R. Lewis, and C. C. Wong, in *Solid State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head, SC, Jun. 2000, pp. 179–182.

- [43] Recent Advancements in the Gas-Phase MicroChemLab P. R. Lewis, R. P. Manginell, D. R. Adkins, R. J. Kottenstette, D. R. Wheeler, S.S. Sokolowski, D. E. Trudell, J. E. Byrnes, M. Okandan, J.M. Bauer, R. G. Manley, and G. C. Frye-Mason, , IEEE sensors journal, vol. 6, no. 3, june 2006, pp784-795
- [44] Two-Dimensional Modeling and Simulation of Mass Transport in Microfabricated Preconcentrators, R. P. Manginell, S. Radhakrishnan, M. Shariati, A. L. Robinson, J. A. Ellison, and R. J. Simonson, , IEEE sensors journal, vol. 7, no. 7, july 2007, pp 1032-1041
- [45] Mass-Sensitive Microfabricated Chemical Preconcentrator, R. P. Manginell, D. R. Adkins, M. W. Moorman, R. Hadizadeh, D. Copic, D.A. Porter, J. M. Anderson, V. M. Hietala, J. R. Bryan, D. R. Wheeler, K. B. Pfeifer and A. Rumpf, , journal of microelectromechanical systems, vol. 17, no. 6, 2008, pp. 1396-1407
- [46] Microfluidic Device for Airborne BTEX Detection Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto, and O. Niwa, , Analytical. Chemistry. 2001, 73, 4688-4693
- [47] A microfabricated microconcentrator for sensors and gas chromatography M. Kim, S. Mitra, Journal of Chromatography A, 996 (2003) 1–11
- [48] A sol-gel immobilization of nano and micron size sorbents in poly (dimethylsiloxane) (PDMS) microchannels for microscale solid phase extraction (SPE), M. Karwa, D. Hahn, S. Mitra, , Analytica Chimica Acta 546 (2005) 22–29
- [49] A gas Sample Pre-concentration Device Based on Solid Phase Microextraction (SPME) and Temperature Programmed Desorption (TPD), F. Basile, instrumentation science & technology, vol. 31, n° 2, pp 155-164, 2003
- [50] Microfabricated Preconcentrator-Focuser for a Microscale Gas Chromatograph, Wei-Cheng Tian, Stella W. Pang, Chia-Jung Lu, and Edward T. Zellers, Journal of Micromechanical Systems, Vol. 12, N° 3, June 2003, pp. 264-272
- [51] Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System, Wei-Cheng Tian, Helena K. L. Chan, Chia-Jung Lu, Stella W. Pang, and Edward T. Zellers, Journal of Micromechanical Systems, Vol. 14, N° 3, June 2005, pp. 498-507
- [52] Characterization of a high-performance portable GC with a chemiresistor array detector, Q. Zhong, W. H. Steinecker and E. T. Zellers Analyst, 2009, 134, 283–293

- [53] Enhanced detection of m-xylene using a preconcentrator with a chemiresistor sensor, C.E. Davis, C.K. Hob, R.C. Hughes, M.L. Thomas, *Sensors and Actuators B* 104 (2005) 207–216
- [54] Micropreconcentrator for Enhanced Trace Detection of Explosives and Chemical Agents I. Voiculescu, R. A. McGill, M E. Zaghloul, D. Mott, J. Stepnowski, S. Stepnowski, H. Summers, V. Nguyen, S. Ross, K. Walsh, and M. Martin, *IEEE sensors journal*, vol. 6, no. 5, october 2006, pp1094-1104
- [55] Microfabricated chemical preconcentrators for gas-phase microanalytical detection systems I. Voiculescu, M. Zaghloul, N. Narasimhan, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 27, No. 4, 2008, pp. 327-343
- [56] Application of carbon nano-powders for a gas micro-preconcentrator C. Pijolat, M. Camara, J. Courbat, J.-P. Viricelle, D. Briand, N.F. de Rooij, *Sensors and Actuators B* 127 (2007) 179–185
- [57] Detection of Contrabands in Cargo Containers Using a High-Speed Gas Chromatograph with Surface Acoustic Wave Sensor E. J. Staples and S. Viswanathan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 8361–8367
- [58] Microfabricated vapor preconcentrator for portable ion mobility spectroscopy M. Martin, M. Crain, K. Walsh, R. A. McGill, E. Houser, J. Stepnowski, S. Stepnowski, H.-D. Wu, S. Ross, *Sensors and Actuators B* 126 (2007) 447–454
- [59] MEMS-based multi-inlet/outlet preconcentrator coated by inkjet printing of polymer adsorbents B. Alfeeli, D. Cho, M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor, M. Agah, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 24–32
- [60] The design, fabrication and characterization of a silicon microheater for an integrated MEMS gas preconcentrator, J. Yeom, C. R Field, B. Bae, R. I. Masel and M. A. Shannon, *J. Micromech. Microeng.* 18 (2008) 125001
- [61] Membrane-suspended microgrid as a gas preconcentrator for chromatographic applications A.M. Ruiz, I. Gràcia, N. Sabaté, P. Ivanov, A. Sánchez, M. Duch, M. Gerbolés, A. Moreno, C. Cané, *Sensors and Actuators A* 135 (2007) 192–196
- [62] Improvement of the gas sensor response via silicon μ -preconcentrator, P. Ivanov, F. Blanco, I. Gràcia, N. Sabaté, A. Ruiz, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cané, *Sensors and Actuators B* 127 (2007) 288–294

- [63] Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator I. Gràcia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cané, , *Sensors and Actuators B* 132 (2008) 149–154
- [64] Influence of the internal gas flow distribution on the efficiency of a μ -preconcentrator I. Gràcia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cané, *Sensors and Actuators B* 135 (2008) 52–56
- [65] Preconcentration of Organic Substances on Nonpolar adsorbent O. A. Filippov, T. I. Tikhomirova, G. I. Tsizin, and Yu. A. Zolotov, *Dynamics, Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 58, No. 5, 2003, pp. 398-422

CAPITULO 3:

Descripción y Fabricación de Preconcentradores

- 3.1.- Introducción
- 3.2.- Concentradores en superficie
 - 3.2.1.- Substrato de Alumina (Al_2O_3)
 - 3.2.2.- Membranas
- 3.3.- Deposición de materiales adsorbentes sobre substratos de alúmina
 - 3.3.1.- Deposición de polímeros
 - 3.3.2.- Deposición de Carbones Activos
 - 3.3.2.1.- Deposición de Carbopack X
 - 3.3.2.2.- Deposición de Material Tipo A (BPURV-A)
 - 3.3.2.3.- Deposición de Material Tipo B (BPURV-B)
 - 3.3.2.4.- Deposición de Material Tipo C (BPURV-C)
- 3.4.- Concentradores sobre Micro-Hotplates
- 3.5.- Pre-Concentradores en Volumen
 - 3.5.1.- Pre-Concentrador de Rejilla
 - 3.5.1.1. Definición de la estructura y encapsulado
 - 3.5.1.2.- Colocación de los Materiales Adsorbentes
 - 3.5.2.- Preconcentrador en Espiral
 - 3.5.2.1. Construcción de la estructura
 - 3.5.2.2.- Colocación del material adsorbente
- 3.6.- Referencias

3.1.- Introducción

En este capítulo se describen los procesos de fabricación de los diferentes preconcentradores que se han desarrollado, haciendo hincapié en el proceso de deposición del material adsorbente. Se han diferenciado las dos aproximaciones analizadas: las estructuras basadas en sustratos planos, en las que la capa de adsorbente se deposita en una superficie tipo membrana y los preconcentradores en volumen, en los que el material adsorbente se introduce dentro del cuerpo del concentrador. Dentro de esta última clasificación se han seguido dos procedimientos diferenciados: introducir el adsorbente dentro de una canal (concentradores a los que nos referimos como concentradores en espiral dada la forma del canal implementado) o bien introducir el material adsorbente en una cavidad compartimentada (dispositivos a los que nos referimos como concentradores de rejilla haciendo alusión al tipo de compartimentación utilizada).

Se presenta también en este apartado el estudio de la morfología de las capas de material adsorbente depositadas, para poder valorar las diferentes técnicas de depósito ensayadas. Dicha caracterización se realizó con el fin de conocer de qué forma queda depositado el material, su morfología y el grosor de las capas y poder correlacionar posteriormente esta información con la capacidad de concentración del sistema. Este estudio se realizó empleando equipos de microscopía, tanto electrónica (SEM JOEL, Modelo Jeol 6400 y ESEM FEI, Modelo Quanta 600) como óptica, (Zeiss 25x a 500x).

3.2.- Concentradores en superficie

Las ventajas de los concentradores fabricados en esta configuración, aparte de su fácil implementación, es que presentan una menor restricción al flujo, a diferencia de los concentradores en volumen, que se verán más adelante.

Para el estudio del comportamiento de los concentradores en superficie, se desarrollaron concentradores sobre dos tipos de sustrato: sobre el sustrato de alumina para verificar la adhesión de las capas depositadas y el comportamiento de los diferentes materiales adsorbentes depositados; y finalmente sobre membranas implementadas en chips de silicio, para verificar si el proceso de deposición desarrollado era aplicable a esta tecnología.

3.2.1.- Sustrato de Alumina (Al_2O_3)

La elección de este sustrato se basó en su manejabilidad, facilidad de fabricación del calefactor por técnicas de capa gruesa y de deposición de la capa adsorbente. La utilización de este tipo de sustrato fue mayoritariamente para la comprobación de las prestaciones de los diferentes materiales adsorbentes utilizados; conocidas estas prestaciones, se plantea la implementación de concentradores planos sobre membranas micromecanizadas, buscando una mejora en el comportamiento termoeléctrico.

Este sustrato de Oxido de Aluminio (Al_2O_3), material cerámico de alta dureza, es muy versátil, y sus propiedades la hacen especialmente apto para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico. El sustrato esta formando por una placa con dimensiones de 20 mm*20 mm y un grosor de 400 μm , al cual mediante la técnica de serigrafía se le imprimen elementos calefactores (*heaters*), los cuales nos permiten calentar el sustrato a una temperatura de hasta 400° C, una resistencia de temperatura (que nos permite controlar la temperatura del concentrador) y contactos de oro. En la *Figura 3.1* se aprecia una fotografía de este tipo de sustratos.

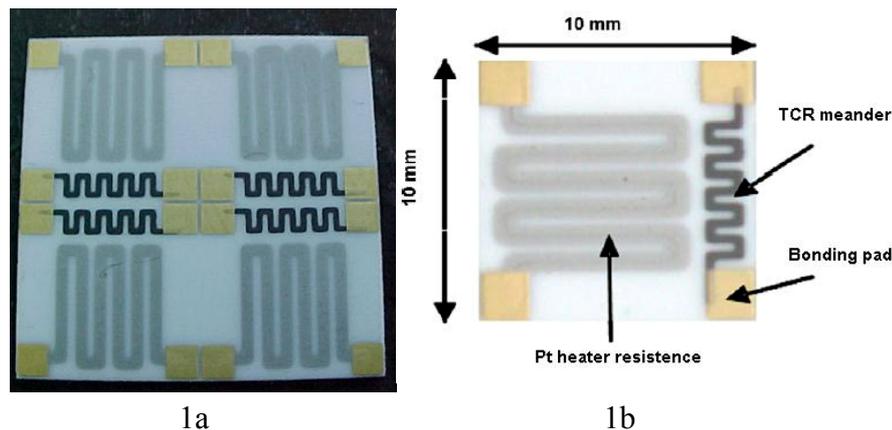


Figura 3.1.- Fotografía del sustrato de alúmina a).- Conjunto de 4 Sustratos de Alumina, b).- Detalle del sustrato

Una vez impresos y sometidos al proceso de recocido, los cuatro sustratos se separan con un lápiz de diamante y en la parte opuesta del calefactor se deposita el adsorbente. Éste es uno de los procesos de mayor importancia en la fabricación del concentrador, por lo que se describen los ensayos realizados en el *apartado 3.3*.

3.2.2.- Membranas

Otro sustrato utilizado en la fabricación de pre-concentradores fueron membranas tipo micro-hot-plates, como las empleadas para fabricar sensores de gases [1,2]. Con este sustrato se hicieron pruebas de deposición de los materiales adsorbentes con el mismo método que sobre los sustratos cerámicos, a fin de comprobar su viabilidad. El resultado es que presentan un mejor comportamiento tanto en cuanto a la deposición del material así como en el poder de concentración.

Estas membranas fueron fabricadas en las instalaciones del Centro Nacional de Microelectrónica (CNM, UAB-CSIC, campus UAB, Bellaterra España), empleando tecnología microelectrónica (MEM's), en obleas de silicio Tipo P <1,0,0>, pulidas por ambos lados, y con un grosor de 300 μm .

Las dimensiones de las membranas empleadas fueron de 450 x 450 μm y 900 x 900 μm , encapsulando un conjunto de 4 membranas (dos de cada tipo) en un soporte TO8, dando una superficie total de 2 mm^2 . Un ejemplo de estas se muestra en la *Figura 3.2* [3].



Figura 3.2.- Imagen de un chip con 4 membranas encapsuladas en un soporte TO8.

La estructura final de la membrana consiste en varias capas:

- La membrana propiamente dicha esta formada por capas aislantes de Oxido de Silicio (SiO_2) y Nitruro de Silicio (Si_3N_4).
- *Heater* fabricado de polisilicio, depositado directamente sobre la membrana.
- Capa aislante de SiO_2 , entre el *Heater* y los electrodos.
- Electrodo interdigitado de platino, sobre los que se deposita la capa activa en el caso de los sensores de gases

En la *Figura 3.3*, se muestra un esquema de membrana micro-hot-plate

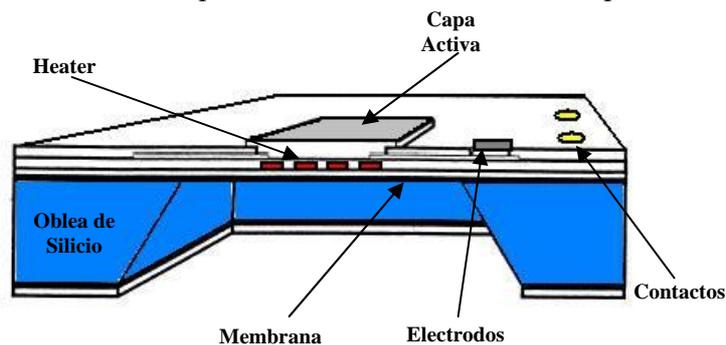


Figura 3.3.- Esquema de una membrana micro-hot-plate.

Con esta tecnología se puede optimizar el calentamiento de la estructura, logrando obtener temperaturas elevadas con muy bajo consumo de energía. Aunque las dimensiones de las membranas no son lo suficientemente grandes para la aplicación considerada, se han utilizado para analizar la viabilidad de utilizar esta tecnología con los materiales concentradores considerados. También cabe destacar que las membranas utilizadas incorporaban los electrodos de platino, ya que se utilizaron membranas diseñadas para ser utilizadas como sensores de gases aunque para su aplicación como concentradores no son necesarios.

3.3.- Deposición de materiales adsorbentes sobre sustratos de alúmina

Para la fabricación de los preconcentradores se han estudiado dos tipos de materiales: polímeros y carbones activos, que de acuerdo a sus características permiten capturar las

partículas de benceno, y liberarlas al aplicarles un pulso de temperatura, logrando una mayor concentración que pueda ser detectada por los sensores.

3.3.1.- Deposición de polímeros

Entre los polímeros adsorbentes más utilizados en la literatura para la fabricación de concentradores destacan los que se emplean en la fase estacionaria para la fabricación de columnas cromatográficas. En nuestro caso se probaron dos polímeros diferentes: OV-17 (50% phenylmethyl, 50% dimethylpolysiloxane) [4] y el OV-225 (25% Cyanopropyl, 25%phenylmethyl, 50% dimethylpolysiloxane) de Supelco.

Ambos polímeros fueron depositados mediante *Drop-Coating* y *Screen Printing*, sobre los sustratos de alumina descritos en el apartado 3.2. Posteriormente se realizaron diversos tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (120, 200 y 250° C), con diferentes duraciones y en diferentes atmósferas (aire y nitrógeno).

La capa depositada se mantiene viscosa, como se aprecia en las imágenes de la *Figura 3.4*, obtenidas con microscopio electrónico, de la capa del polímero OV-17 depositado: vista superficial (a la izquierda) y vista de un corte transversal (a la derecha).

Así pues, se realizó una prueba adicional realizando un recocido a 400° C en atmósfera de aire, durante 4 horas, donde se observa que el polímero cristaliza, aunque estamos superando la temperatura máxima recomendada.

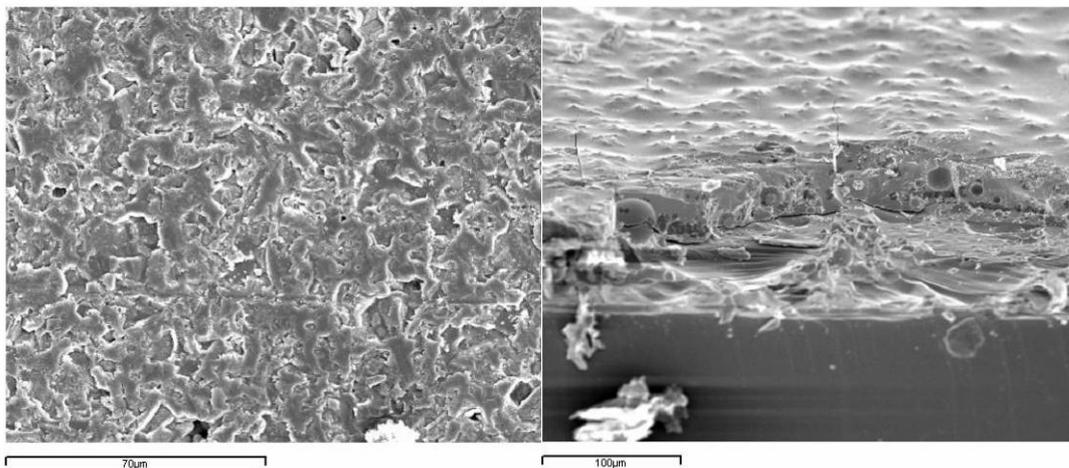


Figura 3.4.- Fotografías SEM de la capa de polímero.

Para mejorar la consistencia de la capa se empleó polvo de alúmina, que se mezcló con el polímero OV-17. La mezcla resultante fue depositada por *screen printing*. La capa fue posteriormente sometida a los mismos tratamientos térmicos que en el caso previo:

- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de aire), durante 48horas.
- Recocido a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de nitrógeno), durante 3 horas.

A pesar de la adición del polvo de alúmina, la capa depositada se mantiene viscosa, como en los casos anteriores.

La capacidad de adsorción de todas las capas fue probada mediante el procedimiento que se describe en el capítulo siguiente. Desgraciadamente ninguna de ellas demostró tener capacidad suficiente para la adsorción de benceno. Así pues, se desestimó continuar investigando en esta línea y se pasó a la utilización de carbón activado como material adsorbente.

3.3.2.- Deposición de Carbones Activos

En este apartado se presenta el proceso de depósito de los materiales adsorbentes basados en carbón activo, de los que se han utilizado, tanto materiales comerciales, como materiales experimentales. La primera decisión que se tomó fue la elección de un carbón activo comercial adecuado para la adsorción de benceno entre la gran variedad que existe en el mercado, para tener una referencia con la que poder comparar.

Tomando como referencia los materiales empleados por algunos grupos de investigadores (Mitra [5-14], Zellers [15-18], y Sanchez [19]) y la guía de selección de adsorbentes de SUPELCO [20], se eligió el CARBOPACK X por su mayor área activa ($240 \text{ m}^2/\text{gr}$), eficiencia mayor del 80% en recuperación del analito adsorbido y su gran afinidad al benceno [21]. La presentación de este material es en forma de esferas, con un diámetro aproximado de 250-300 μm (mesh de 40/60 y 60/80), como se aprecia en la *Figura 3.5*, lo que lo hace hasta cierto punto fácil de manipular.

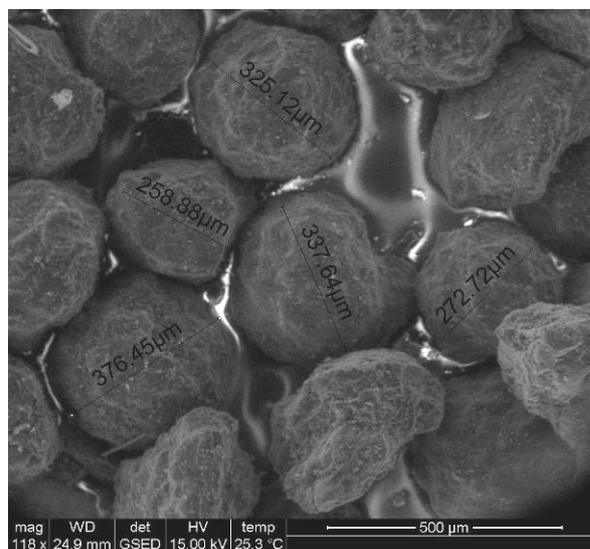


Figura 3.5.- Fotografía SEM del Carbopack X

Por otro lado, se utilizaron carbones activos fabricados por el grupo de Biopolímeros Vegetales del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Rovira i Virgili. Estos materiales fueron creados a partir de lignina tipo Kraft, que es un producto residual en la fabricación del papel. Para lograr la activación química de los carbones, se emplean diversos compuestos para impregnar la *lignina* como son: Ácido Fosfórico, Hidróxido de Potasio, Hidróxido de Sodio, Cloruro de Zinc (H_3PO_4 , KOH, NaOH, ZnCl_2). El proceso de carbonización y activación se realiza de forma simultánea en atmósfera de nitrógeno, a temperaturas en un rango de 450-900° C, dependiendo del

compuesto usado [22-27]. Concretamente, se han utilizado 3 materiales distintos, que se han etiquetado como A, B y C. La *Tabla 3.1* muestra las características más relevantes de estos carbones.

Tabla 3.1.- Características de fabricación de los materiales utilizados.

| Adsorbente/ Características | Tipo A | Tipo B | Tipo C | Carbopack X |
|---|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| Temperatura de síntesis | 700 | 700 | 770 | - |
| Agente Activante | KOH | KOH | NaOH | - |
| Área Superficial (m²/g) | 1300 | 1800 | 2600 | 250 |
| Volumen de microporos (cm³/g) | 0.54 | 0.74 | 1.13 | ~0 |
| Diametro de poro promedio (nm) | 0.62 | 2.08 | 3.37 | ~7 |

A priori, cuanto mayor es el área superficial y el tamaño de poro, mayor será la capacidad de adsorción, pero otros factores como la morfología o la afinidad con el compuesto a adsorber también son relevantes. En cuanto a la morfología de los carbones considerados, dos de ellos presentan una apariencia como polvo o partículas muy pequeñas (A y C), mientras que el tercero presenta granos de mayor tamaño, tal y como se aprecia en la *Figura 3.6*.

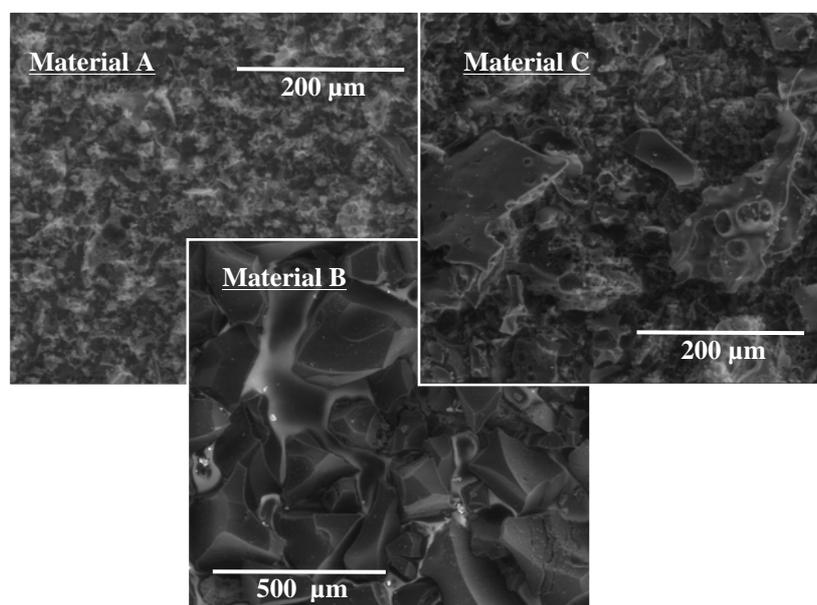


Figura 3.6.- Fotografías SEM de los diferentes tipos de materiales adsorbentes.

3.3.2.1.- Deposición de Carbopack X

Este material fue el que se utilizó para poner a punto la técnica de depósito. La idea es utilizar algún material que actúe como adhesivo y permita la fijación del carbón activo sobre el sustrato. La primera aproximación consistió en preparar una pasta para ser depositada por *screen printing*, en la que se mezcló el *Carbopack X* con el polímero *OV-17*, utilizando Terpinol como vehículo orgánico. Para algunas de las pruebas, el material adsorbente fue molido y mezclado con polvo de alumina para crear una mezcla mas consistente al añadir el polímero o terpinol.

Una vez depositadas las capas, se les realizo diferentes tratamientos térmicos:

- Tratamiento a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de aire), durante 24 horas.
- Tratamiento a 120, 200, y 250 °C (en atmósfera de nitrógeno), durante 3 horas.

Tal y como se había comprobado previamente con los polímeros, la capa depositada presenta un aspecto viscoso. En las *Figura 3.7* se pueden observar imágenes SEM de la capa del polímero OV-17 mezclado con carbón activo (*Carbopack X*) depositado sobre sustrato de Al_2O_3 .

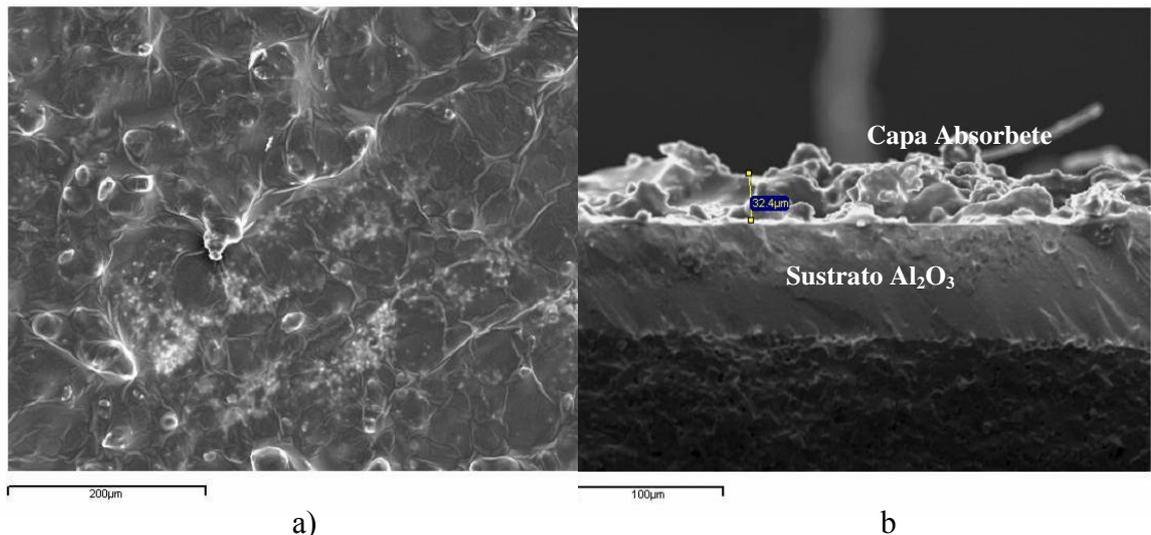


Figura 3.7.- Imágenes SEM de material depositado a).- vista superficial, b).- vista de un corte transversal. Se puede observar que el polímero forma una estructura homogénea que recubre el carbón activo.

Como puede observarse, el *Carbopack X* ha quedado completamente cubierto por la capa de polímero. Por ello no es de extrañar que una vez analizada la capacidad de adsorción de estos concentradores se obtuvieran resultados como los previamente observados para la capa de polímero.

Así pues, fue necesario replantear la aproximación a seguir, de manera que el carbón activo no quede recubierto del material utilizado como adhesivo. Por ello se optó por

realizar una deposición superficial del Carbopack X, tal y como queda esquematizado en la *Figura 3.8*, depositando previamente una capa de OV-17 mezclada con polvo de alúmina.

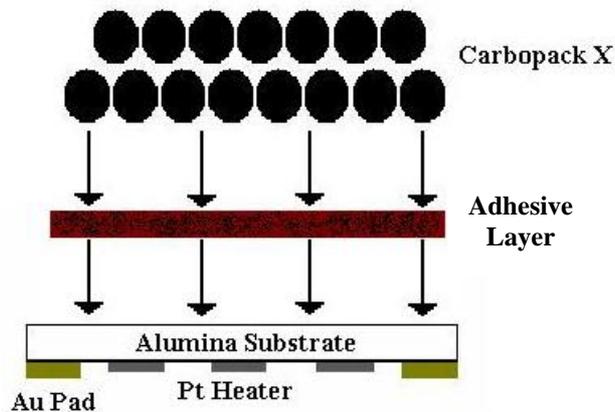


Figura 3.8.- Esquema del proceso de deposición superficial.

Una vez esparcidos los carbonos encima de la capa previamente depositada, que nos sirve de adherente, para la activación de los carbonos se realiza un tratamiento térmico a 200°C en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 2 litros/min durante 3 horas. Una vez hechas las primeras pruebas, observamos poca adherencia de la capa adsorbente. Los carbonos se desprenden con el tiempo, pero las pruebas de adsorción nos demuestran que los prototipos fabricados adsorben benceno. De esta forma comprobamos nuestra sospecha de que los carbonos en las anteriores pruebas no adsorbían porque no entraban en contacto con el gas.

Así pues, la estrategia de depositar el carbón activo encima de una sustancia adherente parece la adecuada, aunque el material utilizado no dio buen resultado. Por ello se pasó a buscar un adhesivo alternativo al *OV-17* en forma de resina **Epoxy** (Nural 30, de Pattex) resistente a altas temperaturas. Estas resinas son de secado rápido, tienen buena adherencia y al ser calentadas no evaporan disolventes.

Se fabrican concentradores con áreas aproximadas de 25 mm², 16 mm² y 7 mm², con este material, y la activación de los carbonos se realiza a 250°C en atmósfera de nitrógeno (flujo de 2 litros/min) durante 3 horas como en el caso anterior [15].

Como resultado, los carbonos se desprenden mucho menos que en el experimento anterior, pero sigue habiendo deterioro en la capa activa después de varios ciclos de adsorción y desorción. Sin embargo, las pruebas de adsorción mostraron que, como en el caso anterior, los concentradores fabricados absorben benceno.

Continuando en esta línea, el siguiente paso fue mejorar la adherencia, y lograr una capa de carbonos uniforme y repetitiva para tener siempre el mismo poder de concentración. Para esto se opta por cambiar la resina **Epoxy** por un pegamento de secado rápido, con mayor adherencia, y resistente a altas temperaturas. Se elige el pegamento Loctite Tempflex 5145, que su presentación es en pasta (silicona), muy fácil de depositar por

método de *screen-pinting* [28]. Este pegamento permite crear capas adsorbentes con excelente adherencia y al ser calentado no evapora disolventes.

Se deposita una capa de pegamento sobre el sustrato de alúmina y seguidamente se pesa el sustrato para tener referencia antes de depositar el material adsorbente. A continuación esparcimos carbones encima de la capa previamente depositada, verificando el peso nuevamente, sacando la diferencia para conocer la cantidad de material depositado, obteniendo una superficie de $\approx 16 \text{ mm}^2$ (Figura 3.9).

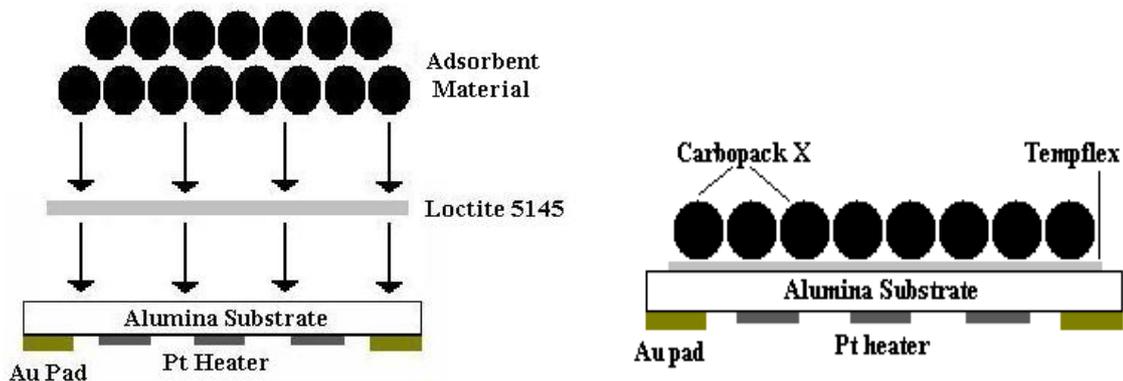


Figura 3.9.- Esquema del proceso de deposición superficial empleando Loctite 5145 (Tempflex)

Para activar los carbones se realiza el tratamiento térmico ya comentado a 200°C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 2 litros/min durante 3 horas [15]. Con esta técnica, el desprendimiento de carbones es mínimo y no se observa deterioro en la capa adsorbente después de varios ciclos de adsorción/desorción. Las pruebas de adsorción demostraron que los concentradores fabricados adsorben benceno.

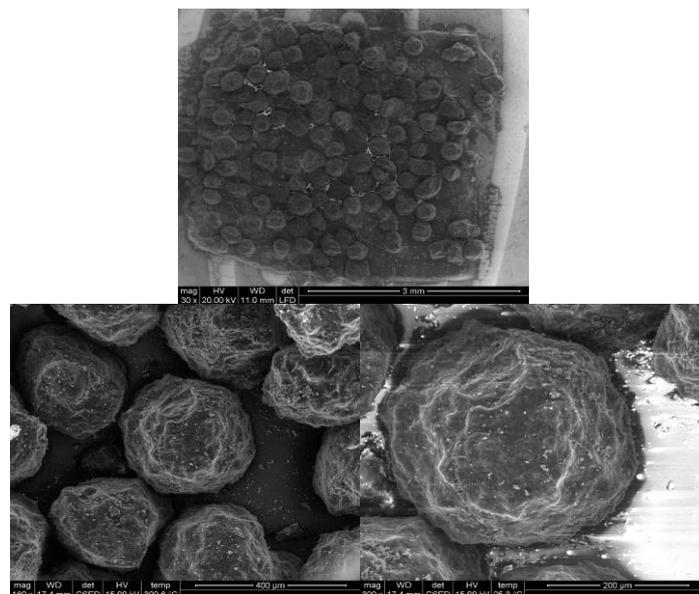


Figura 3.10.- Imagen SEM de la superficie de un preconcentrador construido con Carbopack X, con detalles de algunas regiones

La *Figura 3.10* muestra una fotografía ESEM, de la superficie de un concentrador de *Carbopack X*, fabricado con ésta última aproximación. Al observar con más detalle áreas concretas de la superficie mediante ESEM, encontramos que las esferas de carbón activo quedan perfectamente adheridas al sustrato de alumina sin quedar encapsuladas con el pegamento, lo que permite que el gas entre en contacto con el material adsorbente. Sin embargo, se observan algunos espacios donde no está cubierto por el material adsorbente, apreciándose de forma más brillante la capa de pegamento.

En la *Figura 3.11* se aprecian la sección transversal del concentrador, que permite conocer el grosor de la capa de pegamento (alrededor de 52 μm) y observar la forma como se han pegado las esferas de carbón.

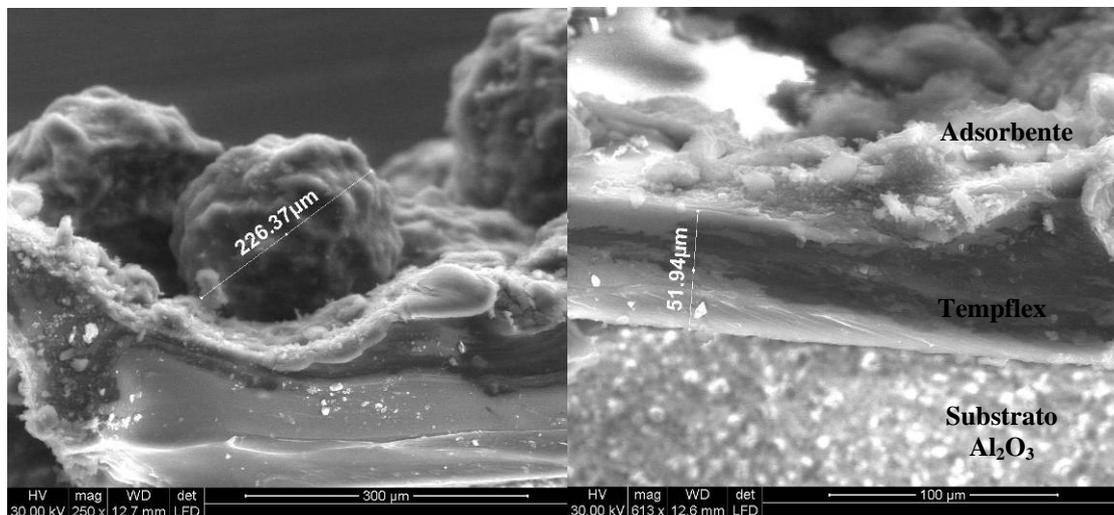


Figura 3.11.- Imágenes SEM en sección de un concentrador construido con Carbopack X

Con esta caracterización se confirma la adecuada deposición del adsorbente, quedando una capa de pegamento inferior al tamaño de las partículas, evitando que queden cubiertas y permitiendo el buen funcionamiento del adsorbente. Empleando la deposición superficial con este adhesivo, se logra solucionar el problema de adherencia y hace posible controlar la cantidad de material depositado pesando el sustrato antes y después de la deposición del adsorbente mediante una balanza A & D Instruments LTD (resolución de 0.1 mg y un peso máximo de 120 g).

Una vez comprobado que este procedimiento es apropiado para la adhesión del material adsorbente, se ha procedido a adaptarlo para los otros materiales.

3.3.2.2.- Deposición de Material Tipo A (BPURV-A)

Dada la morfología del material, con la deposición mediante el procedimiento descrito en el apartado anterior, se crea una capa de adsorbente uniforme, que cubre en su totalidad el material adhesivo, como se observa en la fotografía ESEM de la *Figura 3.12*. En la superficie del concentrador pueden observarse áreas con una concentración más densa de material, que pueden deberse al exceso de adhesivo. Para poder estudiar con mayor detalle este hecho, se analizaron las diferentes áreas de interés con mayor resolución con la intención de conocer de que forma ha quedado depositado el material adsorbente.

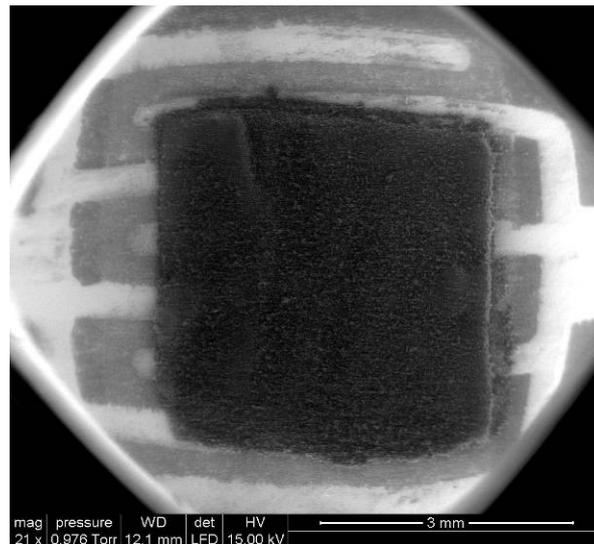


Figura 3.12.- Imagen SEM de la superficie de un Concentrador cubierto con Material tipo A.

En la *Figura 3.13*, se observan las diferencias que quedaron en la superficie del concentrador, teniendo mayor densidad de material en el lado izquierdo de la imagen.

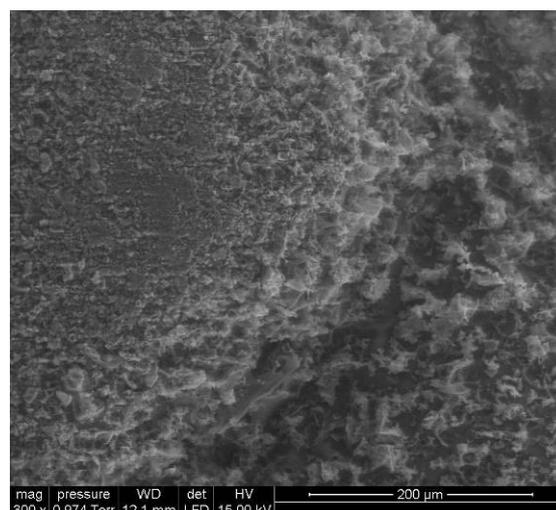


Figura 3.13.- Imagen SEM de una región de la superficie de la muestra cubierta con material tipo A

Al analizar aún con más detalle la zona más densa de la muestra, encontramos que el material adsorbente ha quedado inmerso casi completamente dentro del adhesivo, como se observa en la *Figura 3.14*, impidiendo que se lleve a cabo correctamente la adsorción. Este hecho lo atribuimos a un exceso de material adhesivo.

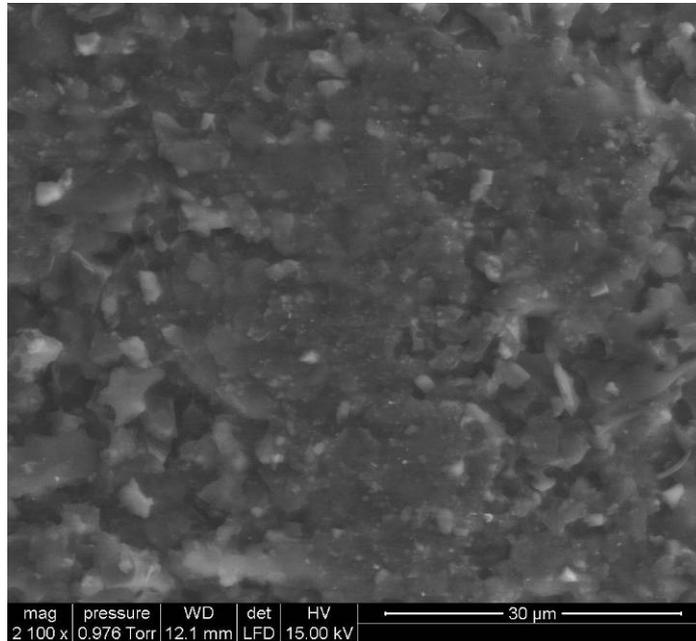


Figura 3.14.- Imagen SEM de una zona donde el material adsorbente ha quedado encapsulado.

Las zonas de mayor interés, son aquellas donde el material ha quedado debidamente depositado, como se observa en la *Figura 3.15*. En las imágenes se observa, que el material adsorbente ha quedado cubriendo por completo al material adhesivo, sin quedar sumergido, permitiendo que se realice correctamente la adsorción.

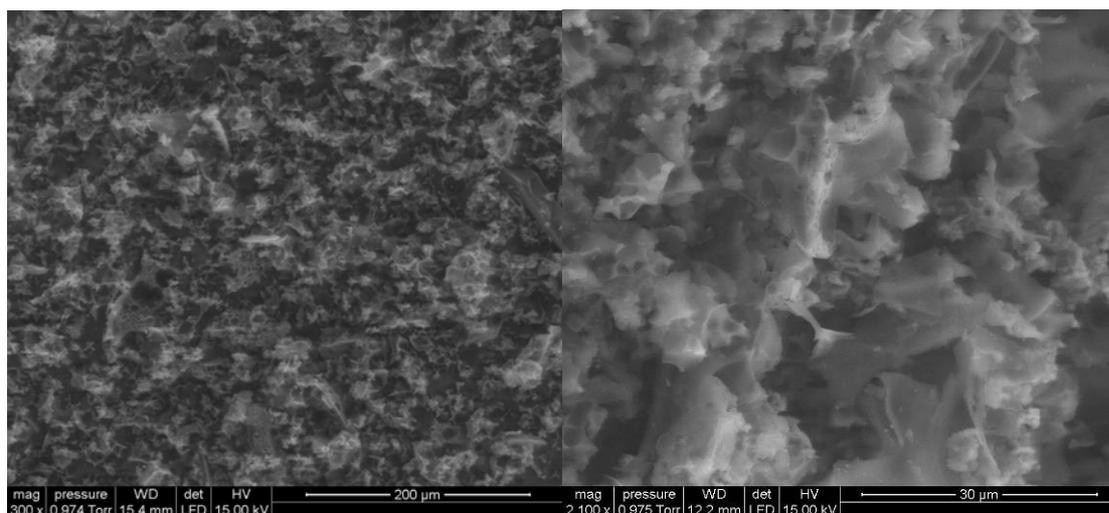


Figura 3.15.- Imagen SEM de un detalle de la superficie de concentrador cubierto Material A.

La *Figura 3.16* muestra una imagen general de un concentrador en sección, mostrando las partes que lo conforman. Como se aprecia, el grosor de la capa de adhesivo esta alrededor de 75 μm .

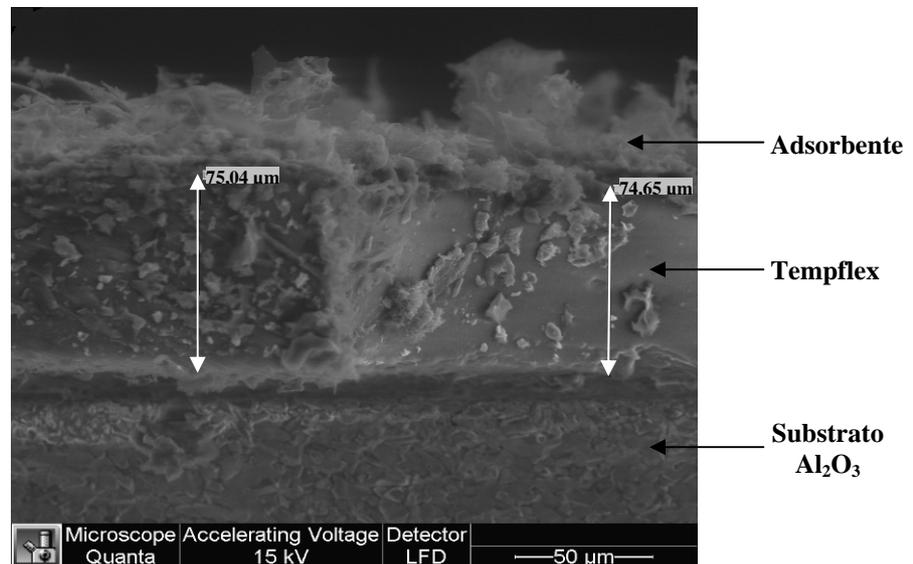


Figura 3.16.- Imagen SEM de la sección de un preconcentrador cubierto con Material tipo A.

3.3.2.3.- Deposición de Material Tipo B (BPURV-B)

Por la morfología de este material, caracterizada por partículas de mayor tamaño que en el caso anterior, la capa adsorbente que se crea es más irregular, como se puede observar en la fotografía ESEM de la *Figura 3.17*.

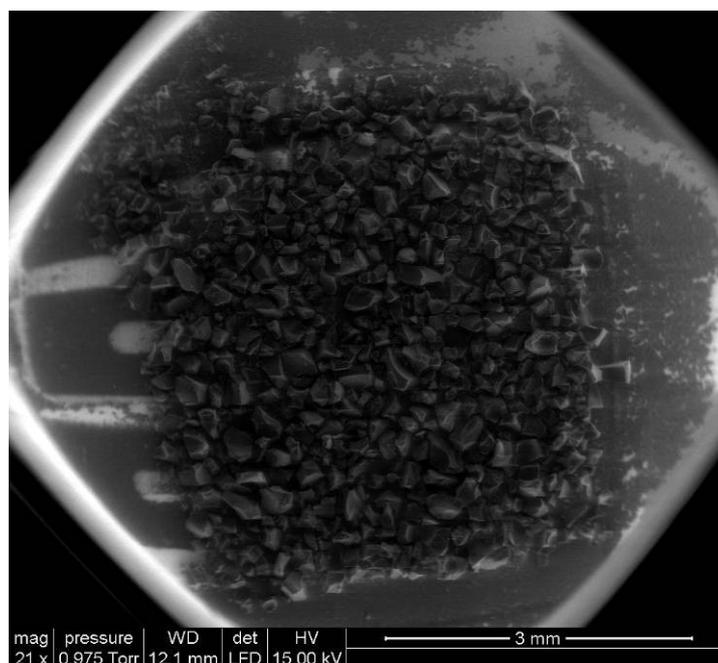


Figura 3.17.- Imagen SEM de la superficie de un preconcentrador cubierto con Material tipo B.

Analizando más a fondo la imagen anterior, se observan áreas de adhesivo sin cubrir con el adsorbente, tal y como se había observado en el caso del Carbopack X, que también está formado por partículas de gran tamaño. Este hecho se hace más evidente si observamos una ampliación de la imagen de la superficie, recogida en la *Figura 3.18*, donde puede apreciarse la capa de adhesivo no recubierta en las zonas más brillantes. No obstante, las zonas de adhesivo no recubiertas son menores que en el caso del Carbopack X, debido a la mayor dispersión en el tamaño de las partículas de este material, que permiten una distribución más homogénea.

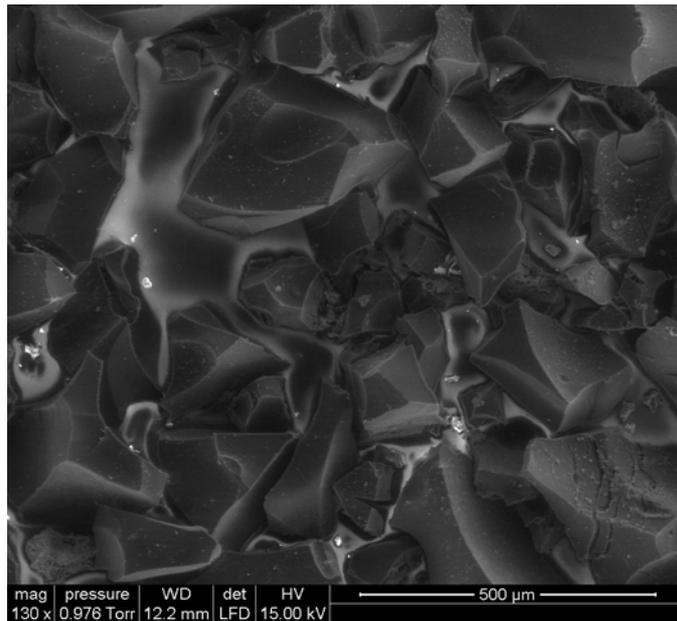


Figura 3.18.- Imagen SEM del detalle de la superficie del Concentrador cubierto con material Tipo B.

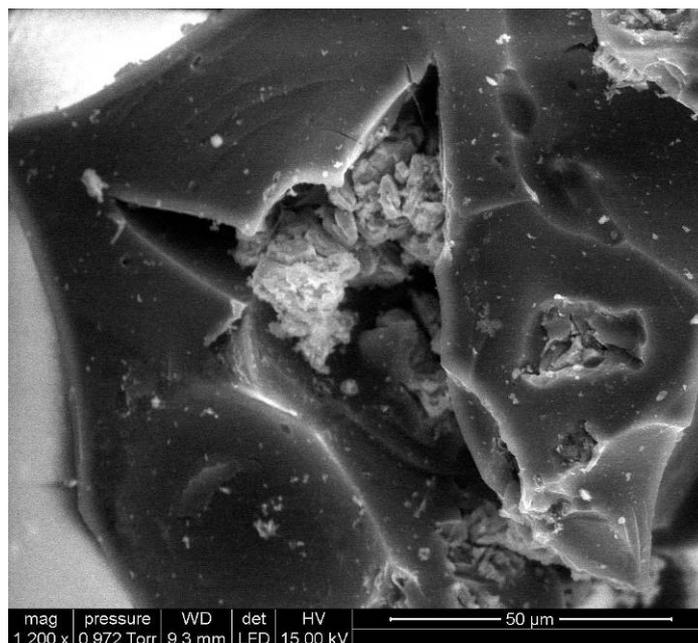


Figura 3.19.- Imagen SEM del interior poroso de una partícula de material tipo B.

Este material presenta además una posible ventaja sobre el anterior. Si se observan con detalle los granos que lo conforman, se pueden apreciar que su interior presenta una estructura porosa que puede contribuir a facilitar la adsorción, tal y como se parecía en las imágenes SEM de las *Figuras 3.19 y 3.20*.

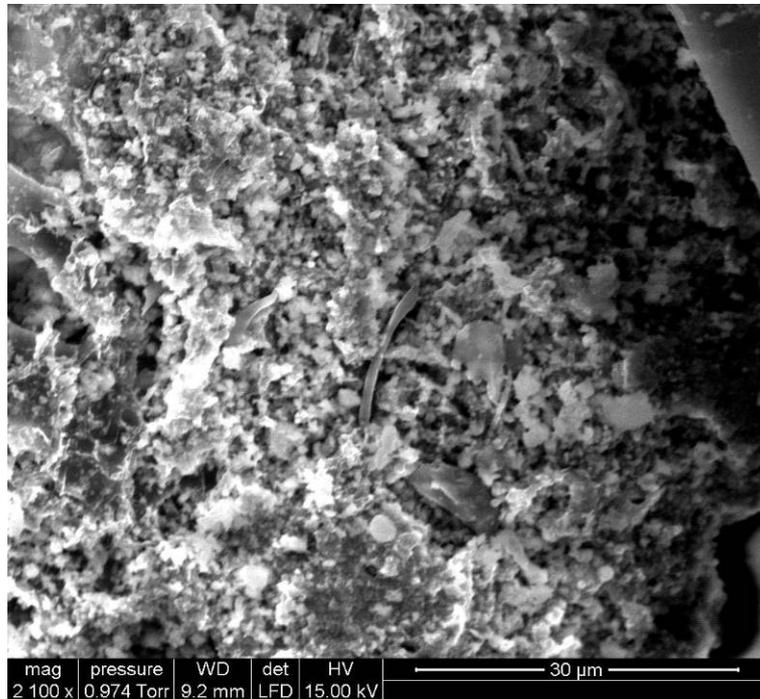


Figura 3.20.- Imagen SEM de un detalle de la zona porosa del interior de una partícula.

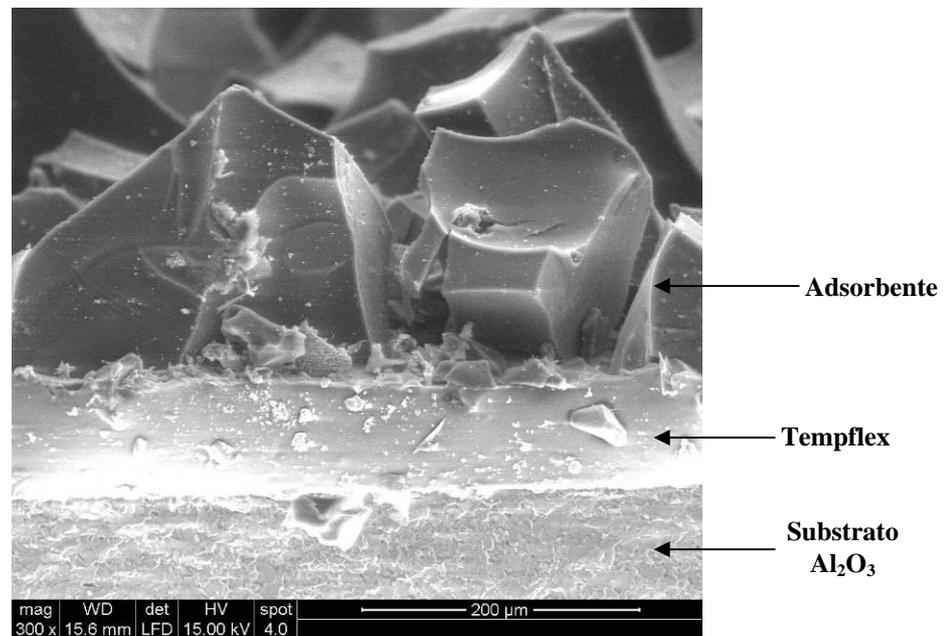


Figura 3.21.- Imagen SEM en sección de un concentrador cubierto con material tipo B.

Si analizamos, como en los casos anteriores, la sección del concentrador, que se observa en la *Figura 3.21*, podemos comprobar que el área de carbón adsorbente expuesto es mucho mayor que en el caso anterior, gracias al gran tamaño de las partículas, tal y como ocurría en el caso del Carbopack X. Sin embargo, el gran tamaño de las partículas puede suponer un inconveniente en su deposición sobre membranas de pequeñas dimensiones.

Si aumentamos la resolución podemos apreciar, en las imágenes de la *Figura 3.22*, cómo algunas partículas sí han quedado parcialmente enterradas en la capa de adhesivo. Además, el gran tamaño de las partículas también provoca que el grosor de la capa de adhesivo no sea tan uniforme como en los casos anteriores.

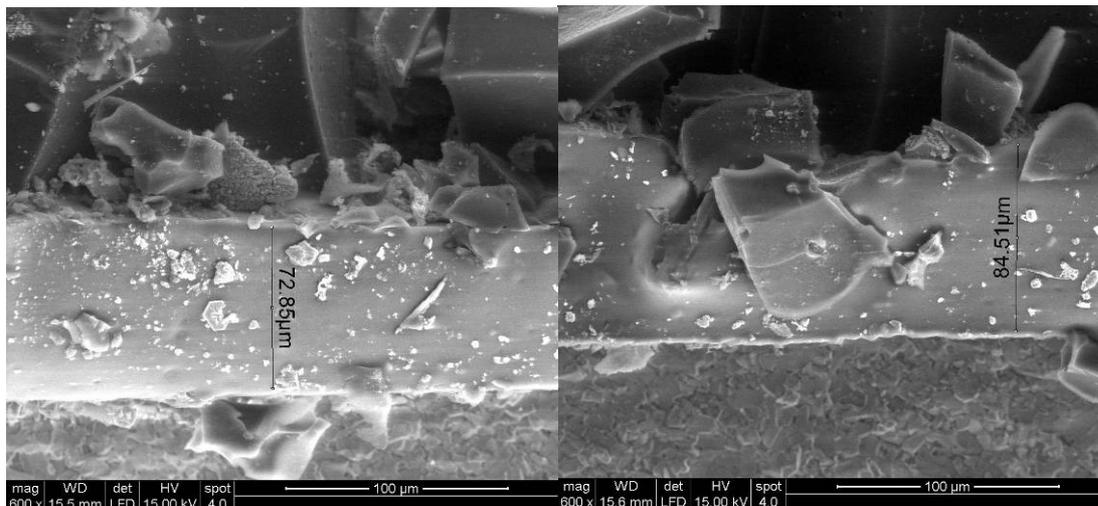


Figura 3.22.- Imágenes SEM de secciones del preconcentrador, donde se muestra la diferencia de grosor de la capa adhesiva (72,85 – 84,51 μm).

3.3.2.4.- Deposición de Material Tipo C (BPURV-C)

La morfología de este material en forma de polvo combinando partículas de diferentes tamaños, parecida a la que ofrecía el material A, permite crear una capa que cubre en su totalidad al adhesivo empleado, tal y como se aprecia en la imagen de la *Figura 3.23*.

Analizando dicha fotografía, a diferencia del material Tipo A, no se aprecian zonas más densas de material, donde haya podido quedar encapsulado el material adsorbente, presentando la superficie más homogénea de todos los casos estudiados. La cobertura de la superficie por parte del adsorbente es prácticamente total, sin que se pueda apreciar ninguna región donde el adhesivo haya quedado al descubierto.

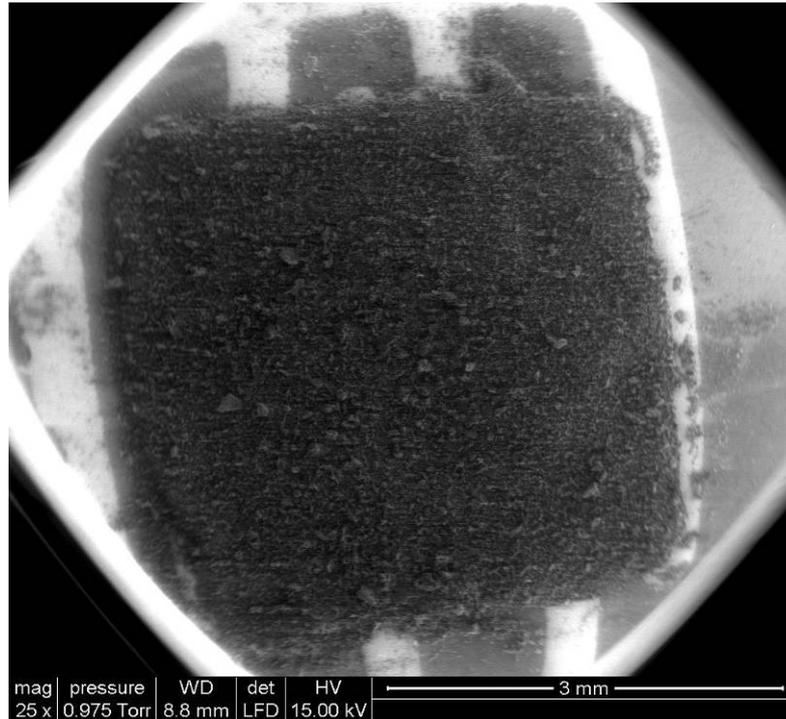


Figura 3.23.-Imagen SEM de la superficie de concentrador cubierto con material Tipo C.

En la imagen de la *Figura 3.24* se aprecia que las partículas de material son ligeramente mayores que en el caso del material A, lo cual ayuda a que las mismas no queden inmersas en la capa de adhesivo.

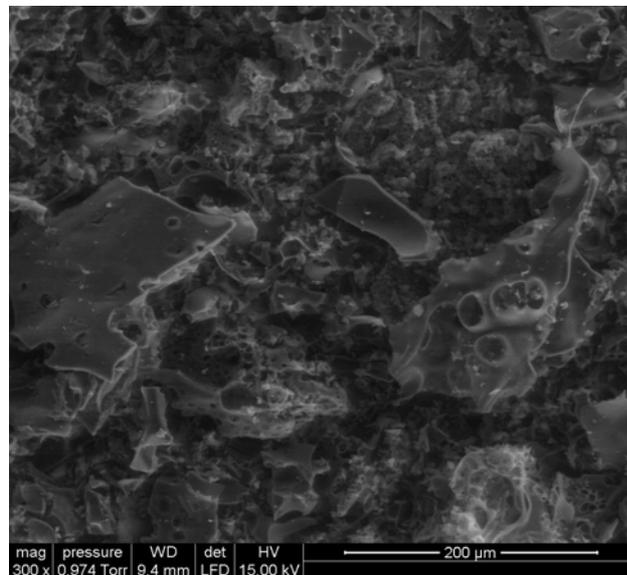


Figura 3.24.- Imagen SEM de partículas de Material C, con alta porosidad.

La *Figura 3.25* muestra un detalle de las partículas donde podemos ver la gran cantidad de poros que tiene este material.

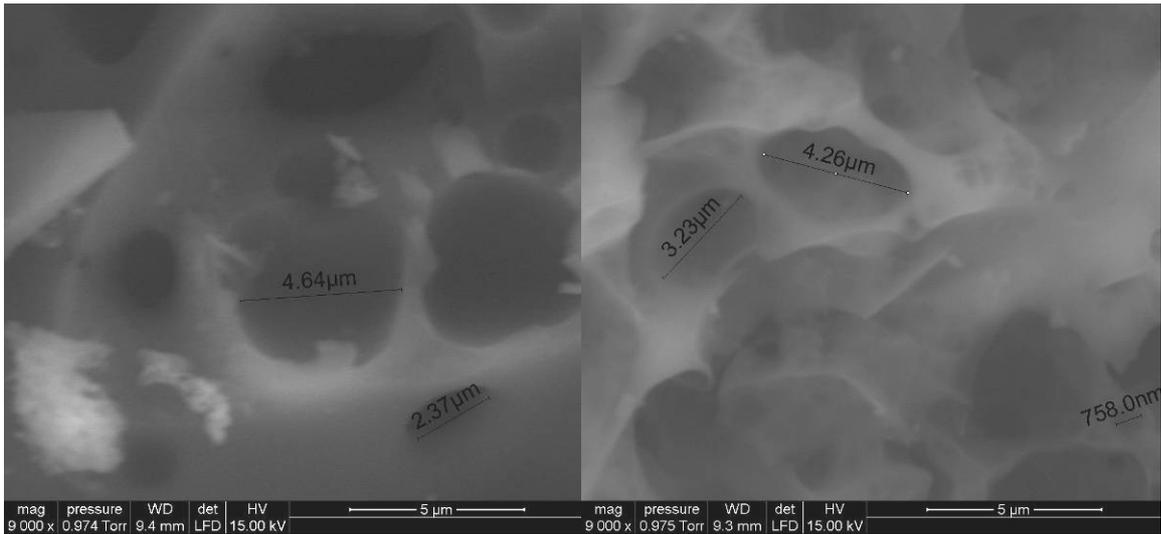


Figura 3.25.- Imagen SEM de la capa de material adsorbente con detalle de los poros que se tiene en este material.

La Figura 3.26, muestra una imagen general de un concentrador en sección, mostrando las partes que lo conforman: material adsorbente, adhesivo y sustrato. Se puede apreciar que la capa de carbón es muy uniforme y su grosor es muy inferior a la capa de adhesivo.

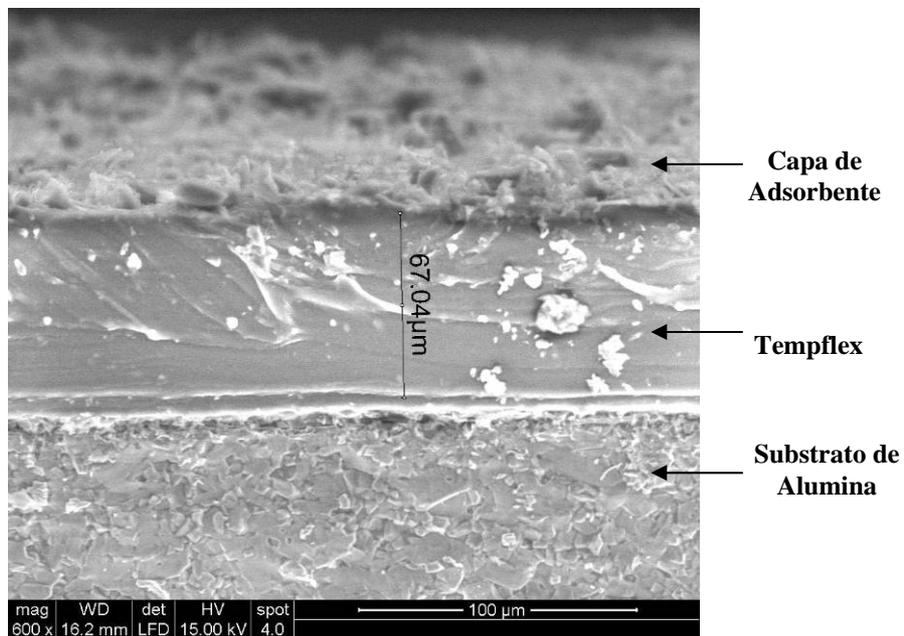


Figura 3.26.- Fotografía SEM de una sección de un preconcentrador con Material C.

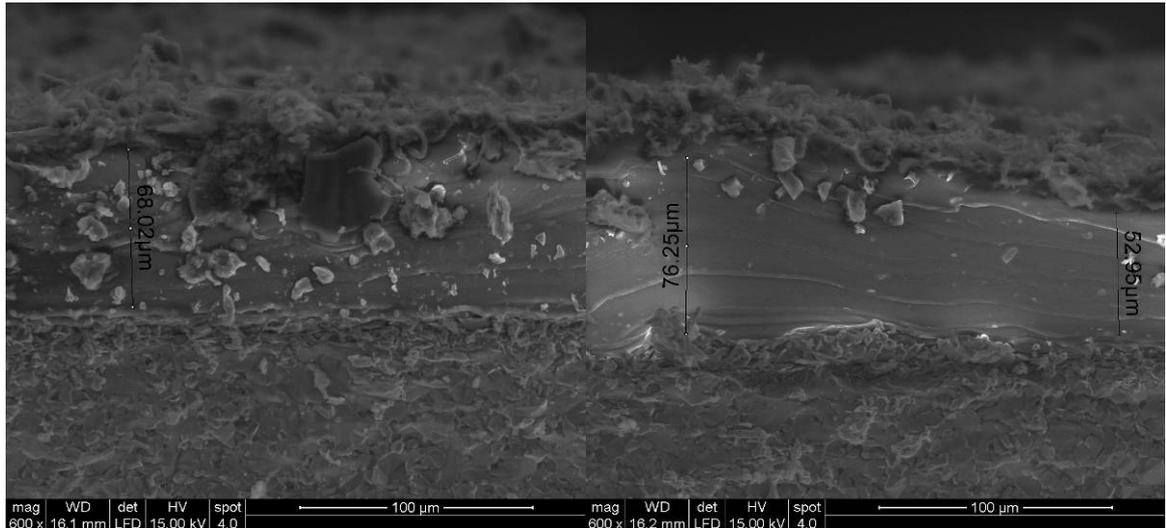


Figura 3.27.-Imagen SEM de una sección del preconcentrador donde se aprecia el grosor de la capa de adhesivo

En las imágenes de la *Figura 3.27*, podemos observar mejor la cantidad de partículas que penetran en el pegamento, al igual que ocurría en el material tipo A. Se pueden observar también las diferencias que existen en el grosor de la capa de adhesivo, que suponemos es debido al método de deposición.

Finalmente, analizando el procedimiento de depósito aplicado para cada uno de los materiales, podemos concluir que se trata de un procedimiento bastante repetitivo si observamos la dispersión en la cantidad de material depositado, que queda recogida en la *Tabla 3.2*.

Tabla 3.2: Promedio y desviación típica en la cantidad de material depositada para 4 muestras de cada tipo

| | Material A | Material B | Material C | Carbopack X |
|---------------------|------------|------------|------------|-------------|
| Promedio | 0.3 mg | 1.325 mg | 0.4 mg | 2.35 mg |
| Desviación standard | 0 | 0.236291 | 0.08165 | 0.3 |

Sin embargo, hay que tener en cuenta que cierta cantidad de material queda sumergido en el adhesivo, quedando encapsulado, lo que impide la correcta adsorción del analito, afectando en los factores de concentración.

3.4.- Concentradores sobre Micro-Hotplates

Una vez puesta a punto la deposición de carbones activos mediante el uso de una capa adhesiva de TEMPFLEX con los substratos de alumina descritos en el apartado 3.2.1, se pasó a comprobar su aplicabilidad en el caso de membranas micromecanizadas en silicio. Como no se disponía de membranas diseñadas específicamente para esta

aplicación, se usaron las membranas utilizadas para el desarrollo de sensores de gases descritos en el *apartado 3.2.2*. La deposición de los materiales (adhesivo y carbón activo) se realizó antes de efectuar el ataque a la oblea (*Back Etching*), para la liberación de las membranas, protegiendo el material depositado para que no se viera afectado.

Los materiales adsorbentes elegidos para estas pruebas, fueron los que presentaban granos menores, es decir los tipos A y C. Además, se redujo aún más el tamaño de las partículas con ayuda de un mortero con la finalidad de cubrir de la mejor manera las áreas de las membranas.

En la *Figura 3.28* se muestran las capas de material A depositado sobre las membranas de $450\ \mu\text{m} \times 450\ \mu\text{m}$. Se puede observar que la capa no es perfectamente homogénea, presentando algunas regiones que no han quedado cubiertas de material adsorbente, aunque el resultado puede considerarse aceptable.

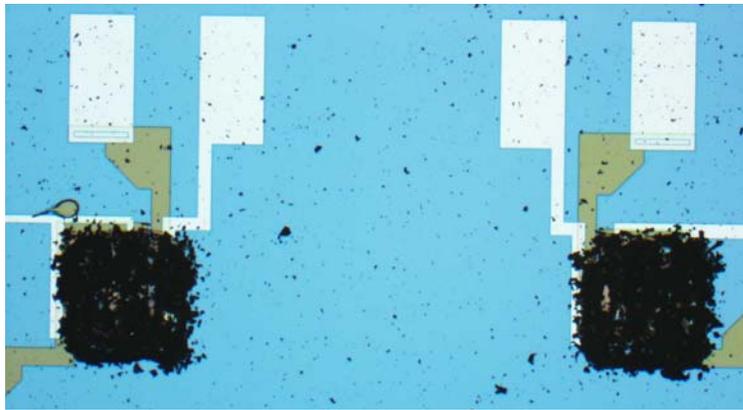


Figura 3.28.- Fotografía óptica de dos membranas de $450 \times 450\ \mu\text{m}$ cubiertas con Material A.

Sin embargo, analizando la cobertura de las membranas de $900\ \mu\text{m} \times 900\ \mu\text{m}$, se observa que la capa de material adsorbente no ha cubierto en su totalidad la capa de adhesivo, como se aprecia en la imagen de la *Figura 3.29*.

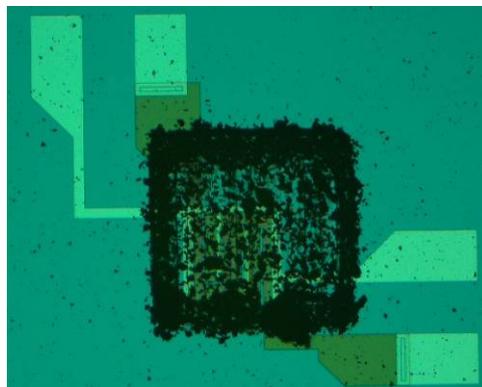


Figura 3.29.- Fotografía óptica de una membrana de $900\ \mu\text{m} \times 900\ \mu\text{m}$ cubierta con Material A.

En las membranas depositadas con el otro material (Tipo C), se observa nuevamente la poca adherencia que tuvo el adsorbente al material adhesivo, quedando algunas partes de la membrana sin cubrir (*Figura 3.30*).

Debido a que la deposición se realizó sobre la oblea completa, no fue posible conocer la cantidad de material que quedó depositado en cada membrana particular, aunque si se hubiera realizado de forma individual, la cantidad de material depositada sería menor que la resolución de la balanza (resolución de 0.1 mg).

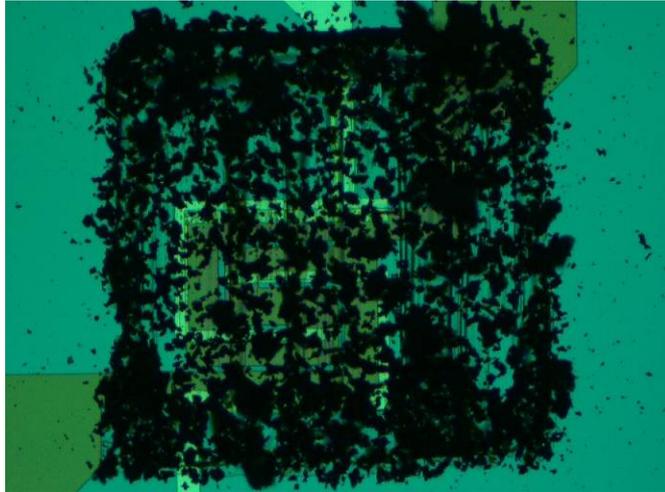


Figura 3.30.- Fotografía óptica de una membrana de 900 μm x 900 μm cubierta con Material C.

Como resultado de la caracterización óptica de los dos tamaños de membranas, se tiene que en las membranas pequeñas se logra una mejor cobertura que en las de mayor tamaño. Esto puede deberse a que la capa de adhesivo depositada haya resultado ser más delgada en el centro de la membrana mayor y que en sus bordes quede un exceso de adhesivo debido a la máscara de impresión.

3.5.- Pre-Concentradores en Volumen

En este apartado se presenta el proceso de fabricación de los concentradores en los que el material adsorbente se introduce en cavidades, por lo que nos referimos a los mismos como concentradores en volumen, a diferencia de los concentradores en los que el material adsorbente se deposita sobre una superficie plana. Concretamente se han utilizado dos configuraciones distintas, fabricadas ambas en silicio: un concentrador en el que el material adsorbente se distribuye en una rejilla de silicio al que nos referiremos como el concentrador de rejilla y otro en el que el material adsorbente se deposita en un canal en forma de espiral, al que nos referiremos como concentrador en Espiral.

Estos concentradores fueron fabricados en las instalaciones del Centro Nacional de Microelectrónica CNM, CSIC, de Barcelona y caracterizados en el laboratorio de la universidad, con los sistemas de medida descritos en el *Capítulo 4*.

En este apartado se presentará el proceso de fabricación de la estructura, así como las diferentes pruebas para el encapsulado del material adsorbente y las formas de conexionado neumático.

3.5.1.- Pre-concentrador de Rejilla

En este apartado se describe, tanto la estructura que conforma el cuerpo del concentrador, como los procedimientos seguidos para introducir el material adsorbente y su conexionado para permitir el paso de gas por su interior. La ventaja de esta estructura es que permite tener una gran cantidad de material adsorbente y provee una difusión eficiente del calor.

3.5.1.1. Definición de la estructura y encapsulado

Este concentrador está formado por tres partes: un cuerpo de silicio y dos cubiertas de pyrex. Para la elaboración del cuerpo de silicio se empleó una oblea de Silicio <100> Tipo-P, pulida por ambas caras, con un diámetro de 100 mm y 520 μm de grosor. La estructura creada sobre el silicio consiste en una rejilla de silicio suspendida por una membrana, de forma parecida a los micro-hot-plates, dando solidez a toda la estructura, así como disminuyendo el consumo de energía. Sobre la rejilla se ha depositado una capa de polisilicio que actúa como elemento calefactor. Este preconcentrador fue diseñado para tener un volumen de $3,8 \text{ mm}^3$, el cual se logra creando la rejilla de silicio de $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, con barras de $40 \mu\text{m}$ de ancho y $3000 \mu\text{m}$ de largo, y con una separación de $230 \mu\text{m}$ [29]. La estructura queda esquematizada en la *Figura 3.31*.

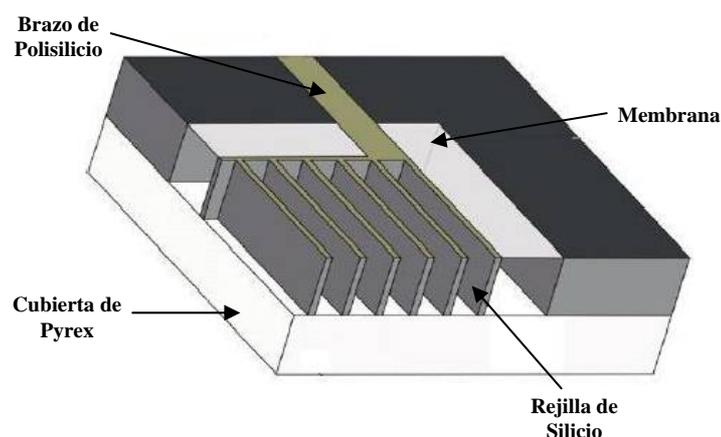


Figura 3.31.- Esquema de la estructura de preconcentrador de rejilla.

Para las cubiertas de preconcentrador se empleó vidrio Pirex 7740. El diseño de las mismas ha ido evolucionando con el tiempo. En el caso de la cubierta inferior, que se ha

unido al silicio mediante soldadura anódica, el tamaño es igual al del chip, mientras que la superior es de un tamaño menor que el del chip para permitir las soldaduras de las conexiones eléctricas, tal como se observa en la *Figura 3.32*. Como se aprecia en la *Figura*, en la primera versión de la cubierta superior se han realizado dos perforaciones para permitir las conexiones neumáticas de entrada/salida del dispositivo.

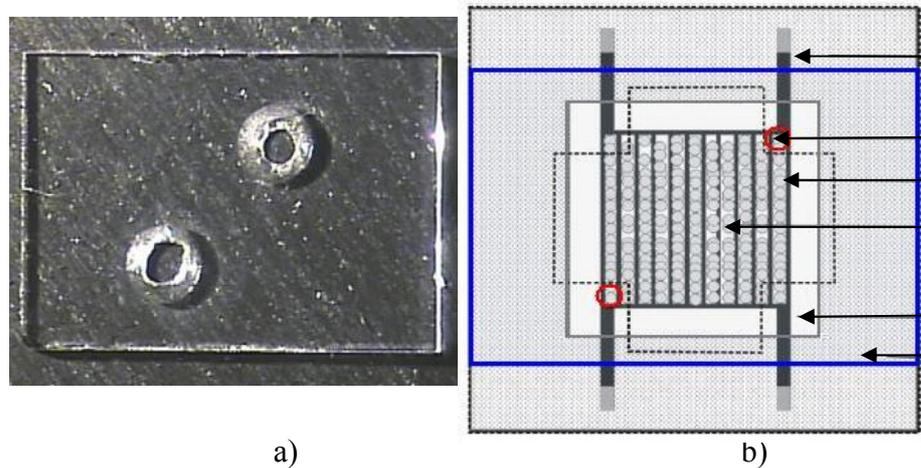


Figura 3.32.-Imagen esquemática del concentrador de rejilla a).- Cubierta Superior, b).- Esquema del Concentrador.

Finalmente, el concentrador es montado en un soporte de circuito impreso (PCB) como el que se muestra en la *Figura 3.33*, al cual se le ha practicado una perforación de 6 mm en el centro para evitar la pérdida de temperatura, y cuenta con las conexiones eléctricas a las cuales es soldado el *heater*.



Figura 3.33.- Soporte PCB del Concentrador.

Para las conexiones neumáticas, se hicieron pruebas con distintos tipos de conexiones, empezando con conectores y tubos fabricados en Teflón, empleados habitualmente para el manejo de muestras biológicas. Dichos conectores fueron pegados con adhesivos comerciales antes del sellado del concentrador [30]. Un ejemplo de estas primeras aproximaciones se observa en la *Figura 3.34*.

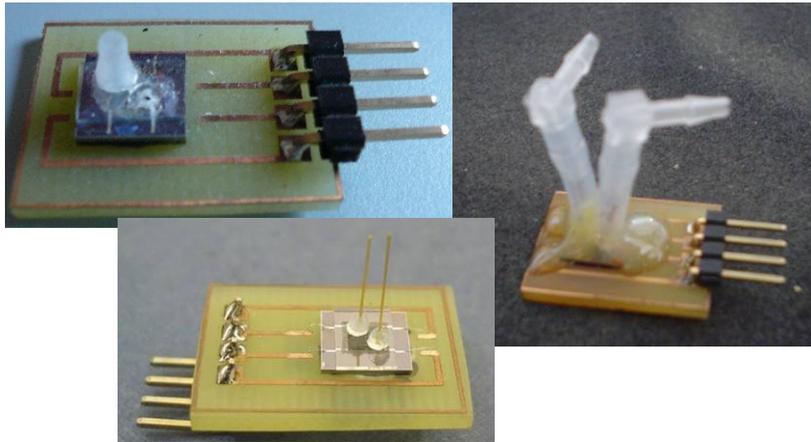


Figura 3.34.- Concentradores con diferentes conexiones neumáticas

Las pruebas iniciales con este tipo de conexiones neumáticas permitieron comprobar que presentaban gran cantidad de fugas. Además, su implementación suponía un elevado grado de dificultad, dañándose en algunas ocasiones los microcables de las conexiones eléctricas en el momento de realizar el sellado y encapsulado, el cual se realiza con diferentes adhesivos comerciales. Además, el hecho de tener que introducir elementos externos en la cubierta superior suponía no poder pegarla al cuerpo de silicio mediante soldadura anódica, que se realiza en el interior de la Sala Blanca.

Así pues, analizados los problemas expuestos, se pensó en cambiar el diseño de la cubierta superior para permitir la inserción de las agujas empleadas para la deposición de materiales por la técnica de *drop-coating*. Estas agujas están fabricadas en acero inoxidable y tienen un diámetro de 200 μm , características que las hace muy interesantes para su implementación en el conexionado neumático en microsistemas [31]. La implementación del conexionado mediante este tipo de elementos se puede ver en la *Figura 3.35*.

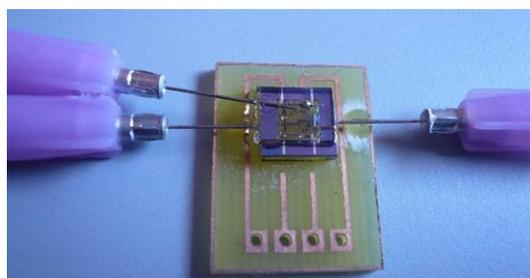


Figura 3.35.- Conexionado con agujas utilizadas para *drop-coating*.

Con el empleo de las agujas para las conexiones se logra mejorar el sellado del concentrador, evitándose fugas en el mismo y presentando mayor eficiencia en la implementación.

El uso de estas agujas conllevó una modificación en las cubiertas superior a inferior, para permitir la colocación de las mismas de una manera más sencilla. El nuevo diseño consiste en la perforación de canales en las cubiertas de Pirex, tal como se muestra en la *Figura 3.36*.

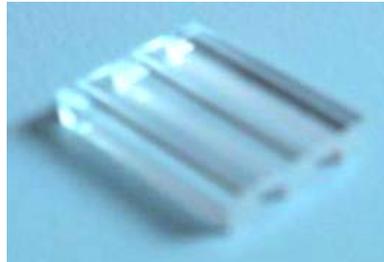


Figura 3.36.- Fotografía de la cubierta de Pirex modificada.

Con esta modificación en las cubiertas, se realizó un estudio del comportamiento de los diferentes flujos que pasan por el concentrador en las diferentes configuraciones de entrada/salida del flujo que se muestran en la *Figura 3.37 a*. Los resultados de este estudio se muestran más adelante, en el *Capítulo 5*.

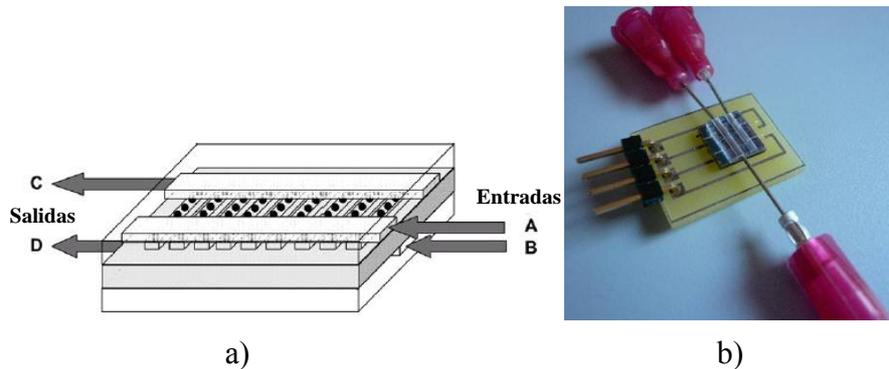


Figura 3.37.- a).-Esquema de Entradas y Salidas, b).- Concentrador con cubiertas modificadas

Como parte final de la construcción del concentrador, una vez colocado el adsorbente en su interior (para lo que se siguió el procedimiento que concretaremos en el apartado 3.5.1.2), se coloca la cubierta superior. El hecho de tener el concentrador lleno con el adsorbente en el momento de colocar la cubierta hizo imposible realizar una soldadura anódica, debido a que no pueden entrarse materiales contaminantes en la sala blanca del CNM-IMB. Así pues, se realizaron pruebas empleando diferentes adhesivos comerciales para la colocación de la cubierta superior.

En primer lugar se utilizó Super Glue y Super Glue Gel de la casa LOCTITE para fijar la cubierta, siendo este último el que dio mejores resultados, ya que por su textura más viscosa no se escurría hacia el interior de los concentradores.

Por ultimo, para el encapsulado del concentrador se hicieron pruebas con tres compuestos diferentes. El primero de ellos fue el Araldite 2012, adhesivo bicomponente

de secado rápido, que permitió realizar las primeras pruebas. Sin embargo, este adhesivo, al estar expuesto a elevada temperatura durante un largo tiempo, empieza a degradarse, por lo que el concentrador empieza a presentar fugas. Como alternativa se optó por emplear el Tempflex 5145, adhesivo que, como ya se ha comentado en este capítulo, resiste altas temperaturas sin degradarse; los resultados de las pruebas fueron relativamente buenos y solo en algunas ocasiones se tuvieron fugas debido a la flexibilidad del adhesivo y el desprendimiento de la cubierta.

Por último se realizaron pruebas de encapsulado con PDMS, de la casa Dow Corning, con las que se obtuvieron excelentes resultados. Debido a la dureza del PDMS se corrigieron los problemas observados con el uso del Tempflex [28,32-34].

El PDMS se preparó utilizando una relación de 10:1 en peso, (10 partes de base y una de agente de curado). Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico, calentándolo a 100 ° C durante una hora.

3.5.1.2- Colocación de los Materiales Adsorbentes

El material más empleado en la elaboración y test de este tipo de dispositivo fue el Carbopack X (Mesh 40/60 y 60/80), aunque también se realizaron pruebas con los materiales etiquetados como A y C, descritos en el *apartado 3.3.2*.

La colocación del material adsorbente se realizó antes de colocar la cubierta superior (motivo por el cual esta cubierta no pudo pegarse mediante soldadura anódica), empleando para ello pipetas de transferencia. Por el tipo de material y su presentación fue posible manejarlo sin preparar ninguna solución, aspirando la cantidad de material necesario que se desea colocar en el concentrador. Para su deposición en el interior del concentrador, se deja caer el material por gravedad o aplicando un poco de presión a la pipeta.

Para conocer la cantidad de material colocado en el concentrador, se empleó una balanza de A & D Instruments LTD (resolución de 0.1 mg y un peso máximo de 120 g). Se pesó en primer lugar el concentrador vacío y posteriormente el concentrador relleno de adsorbente, obteniendo la cantidad de material colocado como la diferencia de las dos lecturas. Después de esto se procede a la colocación de la cubierta superior y al sellado del concentrador.

La cantidad máxima colocada en un concentrador depende del tipo de material adsorbente utilizado. Este puede presentarse en forma de esferas o bien polvo. Para el caso del Carbopack X se llegaron a depositar 900 µg, y de los materiales de tipo A y C se depositaron un máximo de 500 µg, cantidad similar colocada en los concentradores planos.

Los materiales adsorbentes empleados para el llenado del concentrador, fueron previamente activados en atmósfera de Nitrógeno a 300 ° C durante 3 horas.

En la *Figura 3.38* se observa un concentrador de rejilla lleno a su máxima capacidad con Carbopack X. La forma de esferas de este material permitió su colocación en los canales con mayor facilidad. Además, esta presentación impide la migración del material, ya que el diámetro de partícula es mayor que el de la aguja.

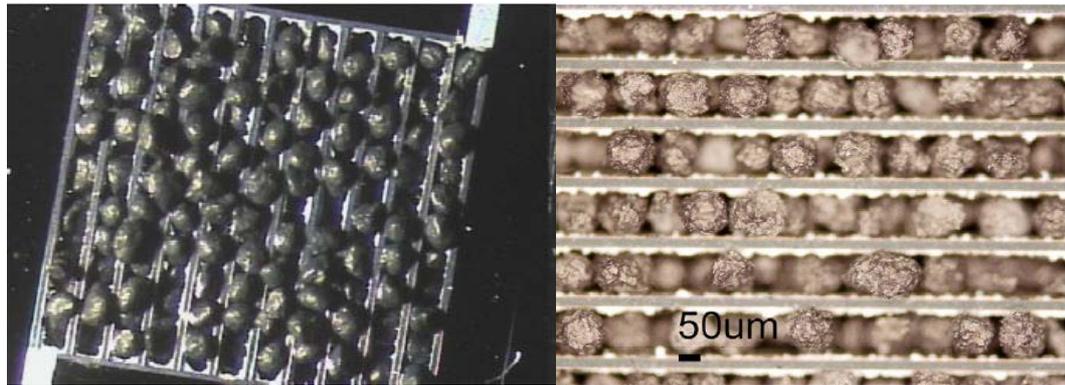


Figura 3.38.- Concentrador de Rejilla lleno de Carbo-pack X.

En el caso de los materiales adsorbentes experimentales A y C, al tener una morfología en forma de polvo, con tamaños de partículas mucho menores que en el caso del Carbo-pack, al colocarlos en los concentradores de rejilla, entran en ella con mayor facilidad, pero al aplicar un flujo al concentrador ya encapsulado, se observa una migración del material, haciendo que la cantidad depositada no fuera constante durante las pruebas. En la *Figura 3.39* se observa el aspecto de los canales del concentrador rellenos con este tipo de adsorbentes.

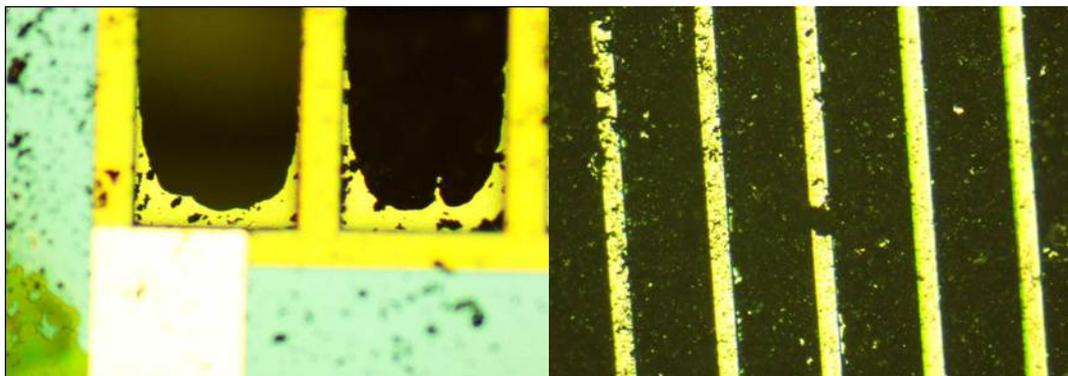


Figura 3.39.- Concentrador de Rejilla lleno con carbones experimentales.

3.5.2.- Preconcentrador en Espiral

En este apartado se describe el desarrollo de los pre-concentradores en Espiral, fabricados en las instalaciones del Centro Nacional de Microelectrónica CNM, CSIC de Barcelona mediante el programa de Acceso a Grandes Instalaciones Científicas.

3.5.2.1. Construcción de la estructura

Para la construcción de la estructura se empleó como sustrato una oblea de Silicio <100> tipo-P, pulida por ambas caras, con una resistencia eléctrica de 4-40 Ω cm. Para definir la máscara de la espiral se empleó la resina foto-resistiva MaP1275. Posteriormente se realizaron los canales mediante el proceso DRIE. Las dimensiones

del canal resultante fueron de 300 μm , tanto de ancho como de profundidad, con una longitud total entre 10 y 30 cm. Una imagen de la estructura queda recogida en la *Figura 3.40*.

Finalmente, el canal es sellado con una cubierta de Pyrex, para lo que se han hecho pruebas, tanto con soldadura anódica, como con adhesivos comerciales.

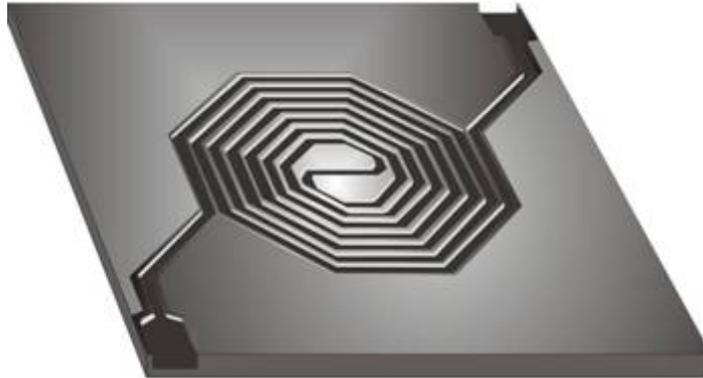


Figura 3.40.- Esquema de la estructura fabricada.

Para poder calentar el preconcentrador se ensayaron dos aproximaciones. En las primeras versiones se depositó un *heater* de platino por *lift-off* en la cubierta de pyrex. Para la segunda aproximación se depositó el *heater* de platino dentro de la propia estructura de silicio.

Por último, los prototipos fueron montados sobre soportes de PCB para su mejor manipulación y conexión eléctrica.

Para las conexiones neumáticas, dada la experiencia previa con los concentradores de rejilla, se utilizaron las agujas ya comentadas, tal y como se aprecia en la *Figura 3.41*.

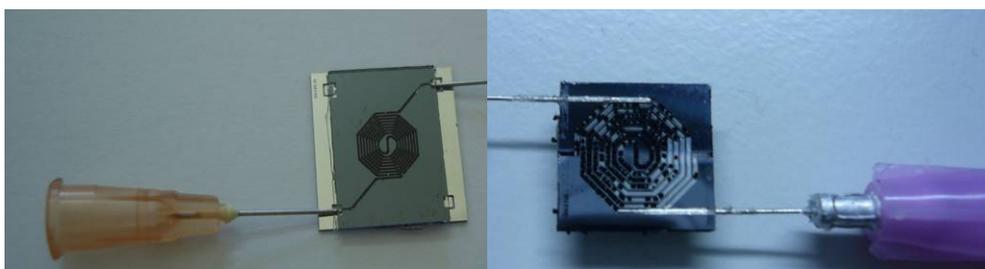


Figura 3.41.- Ejemplo de conexiones neumáticas

Para la versión donde el *heater* está depositado dentro de la estructura de silicio, la aguja se emplea para la conexión eléctrica, efectuándose el contacto eléctrico por presión y ayudado con una pasta conductora de plata [35].

3.5.2.2.- Colocación del material adsorbente

Los materiales empleados en este caso fueron, además del Carbpacck X y los materiales tipo A y C, ya utilizados en el concentrador de rejilla, algunas zeolitas.

Las Zeolitas son aluminosilicatos microporosos, caracterizados por su estructura cristalina y un tamaño homogéneo de poros usados como adsorbentes de moléculas orgánicas.

Se emplearon diferentes métodos para introducir el material adsorbente dentro del canal, dependiendo de la versión de encapsulado de la espiral, así como del propio material. Para la versión de espiral encapsulada con soldadura anódica, la introducción de los materiales basados en carbón activo fue muy dificultosa. Para conseguir buenos resultados se tuvo que reducir y homogenizar el tamaño de las partículas, especialmente en el caso del Carbpacck X, empleando para ello un mortero de ágata. Para poder rellenar el canal se aplicó vacío en la conexión de salida, succionando el material con el que se desea llenar el concentrador.

En el caso de las Zeolitas, dado el tamaño de partícula (nanométricas), fue más fácil su introducción. La Zeolita Y fue la elegida para estas pruebas (Si/Al ratio=80; Specific surface area: 620 m²/g; Grain size=200-800 nm) [36].

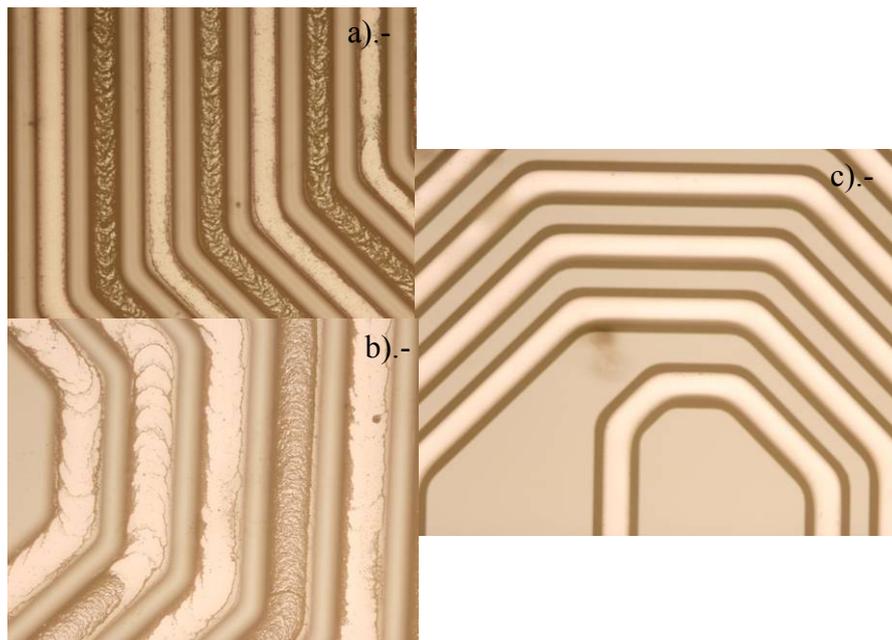


Figura 3.42.- Imágenes de los canales de la Espiral rellenos con Zeolita a).- Llenado Parcial, b).- Detalles de la superficie, c).- Llenado completo.

Para ello se preparó una suspensión en Etanol. Para su introducción se hicieron pruebas por capilaridad y aplicando succión en un extremo de la espiral, consiguiéndose los mejores resultados en este último caso. Posteriormente, las espirales se sometieron a temperatura (90 ° C) durante algunos minutos para evaporar el etanol, logrando con ello que la zeolita quedara adherida a las paredes de la espiral *Figura 3.42*. Como se aprecia

en la *Figura c)*, la deposición de este material en el interior del canal es de una gran homogeneidad.

Dados los malos resultados obtenidos con el procedimiento anteriormente descrito en el caso de la introducción del carbón activo, se utilizaron espirales sin la cubierta para rellenar el canal por el mismo procedimiento utilizado en el caso del concentrador de rejilla y que se describe en el apartado 3.5.1.2. En las imágenes de la *Figura 3.43* se aprecia la distribución de las partículas de carbón activo en el interior del canal.

La cantidad de material que se puede colocar dentro de las espirales depende de la longitud de la misma y del propio material adsorbente, aunque normalmente se depositaron entre 300 y 400 μg .

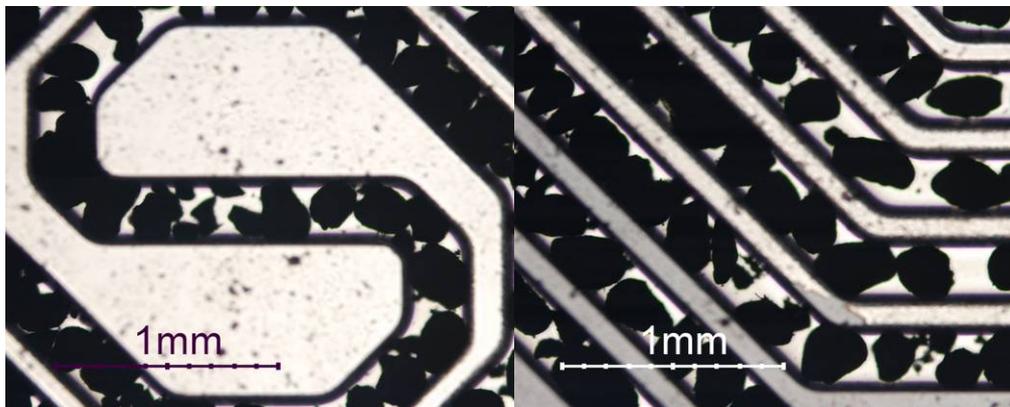


Figura 3.43.- Detalles de llenado de la espiral Carbo-pack X.

Una vez depositado el carbón adsorbente en el interior del canal, se procedió a la colocación de la cubierta de pirex de las mismas dimensiones que el sustrato, para lo que se utilizaron los adhesivos y el procedimiento ya descritos para los concentradores de rejilla. Finalmente se selló la estructura mediante PDMS. En la *Figura 3.44* se observa el resultado final.

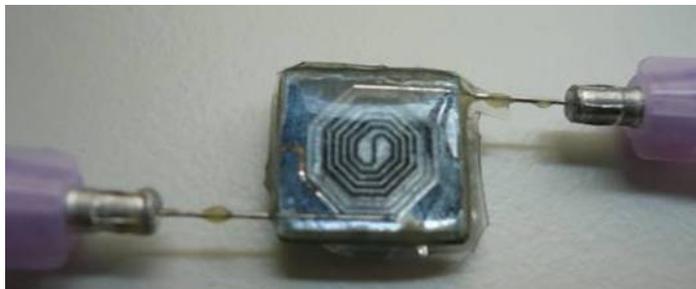


Figura 3.44.- Espiral encapsulada en PDMS.

Referencias

- [1] Sputtered and screen-printed metal oxide-based integrated microsensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures, M. Stankova , P. Ivanov, E. Llobet , J. Brezmes, X. Vilanova, I. Gràcia, C. Cané, J. Hubalek, K. Malysz, X. Correig, *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 23–30
- [2] Detection of SO₂ and H₂S in CO₂ stream by means of WO₃-based micro-hotplate sensors, M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, P. Ivanov, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 219–225
- [3] Detection of low NO₂ concentrations with low power micromachined tin oxide gas sensors, M. C. Horrillo, I. Sayago, L. Ares, J. Rodrigo, J. Gutierrez, A. Götz, I. Gràcia, L. Fonseca, C. Cané, E. Lora-Tamayo, *Sensors and Actuators B* 58 (1999) 325-329
- [4] A microfabricated microconcentrator for sensors and gas chromatography, M. Kim, S. Mitra, *Journal of Chromatography A*. 996 (2003) 1-11
- [5] Continuous gas chromatographic monitoring of low concentration sample streams using an on-line microtrap, S. Mitra, C. Yun, *Journal of chromatography*, 648 (1993) 415-421
- [6] Continuous monitoring of volatile organic compounds in water using on-line membrane extraction and microtrap gas chromatography system, Y. H. Xu, S. Mitra, *Journal of chromatography A*, 688 (1994) 171-180
- [7] Characteristics of microtrap-based injection system for continuous monitoring of volatile organic compounds by gas chromatography, S. Mitra, Y. H. Xu, W. Chen, A. Lai, *Journal of chromatography A*, 727 (1996) 111-118
- [8] Continuous monitoring of volatile organic compounds in air emissions using an on-line membrane extraction-microtrap-gas chromatographic system, S. Mitra, N. Zhu, X. Zhang, B. Kebbekus, *Journal of chromatography A*, 7367 (1996) 165-173
- [9] Two-stage microtrap as an injection device for continuous on-line gas chromatographic monitoring, C. Feng, S. Mitra, *Journal of chromatography A*, 805 (1998) 169-176
- [10] Application of microtrap-GC continuous monitoring of organic emissions from a catalytic incinerator, W. Chen, Y. H. Xu, S. Mitra, *Journal of Microcolumn Separations*, 11(3) 239-245 (1999)

- [11] Development of pulse introduction membrane extraction for analysis of volatile organic compounds in individual aqueous samples, and for continuous on-line monitoring, *Journal of chromatography A*, 826 (1998) 39-47
- [12] Microtrap interface for on-line mass spectrometric monitoring of air emissions, S. Mitra, C. Feng, L. Zhang, W. Ho and G. McAllister, *Journal Mass Spectrometry*. 34, 478-485 (1999)
- [13] Breakthrough and Desorption characteristics of a microtrap, C. Feng, S. Mitra, *Journal of Microcolumn Separations*, 12 (4) 267-275 (2000)
- [14] High sensitivity three-stage microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography, W. C. Tian, H.K. L. Chan, S. W. Pang, C. J. Lu, S. Mitra
TRANSDUCERS, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 12th International Conference on, 2003, Volume 1, Issue , 8-12 June 2003 Page(s): 131 - 134
- [15] A dual-absorbent preconcentrator for a portable indoor-VOC microsensor system, C.J. Lu, E. T. Zellers, *Analytical Chemistry*. 2001, 73, 3449-3457
- [16] Multi-adsorbent preconcentration/focusing module for portable-GC/microsensor-array analysis of complex vapor mixtures, C. J. Lu, E. T. Zellers, *Analyst*. 2002, 127, 1061-1068.
- [17] Microfabricated preconcentrator-focuser for a microscale gas chromatograph, W. C. Tian, S. W. Pang, C. J. Lu, E. T. Zellers, *Journal of micromechanical systems*. Vol. 12, No. 3, June 2003
- [18] Multiple-Stage microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography system, W. C. Tian, K. L. Chan, C. J. Lu, S. W. Pang, E. T. Zellers, *Journal of micromechanical systems*. Vol. 14, No. 3, June 2005
- [19] On-line multibed sorption trap and injector for the GC analysis of organic vapors in large-volume air samples, J. M. Sanchez, R. D. Sacks, *Analytical Chemistry*. 2003 Vol. 75, 978-985.
- [20] On-line multibed sorption trap for VOC analysis of large-volume vapour samples: injection plug width, effects of water vapour and sample decomposition, Juan M. Sanchez, Richard D. Sacks, *Journal of Separation Science*. 2005, 28, 22-30.
- [21] A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications, Supelco Technical Report, J. Brown, B. Shirey, <http://sigma-aldrich.com/supelco-literature>

- [22] Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from Kraft black liquors, E. González-Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Marisol, L. Cotoruelo, J.J. Rodríguez, *Water Research* 38 (2004) 3043-3050
- [23] Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance, L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro, R. Gracia-Valls, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 633-637
- [24] Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization, V. Fierro, V. Torné F. A. Celzard, *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 243-250
- [25] Polymeric composite membranes based on carbon/PSf, C. Torras, V. Fierro, D. Montané, R. Gracia-Valls, *Journal of Membrane Science* 273 (2006) 38-46
- [26] Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, Suhas, P. J. M. Carrot, M. M. L. Ribeiro Carrot, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2301-2312
- [27] Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, A. Celzard, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 276-284
- [28] Tempflex Loctite 5145,
http://www.akd-tools.gr/xmsAssets/File/TDS/LOCTITE/loctite_5145.PDF
- [29] Membrane-suspended microgrid as a preconcentrator for chromatographic applications, *Sensor and Actuators A*, 135, 2006, 192-196, M. Ruiz, I. Gracia, N. Sabate, P. Ivanov, A. Sanchez, M. Duch, M. Gerbolés, A. Moreno, C. Cane
- [30] Improvement of the gas sensor response via silicon μ -preconcentrator. *Sensors and Actuator B* 127 (2007) 288–294, P. Ivanov, F. Blanco, I. Gràcia, N. Sabate, A. Ruiz, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cane
- [31] Influence of the internal gas flow distribution on the efficiency of a μ -preconcentrator, *Sensors and Actuators B: Chemical*, In Press (Available online 5 August 2008), I. Gracia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabate, X. Vilanova, X. Correig, L. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, C. Cane
- [32] Loctite Super glue gel: http://www.henkel.com/cps/rde/xchg/SID-0AC8330A-D6B0827C/henkel_us/hs.xsl/6234_USE_HTML.htm

- [33] Araldite 2012, www.adhesives.vantico.com,
<http://www.intertronics.co.uk/data/ara2012.pdf>
- [34] Sylgard 184 PDMS
[http://www.dowcorning.com/applications/search/default.aspx?
R=131EN&DCCSF=21EN](http://www.dowcorning.com/applications/search/default.aspx?R=131EN&DCCSF=21EN)
- [35] Electrically Conductive, Silver Epoxy
<http://www.epotek.com/SSCDocs/datasheets/H20E.PDF>
- [36] Adsorption and diffusion of aromatic hydrocarbons in zeolite Y by molecular mechanics calculation and X-ray powder diffraction, H. Klein, Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, pp. 12345-12360, (1994).

CAPÍTULO 4

Sistema Experimental de Caracterización de Preconcentradores

4.1.- Introducción

4.2.- Sistema de Caracterización con Cromatografía de
Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS)

4.2.1.- Componentes del sistema

4.2.2.- Funcionamiento del sistema de medida

4.2.3.- Procedimientos de caracterización

4.2.3.1- Procedimiento de Caracterización 1

4.2.3.2- Procedimiento de Caracterización 2

4.3.- Descripción del sistema de sensores

4.3.1.- Sistema de Recirculación

4.3.2.- Descripción de procesos de absorción y medida

4.3.3.- Pruebas empleando Mass-Flows

4.3.4.- Descripción del proceso de absorción y medida

4.4.- Conexionado para concentradores en volumen

4.5.- Referencias

4.1 Introducción

En este capítulo, se describe el funcionamiento y componentes de los sistemas empleados para la caracterización de los materiales adsorbentes, en las diferentes configuraciones de preconcentradores desarrollados.

El sistema de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC-MS), es el sistema del cual se hace una mejor descripción, por la complejidad de su funcionamiento, programación y procesos de medida. Este sistema de caracterización es ideal para aportar información del funcionamiento de los concentradores y de los materiales con que fueron construidos.

Teniendo en cuenta que el preconcentrador está previsto que sea una etapa previa acoplada a un sensor (o una agrupación de sistemas sensores), se ha diseñado un sistema que es capaz de medir la eficacia de los preconcentradores a partir de la respuesta de los sensores.

En este apartado, se describen también algunos de los problemas que se tuvieron para realizar las conexiones de los concentradores en volumen y las soluciones que se implementaron para resolverlos, utilizando diversos elementos diseñados para la medicina y manejo de muestras biológicas.

4.2.- Sistema de Caracterización con Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS)

Para la caracterización de los concentradores, se ideó un sistema de caracterización empleando un GC-MS, al cual se le acopló una válvula de 6 vías, la que permite intercambiar el gas contaminante y el gas portador en la cámara del concentrador para la inyección de la muestra.

Con este sistema logramos obtener el factor de concentración de los diferentes concentradores y materiales empleados.

4.2.1.- Componentes del sistema

El elemento principal del sistema es un GC-MS Shimadzu (GCMS-QP5000) *Figura 4.1a*. A este equipo se le incorporó una válvula de 6 vías para inyección de muestras (Valco Instruments Co. Inc.) *Figura 4.1b* [1].



Figura 4.1a .- GC-MS



Figura 4.1b .- válvula de 6 vías

Esta válvula tiene dos posiciones (ver Figura 4.2) y esta conectada a un conjunto de relés eléctricos del hardware del GCMS. Éstos son controlados por el software del GC-MS, el cual permite especificar el tiempo de conmutación de la válvula.

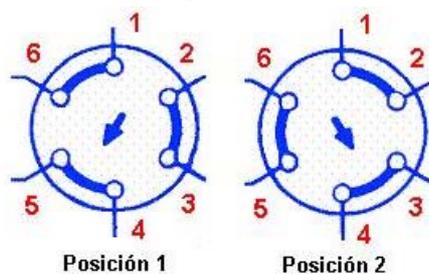


Figura 4.2.- Posiciones de la válvula de 6 vías.

Esta válvula nos permitió conectar la cámara del concentrador al GC-MS para la inyección de la muestra liberada.

La cámara del concentrador fue construida de acuerdo al tamaño del sustrato del concentrador plano ($\approx 1\text{cm}^2$), tratando de evitar al máximo los volúmenes muertos; su volumen interno de desorción, es de $180\ \mu\text{L}$.

El material elegido para su construcción es el teflón, seleccionado por su resistencia mecánica, resistente a las altas temperaturas y por su facilidad de mecanizado, siendo posible la fabricación de las cámaras en los talleres de la universidad.

Todo el conjunto de la cámara consta de diferentes partes que se pueden observar en la Figura 4.3.

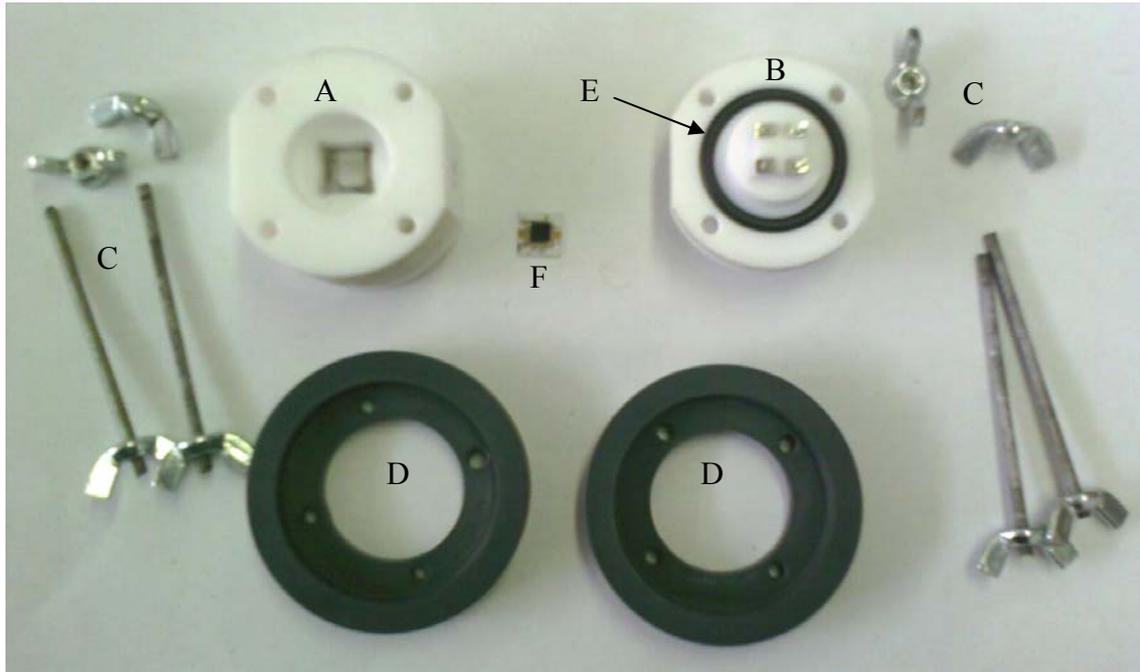


Figura 4.3.- Componentes de la cámara (A.- Modulo de desorción, B.- Modulo de contactos eléctricos, C.- Tornillos y Tuercas de ajuste, D.- Protecciones, E.- Junta Torica, F.- Concentrador).

Esta versión de la cámara, es la versión ya mejorada; con la primera cámara fabricada *Figura 4.4* se realizaron infinidad de pruebas para encontrar la mejor manera de optimizar los contactos eléctricos, lograr una buena estanqueidad para evitar las fugas y familiarizarse con el funcionamiento de todo el sistema.

Durante el desarrollo de las medidas se observó la deformación de la cámara al realizar los ajustes mecánicos para lograr el buen contacto por presión entre los electrodos del sustrato y los contactos de la cámara, por tal motivo se decidió incorporarle protecciones fabricadas de PVC de alta resistencia.



Figura 4.4.- Primera cámara fabricada
(Se observan las deformaciones causadas por el ajuste de los tornillos).

Para realizar las conexiones neumáticas entre la cámara de concentración, válvula y GC-MS, se emplearon tubos de acero inoxidable de 1/8 de pulgada.

Por último, se muestra en la *Figura 4.5a* el diagrama completo del sistema de medida, al cual se le integra una válvula de 6 vías manual para conmutar el gas contaminante y un gas inerte (Helio), necesario para la limpieza de todo el conjunto [2-7], y para operar correctamente el GC-MS.

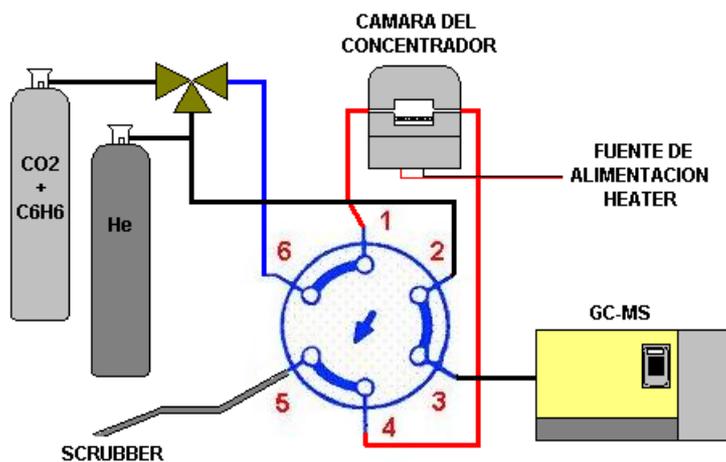


Figura 4.5a.- Diagrama del sistema de medida mediante GC-MS.

4.2.2.- Funcionamiento del sistema de medida

A continuación se describe paso a paso el funcionamiento del sistema en cada una de las etapas del proceso de caracterización de un preconcentrador:

Standby- El GC-MS se encuentra en su estado de reposo y la válvula de 6 vías se encuentra en la **Posición 1** (*ver figura 4.5a*), que para ambos es su estado de Standby.

En esta etapa, se realiza limpieza o purga del concentrador previa a la adsorción para liberar los contaminantes que pueden estar atrapados y afecten en la medida; para esto se pasa un flujo de gas inerte por la cámara del concentrador y se aplica el pulso eléctrico para calentar el concentrador durante no más de un minuto.

Adsorción- Se hace pasar un flujo conocido del gas muestra por el sistema durante un tiempo establecido para que se capturen los suficientes analitos para lograr alta concentración. Es aquí donde se carga en programa que controla la conmutación de la válvula de 6 vías y los parámetros de medida del GC-MS (Estado Ready del GC-MS).

Purga- Terminado el tiempo de adsorción establecido, la válvula de 6 vías se mantiene en la misma configuración de *standby*, y se pasa un flujo de un gas inerte (Helio o Nitrogeno) a 1 bar de presión, para limpiar la tubería de los residuos de analitos que no han sido atrapados, de forma que estos no interfieran con la medida del factor de concentración.

Desorción- En esta etapa la válvula de 6 vías cambia a **Posición 2** (ver Figura 4.5b), controlada mediante el software del GC-MS durante un tiempo de 30 seg, durante este tiempo el concentrador es calentado por medio del pulso eléctrico a una temperatura $\approx 250^{\circ}\text{C}$. En este punto, el analito es liberado por el concentrador para ser inyectado a la columna del GC-MS.

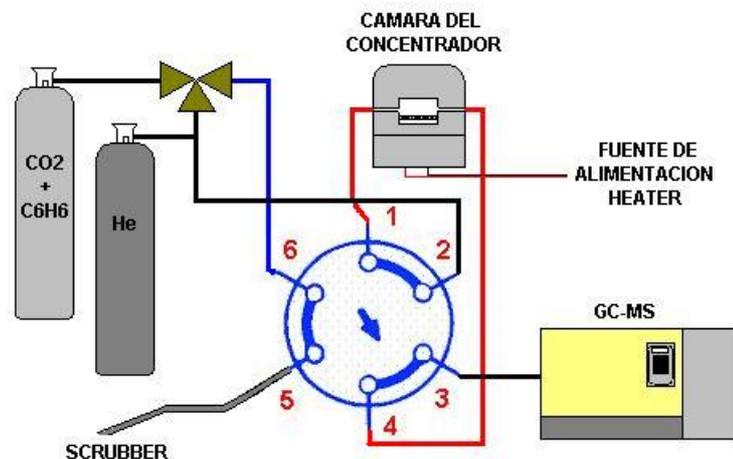


Figura 4.5b.- Válvula de 6 vías en posición 2.

Para comprobar que el concentrador ha liberado completamente los analitos que tenía atrapados, se realiza una segunda desorción donde se cuantifica el remanente de analito que pudo no ser liberado el la primer desorción y pueda provocar efectos de memoria en las siguientes mediciones; a su vez esto nos sirve como limpieza del concentrador antes de las siguientes adsorciones siguiendo el mismo proceso.

4.2.3.- Procedimientos de caracterización

Para la caracterización de los concentradores se desarrollaron 2 procedimientos de medida; el primero de ellos fue el que se empleó con las primeras medidas para conocer el funcionamiento de los concentradores y el sistema en general.

El segundo de ellos se empleó para la caracterización, más a fondo, de los diferentes tipos de materiales y configuraciones de concentradores.

4.2.3.1- Procedimiento de Caracterización 1

Este procedimiento esta compuesto de dos etapas. La primera de ellas consiste en realizar varios análisis a la botella calibrada de benceno (blancos de botella) con la que se van a hacer las pruebas de concentración, empleando para ello la cámara del concentrador vacía para inyectar el mismo volumen de gas. De cada uno de los picos cromatográficos obtenidos se integra su área empleando el software del GC-MS; de todas las áreas obtenidas se saca un valor promedio (AP), el cual emplearemos como referencia de la concentración original de nuestra botella.

Para la segunda etapa, colocaremos el concentrador a caracterizar en la cámara, al cual se le realiza un ciclo de purga para eliminar los contaminantes que pudieran estar adsorbidos y puedan interferir con la medida; a continuación se hace pasar un flujo deseado de $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, durante un tiempo determinado (para las primeras pruebas se empleó un flujo de 100 mL/min y 10 minutos de absorción). Después de la etapa de absorción se realiza una purga con helio o nitrógeno (1 minuto aproximadamente), para eliminar el benceno que queda en las tuberías para que este no interfiera con el adsorbido y nos de una medida errónea.

Para realizar la desorción, se debe alimentar el calefactor en el momento en que conmuta la válvula de 6 vías, para lo cual debemos tener cuidado de que el contacto eléctrico entre el heater y la cámara este garantizado.

La válvula estará activa durante el tiempo programado por el software del GC-MS (30 segundos para la mayoría de las medidas); una vez pasado este tiempo la válvula regresara a su estado de reposo, debiendo desconectar la alimentación.

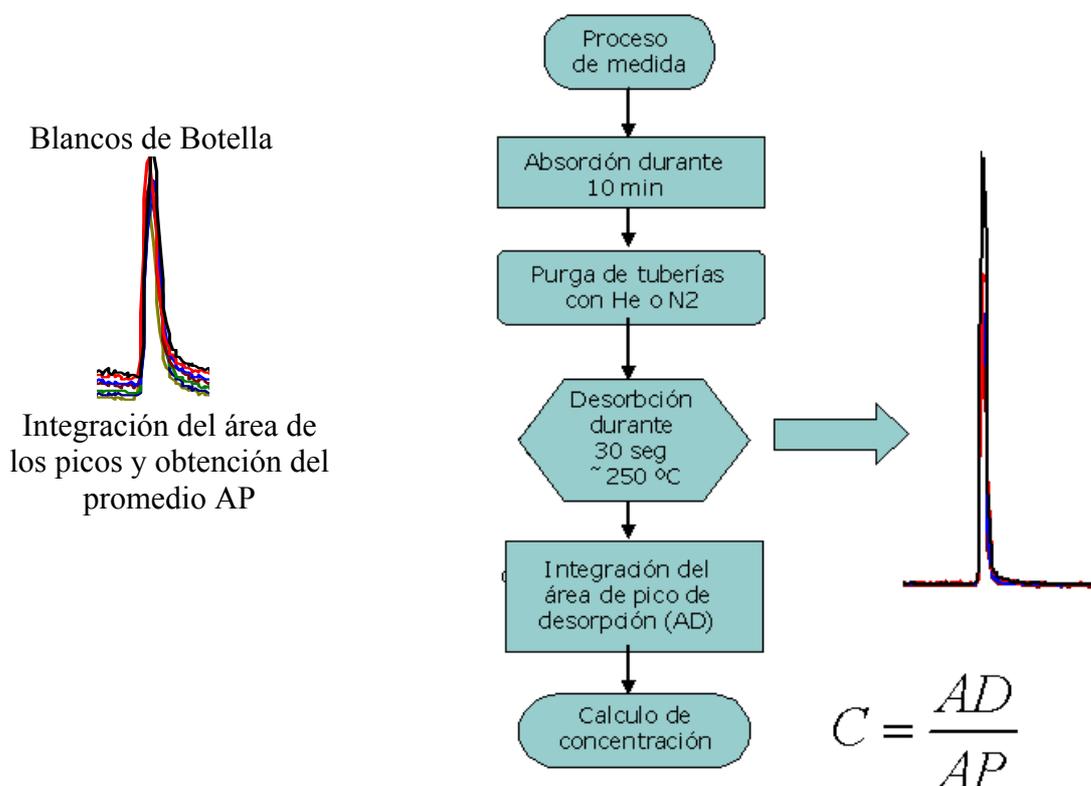


Figura 4.6.- esquema de proceso de caracterización 1.

Obtenido el pico cromatográfico de la desorción, se debe integrar su área (AD), con la cual calcularemos el factor de concentración alcanzado.

Con este procedimiento, podemos realizar varias medidas de adsorción empleando el mismo promedio de blancos de botella.

En la *Figura 4.6*, se muestra de forma esquemática el proceso de medida.

4.2.3.2.- Procedimiento de Caracterización 2

Para este procedimiento de medida, primeramente se toma un blanco de botella empleando una cámara vacía, se integra el área de pico cromatográfico (A1); después empleando una segunda cámara con el concentrador colocado, se realiza el proceso de adsorción como se describió en el procedimiento 1 y realizando la integración del pico cromatográfico (AD).

Posterior a este se toma un nuevo blanco con la cámara vacía, integrando su área (A2).

Teniendo todos los datos, se calcula la concentración alcanzada, dividiendo el valor del pico de desorción entre el promedio de los dos blancos.

Este método se ideó, debido a que se observaron pequeñas diferencias entre los valores de los blancos, que pudieran afectar en la obtención del factor de concentración.

Con este método, mejoramos el proceso de medida controlando las diferencias que existen entre cada uno de los blancos obtenidos, reduciendo el error que se pudiera ocasionar. En la *Figura 4.7*, se muestra el esquema de caracterización 2.

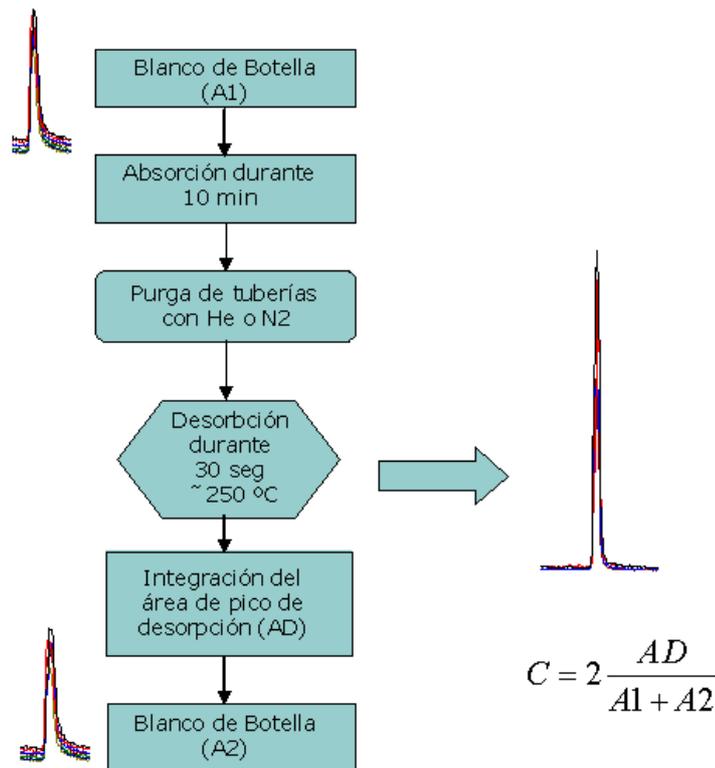


Figura 4.7.- esquema de proceso de caracterización 2.

4.3.- Descripción del sistema de sensores

En este apartado se describe el funcionamiento de los preconcentradores fabricados, acoplados a sensores de gases de óxidos metálicos (micro-hot-plates). El objetivo es aumentar la respuesta de los sensores considerando que la concentración de analito es muy superior durante la desorción del preconcentrador. Para esta finalidad se emplearon dos sistemas, comúnmente usados en la caracterización de sensores de gases.

4.3.1.- Sistema de Recirculación

En este caso se empleó un sistema de concentración y medida, basado en evaporación y recirculación de compuestos orgánicos volátiles (ver Figura 4.8).

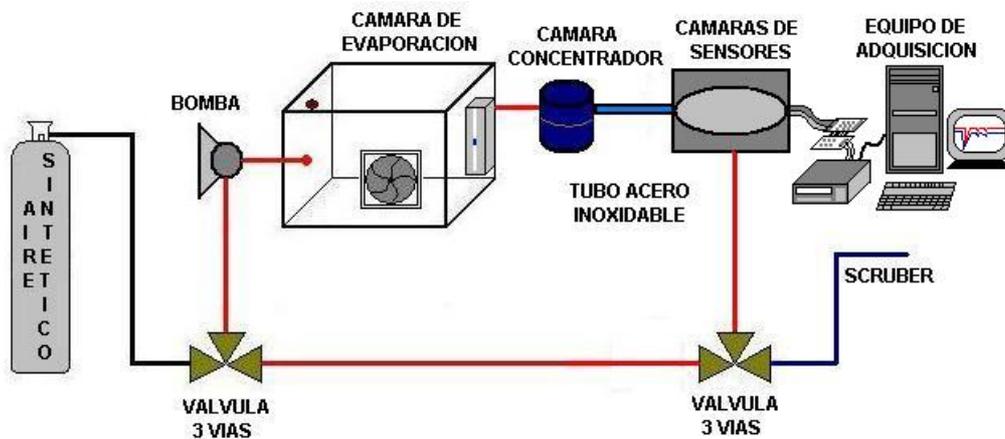


Figura 4.8.- Sistema de recirculación.

En este sistema la concentración del gas se genera evaporando una determinada cantidad de líquido inyectado en un recipiente con volumen de 5 litros. Mediante una bomba de vacío se hace circular el aire hacia la cámara de los sensores a través de un circuito cerrado. Una vez realizada la medida, se limpia el circuito mediante aire sintético procedente de una botella.

Al recipiente en el que se evapora el analito a medir se le adaptó un ventilador para mejorar la evaporación, y se instaló a su salida un rotámetro para controlar el flujo del gas hacia las cámaras de concentración y sensores.

El equipo de adquisición de datos está conformado por un ordenador de mesa, un multímetro digital AGILENT y las tarjetas de interfaz y alimentación de los sensores que se muestran en la Figura 4.9.



Figura 4.9.- Tarjetas de alimentación, adquisición y cámara de sensores.

Los sensores utilizados para este estudio son de tipo micro-hot-plate, de oxido de estaño dopado con oro, platino y paladio ($\text{SnO}_2 + \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$) [8]. En algunas pruebas se utilizó adicionalmente un sensor comercial de la casa FIGARO (modelo TGS822) [9] en serie, para poder comparar la respuesta de ambos.

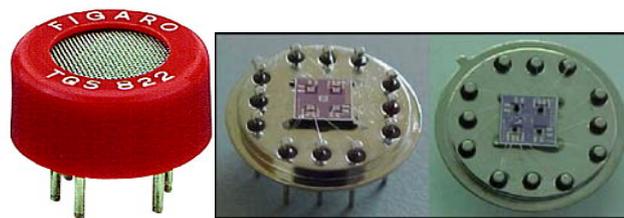


Figura 4.10.- Sensores utilizados en las pruebas.

En la Figura 4.11, puede observarse que el flujo de salida de la cámara del concentrador se introduce en las cámaras del sensor comercial y de los sensores micro-hot-plate, colocadas en serie.

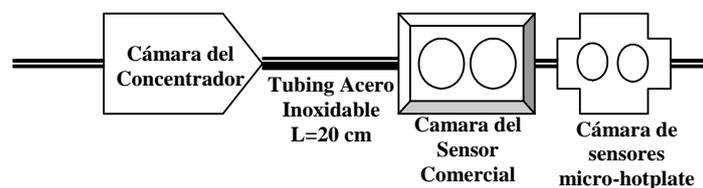


Figura 4.11.- Distribución de las cámaras.

Las Figura 4.12 y 4.13, muestran las dos interconexiones de las cámaras

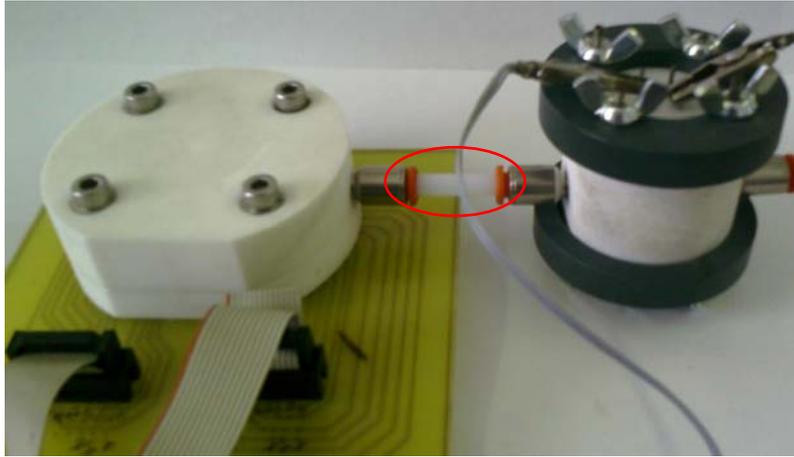


Figura 4.12.- Conjunto de cámaras y conexiones.



Figura 4.13.- Conjunto de cámaras con su conexionado de acero inoxidable.

4.3.2.- Descripción de los ciclos de adsorción y desorción

El proceso de adsorción es el siguiente:

- Seleccionar una temperatura adecuada de trabajo para los sensores (250, 350 y 450 °C).
- Llenar con aire sintético el circuito.
- Poner en marcha la bomba y cerrar las válvulas de 3 vías para crear un circuito cerrado para que circule el aire.
- Ajustar el flujo de salida de la cámara (200 ml/min), que será el empleado para la absorción.
- Activar el sistema de medida.
- Esperar el tiempo necesario para la estabilización de los sensores.
- Por medio de una jeringa, inyectar una concentración conocida del compuesto o mezcla de compuestos (p.e. BETX -Benceno, Tolueno y Xileno-) que se desea concentrar, dejándola recircular un determinado tiempo.

Proceso de medida:

- Purgar todo el sistema con aire sintético, abriendo las válvulas de 3 vías para tener una vía de salida (Scrubber), manteniendo el flujo de adsorción.
- Activar el sistema de medida.
- Esperar la estabilización de los sensores.
- Calentar el concentrador hasta la temperatura de desorción, aplicando la tensión adecuada al calefactor del mismo.
- Realizar subsecuentes desorciones.

4.3.3.- Circuito de pruebas con controladores de flujo másico

Otro sistema empleado para evaluar el comportamiento del concentrador acoplado a los sensores de óxidos metálicos, es utilizando un circuito en el que los contaminantes son controlados por controladores de flujo másico. Con este sistema se pueden controlar los flujos del gas portador y los gases contaminantes de manera más eficiente, y a su vez variar la concentración del contaminante para realizar medidas a concentraciones menores.

En la *Figura 14*, se muestra un esquema del circuito neumático empleado

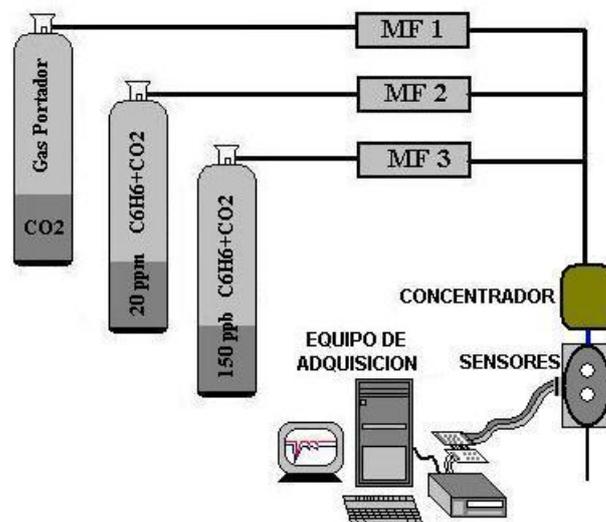


Figura 4.14.- Sistema de medida empleando controladores de flujo másicos.

Los controladores de flujo utilizados para estas pruebas, son de la casa Bronkhorst controlados por ordenador.

- MF1: Flujo máximo de 400 sccm
- MF2: Flujo máximo de 100 sccm
- MF3: Flujo máximo de 15 sccm

Con este sistema se puede probar el funcionamiento del concentrador a diversas concentraciones de benceno obtenidas desde botellas calibradas; las dos botellas con las que se ensayó tenían concentraciones de 20 ppm y 150 ppb de benceno, y como gas portador se empleó CO₂.

Con este experimento, se pretende demostrar que la utilización del concentrador ha mejorado de forma sensible la respuesta de los sensores.



Figura 4.15.- Fotografía del circuito de mass-flow empleados.

4.3.4.- Descripción del proceso de adsorción y medida

- Seleccionar una temperatura adecuada de trabajo para los sensores (250, 350 y 450 °C).
- Seleccionar el flujo de trabajo, y esperar la estabilización de los sensores.
- Programar los controladores de flujo másico, de forma que pase el flujo adecuado durante el tiempo requerido.
- Estabilizar nuevamente los sensores, y dar el pulso eléctrico al calefactor del concentrador para liberar el benceno concentrado.
- Realizar dos desorciones adicionales, con el objetivo de que el benceno se haya liberado por completo.

4.4.- Conexión para concentradores en volumen

Para este tipo de concentradores, fue necesario idear una forma diferente de conexiones, ya que debido a su tamaño y estructura no era posible emplear las que se tenían para los concentradores de sustrato plano.

Se emplearon diversos tipos de conexiones para los concentradores de rejilla y las espirales, utilizando diferentes elementos diseñados para la implementación de circuitos neumáticos e hidráulicos para el manejo y análisis de muestras.

La *Figura 4.16*, muestra las conexiones empleando mini tubos y mini conexiones de teflón y trozos de columna cromatográfica.

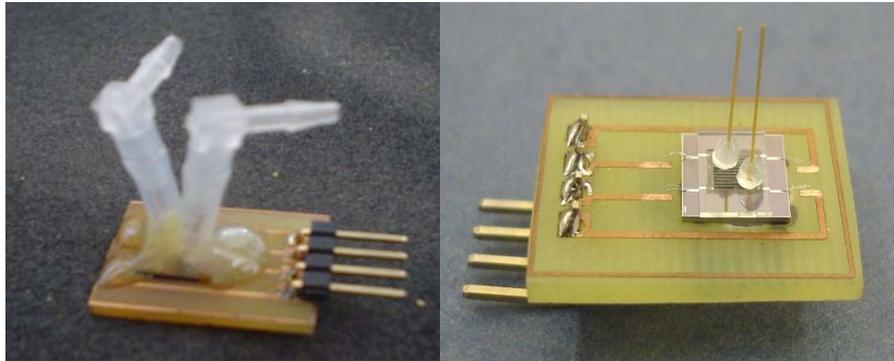


Figura 4.16.- Conexiones del Concentrador de Rejilla.

Este tipo de conexiones, aparte de ser muy laboriosa su implementación, presentaban gran cantidad de fugas teniendo que repararse a menudo. Además, se vio que el pegamento utilizado para su conexión contaminaba el interior del concentrador. Otra de las opciones empleadas, y que finalmente dio mejores resultados fue emplear agujas para Insulina, o también agujas empleadas para la deposición de materiales por Drop-Coating.

Este tipo de conexiones, se emplearon tanto para los concentradores de rejilla como para los concentradores en espiral. Estas conexiones, además de permitirnos realizar de manera más fácil y rápida la conexión neumática, permiten realizar también la conexión eléctrica del Heater.

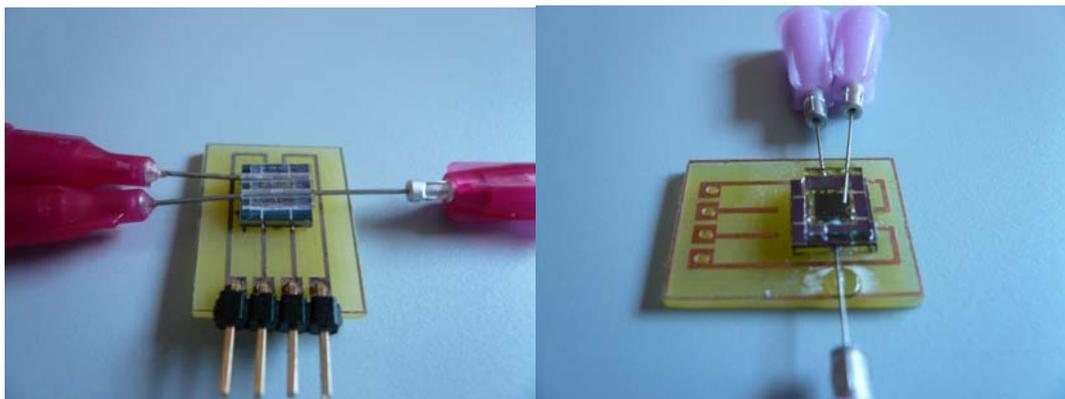


Figura 4.17.- Conexiones de concentrador de rejilla empleando agujas.

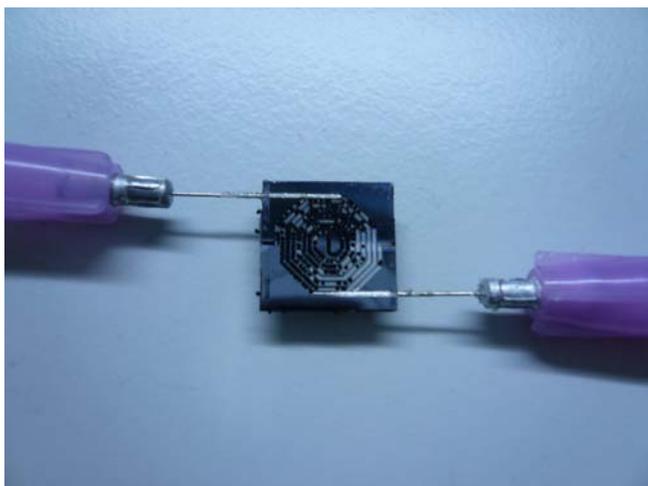


Figura 4.18.- Conexiones de un concentrador en espiral.

Para la conexión de los concentradores con los sistemas de medida, se emplearon válvulas de 3 vías, empleadas habitualmente en medicina, en la administración de soluciones y medicamentos a los pacientes; un ejemplo de ellas se observa en la *Figura 4.19*.

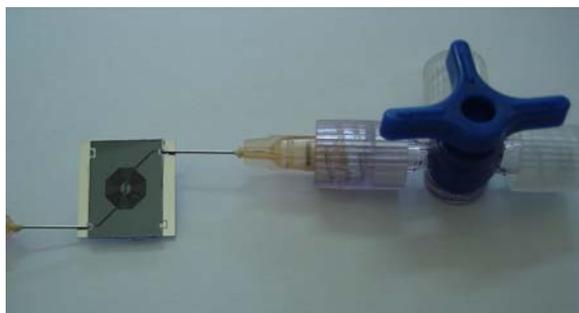


Figura 4.19.- Válvula para conexión a los sistemas.

Finalmente, en la *Figura 4.20* muestra uno de los concentradores colocado en el sistema GC-MS para su caracterización



Figura 4.20.- Concentrador colocado en el GC-MS.

Referencias

- [1] Position Electric Actuator Instruction Manual
<http://www.vici.com/support/manuals/2pact.pdf>
- [2] Multi-adsorbent preconcentration/focusing module for portable-GC/microsensor-array for análisis of complex vapor mixture. Chia Jung Lu and Edward T. Zellers *Analyst*, 2002, 127, 1061-1068
- [3] Multiple-Stage microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography system, W.-C. Tian, K. L. Chan, C.-J. Lu, S. W. Pang and E. T. Zellers, *Journal of Microelectromechanical systems*, Vol. 14, No. 3, June 2005
- [4] A dual-adsorbent preconcentrator for a portable indoor-VOC microsensor system, C.-J. Lu and E. T. Zellers, *Analytical Chemistry*, Vol. 73, No. 14, July 15, 2001, 3449
- [5] Microfabricated preconcentrator-Focuser for a microscale gas chromatograph, W.-C. Tian, S. W. Pang, C.-J. Lu and E. T. Zellers, *Journal of Microelectromechanical systems*, Vol. 12, No. 3, June 2003
- [6] Application of microtrap-GC for continuous monitoring of organic emissions from a catalytic incinerator, W. Chen, Y. H. Xu and S. Mitra, *Journal Microcolumn Separations*, 11(3) 239-245, 1999
- [7] Microtrap interface for on-line mass spectrometric monitoring of air emissions, S. Mitra, C. Feng, L. Zhang, W. Ho and G. McAllister, *Journal of mass spectrometry* 34, 478-485, 1999
- [8] Influence of the doping material on the benzene detection, Ivanov, P.; Blanco, F.; Gracia, I.; Sabate, N.; Vilanova, X.; Correig, X.; Fonseca, L. Figueras, E.; Santander, J.; Rubio, R.; Cane, C. *International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, 2006. ASDAM apos;06. Volume , Issue , Oct. 2006 Page(s):185 – 188
- [9] TGS 822 Data sheet Figaro
<http://www.sensorsandtransmitters.com/pdfs/822.pdf>
- [10] Simple system for part-per-billion-level volatile organic compound analysis in groundwater and urban air. Ljubov Morris, Daren J. Caruana and David E. Williams, *Measurement Science and Tecnology* 13 (2002) 603-612

CAPÍTULO 5

Caracterización de los preconcentradores

- 5.1.-Introducción
- 5.2.- Caracterización de los preconcentradores sobre sustratos planos de Al₂O₃ mediante el sistema GC-MS.
 - 5.2.1.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo A
 - 5.2.2.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo B
 - 5.2.3.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo C
 - 5.2.4.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Carbo-pack X
 - 5.2.5.- Conclusiones de los Materiales Analizados
 - 5.2.6.- Análisis de la eficiencia de desorción en desorciones subsecuentes
- 5.3.- Resultados de preconcentradores planos sobre membranas
 - 5.3.1.- Resultados del Concentrador de Rejilla
 - 5.3.1.1.- Resultado para el preconcentrador con Carbo-pack X
 - 5.3.1.2.- Resultados del preconcentrador de rejilla con Materiales Tipo A y C
 - 5.3.1.3.- Resultados para Material Tipo A
 - 5.3.1.4.- Resultados para Material C
 - 5.3.1.5.- Optimización del conexionado y estudio de la distribución de flujos
 - 5.3.2.- Resultados del Concentrador en Espiral
 - 5.3.2.1.- Resultados para Carbo-pack X
 - 5.3.2.2.- Resultados para Materiales Tipo A y C
 - 5.3.3. Ensayos preliminares con zeolitas
- 5.4.- Resultados con Sensores de Óxidos Metálicos
 - 5.4.1.- Desorción de Benceno con sistema de flujo continuo
 - 5.4.2.- Desorción de benceno con sistema de recirculación
 - 5.4.3. Microsistema concentrador espiral-sensores
- 5.5.-Referencias

5.1.- Introducción

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los distintos materiales adsorbentes, y configuraciones de preconcentradores desarrollados para la adsorción de benceno y otros compuestos orgánicos.

La principal caracterización de los materiales se realiza con el sistema GC-MS, el cual permite conocer el compuesto que se está desorbiendo con toda seguridad, y es posible obtener datos de factores de concentración en función de los flujos y tiempos de adsorción. La finalidad de estas pruebas es conocer el comportamiento de los diferentes tipos de materiales adsorbentes depositados sobre un sustrato de alumina, determinando el mejor flujo para la adsorción.

Otro de los objetivos es verificar si la técnica empleada de deposición de materiales adsorbentes sobre membranas presenta unos resultados equivalentes en relación a la deposición de adsorbentes sobre sustratos planos.

Una vez caracterizados los sustratos planos, tanto los de alumina (que se utilizan básicamente para caracterizar los diferentes materiales adsorbentes) como las membranas de silicio, se pasa a caracterizar los resultados de las dos estructuras que concentran en volumen: el concentrador en espiral y el concentrador de rejilla.

5.2.- Caracterización de los preconcentradores sobre sustratos planos de Al_2O_3 mediante el sistema GC-MS

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de diferentes materiales adsorbentes basados en carbón activo. La caracterización se ha realizado depositando los materiales sobre el sustrato de alumina. Los materiales caracterizados han sido los descritos en el *Capítulo 3* y etiquetados como A, B y C. También se han hecho pruebas con Carboxen 1000 para tener una referencia comercial conocida.

Para realizar la caracterización se empleó el sistema de GC-MS con una válvula de 6 vías, descrito en el *Capítulo 4*; con el cual se realizaron pruebas utilizando diferentes tiempos y flujos de adsorción, con el objetivo de determinar las mejores condiciones para la adsorción de benceno en el caso de utilizar un sustrato plano. Todas las medidas se han realizado utilizando una botella calibrada con 150 ppb de benceno en balance de CO_2 y un flujo de desorción de 100 mL, controlado por el mismo GC-MS. La temperatura de desorción empleada fue de ≈ 250 °C para todas las pruebas, aplicándola durante 30 segundos al concentrador.

Para este estudio se han caracterizado un total de 16 concentradores de diferentes materiales: 4 con el material A, 4 con el material B, 4 con el material C y 4 con carbopack X. En la *Tabla 5.1* aparecen las cantidades de material depositadas para cada concentrador.

Tabla 5.1.- Cantidad de material para cada concentrador.

| Material No. Concentrador | Cantidad de material depositado |
|------------------------------|------------------------------------|
| Material A1 | 0,3 mg |
| Material A2 | 0,3 mg |
| Material A3 | 0,3 mg |
| Material A4 | 0,3 mg |
| Material B1 | 1,3 mg |
| Material B3 | 1,5 mg |
| Material B5 | 1,0 mg |
| Material B6 | 1,5 mg |
| Material C1 | 0,4 mg |
| Material C2 | 0,4 mg |
| Material C3 | 0,5 mg |
| Material C4 | 0,3 mg |
| Material X1 | 2,6 mg |
| Material X2 | 2,6 mg |
| Material X3 | 2,2 mg |
| Material X4 | 2 mg |

Una vez preparado el concentrador, se procedió a la activación del carbón sometiéndolos en todos los casos a una temperatura de 300 °C durante 3 horas en ambiente de nitrógeno puro.

Como ya se comentó, se realizaron medidas a diferentes tiempos y flujos de adsorción. En las *Figuras 5.1* y *5.2*, se muestran el conjunto de respuestas obtenidas del GC-MS para un concentrador de *Material A*, manteniendo constante un flujo de 100 ml/min y con diversos tiempos de adsorción en el primer caso y fijando el tiempo de adsorción a 15 min. y variando el flujo gradualmente. Puede observarse que a medida que se aumenta, ya sea el flujo, ya sea el tiempo de adsorción, la cantidad de benceno liberado durante la adsorción se va incrementando sin llegar a saturarse. Sobre estos picos se han realizado los cálculos descritos en el capítulo anterior para llegar a determinar el factor de concentración en cada caso.

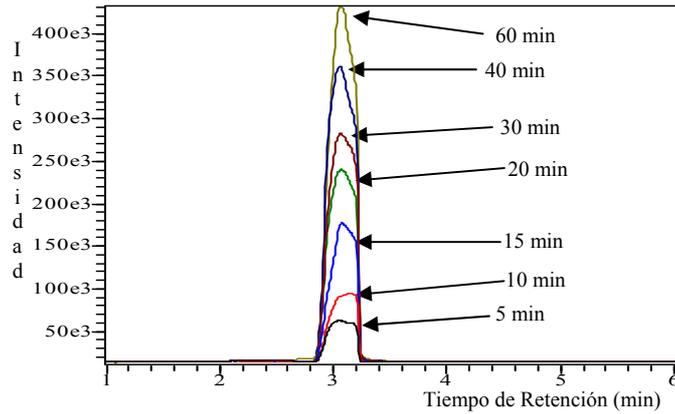


Figura 5.1.- Ejemplo de picos cromatográficos de desorciones.

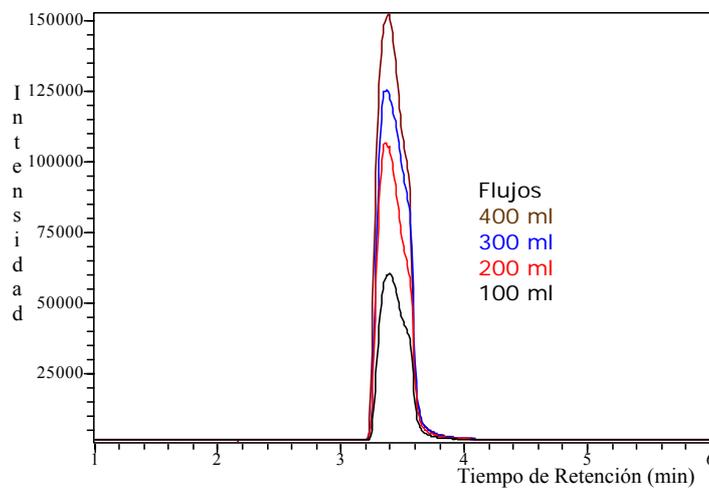


Figura 5.2: Respuestas del GC-MS a diferentes flujos de adsorción durante 15 min.

A continuación se presenta el estudio detallado de cada uno de los materiales analizados.

5.2.1.- Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo A

Este material fue seleccionado para iniciar los experimentos, por lo que el estudio es algo más exhaustivo que en los casos restantes. Se realizaron medidas variando el tiempo de adsorción entre 5 y 60 minutos para flujos de 100 y 200 ml/min. Posteriormente se hicieron medidas adicionales para un flujo de 400 ml/min, incrementando el tiempo de adsorción hasta 90 minutos para comprobar si se saturaba el concentrador. Los resultados obtenidos se muestran en la *Figura 5.3*, donde se reflejan la media y la desviación típica obtenida para el factor de concentración del conjunto de los 4 concentradores analizados.

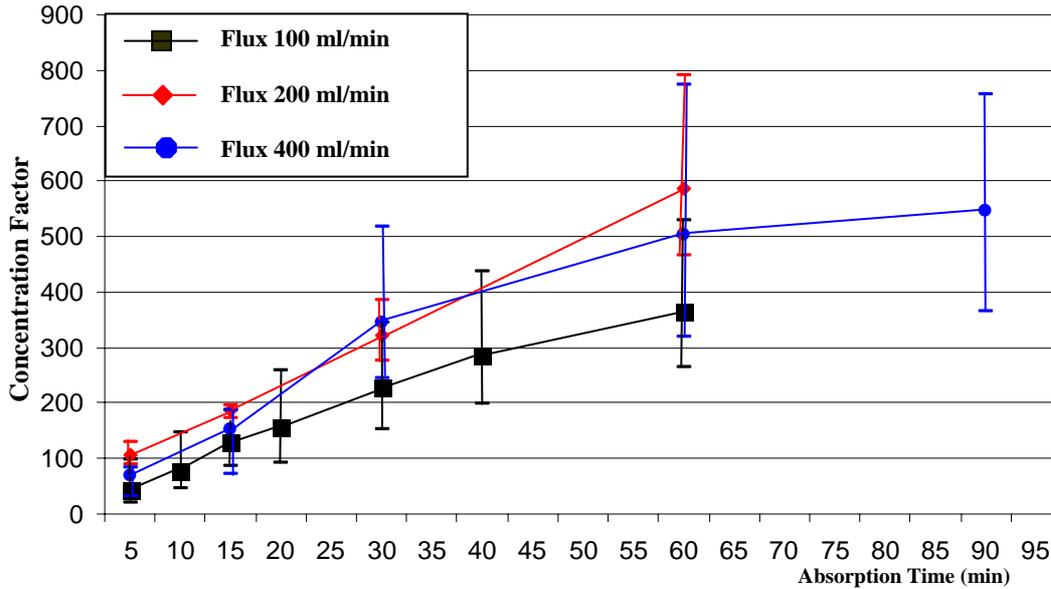


Figura 5.3.- Factor de concentración (media y desviación standard) para el **Material A** en función del tiempo de adsorción para diferentes flujos.

Como puede observarse en la *Figura 5.3*, para este material el mayor factor de concentración obtenido (en promedio) es aproximadamente de 600, lográndose con un flujo de 200 ml/min y un tiempo de adsorción de 60 minutos.

También puede verse en la *Figura 5.3* que, para un mismo tiempo de adsorción, al aumentar el flujo de 100 a 200 ml/min, el factor de concentración aumenta, como era de esperar, pues la cantidad de benceno que ha pasado por el material adsorbente se ha doblado. Sin embargo, puede verse también que si aumentamos el flujo de 200 hasta 400 ml/min, el factor de concentración apenas aumenta, siendo en ocasiones incluso menor. Este resultado nos lleva a pensar que, al aumentar el flujo hasta 400 ml/min, aunque la cantidad de benceno que pasa por el concentrador es mayor, la velocidad de paso es demasiado elevada, no permitiendo que el benceno se absorba eficientemente en los poros internos de los granos de carbón. Por ello el factor de concentración no se incrementa como era de esperar. Por tanto, no tiene sentido utilizar flujos tan altos. Para este flujo de 400 ml/min se ha incrementado el tiempo de adsorción hasta los 90 minutos, comprobándose que, aunque se observa una cierta saturación de la tendencia creciente del factor de concentración con el tiempo de adsorción, la tendencia creciente no se trunca, con lo cual podemos concluir que no se ha llegado al límite de la capacidad de adsorción del material. Sin embargo, la utilización de tiempos de adsorción tan elevados no tienen sentido en el contexto de un concentrador para un sistema de análisis. Por ello podemos asegurar que para la aplicación deseada no se tendrá problemas de saturación del material.

Considerando que en un futuro los concentradores se implementaran en membranas de silicio (micro-hot-plates), es interesante conocer el factor de concentración por unidad de área, para poder estimar el área necesaria para poder fijar un determinado factor de concentración. Tomando el factor de concentración promedio máximo para este material, que es de 600, y el área del concentrador, de 16 mm², se tiene que el factor de concentración es de un factor 37 por mm². En la *Tabla 5.2*, se muestra esta relación para cada flujo empleado.

Tabla 5.2.- Factor de Concentración y Factor de Concentración ponderado para el Material A.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC / mm ² | FC/cantidad material (0,3 mg) |
|---------------------|------------|----------------------|-------------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 360 | 22 | 1200 |
| 200 ml/min x 60 min | 600 | 37 | 2000 |
| 400 ml/min x 60 min | 500 | 31 | 1666 |

5.2.2.-Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo B

Para este material la caracterización se ha realizado empleando flujos de 100 y 200 ml/min, descartándose el flujo de 400 ml/min, dada la experiencia previa con el material *Tipo A*. Se han hecho medidas para tiempos de adsorción entre 5 y 90 minutos. Los resultados de la caracterización quedan recogidos en la *Figura 5.4*, donde se muestra el valor del factor de concentración promedio, así como su desviación típica para los diferentes tiempos de adsorción y flujos.

Los concentradores caracterizados en promedio, contienen 1,3 mg de material adsorbente (ver *Tabla 5.1*).

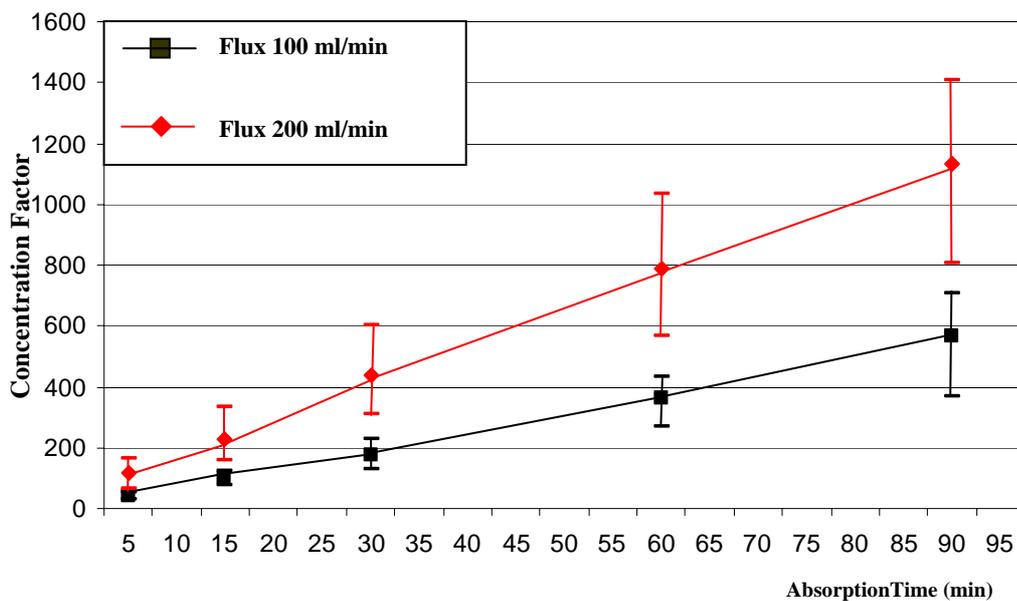


Figura 5.4.- Factor de concentración (media y desviación standard) para el Material B

en función del tiempo de adsorción para diferentes flujos.

Como se observa en la *Figura 5.4*, para este material el factor de concentración promedio mayor obtenido es aproximadamente 1100, lográndose con el flujo de 200 ml/min, con un tiempo de adsorción de 90 minutos. Como era de esperar, el valor de los factores de concentración obtenidos para el flujo de 100 ml/min son aproximadamente la mitad de los obtenidos para el flujo de 200 ml/min, lo cual confirma que no ha aparecido el efecto observado para el *Material A* al pasar de 200 a 400 ml/min. Además, se conserva que el comportamiento del factor de concentración con el tiempo de adsorción es prácticamente lineal, no mostrando signos de saturación. Por tanto, podemos asegurar que para esta configuración el flujo de 200 ml/min es adecuado.

Para poder realizar una comparación entre este material y el anterior, observamos que el factor de concentración obtenido para 60 minutos para el flujo de 200 ml/min es de 800 aproximadamente, sólo ligeramente superior que para el *Material A*. Así pues la capacidad de adsorción de ambos materiales es bastante parecida.

Al igual que en el caso anterior se ha evaluado el factor de concentración por unidad de superficie y por cantidad de material, resultados que se recogen en la *Tabla 5.3*.

Tabla 5.3.- Factor de Concentración y Factor de Concentración ponderado para el Material B.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC / mm ² | FC/cantidad material (1,3 mg) |
|---------------------|------------|----------------------|-------------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 360 | 22 | 276 |
| 200 ml/min x 60 min | 800 | 50 | 615 |

5.2.3. Respuesta de los preconcentradores fabricados con Material Tipo C

Para este material se ha realizado la misma caracterización que se ha realizado para el material anterior. En la *Figura 5.5*, se puede observar el valor promedio del factor de concentración obtenido, así como su desviación standard.

Los concentradores caracterizados en promedio, contienen 400 µg de material adsorbente (*ver tabla 5.1*).

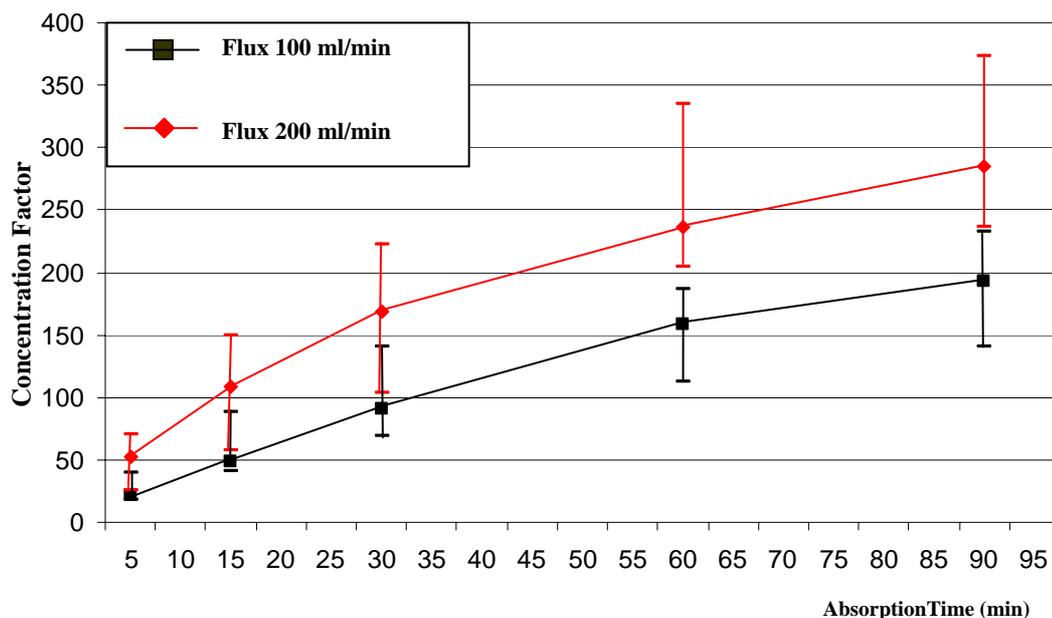


Figura 5.5.- Factor de concentración (media y desviación standard) para el **Material C** en función del tiempo de adsorción para diferentes flujos.

Comparando la gráfica de la *Figura 5.5* con las de las *Figuras 5.3* y *5.4* se puede observar que el factor de concentración para este material es, en general, menor que para los casos anteriores. El máximo valor obtenido es de 285 para un el flujo de 200 ml/min, en un tiempo de 90 minutos. Si comparamos los valores del factor de concentración para 100 ml/min con los obtenidos para 200 ml/min, podemos observar que al doblar el flujo, no se ha doblado el factor de concentración como era esperable. Este hecho nos lleva a pensar que el flujo de 200 ml/min es demasiado elevado para optimizar la adsorción del benceno en los poros internos de los granos de carbón. Sin embargo, el factor de concentración aumenta al aumentar el tiempo de adsorción, sin mostrar signos claros de saturación.

Al igual que en los casos anteriores, para poder realizar un estudio comparativo mejor se han evaluado tanto el factor de concentración por unidad de superficie como el factor de concentración por cantidad de material depositado. Los resultados quedan resumidos en la *Tabla 5.4*.

Tabla 5.4.- Factor de Concentración y Factor de Concentración ponderado para el **Material C**

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC / mm ² | FC/cantidad material (0,4 mg) |
|---------------------|------------|----------------------|-------------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 160 | 10 | 400 |
| 200 ml/min x 60 min | 240 | 15 | 600 |

5.2.4. Respuesta de los preconcentradores fabricados con Carbopack X

Finalmente, como parte de la caracterización de los materiales adsorbentes, se incluyó un material comercial: Carbopack X, con la finalidad de poder comparar los resultados de las caracterizaciones de los materiales experimentales y poder determinar la eficiencia de éstos para concentrar benceno.

La *Figura 5.6* muestra el promedio de los resultados obtenidos para el factor de concentración en la caracterización de los diferentes concentradores fabricados con este material, así como la desviación estándar.

Como se observa en la gráfica de la *Figura 5.6*, los mejores factores de concentración se obtienen con el flujo de 100 mL/min, contrariamente a lo que cabría esperar. Este resultado es completamente distinto al obtenido para los otros materiales. Esto puede ser debido a la forma física de las partículas de este material, que puedan requerir un flujo menor que permita la difusión del gas en el interior de ellas.

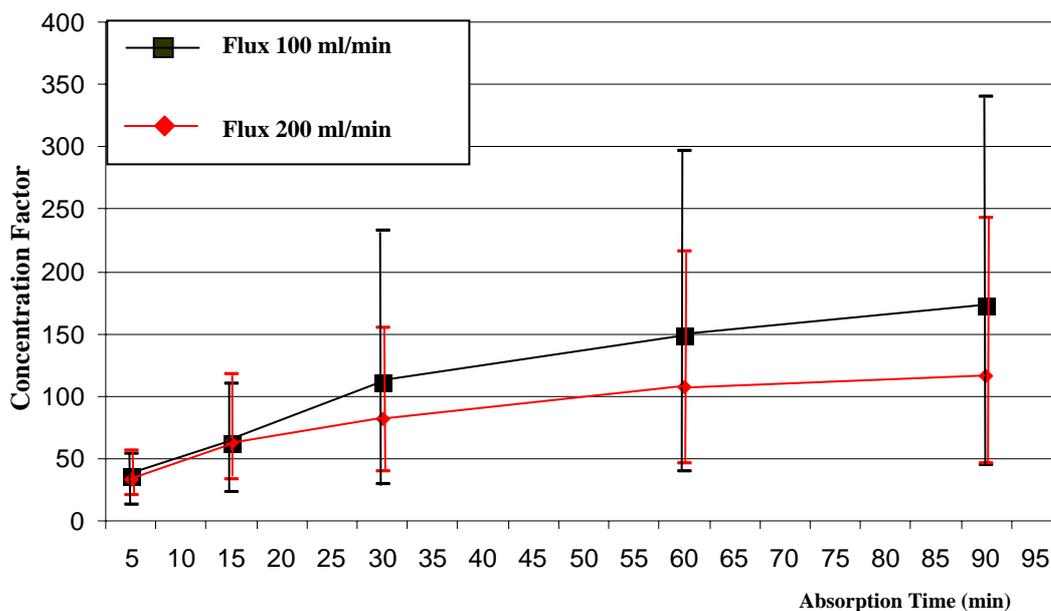


Figura 5.6.- Grafica de desviación estándar para el Carbopack X.

Para poder comparar las prestaciones de adsorción de este material con los demás, se han recogido en la Tabla 5.5 los factores de concentración obtenidos para ambos flujos con un tiempo de adsorción de 60 minutos. Se observa que el factor de concentración para 100 ml/min (es mejor, puesto que las prestaciones se reducen al aumentar el flujo) es comparable al obtenido para el Material C con el mismo flujo. Obviamente, aunque el comportamiento en cuanto a factor de concentración del Material C sea equivalente al del Carbopack X para el flujo de 100 ml/min, el Material C tiene la ventaja que

aumentando el flujo a 200 ml/min se puede incrementar el factor de concentración. En la Tabla 5.5, también se refleja el factor de concentración ponderado por la cantidad de material, teniendo en cuenta que los concentradores caracterizados en promedio, contienen 2,35 mg de material adsorbente.

Tabla 5.5.- Factor de Concentración y Factor de Concentración ponderado para el Carbopack X.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC / mm ² | FC/Cantidad de material (2,35 mg) |
|---------------------|------------|----------------------|-----------------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 150 | 9 | 63 |
| 200 ml/min x 60 min | 107 | 6 | 45 |

Por tanto, podemos concluir que todos los materiales experimentales analizados (A, B y C) presentan, en general, mejores prestaciones que el carbón comercial en cuanto a la capacidad de adsorción de benceno. El carbón C presenta factores de concentración del mismo nivel que el Carbopack X para un flujo de 100 ml/min, sin embargo, si doblamos el flujo, las prestaciones del material tipo C es mejor que la del Carbopack X. Por otro lado, los Materiales A y B presentan factores de concentración parecidos, pero muy superiores a los del Carbopack X (en el caso del Material B son ligeramente superiores). Por tanto, para los nuevos materiales analizados se ha determinado que el mejor flujo para las condiciones de medida utilizadas es de 200 ml/min.

Por otro lado, si tenemos en cuenta el factor de concentración en función de la masa de material depositado, claramente el Material A presenta un comportamiento mejor: los factores de concentración son parecidos, pero la cantidad de material utilizado es menor en este caso.

Tales resultados no pueden ser correlacionados con las áreas superficiales de los adsorbentes correspondientes, de altos rendimientos que son los que tienen la superficie menos desarrollada. Sin embargo, se debe recordar que las características de adsorción están estrechamente relacionadas al volumen, distribución y tamaño de poros del material considerado, y que el área superficial es solo una característica que no explica los detalles de la estructura porosa.

Por lo tanto, dos materiales pueden tener tamaños diferentes de poros, y tener áreas superficiales similares, de manera tal que sus volúmenes de poros serán diferentes.

El Material A es el más microporoso, con un número mayor de microporos muy estrechos, teniendo la selectividad más alta para absorber benceno.

5.2.5.- Conclusiones de los Materiales Analizados

En la Tabla 5.6 se han resumido las características más relevantes de cada uno de los carbones analizados. Observando los parámetros obtenidos de la caracterización de los materiales, descrita en el Capítulo 3 y reflejada en la Tabla 5.1, sería de esperar una mayor capacidad de adsorción para el Material C (mayor área superficial, mayor volumen de los poros). Sin embargo, es el material que presenta un factor de

concentración menor. Si ponderamos el factor de concentración por la cantidad de material depositada, podemos observar que el factor de concentración es parecido al del Material B, pero muy inferior al Material A. Así pues, aunque el Material C presente, a priori, unas mejores características para la adsorción, su afinidad con el gas de test considerado, el benceno, es mucho menor que en los dos otros casos.

Para el Material A tenemos el caso diametralmente opuesto. A priori, era el material con peores características (menor área superficial y menor tamaño de poros). Sin embargo, una vez normalizado el factor de concentración por la cantidad de material depositada, observamos que, con diferencia, es el material con un factor de concentración mayor, por lo que se deduce que su afinidad con el benceno es mucho mayor que para los dos casos anteriores.

Sin embargo, el material que ha resultado ser más efectivo para la construcción de un concentrador plano con el método de depósito descrito en el Capítulo 3 ha sido el Material B. Aunque este material presentaba unas características iniciales intermedias comparadas con los otros dos materiales y que su afinidad con el benceno se ha demostrado inferior a la de Material A (aunque sí algo superior a la del Material C), el hecho de que por su morfología en forma de partículas de mayor tamaño que en los casos anteriores ha permitido la deposición de una cantidad de material mucho mayor que en el caso del Material A, dando como resultado los mayores factores de concentración.

Tabla 5.6.- Resumen de caracterización de materiales.

| Adsorbente/ Características | Tipo A | Tipo B | Tipo C | Carbopack X |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Área Superficial (m²/g) | 1300 | 1800 | 2600 | 250 |
| Volumen de microporos (cm³/g) | 0.54 | 0.74 | 1.13 | --- |
| Diametro de poro promedio (nm) | 0.62 | 2.08 | 3.37 | --- |
| Cantidad material | 0.3 mg | 1.3 mg | 0.4 mg | 0.4mg |
| FC Máximo | 600 @ 200 ml/min x 60 min | 800 @ 200 ml/min x 60 min | 240 @ 200 ml/min x 60 min | 150 @ 100 ml/min x 60 min |
| FC/mm² | 37 | 50 | 15 | 9 |
| FC/mg | 2000 | 615 | 600 | 63 |

Sin embargo, si se optimizara la deposición del adsorbente *Tipo A*, obviamente se mejoraría mucho la capacidad de adsorción para concentradores planos.

5.2.6.- Análisis de la eficiencia de desorción en desorciones subsecuentes

Para finalizar el estudio realizado a los materiales considerados, se verificó la cantidad de benceno residual que quedaba en los concentradores una vez realizada la desorción, lo cual podría traducirse en un posible efecto memoria. Según reporta SUPELCO en su guía para la selección de adsorbentes, una recuperación del 80% del total de analito adsorbido es un resultado típico y aceptable para los métodos de desorción térmica [1]. Para la realización de estas pruebas, se siguió el proceso de Caracterización 2 descrito en el **Capítulo 3**, adsorbiendo 150 ppb de Benceno en balance de CO₂ a un flujo 200 ml/min durante 60 minutos para realizar la primera desorción, desorbiendo durante 30 seg a 250 °C y flujo establecido por el programa del GC-MS de 100 ml/min. Para el caso del *Carbopack X*, se realiza esta prueba con el flujo de 100 ml/min durante 60 minutos, debido a que con este flujo se obtuvieron los mejores resultados. Las siguientes desorciones, se realizan 20 minutos después de la anterior, que es el tiempo que tarda el GC-MS en poder realizar nuevamente una medida, periodo de tiempo durante el cual no se pasa ningún flujo por la cámara del concentrador. Las condiciones de desorción fueron las mismas en todas las pruebas realizadas.

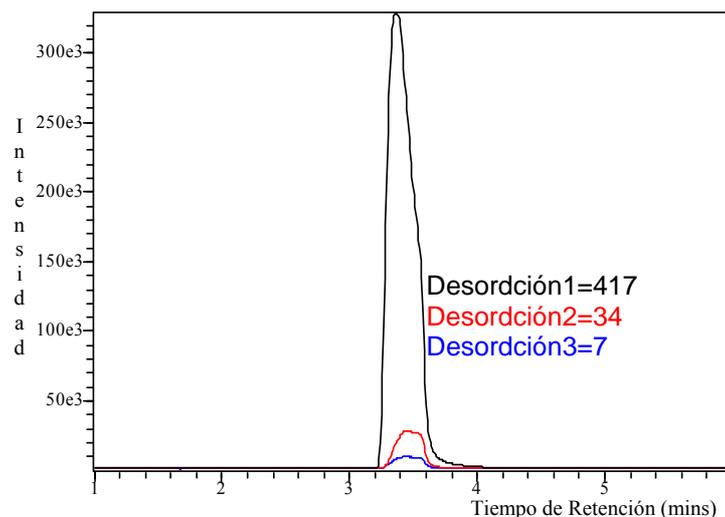


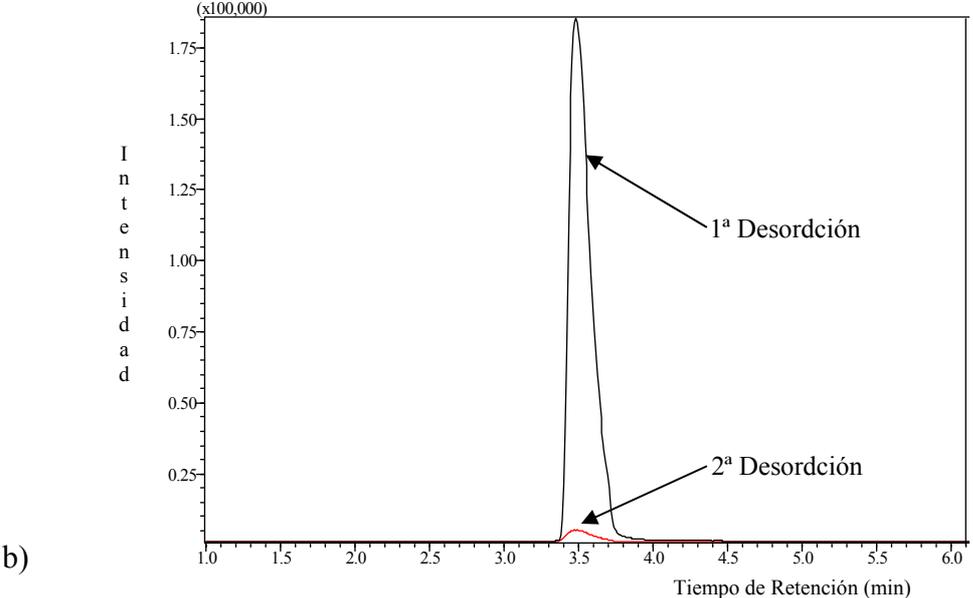
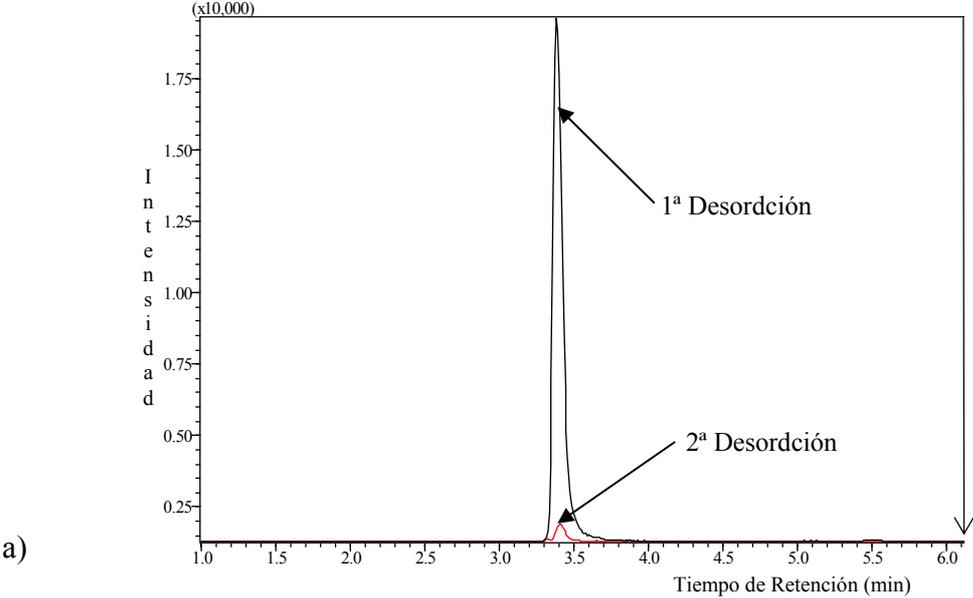
Figura 5.7.- Gráfica de desorciones subsecuentes.

En la *Figura 5.7*, se muestra los picos obtenidos de 3 desorciones consecutivas, junto con los factores de concentración obtenidos, para un concentrador de *Material A*.

Si despreciamos el analito desorbido en desorciones posteriores a la tercera (ésta última representa tan sólo un 1.7 % de la primera), podemos ver que la primera desorción representa más de un 90 % del total de analito adsorbido. Así pues, se cumple con creces el requisito del 80 % y podemos considerar que no tenemos un efecto memoria considerable.

Teniendo en cuenta que la tercera desorción representa un porcentaje despreciable del total, para los otros materiales se ha hecho el análisis para las dos primeras

desordciones. A continuación se presentan las graficas obtenidas para los diferentes materiales adsorbentes empleados.



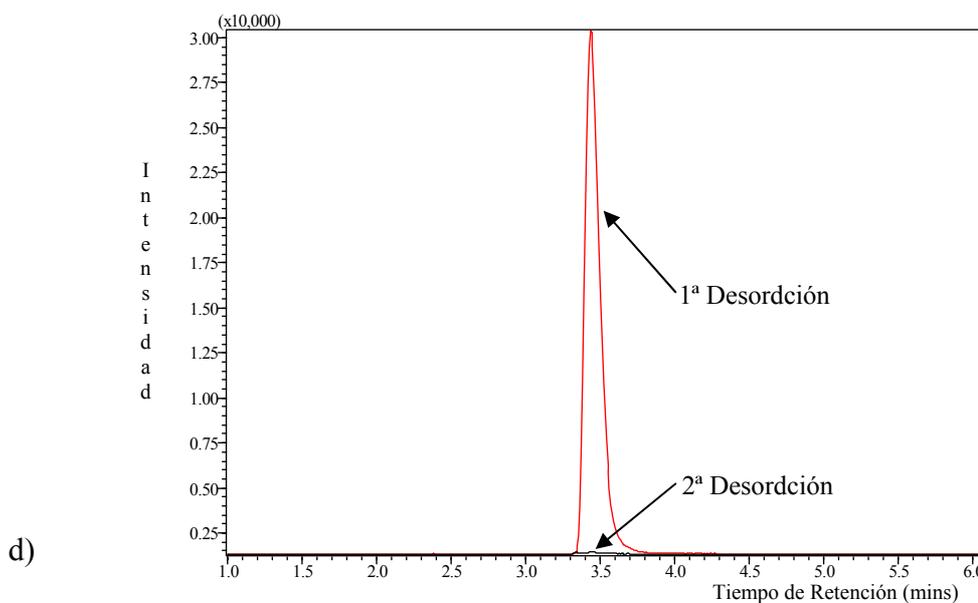
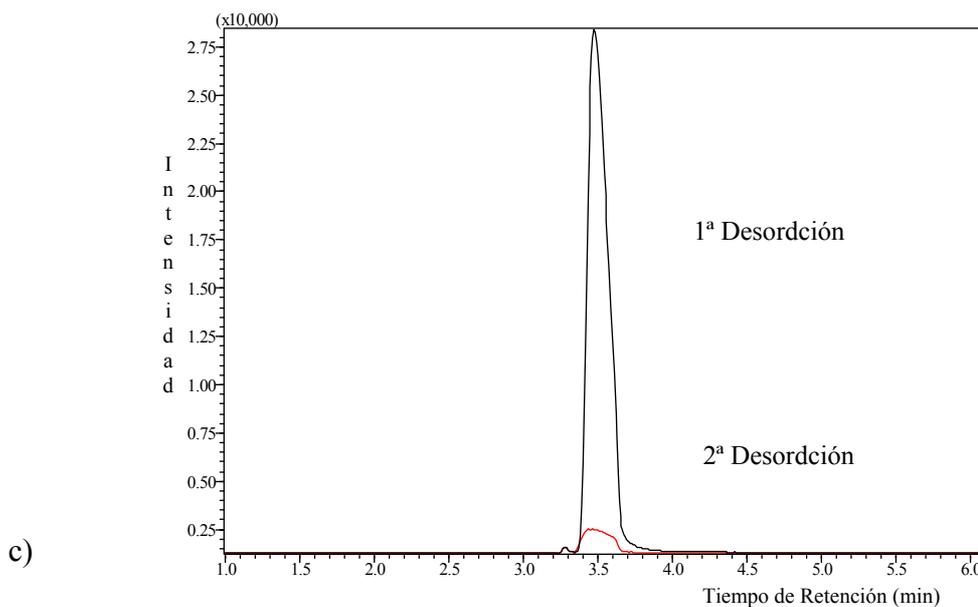


Figura 5.8.- Gráfico de los picos obtenidos en las dos primeras desorciones para los materiales: a) Carbo-pack X, b) Material A, c) Material B y d) Material C.

Como se puede observar en las graficas, las segundas desorciones son prácticamente insignificantes (inferiores al 10 %) para los 4 materiales analizados, lo que indica que la concentración benceno remanente en el concentrador es baja después de la primera desorción, evitando el efecto memoria que se pudiera presentar en una segunda adsorción.

Tabla 5.7.- Porcentajes del analito liberado.

| Material | Factor de concentración 1ª Desorción | Factor de concentración 2ª Desorción | Porcentaje de Analito Liberado |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Carbopack X | 148 | 10 | 93.3 % |
| Tipo A | 585 | 42 | 92.9 % |
| Tipo B | 785 | 69 | 91.3 % |
| Tipo C | 225 | 17 | 92.5 % |

Con esta caracterización, queda demostrado el correcto funcionamiento del preconcentrador para benceno, empleando diferentes flujos y tiempo de adsorción. Por lo tanto, el tiempo empleado para la desorción (30 seg) es suficiente para liberar casi la totalidad del benceno atrapado empleando una temperatura de $\approx 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2].

5.3.- Resultados de preconcentradores planos sobre membranas

Para comprobar si el procedimiento de depósito establecido para los substratos planos de alúmina descrito en el *Capítulo 3* es compatible con la tecnología microelectrónica utilizada para la creación de micro-hotplates, se prepararon muestras de concentradores utilizando los *materiales A y C* caracterizados anteriormente. El motivo de utilizar los *materiales A y C* en lugar de considerar el *material B* con el que se ha obtenido un factor de concentración mayor, ha sido el tamaño de las partículas.

Como no se ha dispuesto de membranas de grandes dimensiones, las pruebas se realizaron sobre membranas diseñadas para realizar sensores de gases. (Ver *Capítulo 3*). Cada encapsulado contiene 4 membranas, dos de $900 \times 900\ \mu\text{m}$ y dos de $450 \times 450\ \mu\text{m}$, dando un área total de $2\ \text{mm}^2$ que se emplean como preconcentrador.

Así pues, las áreas de las membranas disponibles eran demasiado pequeñas, para utilizar el material *tipo B*, con tamaños de partículas demasiado grandes. Debido al pequeño tamaño de las membranas, la cantidad de material depositado estaba por debajo del umbral de medida de la balanza de precisión utilizada (resolución de $0.1\ \text{mg}$), de manera que no fue posible determinar la cantidad de material depositado en cada una de ellas.

Para la caracterización de los concentradores creados sobre membranas, se empleó el mismo sistema de caracterización GC-MS (Ver *Capítulo 4*), con el procedimiento 2, por

la mayor fiabilidad observada en la caracterización de concentradores en sustrato plano. El único cambio sobre el sistema descrito ha sido la cámara del concentrador.

Esta cámara, fabricada en teflón, fue diseñada para contener 2 soportes TO8, uno para las membranas que actuarían como concentrador y otro para las membranas utilizadas como sensores. El volumen total interno de la cámara es de 508 μL , incluyendo las dos cavidades y sus canales internos de conexión. El volumen de cada cavidad individual es de 102 μL . En la *Figura 5.9* se muestra una imagen de la cámara utilizada.



Figura 5.9.- Cámara para el sistema Preconcentrador-Sensor.

Para las conexiones eléctricas de los sensores y concentradores, la cámara se coloca sobre una placa de circuito impreso. Para lograr la estanqueidad de esta cámara se emplearon dos juntas de goma: una para la parte media de la cámara y la otra para la parte inferior de la cámara, que esta en contacto con la placa de PCB. Para sellar las conexiones de eléctricas, se empleó un spray sellante, logrando con esto evitar las fugas de gas y pérdidas de presión en el circuito de trabajo del GC-MS. Para las conexiones neumáticas, se emplearon tubos de acero inoxidable de 1/8 de pulgada que es el mismo utilizado para las conexiones del GC-MS.

El voltaje aplicado a las membranas para estas pruebas, es el suficiente para alcanzar temperaturas sobre los 300 °C, que es una temperatura que nos garantiza la completa desorción del benceno.

Para el experimento, primeramente se colocaron dos soportes TO8 sin adsorbentes para realizar el blanco de botella. Para la adsorción se colocó un soporte TO8 con membranas depositadas y otro soporte TO8 sin capas adsorbentes, empleando los flujos de 100 y 200 ml/min durante 15 minutos.

En el estudio previo realizado a los materiales adsorbentes empleando sustrato plano, se ha estimado el Factor de Concentración/Unidad de Área, con lo que conociendo la

superficie de las membranas recubiertas de material, se ha podido evaluar el factor de concentración esperado para cada conjunto de concentradores. En la *Tabla 5.8* se muestran los valores esperados de concentración en cada caso.

Tabla 5.8.- Factores de Concentración estimados.

| Flujo/Tiempo | FC Sustrato Plano (1 mm ²) | FC estimado Membrana (2 mm ²) |
|-------------------|--|---|
| <i>Material A</i> | | |
| 100 ml x 15 min | 5 | 10 |
| 200 ml x15 min | 9 | 18 |
| <i>Material C</i> | | |
| 100 ml x 15 min | 2 | 4 |
| 200 ml x15 min | 3 | 6 |

En la *Figura 5.10* se muestran los picos de desorción obtenidos para el blanco de botella y los concentradores (conjunto de las 4 membranas $\approx 2 \text{ mm}^2$) implementados con el *Material A*, las condiciones de adsorción para esta prueba fueron empleando el flujo de 100 ml/min, por un periodo de 15 minutos. Los resultados obtenidos para este tipo de preconcentrador, nos indican que con esta configuración no logramos aumentar la concentración. Se puede observar que la respuesta de las desorciones es mucho menor al blanco de botella obtenido previamente. Este mismo comportamiento se obtuvo para todos los prototipos de este tipo concentrador con ambos materiales, llegándose en el mejor de los casos a obtener una respuesta casi igual al blanco de botella, al colocar dos soportes TO8 con membranas-concentradores en la cámara.

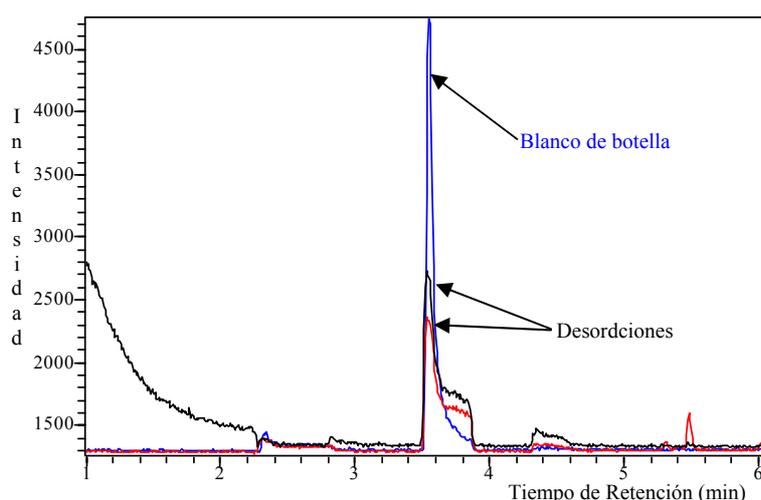


Figura 5.10.- Picos de desorción con membranas con Material A.

Por tanto, aunque inicialmente se esperaban factores de concentración cercanos a valores entre 10 y 20, dependiendo del flujo aplicado, el resultado experimental nos muestra que no podemos concentrar. Esto se puede justificar por dos motivos diferentes.

En primer lugar, si comparamos en la *Figura 5.11* las imágenes del material depositado sobre el sustrato de alúmina (que ha servido para estimar el factor de concentración esperado) y sobre las membranas de silicio, podemos observar que en éste último caso la deposición no ha sido tan homogénea como en el primero, por lo que se justificaría de esta manera que el factor de concentración fuera inferior al esperado.

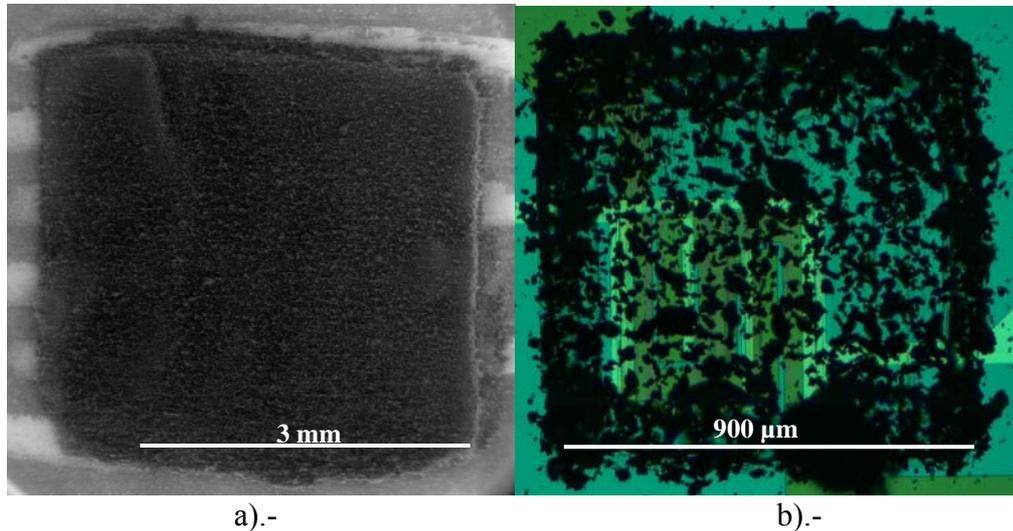


Figura 5.11.- Imagen comparativa de Material A a).- Substrato de Alumina, b).- Membrana.

Por otro lado, las membranas utilizadas están diseñadas para calentar sólo las membranas y que no pase calor al volumen de silicio. Por lo tanto, aunque la dimensión física de las membranas nos da un total de 2 mm^2 , no toda esa área se calienta a la temperatura necesaria, con lo que el área efectiva a efectos del preconcentrador sería menor.

Por lo tanto, de las pruebas realizadas se puede concluir que para obtener un microsistema concentrador-sensor integrado, basado en membranas sobre silicio, el tamaño de las membranas para el concentrador debería ser mucho mayor para conseguir una mejor deposición del material y alcanzar los factores de concentración necesarios. Por otro lado, debería optimizarse el diseño del calefactor para conseguir un área efectiva (aquella que realmente alcanza la temperatura adecuada de desorción) lo mayor posible.

5.3.1- Resultados del Concentrador de Rejilla

Otra de las configuraciones de preconcentrador con las que se realizaron caracterizaciones de los diferentes materiales adsorbentes, fue el concentrador de rejilla descrito en el *Apartado 3.5.1*. Los materiales empleados para rellenar estos preconcentradores fueron los de *Tipo A* y *C* de los materiales experimentales y el

material comercial *Carbopack X* en el cual se hizo mayor hincapié en su caracterización empleando esta configuración.

5.3.1.1.- Resultado para el preconcentrador con Carbopack X

En el caso de este adsorbente se utilizaron dos variantes con diferente diámetro de partículas. En un caso las partículas correspondían a una mesh 60-80 (0,246-0,175 mm de diámetro), mientras que en el otro a una mesh 40-60 (0,417-0,246 mm de diámetro) Con este material se rellenaron preconcentradores con diferentes cantidades, quedando en algunos casos llenos en su totalidad, para posteriormente caracterizar el factor de concentración con esta configuración. Como en los casos anteriores se realizaron diferentes pruebas modificando flujos y los tiempos de adsorción para ver su efecto en el factor de concentración. En todas las medidas realizadas se utilizó una botella de 150 ppb de benceno en balance CO_2 .

Para el proceso de desorción, se siguió el proceso de caracterización descrito en el *Apartado 4.2.3.2*, aplicándose al concentrador un pulso eléctrico durante 30 seg, logrando una temperatura de $\approx 250^\circ\text{C}$.

De acuerdo con la caracterización térmica realizada por A. M. Ruiz en [3], al aplicar un pulso de 25 volts al heater de polisilicio, alcanzando el preconcentrador una temperatura de $\approx 300^\circ\text{C}$ en 8,2 segundos (*Ver Figura 5.12*). Finalmente, se evaluó la uniformidad térmica de la estructura a una temperatura de 250°C (*Ver Figura 5.13*).

Obteniendo 95% de uniformidad térmica en la estructura, con excepción de la ultima barra de silicio.

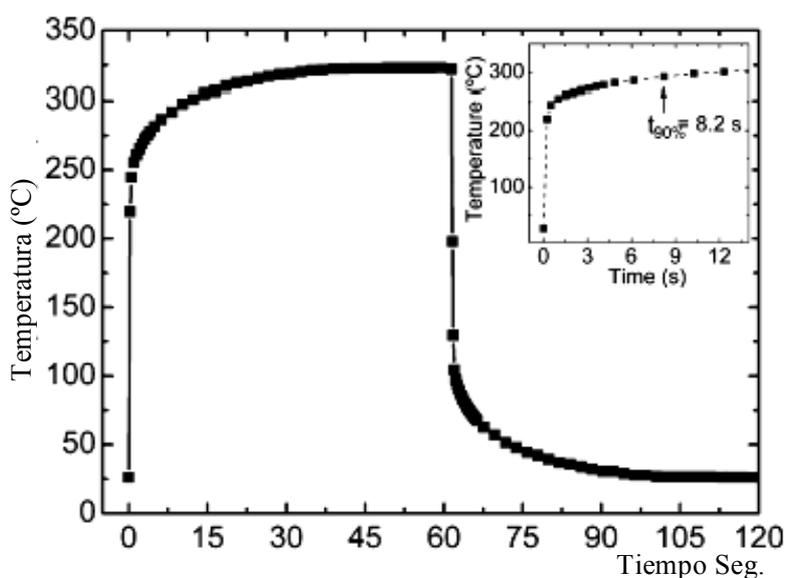


Figura 5.12.- Respuesta Térmica Transitoria del Heater de polisilicio.

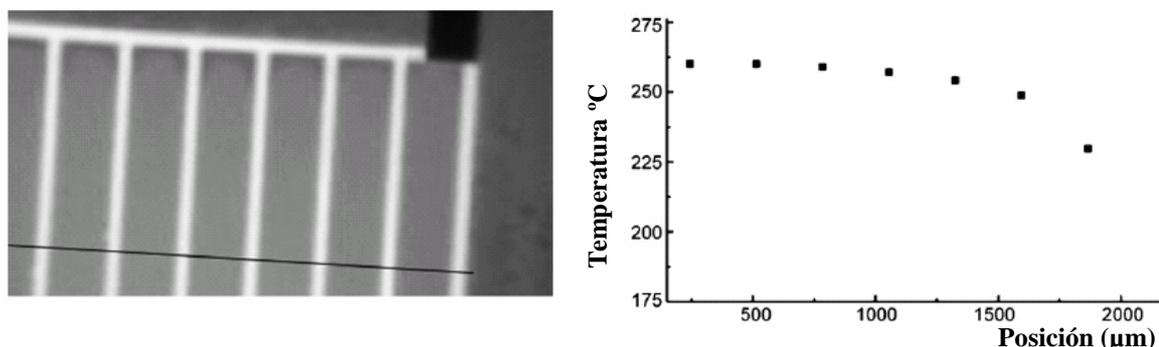


Figura 5.13.- Imagen infrarroja y grafica de distribución de temperatura en la estructura del preconcentrador.

Con esta configuración de preconcentrador se logran menores problemas de restricción de flujo. Se realizaron pruebas para los dos tipos de mesh, con tres flujos distintos: 100, 200 y 300 ml/min, considerando tiempos de adsorción de 10, 30 y 60 minutos. En esta configuración, el flujo se introduce y sale por la cubierta superior del preconcentrador (conexión A-C de la Figura 5.14).

Dado que el factor de concentración aumentaba al aumentar el flujo, para el flujo mayor (300 ml/min) se aumentó el tiempo de adsorción hasta 90 minutos con la intención de saturar el concentrador y establecer el valor del “breakthrough volume”.

En la *Tabla 5.9*, se muestran los resultados para los preconcentradores los cuales fueron rellenos con distintas cantidades de Carbopack X (mesh de.60-80)

Tabla 5.9.- Resultados para Carbopack X (Mesh 60-80).

| Flujo (ml/min) | Tiempo (min) | FC (270 μg) | FC (390 μg) |
|----------------|--------------|-------------|-------------|
| 100 | 10 | 7 | 14 |
| | 30 | 10 | 19 |
| | 60 | 13 | 24 |
| 200 | 10 | 9 | 15 |
| | 30 | 14 | 27 |
| | 60 | 17 | 30 |
| 300 | 10 | 11 | 21 |
| | 30 | 17 | 33 |
| | 60 | 20 | 40 |
| | 90 | 20 | 40 |

Puede observarse, como era de esperar, que el factor de concentración aumenta al aumentar el flujo de adsorción para un mismo tiempo de adsorción. Sin embargo, si doblamos el flujo no conseguimos doblar el factor de concentración. Por otro lado, para un mismo flujo, el factor de concentración se incrementa al aumentar el tiempo

adsorción, excepto para el flujo de 300 ml/min ya que al aumentar de 60 a 90 minutos el tiempo de adsorción, el factor de concentración se mantiene constante, independientemente de la cantidad de material depositada. Así pues, podemos estimar que el breakthrough volumen para este concentrador es aproximadamente de:

$$\text{Breakthrough volumen} = 300 \text{ ml/min} \times 60 \text{ min} \times 150 \text{ ppb} = 2,7 \text{ ml}$$

También podemos comprobar que aumentando de 270 a 390 μg la cantidad de material depositada casi doblamos el factor de concentración para todas las combinaciones estudiadas.

De todas formas, los valores de los factores de concentración obtenidos son en cualquier caso muy inferiores a los obtenidos para este material sobre un substrato plano. Esta diferencia podría ser debida a que en este tipo de concentradores la cantidad máxima de material que se puede alojar es muy inferior a la cantidad de material utilizada en los substratos planos. Para poder comparar la eficiencia de ambos tipos de dispositivos se ha procedido a normalizar el factor de concentración por la cantidad de material utilizada en cada caso, calculando el factor de concentración por microgramo de adsorbente. Los resultados se muestran en la *Tabla 5.10*.

Tabla 5.10.- Comparativa de resultados.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC/Cantidad de material (0,27mg / 0,39 mg) | Substrato plano (2,35 mg) |
|---------------------|------------|---|------------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 13/24 | 48 / 61 | 63 |
| 200 ml/min x 60 min | 17/30 | 62 / 76 | 45 |

Como puede apreciarse, para el flujo menor los resultados del concentrador plano y los mejores resultados del concentrador de rejilla (el concentrador con mayor cantidad de material) son comparables. Cuando aumentamos el flujo a 200 ml/min, el concentrador de rejilla ofrece unas prestaciones algo superiores al concentrador plano.

El mismo experimento se repitió para el *Carbopack X* con mesh 40-60, caracterizando dos concentradores con distinta cantidad de material. (la cantidad de material depositada en cada caso era equivalente al experimento anterior). Sin embargo, hay que hacer notar que en este caso, para los concentradores llenados con 390 μg , fue necesario moler el material. Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 5.11*.

Tabla 5.11.- Resultados para Carbopack X (Mesh 40-60).

| Flujo (ml/min) | Tiempo (min) | FC (270 µg) | FC (390 µg) |
|----------------|--------------|-------------|-------------|
| 100 | 10 | 5 | 5 |
| | 30 | 7 | 8 |
| | 60 | 9 | 9 |
| 200 | 10 | 6 | 7 |
| | 30 | 10 | 11 |
| | 60 | 11 | 13 |
| 300 | 10 | 7 | 7 |
| | 30 | 11 | 13 |
| | 60 | 14 | 16 |
| | 90 | 14 | 16 |

En este caso, los resultados muestran que el aumento de la cantidad de material de 270 a 390 µg no aporta ningún aumento del factor de concentración. Aunque el aumento, tanto del flujo como del tiempo de adsorción con llevan un aumento del factor de concentración, este aumento es poco significativo. Además, con el flujo mayor (de 300 ml/min), al pasar de 60 minutos de adsorción a 90 minutos, el factor de concentración ya no aumenta, lo que confirma nuestra estimación de 2,7 ml para el Breakthrough volume.

Para proceder a comparar los resultados obtenidos con los del concentrador plano, se realiza la normalización anteriormente comentada. Los resultados se recogen en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12.- Tabla comparativa de resultados.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC/Cantidad de material (0,270 mg / 0,39 mg) | Substrato plano (2,35 mg) |
|---------------------|------------|--|---------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 9/9 | 33 / 23 | 63 |
| 200 ml/min x 60 min | 11/13 | 40 / 33 | 45 |

Como puede observarse, el concentrador de rejilla presenta una eficiencia que en ningún caso llega a igualar a la obtenida con el concentrador plano. A priori parecería que este tipo de concentrador debería mostrar una eficiencia mayor que el concentrador plano, ya que la totalidad del flujo pasa por el material adsorbente, mientras que en el caso del concentrador plano gran parte del flujo puede pasar por encima del concentrador sin llegar a entrar en contacto con el material adsorbente. La única explicación posible es que la distribución interna del flujo en el concentrador de rejilla sea ineficiente,

haciendo que gran parte del material depositado no llegue a entrar en contacto con el flujo de gas.

Por otra parte, los mejores resultados se logran con el material de mesh 60/80, esto puede deberse al menor tamaño de las partículas permitiendo un mayor contacto del contaminante con el material adsorbente.

5.3.1.2.- Resultados del preconcentrador de rejilla con Materiales Tipo A y C

Para esta configuración de preconcentrador, al igual que para el concentrador plano se realizaron pruebas de caracterización de los materiales experimentales (*Tipo A y C*), descritos en los *Apartados 3.3.2.2 y 3.3.2.4*. Estos fueron seleccionados dada su facilidad para colocarse dentro de la estructura de rejilla, quedando en algunos casos llenos en su totalidad, para posteriormente caracterizar el factor de concentración. Como en los casos anteriores, se realizaron diferentes pruebas modificando los flujos y los tiempos de adsorción para ver su efecto en el factor de concentración.

En todas las medidas realizadas se utilizó una botella de 150 ppb de benceno en balance CO_2 . Para el proceso de desorción, se siguió el proceso de caracterización descrito en el *Apartado 4.2.3.2*, aplicándose al concentrador un pulso eléctrico durante 30 seg, logrando una temperatura de ≈ 250 °C. Para el conexionado de entrada y salida de flujo, se empleo la conexión A-C (*ver Figura 5.14*).

5.3.1.3.- Resultados para Material Tipo A

Para este material, dado los resultados mostrados por los preconcentradores planos, se emplean los flujos que mostraron mejor eficiencia, siendo estos 100 ml/min y 200 ml/min. La *Tabla 5.13*, muestra los factores de concentración obtenidos para dos concentradores rellenos con diferente cantidad de este material.

Tabla 5.13.- Resultados para Material A.

| Flujo (ml/min) | Tiempo (min) | FC (400 μ g) | FC (500 μ g) |
|----------------|--------------|------------------|------------------|
| 100 | 10 | 57 | 59 |
| | 30 | 92 | 139 |
| | 60 | 153 | 191 |
| 200 | 10 | 70 | 90 |
| | 30 | 143 | 179 |
| | 60 | 277 | 335 |

Los resultados obtenidos para este material, muestran poca diferencia en el factor de concentración. La diferencia en la cantidad de material aporta muy poco en el aumento del factor de concentración, no así el cambio a un flujo mayor, con el cual se logra mayor aporte al factor de concentración, logrando en el mejor de los casos un FC=335

para el flujo de 200 ml/min x 60 min, muy inferior al obtenido con el concentrador plano para las mismas condiciones de adsorción (FC=600).

En la *Tabla 5.14*, se muestra una comparativa de los resultados por unidad de masa, obtenidos con sustrato plano y de rejilla.

Tabla 5.14.- comparativa de factor de concentración por unidad de masa.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo (0,4 mg / 0,5 mg) | FC/Cantidad de material (0,4 mg / 0,5 mg) | Sustrato plano (0,3 mg) |
|------------------------|---------------------------------|---|----------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 153/191 | 382 / 382 | 1200 |
| 200 ml/min x 60 min | 277/335 | 693 / 670 | 2000 |

Para este caso, el factor de concentración por unidad de masa es cuatro veces menor al obtenido para este material con el preconcentrador con sustrato plano, lo que demuestra que la estructura del concentrador de rejilla empleando el conexionado descrito, tiene menor eficiencia a la adsorción.

5.3.1.4.- Resultados para Material C

Para este material, dado los resultados mostrados por los preconcentradores planos, se emplean los flujos que mostraron mejor eficiencia, siendo estos 100 ml/min y 200 ml/min. La *Tabla 5.15*, muestra los factores de concentración obtenidos para dos concentradores rellenos con diferente cantidad de este material.

Tabla 5.15.- Resultados de Factor de Concentración para Material C.

| Flujo (ml/min) | Tiempo (min) | FC (400 µg) | FC (500 µg) |
|-------------------|-----------------|----------------|----------------|
| 100 | 10 | 18 | 23 |
| | 30 | 94 | 104 |
| | 60 | 177 | 204 |
| 200 | 10 | 99 | 108 |
| | 30 | 172 | 195 |
| | 60 | 229 | 283 |

Los resultados obtenidos con estos preconcentradores, al igual que en el caso del material anterior, muestran que las diferencias que existen en los factores de concentración son mínimas, lo que refleja que la diferencia en la cantidad de material no aporta un aumento significativo en el factor de concentración.

Al comparar los factores de concentración máximos obtenidos con ambos flujos en esta configuración de preconcentrador (FC=204/283) y el de sustrato plano (FC=160/240),

se tiene que esta estructura presenta una eficiencia similar a la obtenida en los resultados con el preconcentrador plano.

En la *Tabla 5.16*, se muestra una comparativa de los resultados por unidad de masa, obtenidos con substrato plano y de rejilla.

Tabla 5.16.- comparativa de factor de concentración por unidad de masa.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC/Cantidad de material (0,4 mg / 0,5 mg) | Substrato plano (0,4 mg) |
|---------------------|------------|--|------------------------------|
| 100 ml/min x 60 min | 177/204 | 443 / 408 | 400 |
| 200 ml/min x 60 min | 229/283 | 570 / 560 | 600 |

Al comparar los resultados del factor de concentración por unidad de masa, se tiene que se logran resultados muy similares a los que se obtuvieron con el substrato plano, lo que nos puede indicar que debido a las características físicas del material lo hacen adecuado para colocarlo en este modelo de preconcentrador.

Por ultimo, se observó que durante la caracterización de los *materiales A y C* con este modelo de preconcentrador, el material adsorbente se movía internamente por efecto del flujo introducido, de tal manera que parte de él migraba abandonando el concentrador, esto es debido a que el tamaño de las partículas de material presentan unas dimensiones menores que los diámetros internos de las agujas empleadas para el conexionado neumático al GC-MS. Este hecho provoca la degradación de la respuesta del preconcentrador con su uso.

5.3.1.5.- Optimización del conexionado y estudio de la distribución de flujos

Otro aspecto de la caracterización del *Carbopack X* en los preconcentradores de rejilla, fue el comportamiento del material a diferente distribución del flujo de entrada/salida en la estructura del preconcentrador. Se prepararon y caracterizaron diferentes estructuras, teniendo como entradas de flujo A y B, y salidas de flujo C y D, con las cuales se realizaron las configuraciones que se muestran en la *Tabla 5.17* [4].

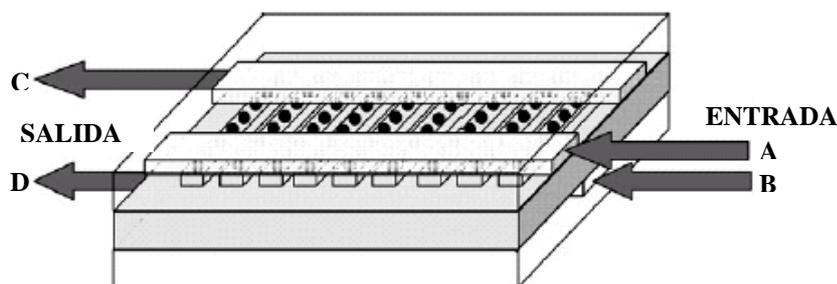


Figura 5.14.- Vista esquemática de la estructura.

Tabla 5.17.- Configuraciones de flujo E/S.

| Entrada | Salida |
|---------|--------|
| A | C |
| A | D |
| B | C |
| B | D |

El proceso de caracterización se realizó usando una botella calibrada de 150 ppb de benceno en balance de CO₂, siguiendo el procedimiento del caso anterior, descrito en el Apartado 4.2.3.2. Durante el proceso de adsorción se emplearon flujos de 100 ml/min y 200 ml/min, durante periodos de 10 a 90 minutos. Para la desorción se aplicó un pulso eléctrico durante 30 segundos, con el cual se consigue una temperatura de ≈250 °C, con un flujo de 100 ml/min. Como en el caso anterior se caracterizaron dos concentradores con adsorbente de diferente *mesh*. En ambos casos la cantidad de material depositado fue de 270 µg. Los resultados se muestran en las Tablas 5.18 y 5.19.

Tabla 5.18.- Resultados del comportamiento del flujo para Carbopack X mesh 60/80.

| Flujo | Tiempo | FC (A→C) | FC (A→D) | FC (B→C) | FC (B→D) |
|-------|--------|----------|----------|----------|----------|
| 100 | 10 | 7 | 11 | 13 | 6 |
| | 30 | 10 | 16 | 19 | 9 |
| | 60 | 13 | 20 | 23 | 11 |
| 200 | 10 | 9 | 14 | 17 | 8 |
| | 30 | 14 | 22 | 26 | 12 |
| | 60 | 16 | 26 | 31 | 14 |
| | 90 | 17 | 27 | 32 | 15 |

Tabla 5.19.- Resultados del comportamiento del flujo para Carbopack X mesh 40/60.

| Flujo | Tiempo | FC (A→C) | FC (A→D) | FC (B→C) | FC (B→D) |
|-------|--------|----------|----------|----------|----------|
| 100 | 10 | 5 | 11 | 9 | 4 |
| | 30 | 7 | 16 | 13 | 6 |
| | 60 | 9 | 20 | 16 | 7 |
| 200 | 10 | 6 | 14 | 11 | 5 |
| | 30 | 10 | 22 | 18 | 8 |
| | 60 | 11 | 26 | 22 | 10 |
| | 90 | 13 | 27 | 23 | 11 |

Las combinaciones A→C y B→D, muestran resultados muy similares, ya que el flujo en ambos casos parece seguir un recorrido superficial, caso contrario para las combinaciones B→C y A→D, donde el flujo se ve forzado a atravesar la estructura, mejorando los resultados.

Con estas pruebas se demuestra, que aunque se modifique la distribución del flujo, no se logra la efectividad de los concentradores con sustrato plano, ya que se consiguen factores de concentración menores.

5.3.2.- Resultados del Concentrador en Espiral

Para este tipo de concentrador se realizó en primer término un análisis del comportamiento utilizando como material adsorbente el material comercial *Carbopack X*, utilizado hasta ahora como material de referencia. Con este material se ajustaron los parámetros del procedimiento de medida con el sistema GC-MS descritos en el *Capítulo 4* para esta nueva estructura. Posteriormente se realizaron medidas utilizando como material adsorbente los materiales experimentales basados en carbón (*materiales A y C*), así como zeolitas.

5.3.2.1.- Resultados para Carbopack X

Como ya se ha comentado, para este tipo de concentradores se tuvo que ajustar los parámetros, sobre todo de flujo, ya que la propia estructura del concentrador no permite el paso de flujos elevados. Así pues, las pruebas en este caso se realizaron con flujos de adsorción 20 ml/min y 35 ml/min.

La cantidad promedio de *Carbopack X* que se introdujo en las diferentes muestras fue de 400 µg en cada uno de los concentradores, algunos de los cuales presentaron problemas de restricción de flujo mayor, o problemas con el encapsulado, por lo cual solamente se pudo caracterizar a una sola espiral.

La temperatura de desorción fue de ≈200 °C durante 30 segundos, dando un consumo aproximado de 3 W. El flujo de desorción es controlado por el GC-MS, y en condiciones normales es de 100 ml/min, por lo tanto dado las condiciones de restricción de flujo se desconoce qué flujo pasó a través de la espiral.

La *Figura 5.20*, muestra un cromatograma típico de la desorción con este tipo de concentrador. El pico pequeño que se observa en la figura corresponde al blanco de botella (concentración de 150 ppb en CO₂).

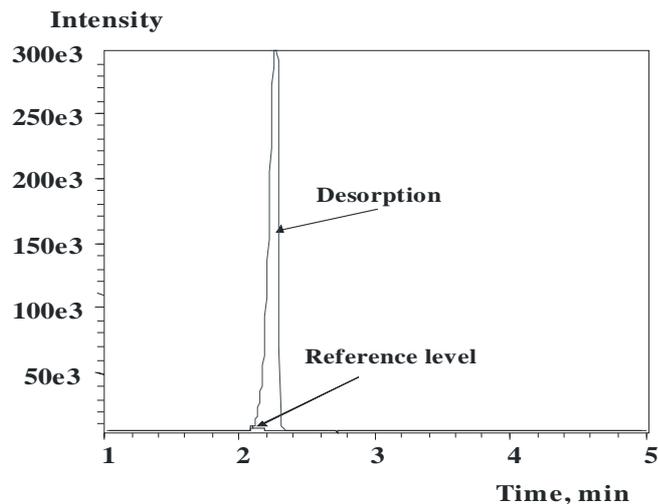


Figura 5.15.- Cromatograma de desorción.

En la *Tabla 5.20*, se muestran los diferentes factores de concentración obtenidos para diferentes flujos y tiempos de adsorción.

Tabla 5.20.- Resultados de la caracterización con GC-MS.

| <i>Tiempo (min)</i> | <i>Factor de Concentración Flujo 20 ml/min</i> | <i>Factor de Concentración Flujo de 35 ml/min</i> |
|---------------------|--|---|
| 10 | 83 | 132 |
| 15 | 106 | 163 |
| 20 | 168 | 250 |
| 25 | 216 | 311 |

Analizando los resultados reflejados en la *Tabla 5.20*, podemos observar que el factor de concentración, para un tiempo determinado, aumenta al aumentar el flujo de adsorción. También aumenta al aumentar el tiempo de adsorción para un flujo determinado sin que llegue a saturarse.

Aunque los flujos utilizados en este caso no permiten una comparación directa con los resultados obtenidos para este material con el concentrador plano, si que podemos observar que en general el comportamiento de esta estructura permite mejorar las prestaciones del substrato plano.

En este caso se llega a conseguir un factor de concentración de 311, mientras que para el concentrador plano el máximo que se consiguió fue de 150 aproximadamente. Además hay que tener en cuenta que los tiempos y flujos de adsorción utilizados en este caso son muy inferiores a los utilizados con el concentrador plano.

Tabla 5.21.- Relación del Factor de Concentración por unidad de masa.

| Flujo x Tiempo | FC. Máximo | FC/cantidad de material 0,4 mg |
|--------------------|------------|--------------------------------|
| 20 ml/min x 25 min | 216 | 540 |
| 35 ml/min x 25 min | 311 | 770 |

Así pues, parece claro que esta estructura es mucho más eficiente en el proceso de adsorción, pues el gas circula a través de todo el material adsorbente facilitando la adsorción. Además, al no utilizar ningún material para fijar el adsorbente hace que éste pueda absorber el gas de interés en toda su superficie.

5.3.2.2.- Resultados para Materiales *Tipo A y C*

Una vez ajustado el sistema de caracterización con GC/MS para este tipo de concentrador relleno con material adsorbente comercial, se pasó a caracterizarlo para los adsorbentes experimentales analizados anteriormente con sustrato plano: *materiales A, B y C*. Sin embargo, el elevado tamaño de las partículas de *material B* hizo que se desestimara este material en estas pruebas, pese a presentar en la pruebas anteriores mejores prestaciones que el *material C* e incluso que el *material A*.

Para estas pruebas las condiciones de desorción fueron de 1 minuto de calentamiento del concentrador a 200 °C, el flujo de desorción al igual que para el caso anterior se desconoce, por la restricción de flujo que se tiene.

Comparativa del *Material Tipo A*

La cantidad promedio de material depositada en cada preconcentrador es de 300 µg (Sustrato plano y espiral). En este caso el flujo de adsorción empleado para la caracterización se pudo incrementar hasta 50 ml/min lo que sigue sin permitirnos una comparación directa con los resultados de este mismo material sobre un concentrador plano.

Por este motivo, considerando los resultados obtenidos para este material, se ha extrapolado el factor de concentración estimado para un flujo de 50 ml/min a partir de los valores experimentales para un flujo de 100 ml/min, ver *Tabla 5.22*.

Tabla 5.22.- Resultados comparativos promedio y estimados para el concentrador plano y en espiral para flujo de adsorción de 50 ml/min..

| Tiempo adsorción (minutos) | FC obtenido para un flujo de 100 ml/min | FC estimado para un flujo de 50 ml/min | Espiral con 300 µg de Tipo A |
|----------------------------|---|--|------------------------------|
| 5 | 45 | 23 | 65 |
| 15 | 129 | 65 | 120 |
| 30 | 226 | 113 | 236 |

Así pues, si comparamos los resultados del concentrador plano con los resultados obtenidos para los 3 concentradores en espiral analizados, podemos observar que en este caso, para un mismo flujo el concentrador en espiral es más eficiente (los factores de concentración serían aproximadamente el doble), el concentrador plano, al permitir flujos de adsorción mayores consigue igualar las prestaciones del concentrador en espiral.

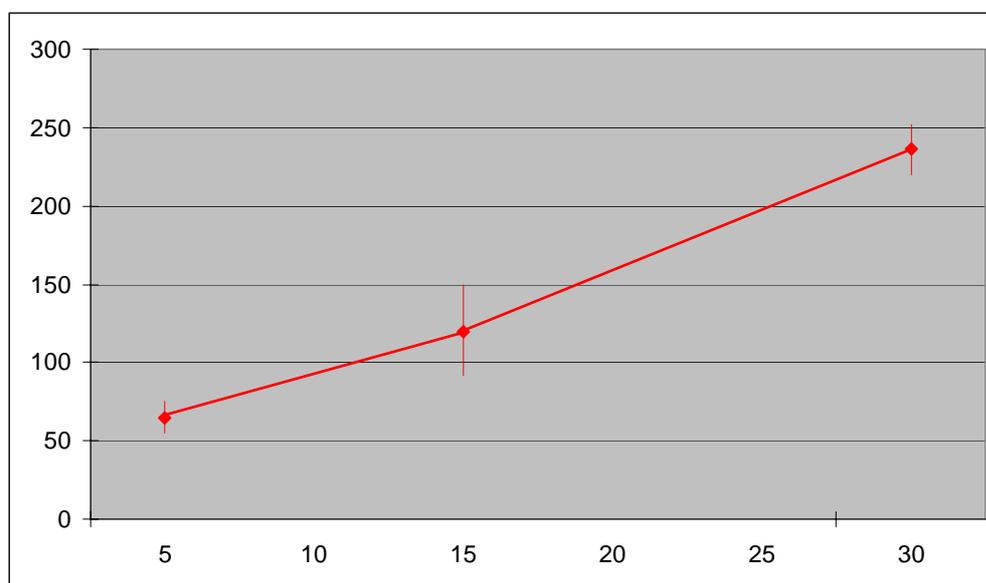


Figura 5.16.- Gráfica de la desviación standard para Espiral A.

Comparativa del **Material Tipo C**

Los concentradores de sustrato plano y el concentrador en espiral caracterizado, tienen la misma cantidad de material (400 µg). Los parámetros de desorción, así como el flujo de adsorción fueron los mismos que en el caso anterior. Así mismo, para comparar los resultados empleamos los resultados de la caracterización a 100 mL/min obtenidos para el material *Tipo C* en sustrato plano para estimar el factor de concentración que tendría el sustrato plano para 50 ml/min, estimaciones que se recogen en la *Tabla 5.23*

Tabla 5.23- Resultados promedios y estimados para el concentrador plano.

| Tiempo adsorción (minutos) | FC obtenido para un flujo de 100 ml/min | FC estimado para un flujo de 50 ml/min | Espiral con 400 µg de Tipo C |
|----------------------------|---|--|------------------------------|
| 5 | 22 | 11 | 23 |
| 15 | 49 | 25 | 86 |
| 30 | 91 | 45 | 98 |
| 60 | 159 | 80 | 105 |

Como era de esperar de los resultados obtenidos con concentradores planos, los factores de concentración que se obtienen con este material son muy inferiores a los que permite el material *Tipo A*. Podemos observar también, que tal y como sucedía con el *material A*, para un mismo flujo de 50 ml/min el concentrador en espiral es más eficiente, consiguiendo mejores factores de concentración que el substrato plano.

Sin embargo, con este último se puede incrementar el Factor de concentración hasta valores superiores a los del concentrador en espiral, ya que permite incrementar el flujo de adsorción.

En este caso, además, se observa una cierta tendencia a la saturación. Así pues, sería impensable intentar incrementar el factor de concentración aumentando el tiempo de adsorción.

5.3.3. Ensayos preliminares con zeolitas

Finalmente, para esta estructura concentradora se consideró un nuevo material completamente distinto a los utilizados hasta el momento: zeolitas. Concretamente se utilizó la Zeolita Y (Si/Al ratio=80; Specific surface area: 620 m²/g; Grain size=200-800 nm).

Las condiciones de desorción fijadas en este caso fueron temperatura de desorción ≈200 °C durante 30 segundos, dando un consumo aproximado de 3 W. Sin embargo, con este material las restricciones de flujo no fueron tan importantes como en los casos previos, lo que permitió emplear el flujo de 100 ml/min utilizado previamente para los concentradores planos. Los resultados preliminares se presentan en la *Tabla 5.24*.

Tabla 5.24.- Resultados preliminares de la Zeolita.

| Flujo de 100 ml/min | Factor de Concentración |
|------------------------|----------------------------|
| 5 | 15 |
| 15 | 29 |
| 30 | 42 |

Los resultados obtenidos, muestran factores de concentración bajos en comparación con los obtenidos con los materiales de carbón activo para el mismo flujo, por lo que se desestimó continuar probando este material.

5.4.- Resultados con Sensores de Óxidos Metálicos

En este apartado se presentan los resultados obtenidos, en pruebas de desorción sobre sensores de los preconcentradores fabricados con los diferentes materiales adsorbentes de gases, para ello se emplearon los sistemas descritos en el *Capítulo 4*.

Se realizaron dos tipos de pruebas, la primera de ellas consistió en la adsorción y desorción de Benceno empleando botellas calibradas de igual manera que con el sistema de GC-MS. La segunda de las pruebas consistió en realizar desorciones selectivas, evaporando y adsorbiendo los compuestos con el sistema de recirculación.

5.4.1.- Desorción de Benceno con sistema de flujo continuo

Para las pruebas preliminares se empleo una botella calibrada de Benceno (20 ppm en balance de CO₂), conectada al sistema de controladores de flujo másico para conseguir diferentes concentraciones en un flujo de 100 ml/min.

El procedimiento de la medida se inicia con una etapa de 5 minutos de duración, durante la que se pasaba CO₂ puro por las cámaras del concentrador y de los sensores para eliminar compuestos interferentes y residuos. Una vez hecha la limpieza, empezaba el proceso de adsorción que duraba 10 minutos y se seguía con otra etapa de 5 minutos de limpieza de las cámaras con CO₂. Luego se realizaban tres desorciones consecutivas, para conseguir desorber por completo el concentrador, el tiempo de calentamiento del preconcentrador fue de 30 segundos a una temperatura ≈ 250 °C.

Para la adquisición de los datos de estas medidas, se empleo una tarjeta de National Instruments, en conjunto con las tarjetas descritas en el *Apartado 4.3.1*.

Estas pruebas se realizaron empleando un concentrador plano sobre sustrato de alúmina fabricado con Epoxy y Carbopack X, según el procedimiento descrito en el *Apartado 3.3.2.1*, (factor de concentración de 30 para un flujo de 100 ml/min durante 10 minutos) y un sensor de óxido de estaño dopado con Paladio (SnO₂+Pd) trabajando a una temperatura de 300 °C, como el descrito en el *Apartado 4.3.1*. Se realizaron

medidas utilizando como gas de test benceno diluido en diferentes concentraciones (150 ppb, 250 ppb, 500 ppb y 1 ppm) en un flujo de CO₂. La respuesta de los sensores ante estas pruebas puede verse en las *Figura 5.17 a 5.20*.

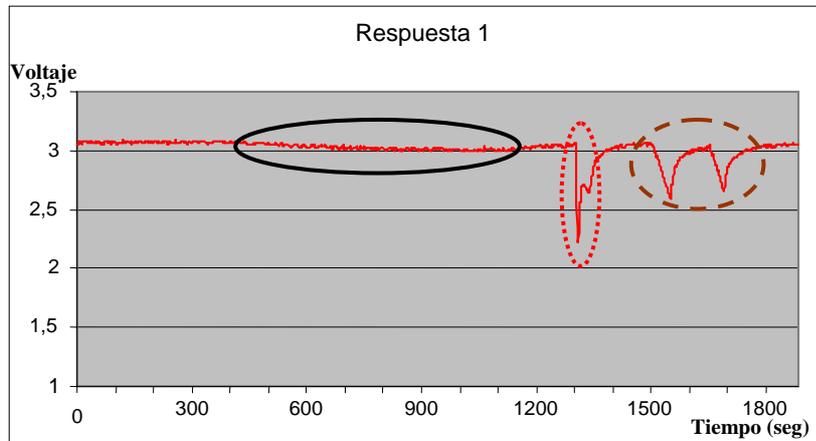


Figura 17.- Respuesta del sensor a 150 ppb de benceno.

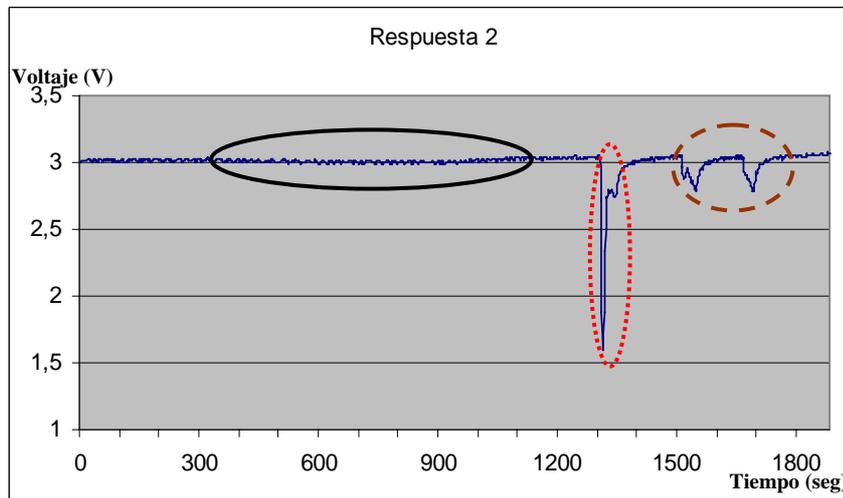


Figura 18.- Respuesta del sensor a 250 ppb de benceno.

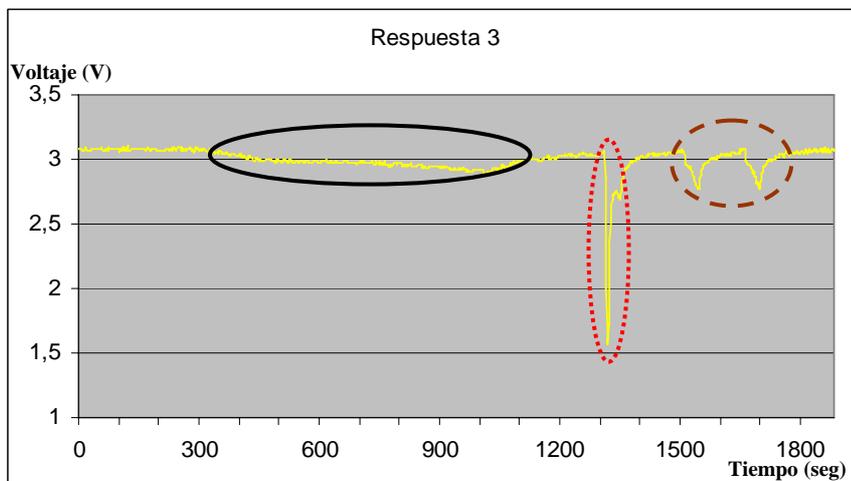


Figura 19.- Respuesta del sensor a 500 ppb de benceno.

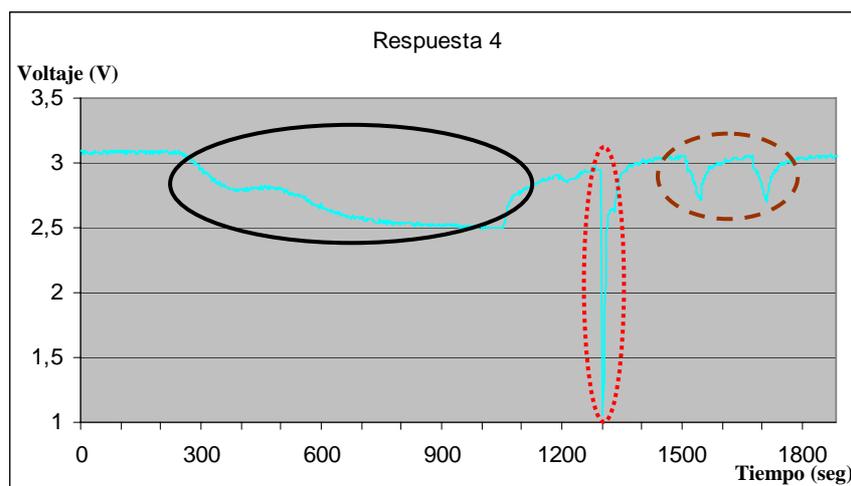


Figura 20.- Respuesta del sensor a 1 ppm de benceno.

En la respuesta de los sensores de las figuras anteriores se han marcado 3 zonas:

- 1) Zona de adsorción (círculo negro) – representa la respuesta de los sensores a la concentración de benceno (150 ppb , 250 ppb, 500 ppb y 1 ppm) que se mide en cada caso durante el periodo de adsorción del concentrador.
- 2) Zona de desorción primaria (círculo rojo) – representa la respuesta de los sensores a la desorción primaria de benceno.
- 3) Zona de desorción secundaria (círculo marrón) – representa la respuesta de los sensores a la segunda y tercera desorción.

Si analizamos el comportamiento de los sensores en la zona 1, podemos observar que para bajas concentraciones (150 y 250 ppb) la respuesta del sensor es prácticamente nula, haciéndose ligeramente más apreciable para 500 ppb y sólo para la concentración de 1 ppm se puede identificar una respuesta clara del sensor. Así pues, podemos concluir que la concentración mínima que necesitamos para conseguir una respuesta del sensor estaría en el orden de las ppm. Estamos suponiendo que la cantidad de benceno que es retenida en el concentrador no afecta substancialmente a la concentración de este vapor que llega a la cámara de los sensores.

Pasando a analizar la región de la desorción primaria, se puede observar que el pico obtenido aumenta con el aumento de la cantidad de benceno. Además, la respuesta obtenida es muy superior a la respuesta del sensor en la región de adsorción. Estos hechos apuntan a que la utilización de los preconcentradores para la detección de benceno a tan bajas concentraciones es una opción válida.

Finalmente, si analizamos la zona de desorción secundaria, podemos observar que los picos obtenidos en la segunda y tercera desorción son prácticamente iguales en todos los casos, independientemente de la concentración de benceno inicial. Estos resultados nos llevan a pensar que dichas repuestas son debidas, no al posible benceno que no se ha logrado desorber durante la desorción primaria, sino al cambio de temperatura que sufre el gas debido al calentamiento del sustrato, por lo que prácticamente todo el benceno adsorbido por el concentrador es liberado en la desorción primaria.

Este hecho puede suponer un problema para este tipo de sistemas (preconcentrador-sensor de gas basado en óxidos metálicos), pues la respuesta del sensor durante el periodo de desorción se debe, tanto al benceno liberado, como al cambio de temperatura del flujo de gas medido, pudiendo este último efecto enmascarar el primero, imposibilitando la detección del gas.

Sin embargo, si comparamos las repuestas obtenidas en la desorción primaria y en la secundaria, podemos apreciar que en todos los casos la respuesta para la desorción primaria es bastante superior a la respuesta de las desorciones secundarias. Por lo tanto, podemos pensar que, aunque ambos efectos se hallan presentes en la respuesta de los sensores simultáneamente, el efecto predominante en la desorción primaria es el benceno liberado.

5.4.2.- Desorción de benceno con sistema de recirculación

Con la idea de concentrar y discriminar diferentes compuestos orgánicos variando la temperatura de desorción, se pasó a trabajar con el sistema de recirculación descrito en el *Apartado 4.3.1*, ya que este sistema nos permite mucha más versatilidad. Para comprobar el funcionamiento del sistema se preparó una concentración de 2 ppm de benceno. En la cámara de los sensores se colocó una matriz de sensores de óxido de estaño como los descritos en el mismo *Apartado 4.3.1*, dopados con oro, platino y paladio trabajando a una temperatura de 300 °C.

La *Figura 5.21*, muestra la respuesta de los sensores a la desorción de benceno después de concentrar con un flujo de 100 ml/min, durante 10 minutos, empleando un concentrador plano de *Material A*, construido con Tempflex según el procedimiento descrito en el *Apartado 3.3.2.2*, la temperatura de desorción empleada fue de 250 °C .

Analizando las respuestas, observamos que existe muy poca diferencia entre el pico de la 1ª desorción y los correspondientes a la 2ª y 3ª desorción. Los picos de la 2ª y 3ª desorción deberían de ser menores, como se observó en las pruebas preliminares obtenidas con el sistema de flujo continuo (*Apartado 5.4.1*).

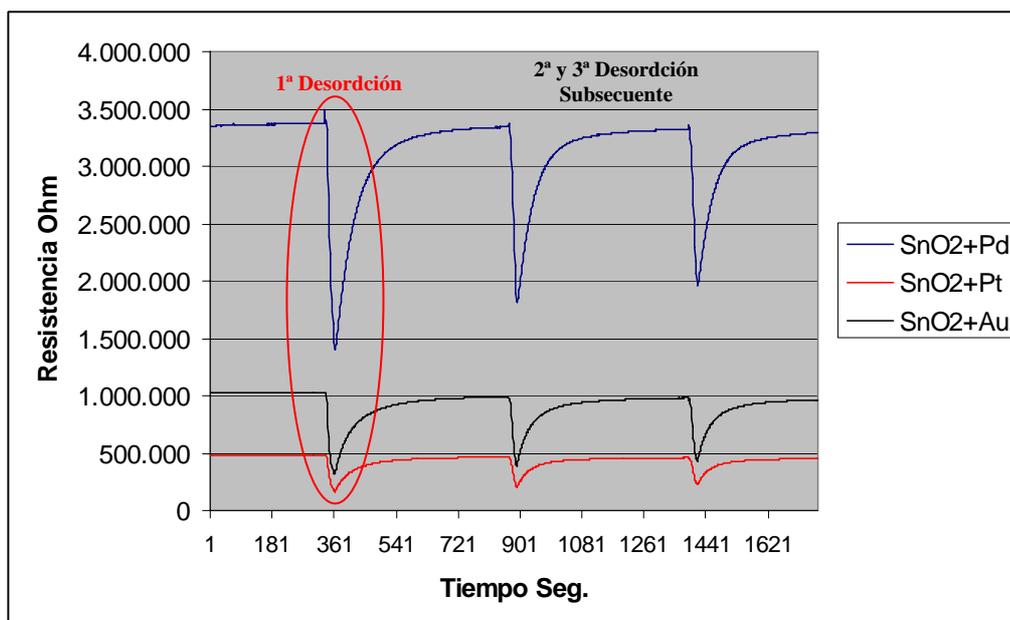


Figura 21.- Respuesta de Sensores a desorción de benceno.

Estas diferencias nos pueden indicar o bien que no se ha podido desorber todo el benceno en las desorciones realizadas, o bien que la respuesta al cambio de temperatura del gas portador es muy importante, enmascarando la respuesta a la desorción de benceno, o a algún contaminante que se pudiera liberar del Tempflex.

Esta última hipótesis es muy poco probable, ya que no se excede la temperatura máxima de trabajo del adhesivo y las pruebas con el sistema de GC-MS no muestran rastro de ningún contaminante.

Así pues, para descartar definitivamente esta última hipótesis y valorar el efecto de la temperatura se opta por repetir el experimento substituyendo el concentrador por un sustrato de Alumina sin material adsorbente ni adhesivo. Se emplea de nuevo un flujo de 100 ml/min, calentando el concentrador durante un minuto a 250 °C.

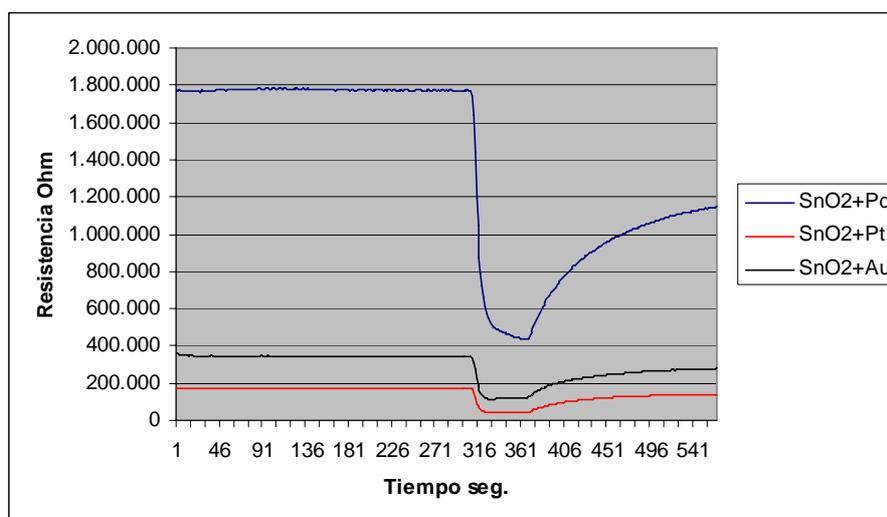


Figura 5.22.- Respuesta del sensor al cambio de temperatura.

El resultado de la prueba se muestra en la *Figura 5.22*, quedando patente que la respuesta de los sensores a un cambio de temperatura del gas portador es muy importante. Además, se observa que la recuperación de la línea de base es muy lenta, hecho que también se observa en la respuesta de la *Figura 5.21*.

Esta respuesta de los sensores al cambio de temperatura, ya ha sido reportada por L. Morris et al. [5]. donde para tratar de minimizar este efecto, emplean un tubo de acero inoxidable para interconectar las cámaras del concentrador y de los sensores

Tomando esta referencia, se sustituye el tubo de Teflón utilizado hasta ahora por un tubo de acero inoxidable (*Apartado 4.3.1*), y se repitieron las pruebas iniciales, utilizando un flujo de 100 ml/min, con un tiempo de adsorción de 10 minutos y un tiempo de desorción de 45 segundos a una temperatura de 250 °C, dando como resultado la respuesta que se muestra en la *Figura 5.23*.

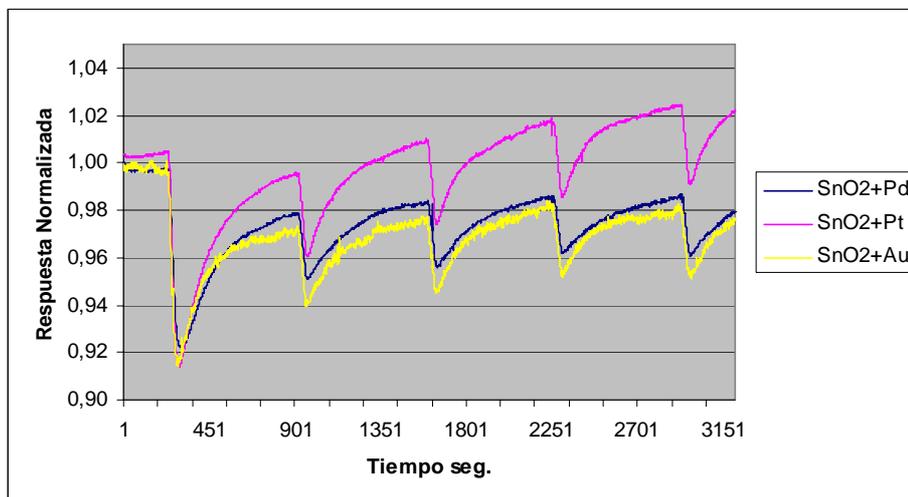


Figura 5.23.- Respuesta Normalizada del sensor (R.Gas/R.Aire-Sintetico).

Estudiando esta respuesta, se tiene que el pico correspondiente a la primer desorción es de mayor tamaño en comparación con los siguientes de las posteriores desorciones, que se mantienen con un tamaño más o menos estable, lo cual nos lleva a descartar que estos picos secundarios se deban al benceno residual no liberado del concentrador. Para poder asegurar el origen de los picos secundarios, se realizó un nuevo experimento.

En primer lugar se fijó un flujo de 100 ml/min, haciendo pasar aire libre de benceno por el concentrador y los sensores. El concentrador se calentó a 250 ° C durante 45 segundos, repitiéndose el calentamiento cada 10 minutos. La respuesta del sensor de óxido de estaño dopado con platino se muestran en la gráfica a de la *Figura 5.24*.

Posteriormente, se introdujo benceno en el sistema para conseguir una concentración de 150 ppb. En un primer ciclo, se dejó circulando el flujo de 200 ml/min por el concentrador durante 5 minutos para que el benceno fuera adsorbido por este.

Posteriormente, se fijó un flujo de 100 ml/min, pasando posteriormente a repetir el ciclo de desorciones seguido en la prueba anterior (un ciclo repetido cada 10 minutos consistente en calentar el concentrador a 250 °C durante 45 segundos y reposo el tiempo restante hasta completar los 10 minutos para dejar estabilizar a los sensores).

La respuesta del mismo sensor se muestra en la *gráfica b* de la misma *Figura 5.24*. A continuación se repitió el proceso aumentando el tiempo de adsorción a 15 minutos (*gráfica c de la Figura 5.24*). Finalmente se hizo una última prueba aumentando el tiempo de adsorción hasta 30 minutos (*gráfica d de la Figura 5.24*).

Como se aprecia de las gráficas de la *Figura 5.24*, los picos asociados a las desorciones secundarias son muy parecidos y son debidos simplemente al calentamiento del concentrador, independientemente del proceso de adsorción.

Lo que viene a confirma que los picos secundarios no son debidos a benceno residual, sino que son atribuibles exclusivamente al efecto del calentamiento del flujo de aire debido al propio calentamiento del concentrador.

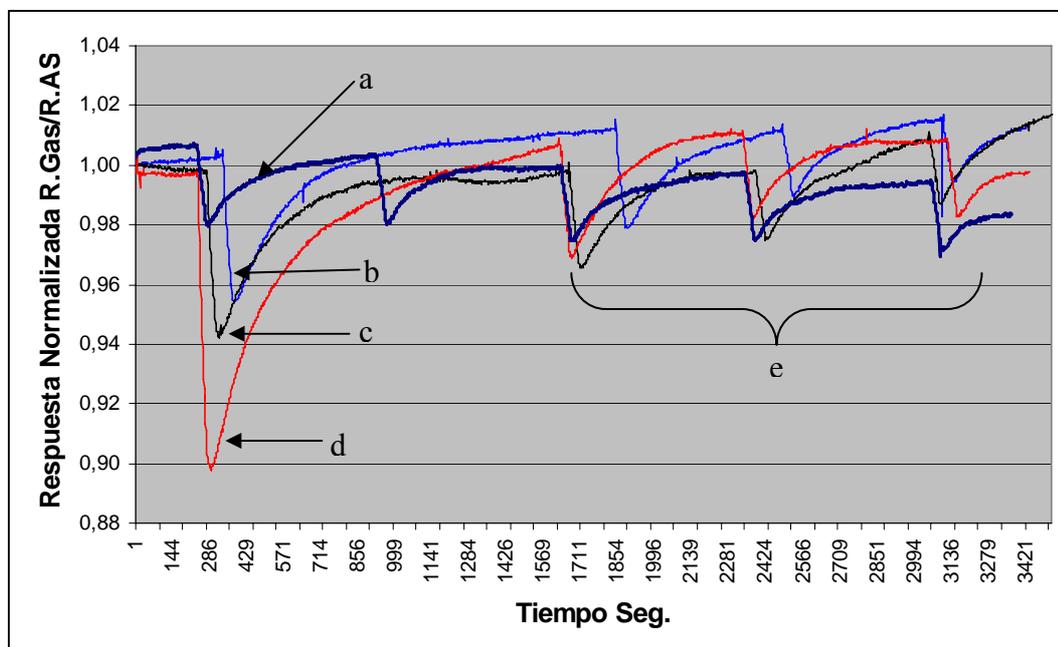


Figura 24.- Respuesta comparativa de efecto térmico y desorción de benceno en sensor a.- Calentamiento del concentrador en flujo de Aire Sintético, b.- Respuesta a 5 minutos de adsorción, c.- Respuesta a 15 minutos de adsorción, d.- respuesta a 30 minutos de adsorción, e.- Efecto térmico de desorción

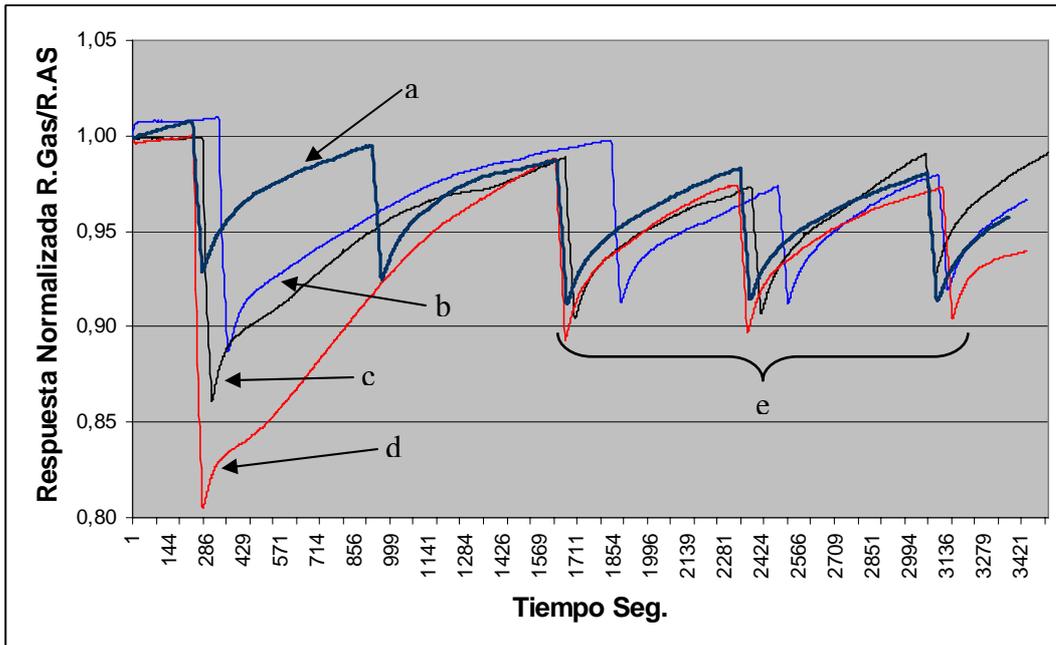


Figura 25.- Respuesta del sensor comercial TGS822, a.- Calentamiento del concentrador en flujo de Aire Sintético, b.- Respuesta a 5 minutos de adsorción, c.- Respuesta a 15 minutos de adsorción, d.- Respuesta a 30 minutos de adsorción, e.- Efecto térmico de desorción.

Para descartar que el efecto observado fuera atribuible a una degradación en el funcionamiento de los sensores se repitió el experimento anterior sustituyendo los sensores micro-hot-plate por un sensor comercial TGS-822 de Figaro Inc. Las gráficas para este sensor se pueden ver en la *Figura 5.25*. Tal como se aprecia en dicha figura, el comportamiento del sensor comercial es equivalente al observado para los sensores micro-hot-plate, tomando una gran importancia el efecto térmico de la desorción en la respuesta de los sensores.

Otra prueba realizada fue la de generar benceno a diferentes concentraciones, durante un tiempo establecido. Para ello se seleccionaron concentraciones relativamente altas (500 ppb, 1ppm y 4ppm), siendo el tiempo de adsorción de 30 minutos, a un flujo de 200 ml/min. Las condiciones de desorción fueron las mismas que para las pruebas anteriores (temperatura del sensor 300 °C, flujo de 100 ml/min, temperatura de 250 °C, tiempo 45 seg). Con estas pruebas, lo que se busca es comprobar la respuesta de los sensores al límite de adsorción de los preconcentradores.

Las *Figuras 5.26* y *5.27* muestran la respuesta de los sensores a estas pruebas, donde se observa que los picos correspondientes a las primeras desorciones son mayores que los picos obtenidos por el efecto térmico, lo que indica que se está liberando el benceno retenido.

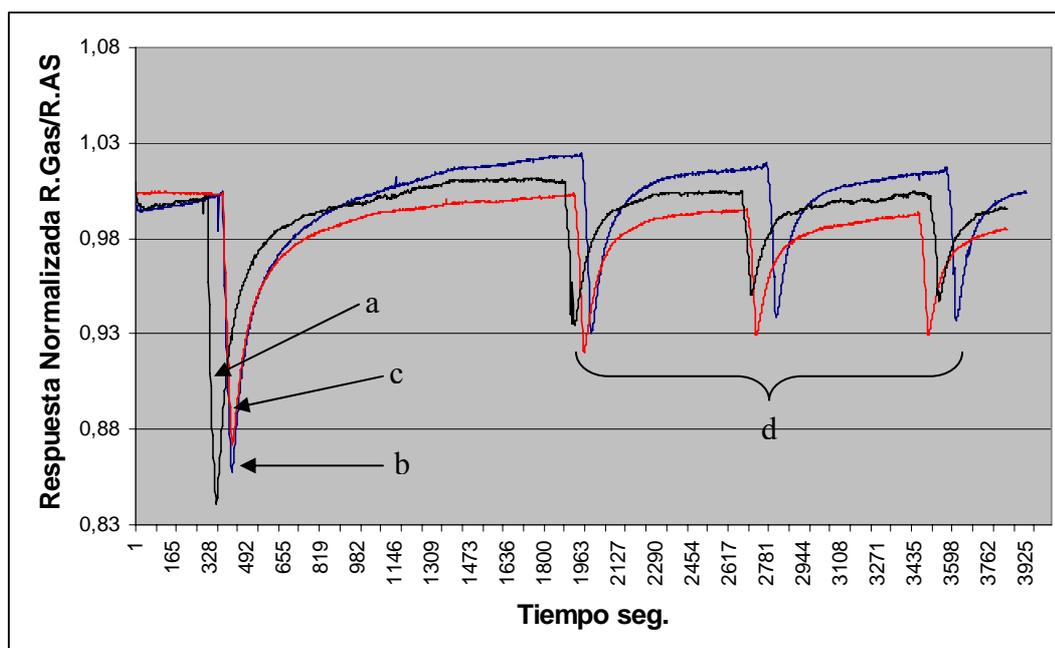


Figura 5.26.- Respuesta del Sensor (SnO_2+Pd) a diferentes concentraciones, a).- 500 ppb, b).- 1 ppm, c).- 4 ppm y d).- Efecto Térmico.

Centrándonos en los picos correspondientes a las 1^{as} desorciones, tenemos que se aprecia una diferencia muy pequeña entre cada uno de ellos, lo que hace suponer que se ha llegado a la saturación del concentrador con las tres diferentes concentraciones aplicadas y el tiempo de adsorción.

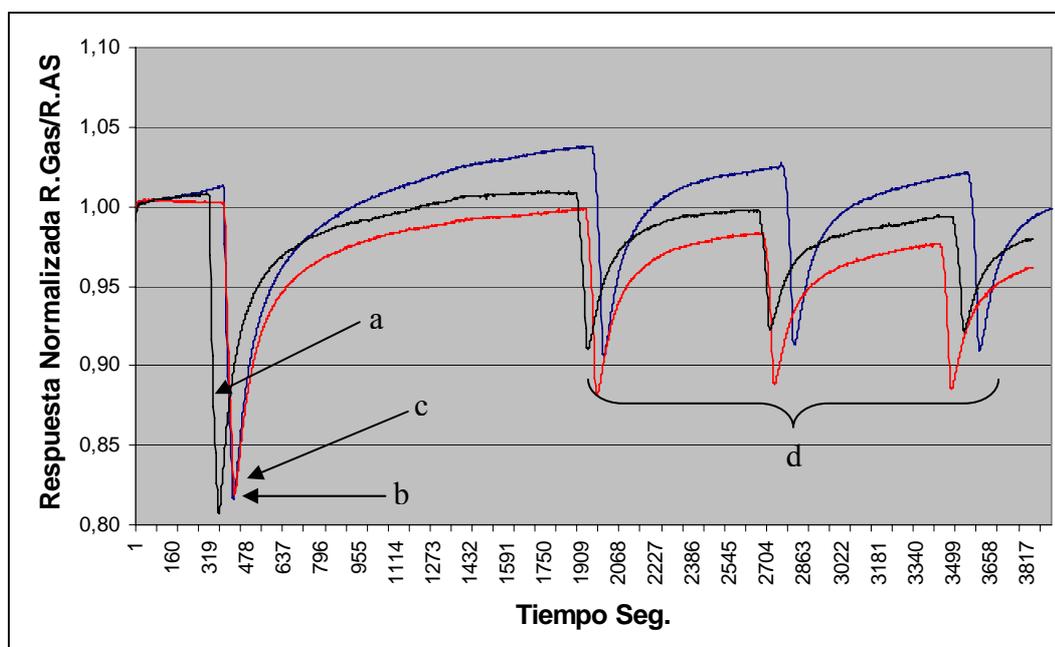


Figura 5.27.- Respuesta del Sensor (SnO_2+Pt) a diferentes concentraciones, a).- 500 ppb, b).- 1 ppm, c).- 4 ppm, d).- Efecto Térmico.

El hecho de que en estas pruebas los sensores sean mucho más sensibles al efecto térmico que en las descritas en el *Apartado 5.4.1*, nos llevan a pensar que el gas portador tiene un efecto importante. En estos últimos experimentos el gas portador era aire, por lo que había gran cantidad de oxígeno, cuya adsorción en la superficie depende grandemente de la temperatura, mientras que en los primeros experimentos se utilizó CO₂ como gas portador. Así pues, en un ambiente libre de oxígeno, este efecto parece estar más atenuado.

Dado que el efecto térmico en la desorción tiene gran importancia en el comportamiento de los sensores, deberán ensayarse técnicas de procesado adecuadas para poder contrarrestarlo.

5.4.3. Microsistema concentrador espiral-sensores

Una vez caracterizada la espiral, se realizó una prueba de concentración empleando el sistema de controladores de flujo masico y sensores de oxido de estaño.

Para este experimento se empleó un flujo de 35 ml/min de Benceno a una concentración de 150 ppb, en balance de CO₂.

El periodo de adsorción tuvo una duración de 30 minutos. Con anterioridad, durante 10 minutos y con posterioridad durante 5, pasó un flujo de CO₂ puro. ; Para la etapa de desorción se aplicó un pulso eléctrico durante 30 segundos alcanzando la espiral una temperatura ≈ 200 °C. La *Figura 5.28*, muestra la respuesta de los sensores al proceso de Adsorción/Desorción.

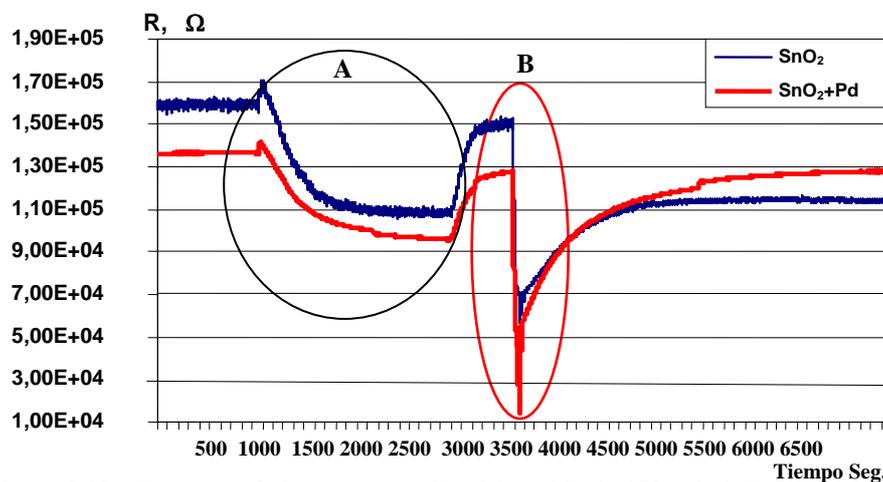


Figura 5.28.- Respuesta de los sensores. A).- Adsorción de 150 ppb de Benceno, B).- Desorción.

Se puede observar que la respuesta normalizada del sensor al gas sin preconcentrador ($R_{\text{aire}}/R_{\text{gas}}$) es de 1,5. La respuesta normalizada de los sensores considerando el preconcentrador ($R_{\text{aire}}/R_{\text{Des}}$), mejora en un fractor 8 para el sensor SnO₂ puro y de 11 veces para el sensor SnO₂+Pd, en relación a la respuesta sin preconcentrador.

Referencias

- [1] A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications
Supelco Technical Report, Research conducted by Jamie Brown, R&D, Co-author Bob Shirey, R&D, <http://sigma-aldrich.com/supelco-literature>
- [2] Fabrication and characterisation of microporous activated carbon-based pre-concentrators for benzene vapours, F. Blanco, X. Vilanova, V. Fierro, Celzard, P. Ivanov, E. Llobet, N. Cañellas, J.L. Ramírez and X. Correig, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 132, Issue 1, Pages 90-98, 28 May 2008
- [3] Membrane-suspended microgrid as a gas preconcentrator for chromatographic applications, A.M. Ruiz, I. Gracia, N. Sabaté, P. Ivanov, A. Sanchez, M. Duch, M. Gerbolés, A. Moreno, and C. Cané, Sensor and Actuators A, 135, 192-196, 2006
- [4] Influence of internal gas flow distribution on the efficiency of a μ -preconcentrator
I. Gracia, P. Ivanov, F. Blanco, N. Sabaté, X. Vilanova, X. Correig, I. Fonseca, E. Figueras, J. Santander, and C. Cané, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 135, Issue 1, Pages 52-56, 10 December 2008
- [5] Simple system for part-per-billion-level volatile organic compound analysis in groundwater and urban air. Ljubov Morris, Daren J. Caruana and David, E. Williams, Measurement Science and Technology 13 (2002) 603-612

CONCLUSIONES

Conclusiones:

Como conclusión general de esta tesis, podemos asegurar la viabilidad de desarrollar microsistemas compuestos por un elemento preconcentrador junto con un matriz de sensores semiconductores. Estos sistemas permiten la detección de benceno a concentraciones muy inferiores a 1 ppm. Para llegar a esta conclusión se han analizado diferentes topologías de concentradores. A continuación pasamos a detallar las conclusiones derivadas del estudio de cada caso particular.

- Los concentradores planos presentan una eficiencia en la absorción mayor que el concentrador de rejilla, pero inferior al concentrador en espiral. Sin embargo, al no presentar las restricciones de flujo de este último, permiten conseguir los mejores factores de concentración. No obstante, el proceso de depósito del material absorbente, aunque funciona adecuadamente para los sustratos de alúmina, presenta algunos problemas cuando se realiza en las membranas tipo micro-hot-plate en silicio. Por tanto, deberá mejorarse el proceso de depósito, y sustituir el adhesivo por otro termo conductivo que permita la creación de capas más finas, como puede ser el Sylgard 165 de la casa Dow Corning.
- En los concentradores de rejilla se observó que, al no permitir una buena distribución del flujo en su interior, se ve limitada su eficiencia, y por consiguiente, también se ven limitados los factores de concentración que pueden obtenerse. Concretamente, los factores de concentración obtenidos con esta topología son inferiores a los obtenidos con los concentradores planos pese a disponer cantidades de absorbente similares. Sin embargo, con esta topología de concentrador el consumo de energía es mucho menor al que se tiene con el de sustrato plano. Estos resultados sugieren realizar una mejora en la estructura del preconcentrador, que permita una mejor distribución del flujo al interior del mismo.
- El concentrador en espiral presenta una eficiencia mayor, al garantizar que el gas entra en contacto con el material absorbente, pero las restricciones de flujo que produce este tipo de estructura limitan el factor de concentración máximo que puede conseguirse, al limitar el flujo de absorción/desorción, lo cual no garantiza que el analito liberado haya sido evacuado en su totalidad de la estructura.

El estudio realizado también se ha centrado en el tipo de material absorbente. Concretamente, se han estudiado diferentes polímeros, que no han dado buenos resultados y se abandonó su estudio, materiales basados en carbón, que son los que ha

presentado mejores prestaciones y óxidos tipo zeolitas. A continuación pasamos a detallar las conclusiones más relevantes para estos dos últimos tipos de material.

- De los materiales absorbentes utilizados, los materiales basados en carbón activo experimentales (materiales A, B y C) han presentado prestaciones mucho mejores que el material comercial Carbopack X. Aunque a priori, teniendo en cuenta las caracterizaciones previas de los materiales, el más prometedor era el material Tipo C, las caracterizaciones como absorbente de benceno demostraron que sus prestaciones no llegan a igualar las de los materiales A y B. Por otro lado, si tenemos en cuenta la eficiencia de absorción por cantidad de material depositada, el material Tipo A es el que presenta mejores resultados.
- Las pruebas preliminares realizadas con zeolitas mostraron resultados de factor de concentración por debajo de lo esperado, con resultados inferiores a los obtenidos con los absorbentes basados en carbón. Sin embargo, los problemas de restricciones de flujo al emplear este material son mínimos, lo que lo hace muy apropiados para ser introducidos en concentradores tipo espiral. Desgraciadamente no se ha podido realizar un estudio exhaustivo con este tipo de materiales, realizando funcionalizaciones con las que se pudieran mejorar estos resultados.
- Las pruebas realizadas combinando preconcentradores y matrices de sensores basados en óxidos metálicos muestran que estos sistemas presentan prestaciones mejoradas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante el proceso de desorción se tiene simultáneamente la respuesta del sensor al gas liberado y al aumento de temperatura producido. La importancia de este efecto parece depender del gas portador. Por tanto, es necesario un estudio más exhaustivo de las respuestas de estos sistemas concentrador-matriz de sensores para poder obtener resultados incluso mejores de los esperados.
- Los factores de concentración promedio, logrados con los diferentes materiales, incrementaron en 3 órdenes de magnitud la concentración inicial, consiguiendo de esta forma que el conjunto preconcentrador-matriz de sensores tenga una sensibilidad muy superior a la de los sensores aislados.