

Ormosiles como detectores de compuestos orgánicos mediante medidas de capacitancia

F. RUBIO Y J.D. MACKENZIE

Department of Materials Science and Engineering,
405 Hilgard Ave. Los Angeles. California. USA.

En este trabajo se ha estudiado la posibilidad de utilizar ORMOSILES (Silicatos MODificados ORgánicamente) como materiales sensores de alcoholes. La ventaja de estos compuestos es su buena sensibilidad a baja frecuencia y a temperatura ambiente, lo que les hace muy prometedores como detectores de diferentes niveles de alcohol. La obtención de estos Ormosiles fue llevada a cabo por el método sol-gel a partir de Tetraetilortosilicato (TEOS) y Polidimetilsiloxano (PDMS), utilizando agua e isopropanol. La sensibilidad hacia alcoholes aumenta con la relación PDMS/TEOS, siendo máxima para la 50/50. Para este Ormosil la respuesta es lineal lo que permite calcular fácilmente la concentración de alcohol. Para el metanol es posible detectar concentraciones inferiores a 0,4 ppm.

Palabras clave: Ormosil, sol-gel, sensor, alcohol.

ORMOSILS as detectors of organic compounds by capacitance measurements

In this work we have studied the use of ORMOSILS (ORGANICALLY MODIFIED SILICAS) as sensors of alcohols. These materials have the advantage of high sensitivity for alcohols at room temperature. The Ormosils were prepared by the sol-gel method using TEOS, PDMS, water and isopropanol. The sensitivity of the Ormosil increase with the PDMS/TEOS ratio, being higher than that of 50/50. In this later case there exists a linear response of the Ormosil which make possible to detect concentrations of 0.4 ppm of methanol.

Key word: ORMOSIL, sol-gel, sensor, alcohol.

1. INTRODUCCION

En las pasadas décadas se ha desarrollado una gran variedad de sensores de estado sólido para detectar gases inflamables en aire como por ejemplo, H_2 , CH_4 , gases tóxicos H_2S ó NH_3 , o gases que polucionan el medio ambiente como NO_x , SO_2 y CO_2 (1-6). En estos últimos años ha aumentado considerablemente el número de especies gaseosas que han de ser detectadas con sensores. Por tanto es necesario desarrollar diferentes sensores para estas especies.

Un sensor de gases tiene que poseer dos funciones básicas. La primera de ellas, una función de reconocimiento a un gas particular (función de recepción) y la segunda, traducir el reconocimiento a una señal sensible. En muchos casos el reconocimiento del gas se lleva a cabo a través de interacciones gas-sólido como por ejemplo adsorción, reacciones químicas y reacciones electroquímicas. La forma de traducción es altamente dependiente de los materiales utilizados. Por ejemplo, si este reconocimiento se realiza mediante óxidos semiconductores, la señal de medida es detectada mediante cambios en la resistencia eléctrica del material, mientras que si el reconocimiento se lleva a cabo mediante materiales dieléctricos la señal se detecta a partir del cambio en la capacitancia.

Existen diferentes clases de sensores pero los más utilizados son los de tipo sólido. Estos pueden ser a su vez orgánicos o inorgánicos. Los sensores de tipo inorgánico tienen la desventaja frente a los de tipo orgánico de que interaccionan fuertemente con el oxígeno o con el agua. Otra ventaja de los sensores orgánicos frente a los inorgánicos es que pueden ser modificados muy fácilmente mediante vía química.

En este trabajo se han utilizado ORMOSILES (SILICATOS MODIFICADOS ORGANICAMENTE) como elementos sensores para detectar compuestos orgánicos como por ejemplo alcoholes. Estos ORMOSILES fueron obtenidos mediante el proceso sol-gel a partir de la hidrólisis y policondensación de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano). Debido a la utilización de este último compuesto y por supuesto, la relación molar TEOS/PDMS, los ORMOSILES pueden ser considerados como sensores de tipo orgánico.

El análisis se llevó a cabo midiendo el cambio en la capacitancia que existe entre dos placas recubiertas de ORMOSIL a diferentes frecuencias y temperaturas (las temperaturas estudiadas fueron próximas a la ambiente).

La sensibilidad de los ORMOSILES frente a los compuestos orgánicos se definió como la relación de capacitancias entre éstos y el aire.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

Las materias primas fueron Tetraetilortosilicato (TEOS), Polidimetilsiloxano (PDMS) de peso molecular 1700, Isopropanol (iPrOH), HCl y H₂O.

Las relaciones molares utilizadas fueron iPrOH/TEOS = 4,5; H₂O/TEOS = 3 y HCl/TEOS = 0,3. Además se han estudiado las relaciones TEOS/PDMS (en peso) de 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 y 40/60.

Se preparan dos soluciones, la primera de ellas formada por TEOS, PDMS y la mitad del volumen de iPrOH y la segunda formada por la mitad restante de iPrOH, H₂O y HCl. El volumen total fue de 50 cm³. Ambas soluciones se adicionan en un matraz el cual se introduce en un baño termostático a 80 °C durante 25 minutos bajo agitación magnética y a reflujo. Transcurrido este tiempo, la solución se introduce en un bote de plástico y se procede a recubrir dos placas de vidrio (una de cuyas caras está recubierta de metal para que sea conductora), por inmersión. Una vez recubiertas, se conectan los electrodos en los extremos de las placas mediante pasta de Ag. Ambas placas se introducen en una estufa a 50 °C durante 12 horas para su secado.

Estas dos placas, que servirán como detector, son montadas (separadas 0,15 mm) e introducidas en un vaso de 200 cm³ el cual se cierra con un tapón de goma para evitar pérdidas y se conectan a un equipo HP 4192 A LF Impedance Analyzer el cual se encuentra gobernado por un ordenador personal. Este ordenador sirve, además, para el almacenamiento y posterior estudio de los cambios en la capacitancia que sufren las placas cuando son sometidas a la presencia de un vapor orgánico y posterior eliminación del mismo mediante la introducción de una corriente de aire en el sistema de medida.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se presenta el cambio de capacitancia en función del tiempo para la muestra de ORMOSIL de relación 50/50 cuando es sometida a 4 inyecciones consecutivas de 10 µl de metanol a 20 °C. Como puede observarse, todos los picos poseen aproximadamente la misma intensidad así como la misma línea base. Esto indica que el metanol se adsorbe físicamente sobre la superficie del ORMOSIL siendo fácilmente eliminado cuando se hace pasar una corriente de aire. El hecho por el cual los picos posean la misma intensidad y misma línea base implica que se obtiene una señal reproducible.

Todos estos picos presentan un rápido incremento en la capacitancia momentos después de la inyección adquiriendo su valor máximo después de aproximadamente 1 minuto para luego permanecer constante. Cuando se introduce aire en el sistema, para eliminar el metanol, la capacitancia decrece rápidamente hasta adquirir el valor original. Es importante decir que este mismo comportamiento se observa para todos los compuestos orgánicos utilizados.

En la Tabla I se dan los valores del cambio de capacitancia para las diferentes relaciones TEOS/PDMS en función de la frecuencia de medida a 20 °C. En todos los casos, la sensibilidad (cambio) disminuye a medida que aumenta la frecuencia a la cual se realiza el análisis. Esto es de gran importancia porque de esta forma no se necesitan equipos sofisticados capaces de generar altas frecuencias.

Por otra parte, todo parece indicar que a medida que aumenta el contenido en PDMS hasta la relación 50/50, la sensibilidad

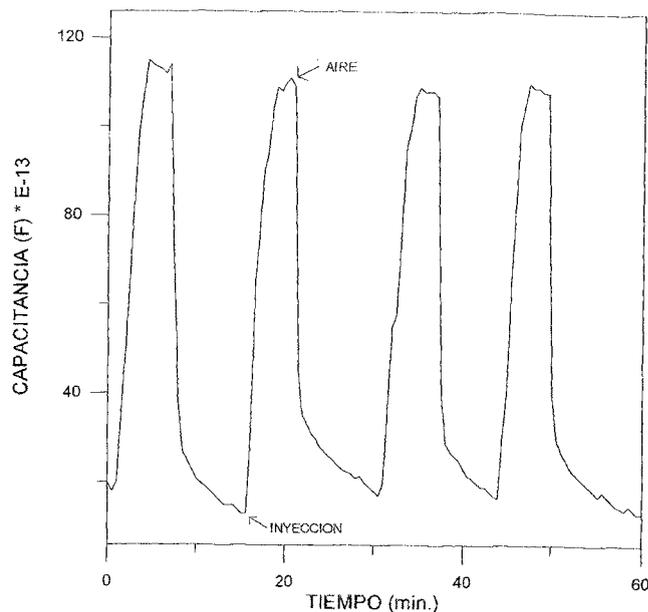


Fig. 1: Variación de la Capacitancia del Ormosil en función del tiempo.

TABLA I: CAPACITANCIA DE DIFERENTES ORMOSILES

Frecuencia (kHz)	RELACION PDMS/TEOS EN PESO				
	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
1	1,83	19,65	2,31	40,91	2,92
5	1,00	8,78	1,60	16,85	1,34
10	0,98	3,97	1,00	10,50	1,25
25	0,97	2,13	0,80	5,53	1,12
50	0,97	1,16	0,78	4,42	0,95
100	0,97	1,69	0,76	4,16	0,81
200	0,95	2,03	0,67	3,15	0,75
500	0,92	0,74	0,55	1,85	0,75
1000	0,90	0,55	0,29	1,66	0,73

aumenta siendo máxima para esta relación. Existe una disminución bastante acusada para la relación 60/40. Pudo observarse como, para esta relación, las láminas obtenidas por inmersión eran bastante gruesas, apareciendo grietas y rupturas. La disminución en la sensibilidad se atribuyó a este problema. Lo mismo sucedió con la relación 80/20, es decir, la aparición de rupturas atribuidas en este caso al alto contenido en silice no pudiéndose obtener láminas muy homogéneas.

Un aspecto importante que tiene que cumplir un sensor es el de poseer una gran sensibilidad a bajas concentraciones del compuesto a detectar. En la figura 2 se muestra el comportamiento del ORMOSIL de relación 50/50 cuando se utilizan concentraciones de metanol comprendidas entre 0,4 y 10 ppm. Como puede comprobarse este comportamiento es lineal de forma que es posible calcular fácilmente la concentración de este alcohol en una atmósfera determinada. En este caso este

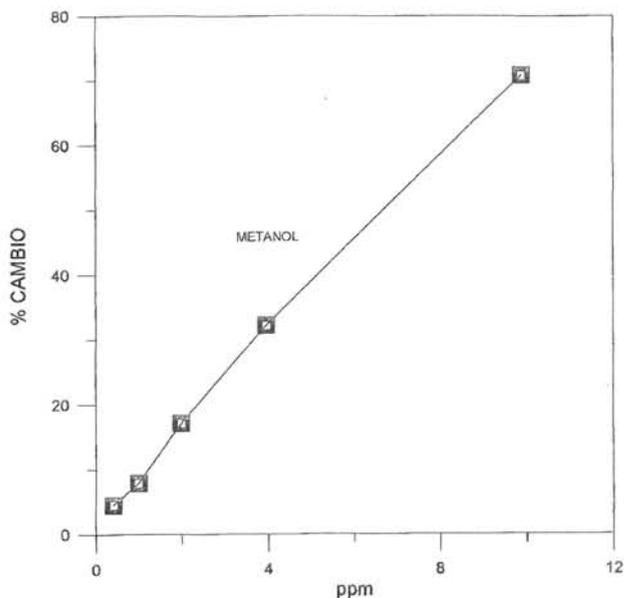


Fig. 2: Porcentaje del cambio de capacitancia del Ormosil para distintas concentraciones de alcohol.

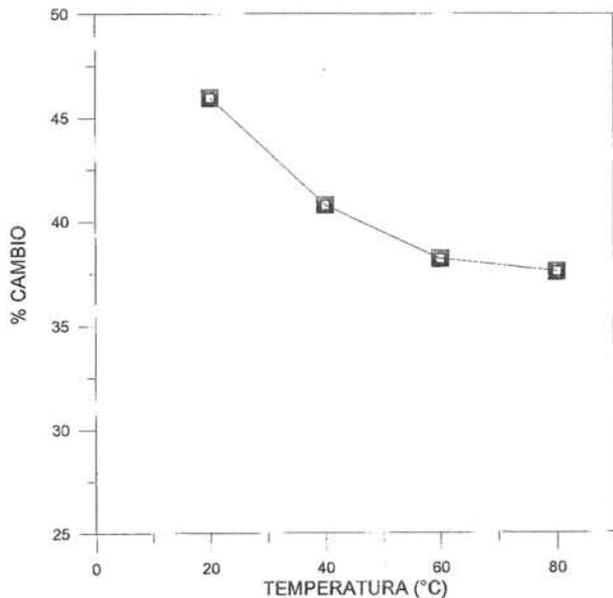


Fig. 3: Cambio de capacitancia del Ormosil en función de la temperatura.

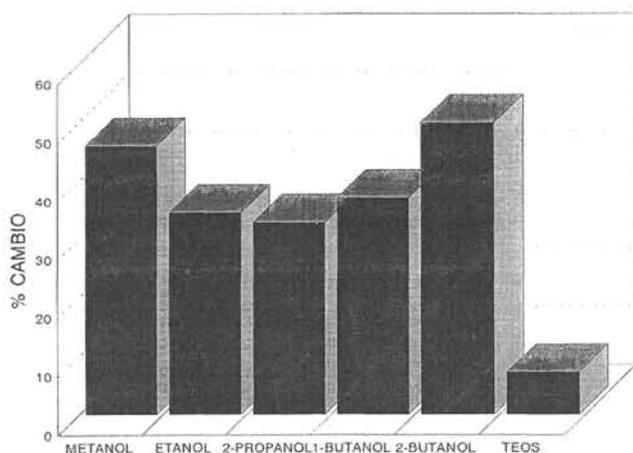


Fig. 4: Cambio de capacitancia del Ormosil para diferentes alcoholes.

tipo de ORMOSIL sería capaz de detectar concentraciones menores de 0,4 ppm de metanol.

En la figura 3 se presenta el cambio de capacitancia en función de la temperatura de análisis a la frecuencia de 1kHz (máxima sensibilidad). A medida que aumenta la temperatura de medida existe un menor cambio en la capacitancia. Esto implica que la sensibilidad del ORMOSIL es máxima a baja temperatura. Esto es muy importante puesto que sensores basados por ejemplo en SnO_2 , BaTiO_3 , etc. requieren temperaturas de trabajo de 500 °C o incluso superiores. Estos equipos deben incorporar resistencias para alcanzar dichas temperaturas, encontrarse bien aislados del exterior, así como consumir bastante energía eléctrica, etc. Una de las características recomendables en cuanto al funcionamiento de un buen sensor es que trabaje a baja temperatura y tanto mejor cuanto más próxima a temperatura ambiente. Esto es lo que se encuentra en este ORMOSIL. Su máxima sensibilidad se consigue a 20 °C.

Otro de los problemas más importantes en sensores es la selectividad, es decir, que sean capaces de discriminar que tipo de compuesto es el que modifica su capacitancia. En la figura 4 se muestra el porcentaje de cambio en la capacitancia cuando se utilizan diferentes alcoholes así como TEOS. Puede verse que este cambio es muchísimo mayor que para el TEOS (más de 6 veces). Esto implica que los ormosiles interaccionan más fuertemente con vapores que contengan grupos OH que con compuestos orgánicos formados principalmente por radicales metilo, etilo, etc. Esta mayor selectividad hacia los alcoholes es atribuida a la interacción existente entre los grupos OH del alcohol y los grupos OH del ORMOSIL (grupos provenientes de la hidrólisis del TEOS).

4. CONCLUSIONES

Los ORMOSILES estudiados y utilizados como sensores presentan una gran sensibilidad a compuestos que poseen grupos OH pudiéndose detectar hasta 0,1 ppm de metanol.

La máxima sensibilidad se consigue a temperatura ambiente (20 °C) y a baja frecuencia (1kHz) lo que hace estos compuestos muy prometedores.

Estos productos son reversibles, es decir, vuelven a adquirir línea base después de ser sometidos a la presencia de un vapor orgánico indicando que las interacciones son de tipo físico.

El aumento de temperatura tiene un efecto negativo en su sensibilidad. Esta disminuye al aumentar la temperatura de medida. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. K. Ihokura y J. Watson. «The stannic oxide gas sensor: Principles and Applications». Ed. Boca Raton. CRC Press, New York 1994.
2. I. Bunget y M. Popescu. «Physics of solid dielectrics». Ed. Elsevier, New York 1984.
3. T. Ishihara, K. Kometani, M. Ishida, Y. Takita. «Application of mixed oxides capacitor to selective carbon dioxide sensor». J. Electrochem Soc. 138 (1) 173-176 (1991).
4. J. Lin, S. Moller, E. Obermeier. «Thin-film gas sensors with organically modified silicates for the measurement of SO_2 ». Sensors and Actuators B. 5 219-221 (1991).
5. A. Brandenburg, R. Edelhauser, F. Hutter. «Integrated optical gas sensors using organically modified silicates as a sensitive films». Ed. SPIE Vol. 1510. Chemical and Medical Sensors. New York 1991.
6. N. Graber, H. Ludi, H.M. Widmer. «The use of chemical sensors in industry». Sensors and Actuators B. 1 239-243 (1990).