

Alarma de fibra óptica para líquidos inflamables basado en la sensibilidad termo-óptica del PNIPAAm

Alarm system of optical fibre using the thermal-optical sensibility of the hydrogel PNIPAAm

M. Lomer⁽¹⁾, K. Contreras⁽²⁾, J.C. Rueda⁽²⁾, C. Galindez⁽¹⁾, J.M. Lopez-Higuera⁽¹⁾

1. Grupo de Ingeniería Fotónica, Universidad de Cantabria, Avda, Los Castros s/n, 39005 Santander, Spain.

2. Laboratorio de Polímeros, ^{1b}Laboratorio de Óptica, Departamento de Ciencias, Sección Física, Dirección Académica de Investigación, Pontificia Universidad Católica de Lima, Apartado Postal 1761, Lima 32, Perú

Contacto: Mauro LOMER (lomer@teisa.unican.es)

RESUMEN:

Se presenta un sistema sensor extrínseco de fibras ópticas para detectar y controlar líquidos inflamables basadas en las propiedades termo-ópticas del hidrogel PNIPAAm. Los cambios en propiedades ópticas del PNIPAAm con la temperatura (a 32°C) inducen cambios abruptos en la intensidad de la luz propagada y actúan como una señal, que transmitidos por fibras ópticas y procesados por una unidad opto-electrónica pueden activar un sistema de alarma. Un dispositivo apropiado contiene el hidrogel que es conectado a un extremo de un trozo de fibra óptica de plástico (emisora y receptora). Cuando la temperatura del medio exterior al PNIPAAm supera los 32°C, este deviene opaco y genera una señal transmitida al fotodetector y la unidad opto-electrónica asociada acciona una alarma. La caracterización del hidrogel y los resultados experimentales de un prototipo son presentadas.

Palabras clave: Alarma sensora, hidrogel PNIPAAm, fibras ópticas plásticas

ABSTRACT:

An alarm system as extrinsic sensor on optical fibers for detecting and controlling inflammable liquids based on thermosensitive proprieties of the PNIPAAm hydrogel is presented. The changes on the optical proprieties of the PNIPAAm with the temperature (being its LCST 32°C), induce abrupt changes on the light intensity and they act as an alarm signal, which is transmitted by optical fibers and after they will be processed by an optoelectronic circuit, responsible to active an alarm. An appropriate system consists of the hydrogel connected a segment of plastic optical fiber (source and receiver) and they turn on the alarm when a photo detector does not receive light when the hydrogel becomes when it reaches threshold of temperature. The characterization of the hydrogel and the experimental results are presented for a prototype.

Key words: alarm sensing, smart hydrogels, plastic optical fiber.

1.- Introducción

Los materiales polímeros que responden a los estímulos medioambientales se incrementan cada vez más e involucran a diversos dominios de aplicación, que van desde el diagnóstico médico y protección del ambiente hasta las aplicaciones industriales. Un ejemplo de material inteligente es el poly(N-isopropylacrylamide) (conocido como PNIPAAm), presenta transiciones conformacionales a baja temperatura de solución crítica y un notable cambio en solución acuosa de hidratación-deshidratación en respuesta a pequeños cambios en temperatura [1]. En sensores ópticos, los hidrogeles presentan un interés muy atractivo para las medidas de diversos parámetros físicos o químicos [2], ejemplos de aplicación en sensores de humedad o pH son algunos de éstos [3]. De otro lado, las fibras ópticas plásticas (POF) presentan una serie de ventajas con relación a las fibras de vidrio, éstos son de gran diámetro, gran apertura numérica, fácil de manipular, excelente flexibilidad y de fácil manipulación. Además, utilizan componentes de extremidad de bajo costo tales como LEDs y fotodiodos PIN.

En este documento se presenta un sistema de alarma utilizando un sensor extrínseco de fibras ópticas para detectar y controlar líquidos inflamables basados en cambios de las propiedades termo-ópticas del polímero PNIPAAm. El PNIPAAm es embebido en un capilar de vidrio de 200 de longitud en fase líquida y en uno de sus extremos se fijan un trozo de fibra POF, mientras que el otro extremo es sellado. En temperatura ambiente el PNIPAAm es transparente a la luz visible, se transmite prácticamente el 100%, pero cuando el medio que lo rodea se acerca a la temperatura crítica de 32°C, éste deviene opaco, la luz transmitida es nula. Este cambio abrupto de la intensidad de luz induce una señal óptica que actúa como alarma. Esta señal es parte de la luz reflejada que es captada por la misma fibra y retorna en sentido inverso y se acopla al fotodetector a través de un acoplador. Las fibras ópticas facilitan el sensado a distancia o en ambientes agresivos o peligrosos. Se presenta la caracterización en temperatura del PNIPAAm y los resultados exper-

imentales del prototipo de alarma construido.

2.- Propiedades del hidrogel PNIPAAm

Los hidrogeles son polímeros entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, se hinchan en contacto con el agua formando un material blando y elástico, y retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse. Los polímeros sólidos son especialmente aptos para formar geles gracias a su estructura de cadenas largas. La flexibilidad de estas cadenas hacen posibles que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolventes dentro de su estructura tridimensional. Los hidrogeles presentan características particulares como son: i) carácter hidrófilo, debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, SO₃H); ii) insolubles en agua, debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura; iii) presentan una consistencia suave y elástica la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero; y iv) se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma. El estado hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas dispersivas y las cohesivas intermoleculares que actúan en las cadenas hidratadas.

El PNIPAAm, debido a las soluciones acuosas presentan una transición conformacional a una temperatura crítica (LCST) a 32°C, donde ocurre una repentina precipitación en el volumen del agua [4]. Este proceso es reversible cuando la temperatura del sistema decrece, por lo que el PNIPAAm se disuelve nuevamente. El valor de la LCST puede controlarse a través del proceso de copolimerización agregando monómeros hidrofílicos o hidrofóbicos respectivamente. La estructura del hidrogel PNIPAAm es mostrada en la figura 1.

Las propiedades ópticas del PNIPAAm muestran una excelente transparencia a temperatura ambiente, presentando un índice de refracción de 1.47 [5]. Cuando alcanza la

LCST este se vuelve opaco a la intensidad luminosa incidente, y en una longitud de algunos milímetros absorbe totalmente la luz, actuando como un auténtico interruptor. Esta característica es utilizada en el diseño de la alarma sensora. Cuando el PNIPAAm es sintetizado con 2-Methy-2-oxazoline (llamado MeOXA) la termosesibilidad del hidrogel puede variar en el rango de 32°C a 75°C [6].

Los resultados de la caracterización óptica del PNIPAAm son mostrados en la figura 2. El PNIPAAm sólido ha sido mezclado en agua destilada en proporciones adecuadas para obtener el hidrogel hasta obtener el equilibrio físico-químico. Se ha trazado la potencia óptica, medido en transmisión a través del hidrogel en función de la temperatura. La curva muestra bien la respuesta del cambio de propiedad óptica del material cuando la temperatura supera los 32°C.

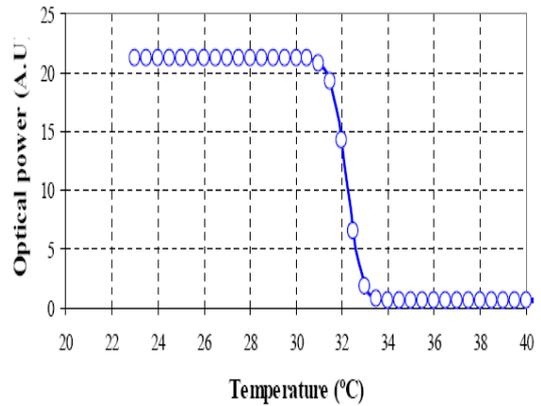


Figura 2. Medida en transmisión del hidrogel PNIPAAm en función de la temperatura.

3.- Construcción de la alarma sensora

En la Figura 3 se muestra el esquema del montaje de la alarma sensora. La cabeza sensora de la alarma está constituida por el material de PNIPAAm, contenido en una capsula de vidrio y que es iluminada a través de una fibra óptica de plástico fijada de manera permanente. Esta cabeza sensora es sumergida en un líquido, agua por ejemplo, y controlada térmicamente.

La fuente de luz utilizada es un diodo láser que trabaja en la longitud de onda de 660nm. Las fibras ópticas utilizadas son POFs a base de PMMA, multimodo y a salto de índice, de 1mm de diámetro y de índices de refracción $n_{co}=1,942$, $n_{cl}=1,402$ correspondientes al núcleo y la cubierta respectivamente. Mediante un acoplador direccional 2X2 a base de POF, la luz es inyectada en el puerto de entrada, ésta es derivada hacia el acoplador y en salida es conectada a la cabeza sensora. El otro brazo de salida del acoplador está conectada a un líquido adaptador de índice con la finalidad de no perturbar la señal en el sensor. Un fotodetector de tipo PIN es conectado al puerto de retorno de la señal generada por la cabeza sensora.

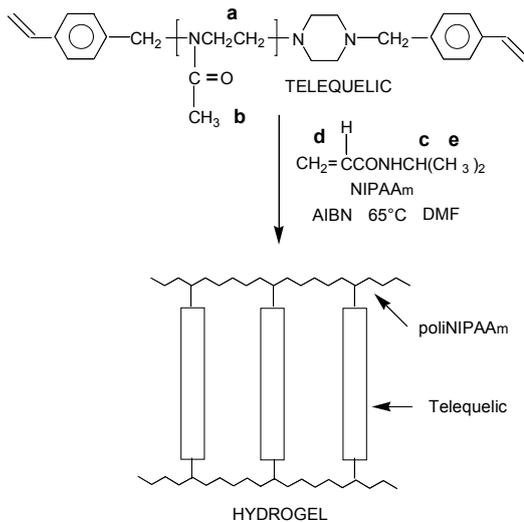


Figura 1. Estructura química del hidrogel Poly(NIPAAm) y 2-metil-2-oxazolin

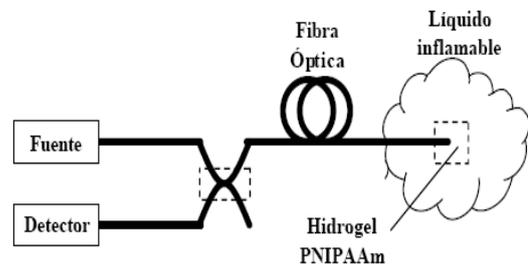


Figura 3. Esquema de la alarma sensora.

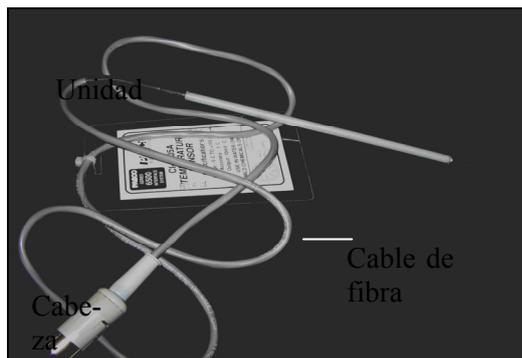


Figura 4. Prototipo de la cabeza sensora

Cuando el hidrogel cambia sus propiedades ópticas por efecto de la temperatura, es decir cuando supera los 32°C, se genera una señal detectada por el fotodetector, que a su vez activa una alarma a través de la unidad optoelectrónica. La fotografía de la construcción de la cabeza sensora es mostrada en la Figura 4.

4.- Resultados

El sistema de alarma sensora ha sido puesto en funcionamiento utilizando agua de grifo dentro de un recipiente a la temperatura de 22°C y luego se ha incrementado la temperatura a una velocidad de 0,2°C/minuto. Con la ayuda de un termopar se ha controlado la temperatura dentro del líquido en el rango de ensayo, de 22°C a 40°C, con una tolerancia de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (Figura 2). La temperatura del agua se transmite a través de la capsula de vidrio al hidrogel PNIPAAm. La luz que ilumina el hidrogel, en rango de 22°C a 30°C, se transmite a través de este material. Cuando alcanza la temperatura umbral la luz es absorbida por el hidrogel, pero una parte de la luz es reflejada y retorna hacia el fotodetector. Esta señal generada es acondicionada para accionar la alarma a través de la unidad optoelectrónica. En nuestro caso se ha utilizado el encendido de una lámpara como indicador de la alarma, pero bien puede ser un altavoz o una pantalla de visualización.

Cuando la temperatura del agua disminuye se produce el proceso inverso y el hidrogel PNIPAAm recupera sus propiedades origina-

les y la luz que se transmite a través del hidrogel, es decir el proceso es reversible. Los ensayos obtenidos en laboratorio muestran resultados repetitivos y fiables.

El cambio de las propiedades ópticas del PNIPAAm con la temperatura están relacionadas con la composición química del material, por tanto con el cambio del índice de refracción. En el presente trabajo no se han realizado estas medidas. En la referencia [7] se muestra la dependencia espectral del PNIPAAm en el rango UV-visible en función de la temperatura. Estos resultados sugieren la posibilidad adaptar la respuesta termo-óptica del hidrogel en función de la concentración de agua con el PNIPAAm. Para una determinada concentración de estos dos componentes se obtiene una temperatura umbral de cambio de transmitancia óptica en el PNIPAAm que sirve para general la señal que activará la alarma. Con la finalidad de evitar la influencia de la luz ambiente en el sistema, la luz propagada en la fibra deberá ser modulada y demodulada a una frecuencia de 1kHz.

En las Figuras 5 y 6 se muestran las fotos del ensayo y del sistema de alarma. La lámpara se ilumina cuando la temperatura del líquido supera el umbral de 32°C.

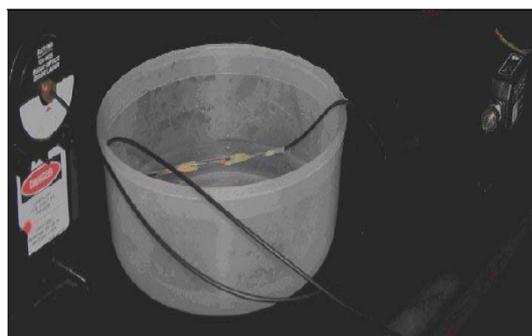


Figura 5. Fotografía del ensayo de la alarma en un recipiente de agua controlada térmicamente.

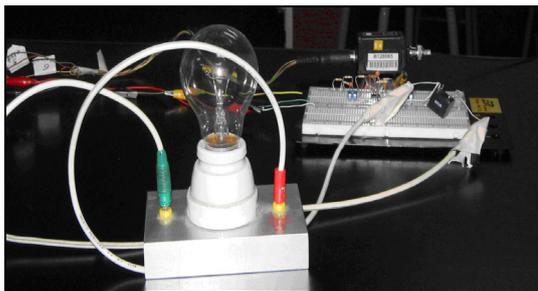


Figura 6. Circuito eléctrico indicador de alarma del sistema .

5.- Conclusión

Se ha realizado y demostrado un sistema de alarma sensora para líquidos inflamables basados en la sensibilidad térmica del polímero PNIPAAm. Se ha determinado experimentalmente la LCST a 32°C, y constituye el umbral de temperatura a la cual se activa la alarma. El PNIPAAm, sintetizado con diferentes concentraciones molares de MeOXA, permiten variar la sensibilidad térmica hasta 75°C, aumentando el rango de utilización de la alarma y abren la posibilidad de otras aplicaciones. Las ventajas demostradas de las fibras ópticas plásticas sobre las fibras de sílice, tales como la facilidad de manipular, flexibilidad, fácil de conectar a fuentes y detectores de luz, hacen que el sistema de alarma sensora sea de bajo costo. Otras aplicaciones del hidrogel PNIPAAm en dispositivos de fibras ópticas pueden ser la realización de acopladores o conmutadores basados en su sensibilidad térmica.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación del presente trabajo al DAI-3310-2006 y DAI-2007 Lima- Perú y al Ministerio de Ciencia y Tecnología en los proyectos TEC2004-05936-C02-02 y TEC2005-08218-CO2.

Referencias

- [1] M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A2(8), 1441 (1968).
- [2] Bartlett R J Chandy R P Eldridge P Merchant D F Morgan R and Scully P J 2000 Plastic optical fibre sensor and devices *Trans Inst Measurement and Control* **22** 431-457

- [3] W C Michie et al 'Distributed pH and Water Detection Using Fibre Optics Sensors and Hydrogels', *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 13, No. 7, p1415-1421, 1995.
- [4] H.G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* 1992, 17, 163-249.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 56 Edition, 1975.
- [6] J.C. Rueda, ZS. Zschoche, H. Komber, D. Schamljohann and B. Voit. *Macromolecules*, 2005, 38, 7330-7336.
- [7] J.C. Rueda, et al., *Proceeding SPIE Thermosense XXIX*, Vol. 6541, April 2007.