

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO**
FACULTAD DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



TESIS

“Efecto del espesor de compuestos poliméricos con Negro de Carbono en la sensibilidad al sensado de disolventes.”

Presenta:

Fís. David Martínez Esquivel

Dirigida por:

Dr. Enrique Viguera Santiago

Dra. Susana Hernández López

Dr. Roberto López Ramírez

JULIO DE 2017

Oficio de asignación de sínodo.



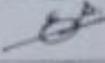
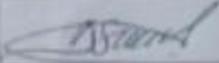
Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Química

Oficio No. 193/2017

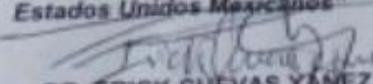
Toluca, México, 28 de junio de 2017

SEÑORES PROFESORES MIEMBROS DEL JURADO DE LA EVALUACIÓN DE GRADO DAVID MARTINEZ ESQUIVEL PRESENTE

El que suscribe Encargado de Despacho de la Dirección de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que se fijó como **FECHA de la EVALUACIÓN DE GRADO**, el próximo **jueves 13 de julio de 2017**, a las **16:00 hrs.**, en el Auditorio de la Facultad de Química, por lo que se le solicita su puntual asistencia.

	FIRMA
Dr. Víctor Sánchez Mendieta PRESIDENTE	
Dra. Edith Eriela Gutiérrez Segura SECRETARIO	
Dr. Enrique Viguera Sanbago PRIMER VOCAL	
Dr. Gonzalo Martínez Barrera SEGUNDO VOCAL	
Dr. Roberto López Ramírez TERCER VOCAL	
Dra. Susana Hernández López SUPLENTE	
Dra. Dora Alicia Solís Casados SUPLENTE	

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2017, Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"


DR. ERICK CUEVAS YÁÑEZ
ENCARGADO DE DESPACHO DE LA DIRECCIÓN
FACULTAD DE QUÍMICA

Facultad de Química de la UAEM,
Pasaje Colón Esq. Paseo Toluca,
Col. Residencial Colón, C.P. 50125,
Toluca, Estado de México
Tel. 01(52) 5052129 / 5077890
fguan@uaemex.mx



U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN



Dedicatoria

Dedico el presente trabajo a mi MADRE por estar siempre a mi lado, por su constante apoyo y consejos que he recibido. A mi PADRE donde quiera que se encuentre, por haberme dado la vida y el tiempo que pasó a mi lado.

A mis asesores, La Dra. Susana Hernández López y el Dr. Roberto López Ramírez, que hicieron posible la conclusión de este trabajo que con sus constantes aportes logré la finalización de la tesis por su persistente guía. En especial al Dr. Vigueras por la paciencia y todo el apoyo moral y compartir momentos agradables que se quedaron en la memoria de mi ser, MUCHAS GRACIAS doctor. Por último a los amigos y compañeros que fueron parte de este trayecto en los momentos difíciles.

Agradecimientos:

Este trabajo fue apoyado por la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) a través del proyecto **“Síntesis, Desarrollo y Caracterización de Materiales para la Aplicación en Sensado 1025/2014RIF”**. Se agradece al M. en C. Alejandro Esparza García del Laboratorio de Películas Delgadas, CCADET-UNAM. Se agradece al Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, en especial a los doctores Samuel Tehuacanero Cuapa y Carlos Raúl Magaña Zavala así como al físico Roberto Hernández Reyes por la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Se agradece al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, por el apoyo a través del proyecto EV-2015-2. En especial al Dr. Gustavo López Téllez por el apoyo parcial en las imágenes de SEM.

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto del espesor sobre la sensibilidad de sensado en compuestos poliméricos, polímero + negro de carbono. El sensado se realizó en capas de polibutadieno + negro de carbono al 25% en peso de diferentes espesores entre 12 y 180 micras, depositadas mediante la técnica de aspersión. Se demostró que la sensibilidad se incrementa conforme se disminuye el espesor. Por ejemplo la sensibilidad a 30 microlitros de Hexano con una capa de 12 micras fue de 77, mientras que para una capa de 60 micras la sensibilidad fue de 1. Para explicar la respuesta al sensado con capas delgadas de compuesto polimérico se desarrolló un modelo fenomenológico. El cual considera a la capa de compuesto polimérico al momento de interaccionar con el disolvente como un sistema de dos resistencias conectadas en paralelo. Una correspondiente a una fracción de la capa impregnada con disolvente y la otra que permanece inalterada. Ambas contribuciones permiten describir muy bien la variación de la resistencia de la capa sensor durante el sensado. Además permite comparar los cambios en sensibilidad para capas de diferente espesor. Se observó que el espesor tiene una influencia sobre el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación.

Nomenclatura

NC Negro de Carbono

PBD Polibutadieno

MC Material Compuesto

MEB Microscopía Electrónica de Barrido

CP Compuesto Polimérico

THF Tetrahidrofurano

Índice de Figuras

Número de figura	Pie de figura	Página
1.1	Componentes básicos de un sensor.	14
1.2	Representación esquemática para los descriptores dinámicos.	15
1.3	Unidad repetitiva del polibutadieno.	17
1.4	Polimerización de 1,3 polibutadieno.	18
1.5	Representación esquemática de los planos <i>cuasigrafíticos</i> del negro de carbono. Estas estructuras se diferencian del grafito al tener más defectos e impurezas en su red cristalina.	22
1.6	Compuesto polimérico formado por dos fases: de una fase (polibutadieno), y una fase dispersa (negro de carbono).	24
1.7	Formación de rutas de conducción conforme varía la concentración de negro de carbono. La concentración de negro de carbono tiene un efecto significativo sobre las propiedades de detección, debido a un cambio en la morfología de la película.	25
1.8	Ilustración de una red cerrada de esferas que se encuentran conectadas por efecto túnel con sus vecinos. Los círculos negros representan las partículas de negro de carbono, mientras que las grises representan la distancia efectiva del tunelamiento cuántico. Las conexiones del vecino más cercano denotan los elementos conductores que producen un comportamiento similar a la percolación.	26
1.9	Curva típica de percolación donde se muestra la resistividad eléctrica vs concentración en peso de negro de carbono. Se puede apreciar el cambio del régimen aislante al régimen	27

	conductor conforme se va variando la concentración de partículas conductoras.	
1.10	Descripción del proceso de sensado: a) configuración inicial a una resistencia inicial R_0 , b) modificación de la configuración con un valor R_M El CP sufre una variación en el valor de la resistencia, debido a que moléculas del disolvente se introducen dentro de la matriz y s alcanza el valor máximo de la resistencia eléctrica (R_M), c) una vez alcanzado el valor máximo, las partículas de negro de carbono se vuelven a reacomodar dentro de la matriz polimérica.	29
1.11	Esquema de respuesta eléctrica de un sensor de gases con compuesto polimérico.	30
3.1	Diseño del sistema de montaje de los sustratos. Estos se colocan en una superficie plana, considerando una distancia de separación de 1 cm entre cada uno.	43
3.2	Representación esquemática del método de aspersion. En la figura de la izquierda se muestra la distancia entre la boquilla y el sustrato (15 cm aproximadamente), se muestra también el diámetro del ancho que forma el abanico de la pistola. En la imagen de la derecha se muestra el montaje del equipo durante la práctica del depósito.	44
3.3	La deposición sucesiva de capas de compuesto polimérico permite el control del espesor.	44
3.4	Puntos localizados para realizar la estadística del espesor de la muestra.	45
3.5	Dimensiones del sustrato, la distancia de 1.5 cm se toma como la distancia l de la ecuación (2). La parte gris indica los electrodos de pintura de plata coloidal.	45
3.6	Diseño del sistema para realizar las pruebas de sensado.	46
3.7	Representación gráfica del patrón que toman los pulsos de disolvente.	47
4.1	Fotografías de capas de diferentes números de capas. a) un depósito, b) cinco depósitos.	50
4.2	Imágenes de microscopía MEB, a) 2 capas, b) 4 capas, c1 y c2) 18 capas.	51
4.3	Dependencia de la resistencia de la capa con el espesor	52
4.4	Sensado de varios pulsos de 50 μ l de Hexano con una capa de compuesto polimérico de 85 μ m de espesor.	54
4.5	Cambio de resistencia eléctrica en función del espesor para un pulso de Hexano de 0.03ml.	55
4.6	Dependencia de la sensibilidad con el espesor.	55
4.7	Formación de dos regiones durante el sensado de pulsos en capas delgadas de compuesto polimérico.	56

4.8	Representación esquemática de capas de compuesto polimérico de diferente espesor en el experimento de sensado.	59
4.9	Tiempo de respuesta contra espesor.	61
4.10	Tiempo de recuperación en función del espesor.	61
A2	Esquema gráfico representativo para la determinación del tiempo de respuesta de los analitos.	68
A3	Esquema gráfico representativo para la determinación del tiempo de recuperación de las muestras.	71

Índice de tablas

Número de tabla	Pie de Tabla	Página
1.1	Descriptorios estáticos de un sensor.	14
1.2	Descriptorios dinámicos de un sensor.	15
1.3	Disolventes con número de enlaces.	20
1.4	Contribuciones al volumen molar y constantes de atracción molar.	21
1.5	Características del Negro de Carbono VULCAN XC-72	23
3.1	Materiales y equipo usados en la formación del compuesto polimérico PBD + NC al 25% w/w.	42
3.2	Especificaciones de pistola de micro gravedad HVPL para retoque con vaso de 125 ml y boquilla de 1.0mm.	43
A1	Valores de resistencia eléctrica de distintas muestras.	66
A2	Valores de tiempo para el cálculo del tiempo de respuesta.	69
A3	Tiempos para el cálculo del tiempo de recuperación.	72
A4	Variación de la sensibilidad con respecto al espesor de la muestra.	74

Índice

Capítulo 1. Marco teórico.....	12
1.1 Sensores.....	13
1.2 Polibutadieno (PBD).....	17
1.3 Solubilidad de polímeros	18
1.4 Negro de Carbono (NC).....	22
1.5 Compuestos Poliméricos (CP).....	23
1.5.1 Conductividad eléctrica en compuestos poliméricos.....	25
1.5.2 Teoría de Percolación y conductividad eléctrica en CP.....	25
1.6 Mecanismo de sensado con compuesto polimérico + NC.....	28
1.7 Referencias.....	32
Capítulo 2. Justificación, hipótesis y objetivos.....	35
2.1 Justificación.....	36
2.2 Hipótesis.....	38
2.3 Objetivo General.....	38
2.3.1 Objetivos Particulares.....	38
2.3 Referencias.....	39
Capítulo 3. Desarrollo Experimental.....	41
3.1 Metodología.....	42
3.2 Preparación de Compuestos Poliméricos.....	42
3.3 Formación de películas por aspersion.....	43
3.4 Medición del espesor.....	45
3.5 Pruebas de Sensado.....	45
3.6 Medición de Resistencia.....	45
3.6 Sensado.....	46
3.7 Referencias.....	48

Capítulo 4. Resultados y Discusión	49
4.1 Compuesto polimérico, capas de compuesto polimérico por aspersión, espesor y morfología.....	50
4.2 Resistencia contra espesor.....	51
4.2.1 Experimento de Sensado.....	53
4.2.2 Sensibilidad contra espesor.....	54
4.3 Modelo fenomenológico.....	55
4.3.1 Modelo fenomenológico para la detección de pulsos de disolvente.....	56
4.3.2 Aplicación del modelo de sensado en capas de diferente espesor.....	58
4.3.3 Tiempo de respuesta contra espesor.....	60
4.4 Referencias.....	61
Capítulo 5. Conclusiones	63
Apéndices	65
Apéndice 1. Espesor contra resistencia.....	66
Apéndice 2. Cálculo tiempo de respuesta.....	68
Apéndice 3. Cálculo tiempo de recuperación.....	71
Apéndice 4. Cálculo de sensibilidad.....	74
Apéndice 5. Comparación del modelo de sensado para capas de diferente espesor.....	77

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Sensores

La demanda de la sociedad por la determinación inmediata de sustancias que tienen relación con la salud o con el medio ambiente, ha impulsado un fuerte desarrollo en el estudio de nuevos dispositivos capaces de realizar determinaciones en tiempo real. Estos dispositivos son denominados sensores y para algunas aplicaciones son elementos de rutina desde hace algunas décadas. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define un *sensor* como un dispositivo capaz de transformar la información física o química en una señal analíticamente útil. Dicha información puede proceder de una reacción química del analito, o de una propiedad física del sistema investigado [1]. Otra definición, desde el punto de vista analítico, considera que un sensor es un dispositivo capaz de cuantificar determinadas especies químicas de manera continua y reversible [2]. Los sensores básicamente contienen tres unidades funcionales, Figura 1.1: un *elemento de reconocimiento o detector*, un *elemento convertidor* y un *elemento electrónico*. El *elemento de reconocimiento* le otorga selectividad a una determinada especie química o fenómeno físico de modo que la información obtenida se convierte en una forma de energía que puede ser medida por el transductor. El elemento de reconocimiento se basa en dos diferentes principios:

- **Principios físicos**, donde no se lleva a cabo alguna reacción química. Ejemplos típicos de este tipo de sensores son los que están basados en la medición del cambio de absorbancia, el índice de refracción, variación de la conductividad eléctrica, la temperatura o la masa.
- **Principios químicos**, en los que una reacción química con la participación del analito proporcionan una señal analítica. Como ejemplo se puede mencionar la reducción/oxidación de una especie (como en el caso de un sensor de oxígeno) o una reacción de reconocimiento molecular. Cuando la reacción química involucra un proceso o una especie de origen biológico, el elemento de reconocimiento se basa en un principio bioquímico. En este caso los sensores reciben el nombre de *biosensores* que se pueden catalogar como un subgrupo de los sensores químicos.

El elemento de *reconocimiento* es un material capaz de modificar sus propiedades ante estímulos físicos o químicos externos, presión, temperatura, pH, campo magnético, interacción con disolventes, gases, campo eléctrico, entre muchos otros estímulos. Tales materiales son de gran importancia para la ciencia de materiales y se conocen como materiales inteligentes.

El elemento *transductor* nos permite transformar el evento fisicoquímico producido (luz, calor, intercambio de electrones) en una señal analógica útil. El transductor como tal, no muestra ningún tipo de selectividad.

Los sensores se pueden clasificar, de acuerdo al principio de funcionamiento del elemento de reconocimiento: en dispositivos ópticos, dispositivos resistivos, electroquímicos, eléctricos, magnéticos, termométricos, dispositivos sensibles al cambio de masa, etc. Los dispositivos basados en otras propiedades físicas pueden formar la base de un sensor químico en caso de que se utilicen para la determinación de la medición de la composición química. Dentro de esta clase de sensores, nos interesan en particular los *sensores resistivos*. Estos sensores al interactuar con el analito modifican sus propiedades eléctricas. Este cambio de resistencia eléctrica puede ser producido por

la interacción del material con la luz, de la interacción del detector con agentes químicos, o también pueden modificar su resistividad con gradientes de temperatura, de presión, etc.

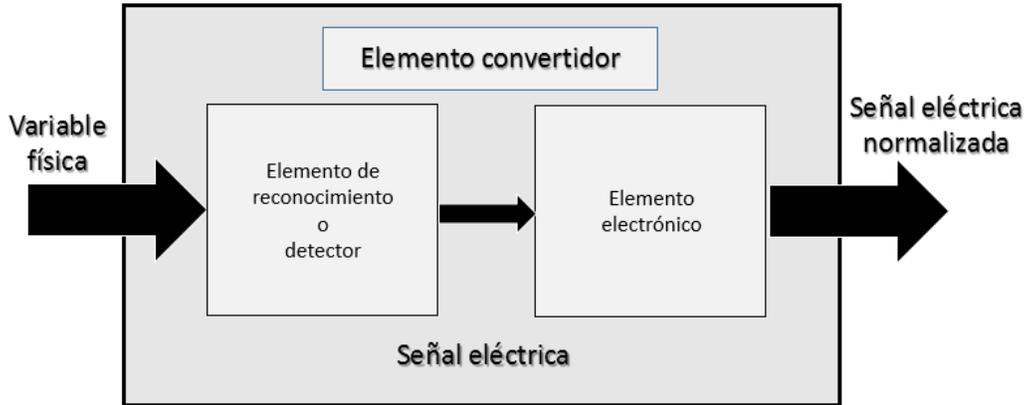


Figura 1.1. Componentes básicos de un sensor.

En el marco de esta tesis son importantes los dispositivos electroquímicos, que transforman la interacción entre analito y electrodo en una señal útil. Dentro de esta clase de sensores, se encuentran los sensores voltamperométricos.

El comportamiento de un sensor se describe vía parámetros conocidos como descriptores estáticos y dinámicos. Los parámetros medibles de cada uno de sus dos regímenes se muestran en las Tablas 1.1 y 1.2 respectivamente. Los descriptores estáticos ayudan a definir el comportamiento de un sensor durante todo el tiempo de detección.

Descriptores estáticos	
Rango de medida	El rango de un sensor son los valores máximos y mínimos para las variables de entrada y salida.
Exactitud	Se refiere a la desviación de la lectura de un sistema de medida respecto a uno de entrada conocida. El mayor error esperado entre las señales medida e ideal.
Repetitividad	Es la capacidad de reproducir una lectura con una precisión dada.
Reproducibilidad	La reproducibilidad tiene el mismo sentido que la repetitividad, excepto que se utiliza cuando se toman medidas distintas bajo condiciones diferentes.
Resolución	La cantidad de medida más pequeña que se puede detectar el sensor.
Error	Es la diferencia entre el valor medido y el valor real.
Sensibilidad	Es la razón de cambio de la salida frente a los cambios de entrada.
Excitación	La excitación es la cantidad de corriente o voltaje requerida para el funcionamiento del sensor.
Estabilidad	Es una medida de la posibilidad de un sensor de mostrar la misma salida en un rango en que la entrada permanece constante.

No linealidad	Es la derivación de la medida de su valor real, supuesto que la respuesta del sensor es lineal. No linealidades típicas son: saturación, zona muerta e histéresis.
Precisión	Se refiere la exactitud con la que los valores de salida pueden ser interpretados.

Tabla 1.1. Descriptores estáticos de un sensor [3].

Por otra parte, los descriptores dinámicos de un sensor describen el comportamiento de un sensor en un régimen transitorio. Cabe mencionar que estas características descritas dependen mucho del material de detección, de la interacción del sensor con el gas, además de las condiciones de operación entre otros factores. En la Figura 1.2, se muestra una gráfica donde se representa el comportamiento de los descriptores dinámicos de un sensor, y en la Tabla 1.2 donde se especifican cada uno de estos elementos dinámicos. Algunos sensores pueden trabajar durante años sin mostrar una tendencia decreciente en los parámetros de sensado.

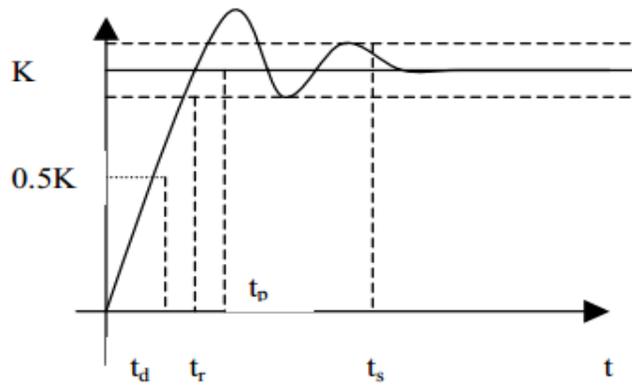


Figura 1.2. Representación esquemática para los descriptores dinámicos [3].

Descriptores dinámicos	
Tiempo de retardo	t_d es el tiempo que tarda la salida del sensor en alcanzar el 50% de su valor final.
Tiempo de subida	t_r corresponde al tiempo que tarda la salida del sensor hasta alcanzar su valor final, es decir, lo rápido que un sensor responde a una señal de entrada.
Tiempo de pico	t_p indica el tiempo que tarda la salida del sensor en alcanzar el pico máximo de su sobreoscilación.
Pico de sobreoscilación	M_p expresa cuanto se eleva la evolución temporal de la salida del sensor respecto a su valor final.
Tiempo de establecimiento	t_s es el tiempo que tarda la salida el sensor en entrar en la banda del 5% alrededor del valor final y ya no vuelve a salir de ella.
Proceso de calibración	Consiste en realizar la comparación de la respuesta del sensor con otros que tienen una respuesta estándar conocida; de esta

	manera se establece la relación entre la variable medida por el sensor y su señal de salida.
--	--

Tabla 1.2. Descriptores dinámicos de los sensores [3].

Como se ha mencionado anteriormente, un sensor es un tipo de transductor que transforma la magnitud que se quiere medir o controlar, en otra que facilita su interpretación de acuerdo a los regímenes mencionados anteriormente. Pueden ser de indicación directa como un termómetro de mercurio, o pueden estar conectados a un indicador mediante un convertidor analógico o digital, un computador y un visualizador, de modo que los valores se puedan interpretar fácilmente [4]. Los sensores basados en la variación de la resistencia eléctrica de un dispositivo son probablemente los más abundantes. Esto se debe a que son muchas las magnitudes físicas que afecta al valor de la resistencia eléctrica de un material.

Un sensor debe satisfacer una serie de cualidades básicas, las cuales ayudan a definir el uso de este en una aplicación práctica. Estas cualidades, se conocen como parámetros de sensado y las cuales son: *tiempo de respuesta, tiempo de recuperación, sensibilidad, selectividad, tiempo de vida útil.*

Sensibilidad (S): la sensibilidad por definición, es una medida de la capacidad de un detector para diferenciar las pequeñas variaciones en la concentración del analito, es decir, la razón de cambio de los valores de entrada con respecto a los valores de la salida. El valor de la sensibilidad de un sensor, es un factor que determina la eficiencia del mismo, para esto el valor de S tiene que ser mayor a cero, lo cual se determina mediante la expresión:

$$S = \frac{R_M}{R_0}, \quad (1)$$

Donde los valores de R_M y R_0 , son la resistencia eléctrica máxima y mínima respectivamente. Esta ecuación se representa también en forma porcentual de la siguiente manera:

$$S(\%) = \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) \times 100 = \frac{(R_M - R_0)}{R_0} \times 100, \quad (2)$$

Tiempo de recuperación: Por regla generalmente se considera que el disolvente se ha desorbido hasta que la resistencia final sea 10% por arriba de la resistencia inicial. En el momento que la resistencia residual alcanza este valor estable se dice que el material se ha recuperado en un tiempo igual al tiempo de relajación o de recuperación, t_R .

El control de estos parámetros, así como la generación de nuevos materiales con potenciales aplicaciones al sensado es un tema actual y de mucho interés en la ciencia e ingeniería de materiales, por razones científicas y tecnológicas. Por lo que se tiene una gran

posibilidad de incursionar en el diseño de materiales para aplicaciones específicas como la detección de vapores orgánicos [5], entre otros.

1.2 Polibutadieno (PBD)

El PBD es un elastómero conocido como caucho sintético formado a partir del proceso de polimerización del monómero 1,3-butadieno [6]. El PBD fue uno de los primeros tipos de elastómeros sintéticos en ser producidos. Este tipo de polímero es adecuado para aplicaciones que requieren exposición a bajas temperaturas. Los neumáticos se hacen a menudo con mezclas de polibutadieno y otra clase de cauchos [7]. Se utiliza también en la fabricación de pelotas de golf, como aditivo para mejorar propiedades mecánicas en plásticos como el poliestireno, como recubrimiento o encapsulado de sistemas electrónicos debido a su alta resistencia eléctrica [7,8]. La goma de PBD se puede utilizar en juntas de contenedores de agua debido a sus propiedades de baja adsorción de agua. El PBD también se caracteriza por su autoadhesión, ya que dos superficies del mismo material se pueden pegar una con otra después de haber sido presionadas [9].

Semejante a muchos otros polímeros la conformación de las cadenas poliméricas determina en gran medida sus aplicaciones prácticas. El monómero 1,3-butadieno es un dieno conjugado, es decir, posee dos dobles enlaces separados por un simple enlace (Figura 1.3). En la reacción de polimerización pueden intervenir uno sólo o los dos enlaces dobles [10]. El polibutadieno es, sin embargo, sensible a la oxidación y al ozono debido a la reactividad de los dobles enlaces presentes en cada unidad de repetición. Para protegerlo contra el agrietamiento y deterioro se le añaden normalmente antioxidantes [10].

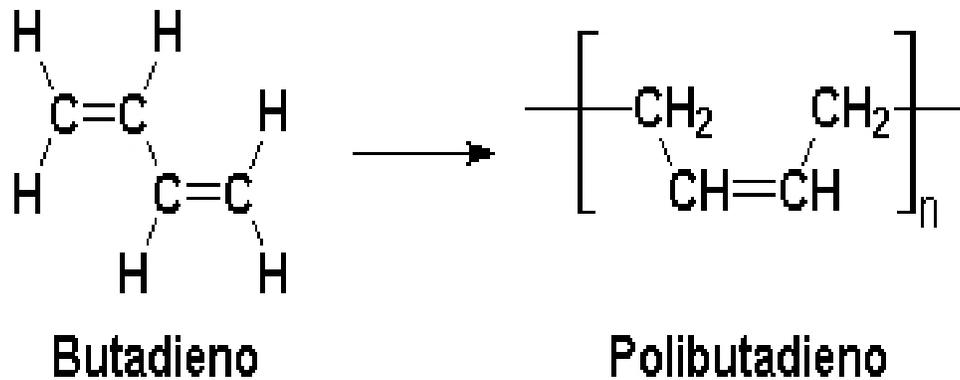


Figura 1.3. Unidad repetitiva del Polibutadieno [7].

El proceso de polimerización del 1,3-polibutadieno se muestra en la Figura 1.4. La molécula de butadieno puede polimerizar de tres maneras diferentes, originando tres isómeros llamados *cis*, *trans* y *vinilo*. Las propiedades del polibutadieno son diferentes según la proporción de cada uno de estos isómeros que contenga en sus moléculas. Así por ejemplo

el polibutadieno llamado “*alto-cis*” tiene una alta elasticidad por lo que es muy apreciado en diversas aplicaciones, mientras que el denominado “*alto-trans*” es un plástico cristalino frágil.

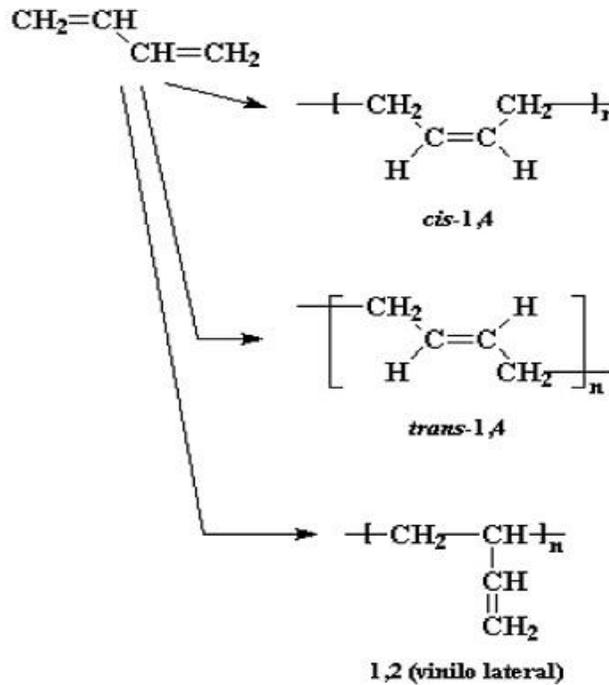


Figura1.4. Polimerización del 1,3-polibutadieno [7].

Por otra parte, este tipo de polímero se puede disolver fácilmente en disolventes polares como tetrahidrofurano (THF), tolueno, xileno, entre otros [9]. La solubilidad de los polímeros en diferentes disolventes es de suma importancia en la determinación de masas moleculares y en aplicaciones en sensado con compuestos poliméricos, entre otras.

1.3 Solubilidad de polímeros

La solubilidad de los polímeros en diferentes disolventes es de suma importancia en la determinación de masas moleculares, polidispersidad y dimensiones, y se realiza a través de medidas de propiedades físicas de disoluciones de polímeros.

Debido al gran tamaño de las moléculas, la solubilidad de los polímeros es más compleja que la de los compuestos de bajo peso molecular. Por lo que la disolución se lleva a cabo de manera diferente, las pequeñas moléculas del disolvente son la que inicialmente penetran en la matriz polimérica hinchándola y formando un gel, únicamente en el caso de polímeros no reticulados (termoplásticos), el proceso continúa hasta formar una verdadera disolución en la que se encuentran separadas las macromoléculas. Cada una de las cadenas forma un ovillo más o menos solvatado por el disolvente, según la cantidad del mismo. Si el polímero

es reticulado (entrecruzado covalentemente) el proceso se detiene en la fase de hinchamiento, la acción del disolvente no llega a separar las cadenas y en lugar de una disolución tenemos un gel [8]. El grado de hinchamiento depende de la interacción con el disolvente (cuanto mayor sea la interacción más hinchado estará el gel) y el grado de reticulación del material polimérico (a mayor reticulación menor hinchamiento).

La razón por la que un polímero es soluble en determinados disolventes está en primer lugar en la entropía de combinación (el desorden que se crea en el proceso de disolución) y especialmente en los efectos energéticos o interacciones intermoleculares. Si la interacción entre las moléculas de los dos componentes es igual o superior a la que hay entre las moléculas en cada componente, se llevará a cabo la mezcla o disolución; si no es así, las moléculas iguales tenderán a unirse o aglomerarse formando dos fases.

Recordando que las fuerzas intermoleculares son básicamente las fuerzas de dispersión de London, las fuerzas dipolares y los puentes de hidrógeno. Las fuerzas de dispersión de London son aquellas que actúan al interaccionar los dipolos instantáneos, originados por las fluctuaciones de las nubes electrónicas, estas fuerzas están presentes en toda la materia. Para las moléculas polares, es decir, que poseen momentos dipolares permanentes, son efectivas las interacciones dipolo-dipolo entre ellas. En algunos casos aparecen fuertes interacciones intermoleculares denominadas puentes de hidrógeno, que se dan entre átomos de hidrógeno unidos covalentemente a átomos muy electronegativos como el flúor, oxígeno, nitrógeno y ocasionalmente cloro, con un átomo electronegativo como oxígeno, nitrógeno, flúor o azufre [10].

En ausencia de puentes de hidrógeno, se podrá aplicar la regla de “*semejante disuelve a semejante*” donde semejante significa grupos químicos o polaridades similares. De la teoría de soluciones, sabemos que su comportamiento está determinado por las variaciones de energía libre del sistema. Además, el cambio en la energía libre de Gibbs para el proceso de mezclado está dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \Delta G \leq 0, \quad (3)$$

Donde H, S, se refieren a la entalpía y entropía respectivamente, y T es la temperatura del sistema. En particular, sabemos que si $\Delta G_m < 0$ entonces la disolución sería un proceso favorable y espontáneo.

La variación de entropía, ΔS en un proceso normal de miscibilidad que normalmente es positivo, por lo que el término entrópico siempre contribuirá a la disolución. Es por eso que el término de entalpía ΔH , ha de ser lo más bajo posible. De esta manera teniendo en cuenta la relación:

$$\Delta H_m = V_M \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (4)$$

Donde V_M es el volumen molar de la mezcla, φ_1 y φ_2 son las fracciones en volumen de los componentes de la mezcla, y δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad de los componentes, definidos como la raíz cuadrada de la energía de vaporización a gas a $P = 0$ por unidad de volumen. La determinación de δ de los líquidos volátiles es inmediata a través de las entalpías de vaporización. En el caso de los polímeros, su medida directa no es posible ya que se degradan antes de pasar al vapor, por ello se recurre a métodos indirectos y generalmente semi-empíricos, en los que se asigna al polímero el valor de δ del mejor de sus disolventes (ver Tabla 1.3).

Disolventes con pocos enlaces de hidrógeno (δ_p)		Disolventes con un número medio de enlaces de hidrógeno (δ_m)		Disolventes con numerosos enlaces de hidrógeno (δ_s)	
Hidrógeno	3.0	Éter diisopropílico	6.9	Dietilamina	8.0
Dimetilsiloxano	5.5	Éter dietílico	7.4	n-Amilamina	8.7
Difluorodichlorometano	5.5	Acetato de isoamilo	7.8	2-Etilhexano	9.5
Etano	6.0	Diisobutilcetona	7.8	Alcohol isoamílico	10.0
Neopentano	6.3	Éter di-n-propílico	7.8	Ácido acético	10.1
Amileno	6.9	Acetato de sec-butilo	8.2	Meta-cresol	10.2
Nitro-n-octano	7.0	Acetato de isopropilo	8.4	Anilina	10.3
n-Pentano	7.0	Metilamil cetona	8.5	Alcohol n-octílico	10.3
n-Octano	7.6	Butilcelosolve	9.0	Alcohol ter-butílico	10.6
Terpentina	8.1	Acetato de etilo	9.0	Alcohol n-amílico	10.9
Ciclohexano	8.2	Metiletil cetona	9.3	Alcohol n-butílico	11.4
Cimeno	8.2	Butilcelosolve	9.5	Alcohol isopropílico	11.5
Monofluorodichlorometano	8.3	Acetato de metilo	9.0	Dietilenglicol	12.1
Dipenteno	8.5	Metiletil cetona	9.3	Alcohol furfurfílico	12.5
Tetracloruro de carbono	8.6	Butilcelosolve	9.5	Alcohol etílico	12.7
n-Propilbenceno	8.6	Acetato de metilo	9.6	N-etilformamida	13.9
p-Clorotolueno	8.8	Éter dicloroeflico	9.8	Metanol	14.5
Decalina	8.8	Acetona	9.9	Etlenglicol	14.6
Xileno	8.8	Dioxano	10.0	Glicerol	16.5
Benceno	9.2	Ciclopentanona	10.4	Agua	23.4

Tabla 1.3. Disolventes con número de enlaces [11].

Así pues existen esencialmente dos métodos para calcular los parámetros de solubilidad de los polímeros, uno es de manera experimental, el cual supone el hinchamiento del polímero en una serie de disolventes seleccionados; y en el segundo, que es el más común, en donde el parámetro de solubilidad puede calcularse teóricamente si se conoce la estructura química; es decir, siguiendo el método de contribución de grupos. La esencia de esta

aproximación es suponer que una molécula puede seccionarse en una serie de 13 grupos funcionales. A través de la medida de calores de vaporización de compuestos orgánicos volátiles, se ha podido asignar a cada grupo funcional un valor de contribución al volumen molar (V^*) y constante de atracción molar (F^*). Ver Tabla 1.4.

Grupo	Contribución al volumen molar $V^*(cm^3mol^{-1})$	Constante de atracción molar $F^*((cal, cm^3)^{0.5}mol^{-1})$
$-CH_3$	31.8	218
$-CH_2-$	16.5	132
$>CH-$	1.9	23
$>C<$	-14.8	-97
C_6H_3	41.4	562
$CH_2=$	58.5	652
$-CH=$	75.5	735
$>C=$	29.7	203
$-OCO-$	13.7	113
$-CO-$	-2.4	18
$-O-$	19.6	298
$-Cl$	10.7	262
$-CN$	5.1	95
$-NH_2$	23.9	264
$>NH$	23.6	426
$>N-$	18.9	275

Tabla 1.4. Contribuciones al volumen molar y constantes de atracción molares [12].

Entonces el parámetro de solubilidad de un compuesto se calcula como:

$$\delta = \frac{\sum Fi^*}{\sum Vi^*}, \quad (5)$$

Donde, $\sum Fi^*$ es la suma de las constantes de atracción molar, y $\sum Vi^*$ es la suma de la contribución al volumen molar, ambas de los grupos químicos presentes en el compuesto.

1.4 Negro de Carbono (NC)

El negro de carbono o negro de humo es un material de carbono coloidal producido por la combustión incompleta de hidrocarburos, es decir, se obtiene transformando los hidrocarburos líquidos o gaseosos en carbono elemental y en hidrógeno mediante combustión parcial o por descomposición térmica. La mayor parte del negro de carbono

producido se obtiene mediante el procedimiento *furnace* o proceso de horno, que consiste en la combustión incompleta de residuos de aceites aromáticos pesados. Es producido industrialmente en forma de esferas con agregados entre 10 y 100nm, Figura 1.5. Al formarse las partículas, se reúnen en forma de agregados y aglomerados de hasta unos cuantos milímetros. Algunas de sus características del negro de carbono son:

- Son partículas agregadas de dimensiones coloidales y gran área superficial (de 30 a $1400 \text{ m}^2/\text{gr}$). Contienen grupos funcionales como hidroxilos y carboxilos.

- Sus átomos se acomodan en una formación “cuasigrafítica”, o sea son sistemas con anillos aromáticos pero menos ordenados y con más defectos que las estructuras grafiticas clásicas.

- Los agregados primarios se forman de partículas o nódulos y varían desde agregados arracimados hasta las formas más ramificadas, voluminosas y filamentosas. Los aglomerados son una densa colección de agregados que se han formado debido a las pequeñas distancias existentes entre ellos y a las fuerzas de Van der Waals que están presentes [14].

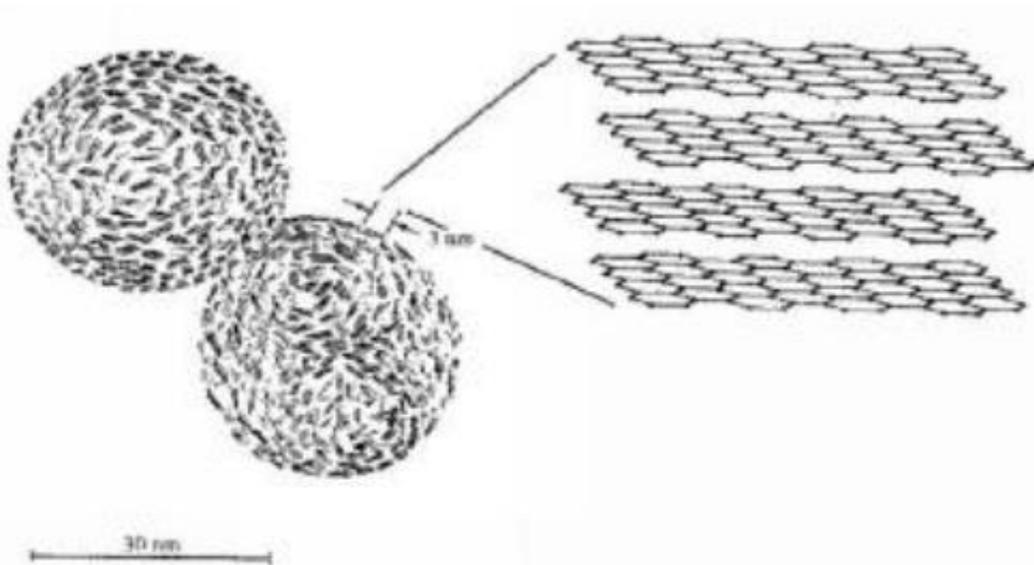


Figura 1.5. Representación esquemática de los planos cuasigrafíticos del negro de carbono. Estas estructuras se diferencian del grafito al tener más defectos e impurezas en su red cristalina [16].

El negro de carbono, tiene un contenido de carbono del 99%, con un mínimo contenido en impurezas. En la Tabla 1.6, se muestran algunas características del negro de carbono utilizado en este proyecto de tesis.

Grado industrial	VULCAN-XC72
Área superficial de nitrógeno	254 m ² /gr
Tamaño de partícula	30nm
Densidad	273 gr/dm
Contenido de compuestos volátiles	1.5%
Conductividad eléctrica	12.5 , con error de 5.4%

Tabla 1.5. Características de negro de carbono VULCAN-XC72 [16].

El negro de carbono utilizado para este proyecto es el NC VULCAN-XC72; el cual se mantiene a una concentración fija del 25% junto con la matriz, para crear capas y monitorear el valor de la resistencia eléctrica en base al espesor. Dado que el negro de carbono utilizado contiene grupos polares hidroxilo (OH) en su superficie como consecuencia de su preparación, su distribución en matrices poliméricas que contengan grupos carbonilo y/o hidroxilo resultarán preferencialmente favorables para la formación de cadenas conductoras a bajas concentraciones de negro de carbono. Mientras que para matrices ausentes de estos grupos polares, no existirá una distribución preferente, manifestándose en un incremento o disminución del umbral de percolación [15,17].

1.5 Compuestos Poliméricos (CP)

En la actualidad los compuestos poliméricos han encontrado un fértil campo de aplicaciones en la industria, así como en diferentes ramas de la investigación y en el desarrollo de la ciencia de materiales. Estos compuestos poliméricos con partículas conductoras, se emplean en la detección de vapores de disolventes orgánicos. Y su mejoramiento en el funcionamiento, depende de varios factores, entre los que se encuentran: la afinidad disolvente-matriz polimérica, concentración de relleno, método de preparación, geometría de partícula, entre otras tantas [17]. Con este tipo de materiales se pueden desarrollar sensores quimiresistivos. Los materiales compuestos están formados mediante la combinación de dos o más componentes, que ayudan a modificar propiedades específicas a través de la concentración relativa de las fases. Estas propiedades pueden ser muy diferentes a las de sus componentes iniciales. Los materiales compuestos a base de polímeros se conforman por dos fases distinguibles entre sí; una fase continua y una fase dispersa, ver Figura 1.6. [17]. La fase continua para algunos materiales se compone de elastómeros, resinas epóxicas o por la mezcla de varios polímeros; mientras que la fase dispersa puede tener fibras o partículas conductoras como los nanotubos o negros de carbono, entre otras [20].

Los sistemas polímero-partículas conductoras, presentan propiedades eléctricas que dependen de la concentración de las partículas. Esto permite modificar materiales para pasar de un régimen aislante a uno de conducción eléctrica, conforme se va variando la

concentración de las partículas conductoras. En estos materiales conductores se debe tener en cuenta la morfología, el tamaño, el método de preparación, así como la buena elección de la matriz polimérica [21]. Los compuestos poliméricos conductores han sido objeto de estudio durante las últimas décadas debido a las excelentes características que presentan en modificar las propiedades eléctricas y mecánicas, siendo ligeros y resistentes a la tracción, así como al desgaste y la torsión. Son económicos y se pueden manejar y procesar con facilidad [22]. Pero presentan una desventaja, que a altas temperaturas la matriz polimérica se descompone, modificando considerablemente sus propiedades.

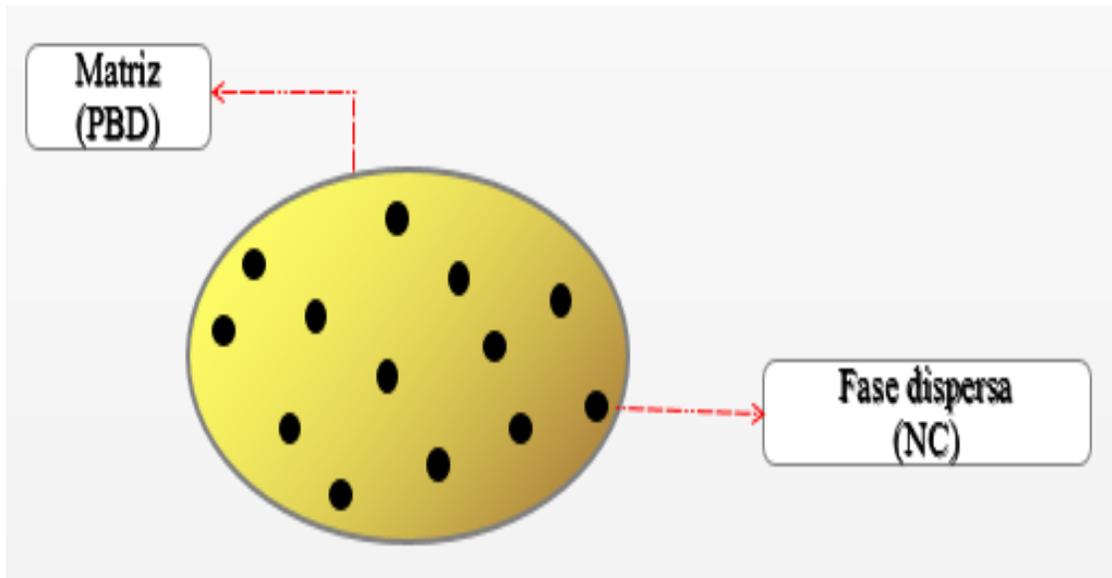


Figura 1.6. Compuesto polimérico formado por dos fases: una fase continua o matriz (polibutadieno), y una fase dispersa (negro de carbono).

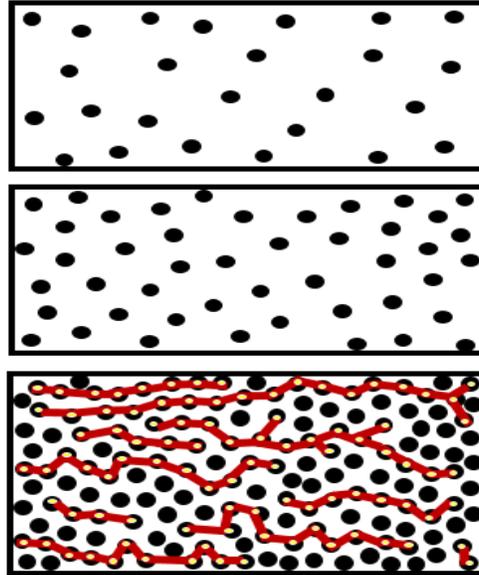


Figura 1.7. Formación de rutas de conducción conforme varía la concentración de negro de carbono. La concentración de negro de carbono tiene un efecto significativo sobre las propiedades de detección debido a un cambio en la morfología de la película [20].

1.5.1 Conductividad eléctrica en compuestos poliméricos

Para los sistemas compuestos (polímero-partículas conductoras), las propiedades eléctricas se determinan por la proporción de fases polímero-partículas conductoras. En términos de la aproximación de percolación, la resistividad eléctrica presenta una disminución de varias órdenes de magnitud dentro de un intervalo de composición muy estrecho. En esta región de variación, las partículas conductoras se interconectan eléctricamente unas con otras dando lugar a lo que se conoce como *redes de percolación*. Esta interconexión permite la transferencia de carga a través del compuesto por un mecanismo de tunelamiento cuántico entre las partículas. El inicio de la formación de redes de conducción se realiza a una concentración mínima de partículas conocida como umbral de transición o de percolación [21], Figura 1.7. En los compuestos poliméricos eléctricamente conductores, tradicionalmente se han ocupado partículas de NC altamente ramificadas como el VULCAN XC72 que facilitan la interconexión de las rutas de conducción formando redes conductoras. Debido a su insolubilidad dentro de las partículas y la matriz polimérica se generan interfaces que pueden afectar el tunelamiento cuántico entre una partícula y otra. Por ello la naturaleza química de la matriz polimérica es determinante en el comportamiento eléctrico en esta clase de materiales.

1.5.2 Teoría de Percolación y conductividad eléctrica en CP

La descripción de las propiedades eléctricas en los materiales compuestos ha tomado dos vertientes:

- a) La conductividad eléctrica se desarrolla mediante caminos de conducción generados por el contacto físico entre las partículas de negro de carbono, trayectorias que se forman a una cierta concentración crítica también llamada aproximación de percolación [23].
- b) La conductividad se origina por el flujo de carga que se realiza por saltos de la carga eléctrica entre los diferentes cúmulos de partículas (Figura 1.8).

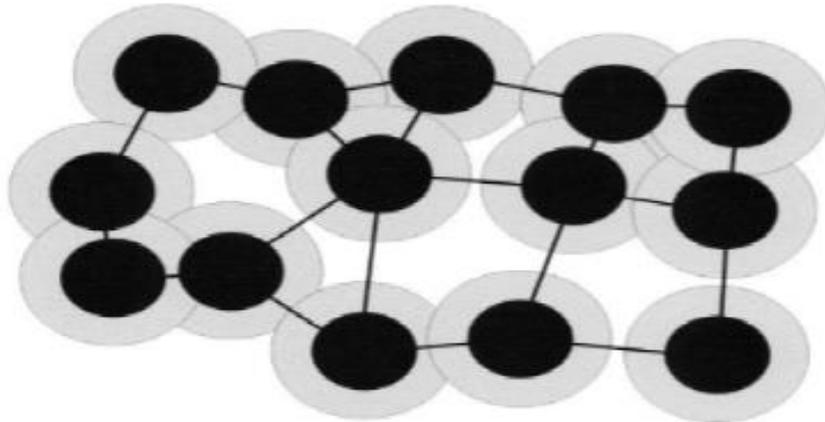


Figura 1.8. Ilustración de una red cerrada de esferas que se encuentran conectadas por efecto túnel con sus vecinos. Los círculos negros representan las partículas de negro de carbono, mientras que los grises representan la distancia efectiva del tunelamiento cuántico. Las conexiones del vecino más cercano denotan los elementos conductores que producen un comportamiento similar a la percolación [21].

Percolación es un método que nos permite estudiar transiciones de fase en los cuales la transición ocurre de manera repentina. Para el caso de materiales compuestos por al menos de dos fases la resistividad del compuesto cambia en varios órdenes de magnitud en conductores en el cambio abrupto de la resistividad se explica muy bien por la formación de trayectorias o vías percolantes y en base a ello, en un material compuesto, se puede llevar a cabo la formación de dichas trayectorias dentro de una matriz no conductora mediante la adición de un refuerzo, lo que permite a una matriz de polímero aislante conducir la corriente eléctrica. Este proceso se produce en tres etapas como se muestra en la Figura 1.9, donde a bajos niveles de carga, el refuerzo se encuentra aislado y por lo tanto, no se forman vías percolantes; a medida que la cantidad de refuerzo se incrementa se forma una sola ruta, la cual se asocia con un aumento drástico en la conductividad. De esta manera la conductancia del material compuesto aumentará a medida que se forman más caminos o vías percolantes hasta que la matriz se haya saturado [26].

La cantidad mínima de partículas requeridas para el inicio de la formación de rutas de conducción se conoce como *umbral de percolación*. El umbral de percolación puede tomar diferentes valores que en fracción de volumen relativo al volumen ocupado por la matriz polimérica puede variar entre cero y uno. La relación entre la fracción de volumen crítico (Φ_c) y el umbral de percolación (P_c) está dado por:

$$\Phi_c = f * P_c, \tag{6}$$

Donde f es el factor de relleno, que puede tener valores menores o iguales a la unidad [27].

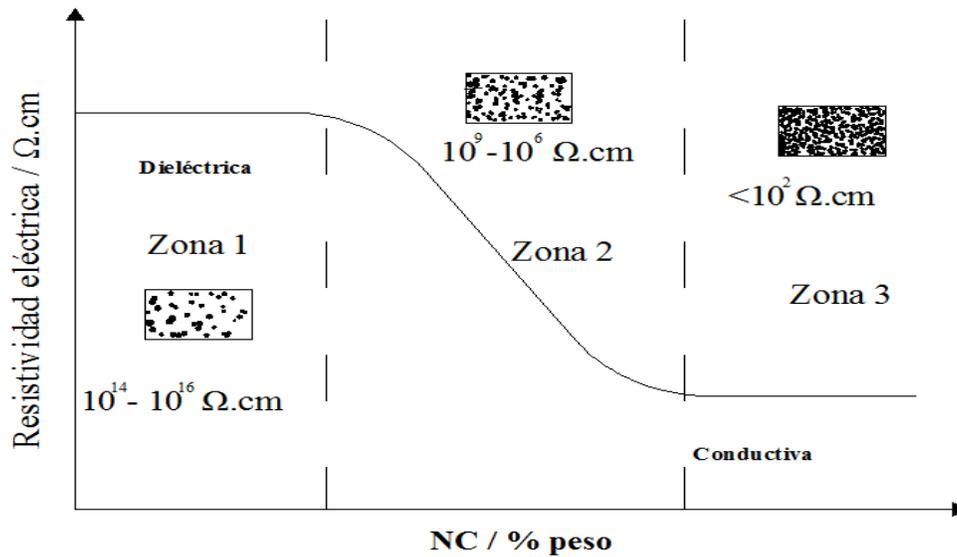


Figura 1.9. Curva típica de percolación donde se muestra la resistividad eléctrica vs concentración en peso de negro de carbono. Se puede apreciar el cambio del régimen aislante al régimen conductor conforme se va variando la concentración de las partículas conductoras [28].

La concentración crítica, es uno de los conceptos más importantes de la teoría de percolación como se mencionó anteriormente, y se define como la concentración mínima a la que existe la máxima probabilidad de que aparezca un *cluster* infinito o percolante de un componente (conjunto de elementos de un mismo componente que se encuentran en contacto). En el régimen conductor, esta clase de materiales se dice que son eléctrico-conductivos, debido a que permiten el transporte de carga dentro de estos compuestos. Sin embargo, la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura no es la misma para todas las combinaciones polímero-partículas de negro de carbono. Para algunos casos estos sistemas se comportan como semiconductores, como conductores y como aislantes, lo cual es consecuencia de la concentración de partículas (Figura 1.9).

En los márgenes de la aproximación de percolación la dependencia de la resistividad ρ , de un compuesto polimérico con partículas conductoras de negro de carbono para

concentraciones mayores en función de la concentración crítica se expresa mediante la expresión:

$$\rho = (X - X_c)^{-\alpha}, \quad (7)$$

Donde X representa la fracción en peso de NC, X_c es la concentración crítica y α es el coeficiente crítico, el cual proporciona información sobre la forma y distribución espacial del NC utilizado para la formación del sistema compuesto. La expresión (7) es una ecuación fenomenológica que no contiene información relevante sobre los mecanismos microscópicos relacionados con la conducción eléctrica. Se basa en el criterio de formación de cadenas de conducción, en donde se determina la probabilidad de que N partículas, se encuentren en contacto entre ellas mismas. Además la ecuación anterior se ajusta de manera considerable a los resultados obtenidos en la parte experimental. Por esta razón, la descripción de la parte eléctrica del sistema en términos de la teoría de percolación, se considera una forma apropiada para describir los cambios en la conductividad eléctrica en este tipo de materiales [31].

La teoría de percolación muestra algunas desventajas debido a que no ayuda a predecir la concentración de percolación para cualquier par polímero-negro de carbono. Sin embargo se puede inferir que en la expresión (7) existen varios grados de libertad para los cuales las variaciones en la resistividad en un compuesto polimérico son posibles manteniendo fijas la clase de negro de carbono, mientras se modifica la matriz polimérica y viceversa, es decir, manteniendo fija la matriz y variando el tipo de partículas de negro de carbono [32]. Es de esperarse que la transición del estado dieléctrico al estado conductor suceda a una concentración crítica diferente. Pero por otra parte, si se mantiene fijo el tipo de polímero y se varían las clases del negro de carbono, la concentración crítica muestra valores diferentes. Expresado de otra manera, la formación favorable de caminos de conducción dependerá de la distribución y la dispersión de las partículas conductoras dentro de la matriz polimérica, lo cual estará determinado por la buena elección del polímero y el NC, así como por el método de mezclado utilizado en la formación de los compuestos poliméricos [33].

1.6 Mecanismo de sensado con compuestos poliméricos -polímero + NC-

Para la caracterización y el diseño de materiales útiles para el sensado es fundamental conocer el mecanismo de sensado. El sensado con compuestos poliméricos se puede realizar a temperatura ambiente y la detección de disolventes se realiza por el cambio en volumen de la muestra; es decir, esta respuesta está basada en el mecanismo de

transducción de volumen (hinchamiento) de la película de compuesto polimérico tras la exposición de los analitos al vapor que conduce al aumento de la resistencia eléctrica del sensor debido a la separación de las partículas dentro de la red conductora [34].

El mecanismo de sensado se representa en la Figura 1.10, donde se muestra el correspondiente cambio en la resistencia eléctrica y su comportamiento representativo antes y después de la interacción con el disolvente. En la Figura 1.10a las partículas conductoras se representan con círculos negros y las moléculas de disolvente con círculos abiertos. Antes de que el compuesto polimérico se ponga en contacto con el disolvente, las partículas conductoras se encuentran en contacto unas con otras, formando las rutas de conducción.

Cuando las moléculas de disolvente se difunden en el material compuesto (Figura 1.10b), la parte polimérica del compuesto se hincha, provocando una separación de las partículas del negro de carbono y con ello la desconexión eléctrica entre las partículas. Al retirar el compuesto de la fuente de vapores de disolvente, el disolvente absorbido se comienza a liberar permitiendo que las partículas conductoras entren en contacto nuevamente. Durante este proceso de reconexiones posible que la configuración inicial de las trayectorias de conducción se vean modificadas conduciendo a un cambio en el valor de la resistencia eléctrica inicial del compuesto polimérico.

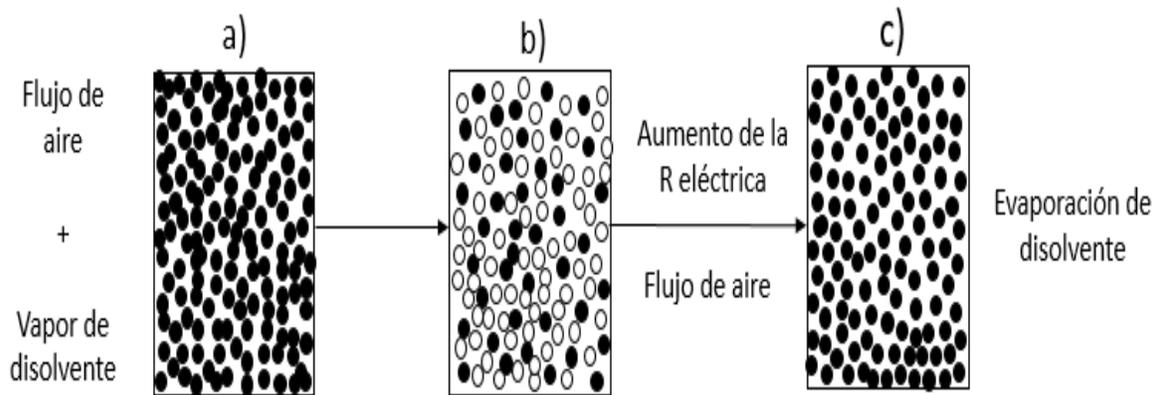


Figura 1.10. Descripción del proceso de sensado. a) configuración inicial de partículas a una resistencia inicial R_0 , b) modificación de la configuración con un valor R_M . El CP sufre una variación en el valor de la resistencia, debido a que las moléculas del disolvente se introducen dentro de su matriz y se alcanza el valor máximo de la resistencia eléctrica (R_M). C) una vez alcanzado el valor máximo, las partículas de NC se vuelven a recomodar dentro de la matriz polimérica.

Este procedimiento concuerda muy bien con los resultados experimentales como se puede observar en la Figura 1.11, en donde se muestra esquemáticamente la curva resistencia

eléctrica-tiempo. Curva típica de sensado de un disolvente utilizando una capa de compuesto polimérico, polímero + negro de carbono [35].

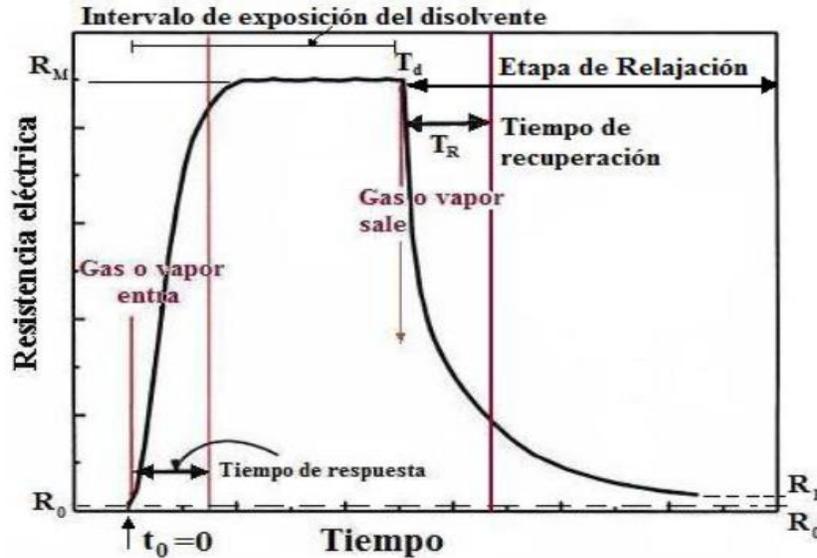


Figura 1.11. Esquema de respuesta eléctrica de un sensor de gases con compuesto polimérico [35].

En la parte inicial se identifica la resistencia inicial R_0 , correspondiente a la resistencia de la capa sin exposición al disolvente, correspondiente a la etapa a) mostrada en la Figura 1.10. Esta resistencia, se modifica en el momento que la capa de compuesto polimérico está en contacto con el disolvente, en $t_0=0$, hasta alcanzar un valor máximo, R_M , etapa b). Como se observa en la Figura 1.11, la resistencia R_M se mantiene un intervalo de tiempo, el cual puede cambiar dependiendo del arreglo experimental. Por ejemplo, si el material sensor solo está en contacto con el disolvente un intervalo de tiempo del orden de segundos. La saturación de la resistencia en la figura corresponderá también a unos cuantos segundos. Terminando esta etapa de saturación, el disolvente absorbido se comienza rápidamente a desorber, en un tiempo igual al tiempo de recuperación o relajación, definido en la sección 1 de la parte introductoria.

Cabe notar que otros sensores resistivos como los basados en polímeros conductivos, polianilina, polipirrol, etc., y los óxidos metálicos muestran un comportamiento muy parecido al mostrado en la Figura 1.11. Sin embargo el mecanismo de detección es diferente en cada caso, en estos materiales se lleva a cabo una reacción química de oxidación del analito (disolvente). Cabe notar que los sensores resistivos incluyen una amplia gama de materiales, materiales compuestos, semiconductores y polímeros conductores entre otros, los cuales son muy fácil de implementar en dispositivos portátiles por lo que pueden usarse para la detección de una amplia gama de sustancias volátiles [36]. Además, la capacidad de producir diversos sensores con excelente capacidad de detección genera una gran

flexibilidad en el diseño de chips de conjuntos de sensores para sistemas de narices electrónicas. Los detalles específicos del sensado se describen en secciones posteriores a este apartado.

1.7 Referencias

- [1] Chemical Sensors. *“Definitions and Classification in Analytical Chemistry Division, Commission on General Aspects of Analytical Chemistry”*, IUPAC, Editor. A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, (2001).
- [2] Cortez, Ma. Lorena, *“Materiales compuestos para la construcción de sensores,”* Tesis Doctoral, Biblioteca Digital FCEN-UBA, (2011).
- [3] Newman, J. and Thomas Alyea, K. *“Electrochemical Systems”* 3rd ed. Wiley&Sons,(2004), Chapter 11.
- [4] Cortón, E. Tesis Doctoral: *“Desarrollo de Biosensores para la Industria Alimentaria.”*(2000) Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- [5] Decher, G., Hong, J.D., and Schmitt, J. *“Buildup of ultrathin multilayer films by a self assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces.”*Thin Solid Films, (2012).
- [6] M. P. Álvarez, V. H. Poblete, P. A. Rojas, A. Peñaloza y V. M. Fuenzalida, *“Estudio de las propiedades eléctricas, mecánicas y temperatura de transición vítrea de compositos polímero-negro de carbono.”* Congreso SAM/CONAMET, (2007).
- [7] Janata, Jiri. *“Principles of Chemical Sensors”* Second Edition, Springer, (2009).
- [8] Pollás, R., *“Sensores y Acondicionadores de Señal. Barcelona.”* 4ta Edición. Editorial Marcombo. (2005).
- [9] N. K. Kang, T. S. Jun, D. D. La, J. H. Oh, Y. W. Chi, Y. S. Kim, *“Evaluation of the limit-of-detection capability of carbon black-polymer composite sensors for volatile breath biomarkers, Sensors and Actuators B”*, 147 (2010) 55–60.
- [10] A. N. Mallya, R. Kottokaran, P. C. Ramamurthy, *“Conducting polymer–carbon black nanocomposite sensor for volatileorganic compounds and correlating sensor response by molecular dynamics”*, Sensors and Actuators B, 201 (2014) 308–320.
- [11] S. Hernández-López, E. Viguera-Santiago, M. M. Mora, J. R. Mancilla, and E. A. Zaragoza Contreras. *“Cellulose-Based Polymer Composite with Carbon Black for Tetrahydrofuran Sensing”*.International Journal of PolymerScience, Vol. 2013, Article ID 381653, 7 pages.
- [12] M. Castro Martínez, *“Efecto de la polaridad de la matriz polimérica en las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos”*. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales. Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

- [13] R. A. Sánchez Sánchez, *“Evaluación de las propiedades de sensado en capas de materiales compuestos a base de polibutadieno y negro de carbono.”* Tesis de Licenciatura en I. Q. Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.
- [14] S. Hernández López, E. Viguera Santiago, J. Mercado, V. Sánchez Mendieta, *“Electrical properties of acrylatedepoxidized soybean oil polymers-based composites,”* Adv. In Tech. Of Mat. Proc. J., Vol. 8 (2006) 214-219.
- [15] Callister, W. (2000) *“Introducción a la Ciencia de Materiales”*, Tomo II. Barcelona. Editorial Reverte. Pág. 473-479, 509-511.
- [16] Z. Li, J. Zhang, S. Chen, *“Effect of carbon blacks with various structures on electrical properties of filled ethylene-propylene-diene rubber”*, Journal of Electrostatics, 67 (2009) 73–75.
- [17] A. Márquez, J. Uribe, R. Cruz, *“Conductivity variation induced by solvent swelling of an Elastomer-Carbon Graphite Composite,”* Journal of Applied polymer Science, 66 (1997).
- [18] J. B. Donnet, R. L. Bansal, M. J. Wang. Carbon Black, New York: Dekker, (2003).
- [19] Cabot Corporation, *“Prueba de resistividad de superficie y volumen para aplicaciones ESD y compuestos semiconductores”* (2014).
- [20] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, I. Balberg, *“Critical behavior of the electrical properties in a tunneling-percolation system”*, Phys. Rev. B. (2011), 12196-12199.
- [21] S. Hernández López, E. Viguera Santiago, M. Mayorga Rojas, D. Reyes Contreras. *“Thickness effect on electric resistivity of PS + CB composites,”* Journal of physics (2009).
- [22] Y. S. Kim, *“Influence of carbon black content and film thickness on vapor detection properties of polyvinylpyrrolidone composite sensors”*, Current Applied Physics, 10 (2010) 10-15.
- [23] J. Accorsi, *“Impacto de la morfología y la dispersión del negro de carbono sobre la resistencia a la intemperie del polietileno”*, Simposium Internacional “Wire and Cable” (Atlantic City, 199).
- [24]a) I. Balberg, *“Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials,”* Phys. Rev. Lett 2011.
- b) I. Balberg, Y. Brada, *“Percolation conductivity: a sensitive tool for orientation detection in molded polymers,”* Appl. Phys. Commun; 2013.
- [25] A. Voet, *“Temperature effect of electrical resistivity of carbon black filled polymers,”* Rubber Chem. Tech. 2013.

- [26] Y. S. Kim, "Fabrication of carbon black-polymer composite sensors using a position-selective and thickness-controlled electrospray method", *Sensors and Actuators B*, 147 (2010) 137–144.
- [27] Esquerre T. Connor M. Roy S. "Current Electrical Properties of Graphite, Carbón – Black and Carbón Fiber Polymeric Composites". *Composites science and technology* 61 (2001) 903 – 909.
- [28] Sanchez J. Macias A. Alezandre M.F. Gomez. V. "Electrical Conductivity of Carbon Blacks under Compression". *Carbon*, 43 (2005) 741 - 747.
- [29] Reffaae A. S. El-Nashal D. E. Abd-El-Messieh S. L. Abd-El Nour. "Electrical and Mechanical Properties of Some Butadiene Rubber Composites in the Vicinity of the Percolation Threshold". *Polymer-Plastics Technology and engineering*, 46 (6), (2007) 591 – 603.
- [30] Jun Rong Li, JiaRui Xu, Ming Qiu Zhang, Min ZhiRong, "Carbon black/polystyrene composites as candidates for gas sensing materials", *Carbon* 41 (2003) 2353–2360.
- [31] F. Zee, J. V. Judy, "Micromachined polymer-based chemical gas sensor array", *Sensors and Actuators B*, 2001; 72: 120-S.
- [32] Feller J. F. Grohens Y. "Electrical response of Poly(styrene)/carbon Black conductive polymer composites (CPC) to methanol, toluene, chloroform and styrene vapors as a function of filler nature and matrix tacticity". *Synthetic Metals*, 154 (2003) 193 - 196.
- [33] Yong Shin Kim, "Influence of carbon black content and film thickness on vapor detection properties of polyvinylpyrrolidone composite sensors", *Current Applied Physics* 10(2010) 10-15.
- [34] M. C. Lonergan, E.J. Beaber, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, "Array-based vapor sensing using chemically sensitive carbon black-polymer resistors", *Chem. Mater.* 8(2006).
- [35] T. Gao, M. D. Woodka, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis, "Chemiresistor for array-based vapor sensing composites of carbon black with low volatility organic molecules" *Chem. Mater.* 18(2006) 5193-5302.
- [36] E. J. Severin, B. J. Doleman, N. S. Lewis, "An investigation of the concentration dependence and response to analyte mixtures of carbon black/insulating organic polymer composite vapor detectors" *Anal. Chem.* 72(2010), 658-668.

Capítulo 2

Justificación, hipótesis y objetivos

2.1. Justificación

Actualmente, la gran diversidad de polímeros existentes junto con la variedad de procesado y las sustancias que modifican sus propiedades, han aumentado enormemente la atención de diferentes grupos de investigación. Por la misma razón, los polímeros aislantes pueden hacerse conductores mediante la adición de cargas conductoras, como el negro de carbono, las fibras de grafito, los polvos metálicos, nanotubos de carbono, etc. [1]. Al ser expuestos a analitos en fase de vapor, estos compuestos conductores presentan una sensibilidad favorable caracterizada por el drástico aumento de su resistencia eléctrica. Por lo tanto, pueden utilizarse para detectar la existencia y concentración de gases nocivos y peligrosos que se filtran en el ambiente a temperatura y presión normales. En comparación con los sensores fabricados a partir de otro principio físico que contienen materiales intrínsecamente conductores u óxidos inorgánicos en su composición, los basados en compuestos poliméricos conductores presentan algunas ventajas [2].

Los compuestos poliméricos con negro de carbono pueden utilizarse para la detección de vapores de disolventes a temperatura ambiente. Para estos materiales, los parámetros de sensado; sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación, dependen de varios factores, los cuales incluyen la afinidad disolvente-matriz polimérica, concentración y tipo de partículas conductoras y la geometría de la muestra entre otros [3-5]. En términos de la aproximación de percolación, la sensibilidad a la detección se incrementa al disminuir la concentración de partículas conductoras debido a una mayor interacción del disolvente con la matriz polimérica del compuesto. Es por ello que el estudio de la formación de compuestos poliméricos eléctricamente conductores con mínimo umbral de percolación es un tema actual y de mucha importancia para aplicaciones en sensado [6].

Se ha demostrado que el incremento en la sensibilidad de sensado en compuestos poliméricos con nanotubos de carbono en donde la concentración en el umbral de percolación puede ser del 0.05% en peso, la sensibilidad puede incrementarse varios órdenes de magnitud respecto a la sensibilidad al sensado de un compuesto polimérico en la que la concentración de percolación usando negro de carbono es del 5%. Sin embargo, en compuestos poliméricos eléctricamente conductores, la reproducibilidad de las propiedades eléctricas a concentraciones cercanas al umbral de percolación es muy baja [7]. Consecuentemente se espera una baja reproducibilidad de los parámetros de sensado. Para concentraciones por arriba del umbral de percolación, la reproducibilidad de las propiedades eléctricas se mejora [8]. Además el uso de capas de compuesto polimérico de unas cuantas micras de espesor a concentraciones por arriba del umbral de percolación mejora notablemente la sensibilidad al sensado. Sin embargo, no se tiene bien entendido que factores permiten que las capas más delgadas de estos materiales a concentraciones por arriba del umbral de percolación, incrementen la sensibilidad de detección. Por lo que

en este trabajo se propone estudiar teórica y experimentalmente la sensibilidad a la detección de disolventes con capas delgadas de compuesto polimérico.

La mejora de la sensibilidad al sensado ha sido estudiada por varios grupos de investigación. La gran mayoría de trabajos relacionados con compuestos poliméricos con fines de detección se enfocan en la disminución del umbral de percolación y se propone realizar el sensado alrededor de este umbral. Desde el punto de vista teórico es una muy buena propuesta, sin embargo en la práctica, a estas concentraciones son poco confiables debido a presentan baja reproducibilidad de sus propiedades eléctricas [9].

Algunos estudios indican que el peso molecular de un mismo tipo de matriz polimérica influye notablemente en la sensibilidad y el tiempo de respuesta durante el sensado, observándose un incremento de la sensibilidad con el incremento del peso molecular, incrementándose también el tiempo de respuesta [10]. Al emplear un polímero no polar para sensar disolventes con diferente polaridad, la sensibilidad de incrementa para disolventes no polares, en contraparte si la polaridad de la matriz se incrementa, la sensibilidad en la detección también. Adicional a la polaridad, el incremento de la presión de vapor de los disolventes no polares, incrementa la sensibilidad en la detección.

En el caso de la detección de mezclas de disolventes, la presión de vapor es un factor importante para diferenciar los resultados de diferentes disolventes ya que un disolvente con una presión de vapor alta, tendrá una mejor respuesta eléctrica al sensado, esto se debe a que se evapora más fácilmente a temperatura ambiente y por consiguiente se mejora la difusión de éste en la matriz provocando una mayor absorción. Sin embargo un estudio sistemático del efecto del espesor en el sensado de disolventes usando compuestos poliméricos a una concentración por arriba del umbral de percolación y con espesores de unas cuantas micras podría ser una alternativa para el mejor aprovechamiento de esta clase de materiales compuestos con fines de sensado [11].

2.2. Hipótesis

La *sensibilidad* de detección del compuesto polimérico se incrementará con la disminución del espesor para una misma concentración de negro de carbono por arriba del umbral de percolación.

2.3 Objetivo general

Evaluar el efecto del espesor de películas de compuestos poliméricos en la sensibilidad al sentido de disolventes.

2.3.1. Objetivos particulares

- i) Obtener compuestos poliméricos a base de polibutadieno y negro de carbono tipo Vulcan XC72, a una concentración del 25% en peso de negro de carbono.
- ii) Formar películas de compuesto polimérico por el método de aspersion con diferentes espesores con propiedades eléctricas reproducibles.
- iii) Realizar una curva de calibración de la resistencia eléctrica R como una función del espesor de la capa.
- iv) Realizar pruebas de sentido de Hexano con las capas de diferente espesor y comparar la sensibilidad en términos del espesor.
- v) Desarrollar un modelo fenomenológico que explique el mecanismo de sentido adicionando como variable el efecto del espesor de la capa.

2.4 Referencias

- [1] Hua Lei, William G. Pitt, Lucas K. McGrath, Clifford K. Ho, “*Modeling Carbon Black/polymer composite sensors*”, *Sensors and Actuators B*, 125 (2007) 396-407.
- [2] Jun Rong Li, JiaRui Xu , Ming Qiu Zhang , Min ZhiRong, “*Carbon black/polystyrene composites as candidates for gas sensing materials*”, *Carbon* 41 (2003) 2353–2360.
- [3] Manju Gerard, Asha Chaubey b, B.D. Malhotra, “*Application of conducting polymers to biosensors*”, *Biosensors & Bioelectronics* 17 (2002) 345–359.
- [4] M. Mohiuddin, S. V. Hoa, “*Temperature dependent electrical conductivity of CNT-PEEK composites*” *Composites Science and Technology* 72(2011) 21-27.
- [5] Y. Shim Kim, “*Fabrication of carbon black/polymer composite sensors using a position-selective and thickness-controlled electrospray method*”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 147(2013) 137-144.
- [6] M. C. Lonergan, Erik J. Severin, Brett J. Doleman, Sara A. Beaver, Robert H. Grubbs and Nathan S. Lewis, “*Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black–Polymer Resistors*”, *Chem. Mater.*, 8 (9) (1996) 2298–2312
- [7] E. Viguera-Santiago, S. Hernández-López, C. Hernández-Escobar, A. Z. Contreras, J. Rurik-Farías, “*Thickness Effect on the Solvent Sensing Parameters of Carbon Black-polymer Composites*”, *Procedia Engineering*. 87 (2014), 184-187.
- [8] S. Ha, Y. S. Kim, Y. Yang, Y. J. Kim, S. M. Cho, H. Yang, Y. T. Kim, “*Integrated and microheat embedded gas sensor array base on the polymer composites dispensed in micromachined Wells*”, *Sensors and Actuators B* 105 (2005) 549-555.
- [9] J. M. Ayala Ibarrola, S. Hernández López, E. Viguera Santiago, Javier Alaniz-Pérez, Maritza Iveth Pérez-Valverde, “*Experimental study of the processing parameters of polymer conductive semicrystalline polymer composites with carbon black: Optimizations and reproducibility*”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28 (4), (2015) 574-590.
- [10] M. C. Lonergan, Erik J. Severin, Brett J. Doleman, Sara A. Beaver, Robert H. Grubbs and Nathan S. Lewis, “*Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black–Polymer Resistors*”, *Chem. Mater.*, 8 (9) (1996) 2298–2312.

[11] S. Hernández-López, E. Viguera-Santiago, Miriam Mendoza Mora, José Rurik Farias Mancilla, Erasto Armando Zaragoza Contreras, *"Cellulose-based polymer composite with carbon black for tetrahydrofuran sensing"*, International Journal of Polymer Science, 2013 (2013).

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Metodología

En este capítulo se explica la metodología utilizada para el desarrollo de la tesis. Se detallan todos los pasos realizados para la preparación del material compuesto, la formación de las capas con diferente espesor y el sensado. La estrategia a seguir se enlista a continuación:

- 1.- Preparación del compuesto polimérico
- 2.- Formación de películas por Aspersión
- 3.- Medición del espesor
- 4.- Medición de resistencia
- 4.- Pruebas de sensado
- 5.- Cálculo de parámetros de sensado.
- 6.- Validación de la hipótesis

3.2 Preparación de compuestos poliméricos

Para la preparación del compuesto, se utilizaron los reactivos y materiales mostrados en la Tabla 3.1. Todos los materiales y reactivos empleados fueron de alta calidad analítica y fueron utilizados como se recibieron, es decir, sin pasos extras de purificación o de cualquier otro método o proceso de síntesis que modificara sus condiciones iniciales.

Materiales y equipo	Marca	Cantidad	Funcionamiento
Negro de Carbono	Cabot VULCAN XC-72	0.5gr	Elemento conductor en la fase dispersa del compuesto
Polibutadieno	<i>cis</i> ALDRICH 182374-250G	1.5gr	Conformar la matriz del compuesto polimérico.
Tetrahidrofurano	UN2056, HPL (Grade); Honey Burdick and Jackson.	100ml	Disolver las partículas de negro de carbono y diluir el polímero.
Pintura de Plata Coloidal	2630 ElectronMicroscopyScience	0.5ml	Sirve de contacto eléctrico con las muestras.
Matraz de Bola de 750ml	Kimax	2 pzs.	Contener el compuesto polimérico.
Vasos de Precipitado de 250 y 25ml	Kimax	3pzs.	Contener disolventes y compuestos.

Ultrasonido	Branson	1 pza.	Disolver el polímero y dispersar los aglomerados de negro de carbono.
-------------	---------	--------	---

Tabla 3.1. Materiales y equipo usados en la formación del compuesto polimérico PBD + NC al 25% w/w.

El compuesto se prepara por disolución del polímero en 50 ml de THF. Se pesa el polímero (1.5 gr) y se corta en pequeños pedazos para facilitar su disolución [1]. En seguida se coloca en un baño ultrasónico para homogenizar la disolución. El baño ultrasónico se mantiene a una temperatura de 5°C con ayuda de hielo convencional durante un tiempo de cinco horas. Se pesan 0.5 gr de NC. Las partículas de NC se vierten en 50 ml de THF y se dejan sonicando también por cinco horas, el mismo tiempo que la dispersión del polímero. Una vez que han disuelto el polímero y disgregado las partículas de carbono el NC éstas se agregan poco a poco en la disolución de PBD. Una vez vertido todo el NC el compuesto se sónica por cuatro horas. Por cada repetición del compuesto se prepararon 2 gr.

3.3 Formación de películas por aspersión

La formación de películas se realizó mediante el método de aspersión asistido por presión de aire seco, con el cual el compuesto se adhiere al sustrato al evaporarse el disolvente.

El compuesto polimérico se depositó sobre sustratos de vidrio con dimensiones de 2 x 1 cm. El compuesto se colocó sobre varios sustratos simultáneamente, los cuales se distribuyeron como se muestra en la Figura 3.1.

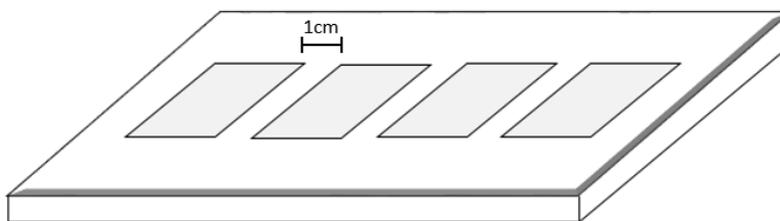


Figura 3.1. Diseño del sistema de montaje de los sustratos. Estos se colocan en una superficie plana, considerando una distancia de separación de 1 cm entre cada uno.

En la Tabla 3.2 se muestran las especificaciones de la pistola de aspersión.

Característica	Valor	Unidad
Presión máxima	275	kPa
Presión de trabajo	172-241	kPa
Boquilla	Mezcla externa	
Sistema de alimentación	Gravedad	

Consumo de aire	106	lt/min
Tipo de flujo de aire	Continuo	
Capacidad del vaso	0.125	lt

Tabla 3.2. Especificaciones de pistola de mini-gravedad HVLP para retoque con vaso de 125ml y boquilla de 1.0 mm.

Se filtra el compuesto con una malla de pintura comercial para eliminar impurezas durante la formación, y también para evitar que la boquilla se obstruya y permitir una buena calidad de recubrimiento. En seguida se calibra la presión del flujo de aire a 30lb/cm para impulsar el compuesto sobre los sustratos Figura 3.2. Cada vez que cambian los sustratos, la base se limpia con THF y acetona.

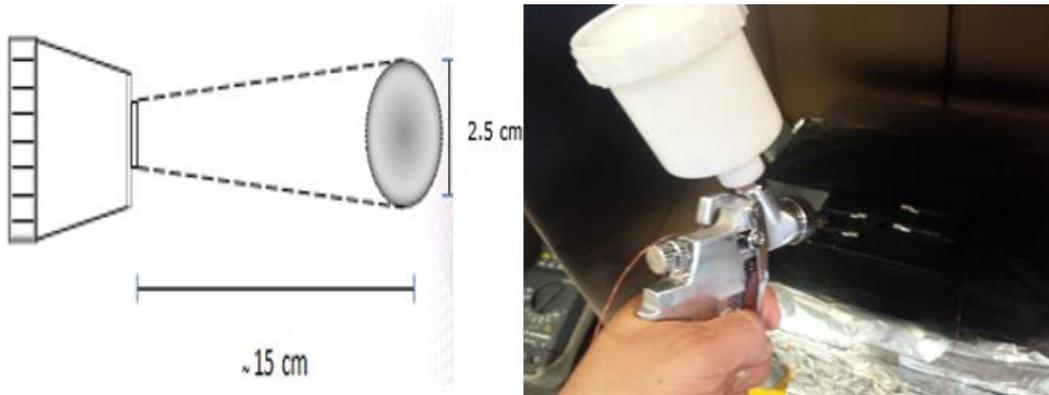


Figura 3.2. Representación esquemática del método de aspersión, en la figura de la izquierda se muestra la distancia entre la boquilla y el sustrato (15cm aproximadamente), se muestra también el diámetro del ancho que forma el abanico de la pistola. En la imagen de la derecha se muestra el montaje del equipo durante la práctica del depósito.

El espesor de las capas se modificó con aspersiones sucesivas realizadas sobre la misma capa, como se muestra en la Figura 3.3. Entre capa y capa se esperó un tiempo de 3 minutos antes de realizar el siguiente depósito.

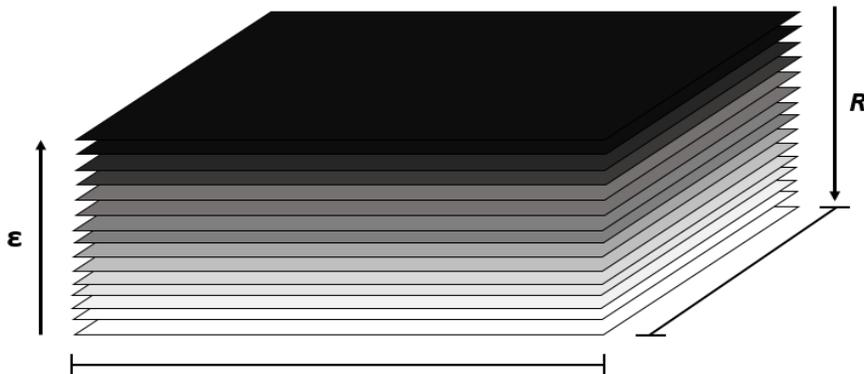


Figura 3.3. La deposición sucesiva de capas de compuesto polimérico permite el control del espesor.

3.4 Medición del espesor

Las mediciones de espesor se realizaron con un micrómetro marca Mitutoyo. Se realizaron varias mediciones en diferentes puntos de la muestra y se determina el promedio de las mismas, como se aprecia en la figura 3.4. El valor promedio se determina con el valor de la media. Para calcular la media (μ), se suman todos los valores de las mediciones (Σx) y se dividen entre el número de mediciones (n). Y se expresa de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{\Sigma x}{n} \quad (1)$$

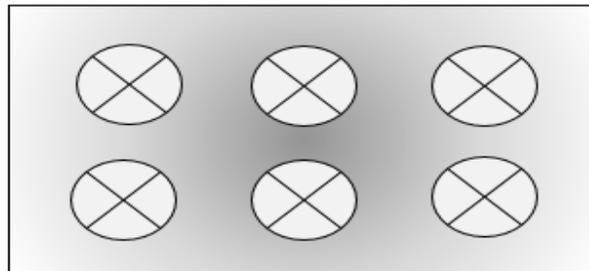


Figura 3.4. Puntos localizados para realizar la estadística del espesor de la muestra.

3.5 Mediciones de resistencia

Para las mediciones de resistencia eléctrica se colocaron sobre la capa de compuesto polimérico electrodos de plata coloidal, de tal manera que se efectuó el contacto completamente entre el compuesto polimérico y el sustrato. En la figura 3.5, se aprecian las medidas y la forma en que se coloca el contacto de plata.

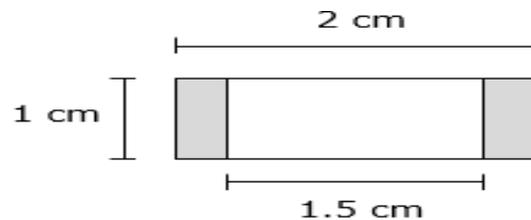


Figura 3.5. Dimensiones del sustrato, la distancia de 1.5cm se toma como la distancia l de la ecuación (2). La parte gris indica los electrodos de pintura de plata coloidal.

La medición de la resistencia eléctrica se realizó con un multímetro y con un electrómetro Keithley 9517A. Las muestras entre unos $K\Omega$ y menores a $40 M\Omega$ se midieron con el multímetro y las de mayor resistencia con el electrómetro.

3.6 Pruebas de sensado

Para las pruebas de sensado se utilizó una *cámara de sensado* diseñada en el LIDMA, figura 3.6. En este sistema se pueden identificar principalmente 4 secciones, A, B, C y el sistema de medición, adquisición y análisis del cambio de la resistencia eléctrica. El funcionamiento consiste en lo siguiente: la resistencia eléctrica de la capa colocada en el punto A de la figura 3.6 se monitorea constantemente mientras se hace fluir aire seco y limpio de impurezas, aceite, polvo, a través del punto B, figura 3.6, [2]. Este aire se contamina con una cantidad de disolvente inyectado con una jeringa en el punto D, figura 3.6.

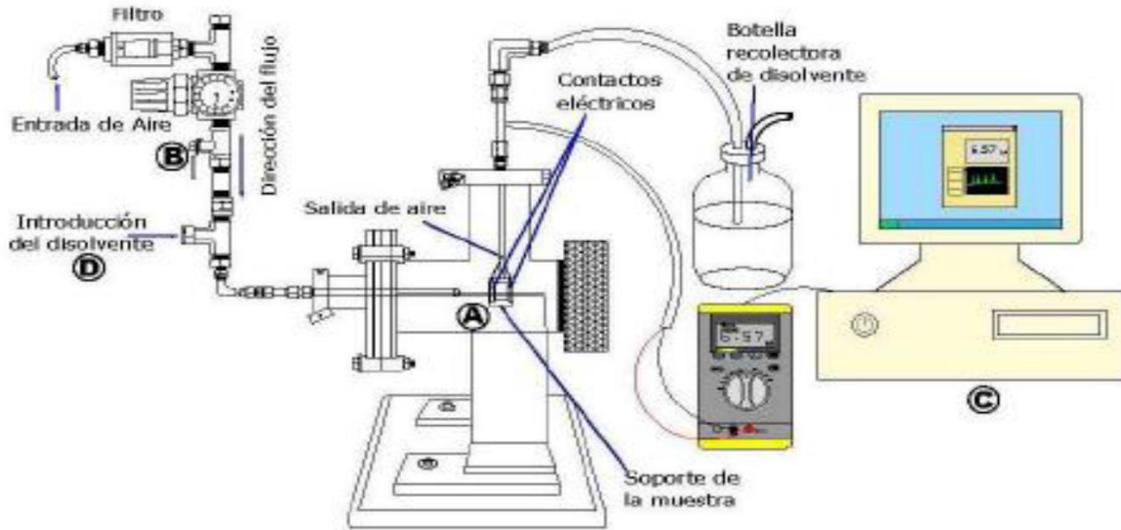


Figura 3.6. Diseño del sistema para realizar las pruebas de sensado.

Antes de inyectar el disolvente se deja pasar un tiempo para que el valor de la resistencia se estabilice, es decir, no cambie su valor mientras esté fluyendo el aire limpio sobre la muestra.

3.6 Sensado

La cantidad total inyectada de disolvente se aplica en un tiempo de unos cuantos segundos. Las muestras se ven expuestas al disolvente en un tiempo igual a la duración del disolvente en el flujo de aire. A la cantidad de disolvente inyectada en el flujo de aire lo definiremos como **pulso**. En la figura 3.7 se muestran diferentes pulsos de disolvente.

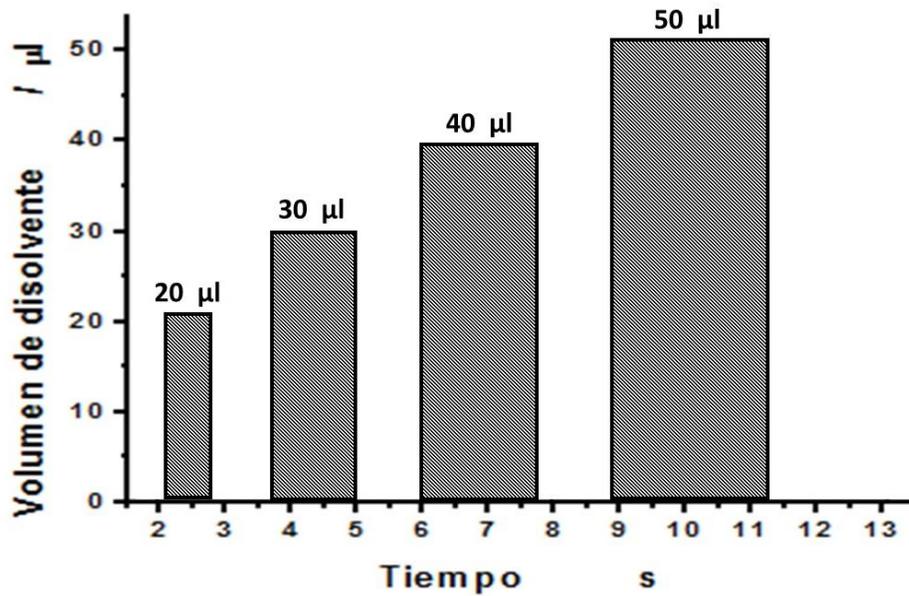


Figura 3.7. Representación gráfica del patrón que toman los pulsos de disolvente.

En los experimentos de sensado consideraremos que el tiempo en que la capa está expuesta al disolvente es igual al tiempo de duración del pulso. Las pruebas de sensado se realizarán con un flujo de 5 *lt/min* y pulsos de 0.03 *ml* de Hexano. El tratamiento de datos para determinar el tiempo de respuesta, tiempo de recuperación y sensibilidad se determinan y muestran en el apéndice A.

3.7 Referencias

[1] E. Viguera-Santiago, S. Hernández-López, Capítulo 7. *“Detección de Disolventes orgánicos con películas de compuestos poliméricos”*. En Temas Selectos en Ciencia de Materiales I, ISBN 978-607-422-640-9 Ed. SIEA-UAEM y EON.

[2] S. Hernández-López, E. Viguera-Santiago, M. Mendoza-Mora, J. RurikFarias Mancilla, E. A. Zaragoza Contreras, *“Cellulose-based polymer composite with carbon black for tetrahydrofuran sensing”*, International Journal of PolymerScience, 2013 (2013).

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Compuesto polimérico, capas de compuesto polimérico por aspersión, espesor y morfología

Durante el proceso de formación del compuesto polimérico se tuvo mucho cuidado en cada uno de los pasos a seguir. En primer lugar, se nivela la balanza analítica para que las mediciones sean lo más exactas posibles. Un factor de suma importancia es el cortado del PBD en pequeños trozos. Durante la disolución del polímero, se observó una mayor tendencia a disolverse más rápidamente a diferencia de cuando no se cortaba en pequeños trozos. Otro aspecto fue la debida limpieza del instrumental utilizado. Todos los matraces, vasos y tijeras utilizados en la preparación del compuesto se lavaron debidamente y se limpiaron con acetona. Posteriormente se colocaron dentro de una mufla para secar el material utilizado. Cuando no se llevaba a cabo bien esta parte de limpieza, se notaron tiempos más tardíos de disolución, así como una disolución no tan aceptable, es decir, el compuesto comienza a precipitar, complicando de esta manera el depósito en los sustratos. Por otro lado, tanto la disolución del PBD y la disgregación del NC, requieren temperaturas menores a los 10°C, por lo que se agregó continuamente hielo al baño ultrasónico para poder alcanzar estas temperaturas. Por lo que era necesario tener una buena cantidad de hielos y un termómetro para estar monitoreando constantemente la temperatura.

En el depósito por aspersión, se da limpieza impecable en cada uno de los componentes de la pistola, este paso es importante, dado que las impurezas pegadas a los componentes de la pistola pueden obstruir la salida del material y consecuentemente no se realice una buena aspersión. Después de que el compuesto disuelto se termina, la pistola se lava con THF, enseguida se limpia con acetona y se introduce dentro de la mufla del laboratorio. También vale la pena mencionar que los sustratos además de estar perfectamente lavados, cortados y secos, se tiene que comprobar que los sustratos estén bien adheridos sobre el porta muestras, como se observa en la Figura 3.1.

El aire seco se calibra a la presión necesaria para su fácil salida de la compresora. La compresora de aire se purga cada cinco minutos para evitar acumulación de humedad, lo cual puede provocar precipitación del compuesto. Las capas de diferente espesor se pudieron realizar con los depósitos consecutivos, dejando entre uno y otro depósito 3 minutos. Las capas más delgadas menores a 5 depósitos son ligeramente translúcidas mientras que a mayores depósitos de van oscureciendo, Figura 4.1.



Figura 4.1 Fotografías de capas de diferentes números de depósitos. a) Un depósito, b) 5 depósitos.

Para tener una mejor apreciación de la superficie se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las capas mostraron ligeras diferencias respecto al número de depósitos Figura 4.1, se puede observar que conforme se aumenta el número de capas, las películas se van tornando más homogéneas, Figura 4.1.

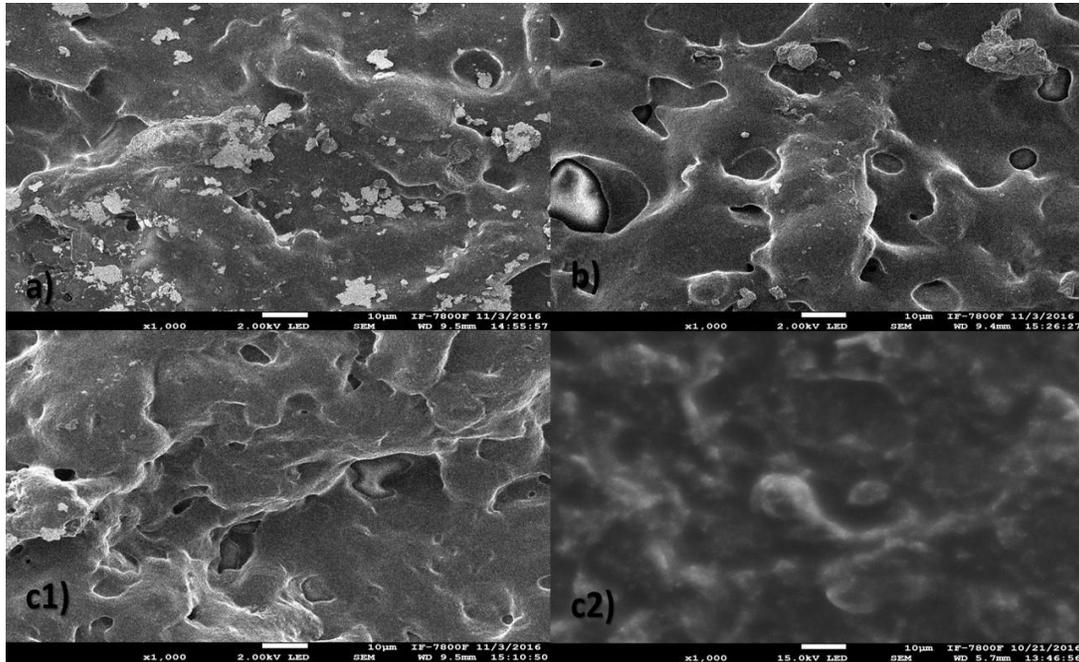


Figura 4.2. Imágenes de microscopía MEB, a) 2 capas, b) 4 capas, c1 y c2) 18 capas.

En la Figura 4.2a, se muestra la morfología corresponde a una muestra de 16 micras de espesor y $23\text{M}\Omega$ de resistencia eléctrica que se logra con 2 depósitos. La Figura 4.2b se observa la morfología de una muestra de 32 micras de espesor y $14\text{M}\Omega$, obtenida con 4 capas. La Figura 4.2 c1 y c2 se muestra la morfología para una capa de $150\text{k}\Omega$, 90 micras de espesor obtenida con 18 depósitos. En la Figura 4.2, c2 una región ampliada de la muestra de la Figura 4.2, c1, se puede observar que la película de compuesto polimérico se va formando mediante capas. La similitud en la morfología de las capas es importante dado que esto nos permite concluir en el apartado de modelo de sensado que los efectos se deben al espesor y no a la morfología de la muestra.

Con lo referente a la medición del espesor, solo hay que señalar el cuidado necesario para manejar el micrómetro de la manera adecuada y no afectar de manera directa los resultados por daño generado a la muestra. Antes de realizar las mediciones del espesor, las muestras se dejan dentro del desecador por lo menos dos días, para evitar que se desprege el compuesto del sustrato o se dañe fácilmente con el micrómetro. Dado que la morfología de la superficie de las muestras no tiene cambios significativos, podemos esperar que los resultados de sensado no se vean afectados por la morfología y de esta manera tener un efecto debido solamente al espesor de la muestra.

4.1.1 Resistencia contra espesor

Las capas se acondicionaron con los contactos eléctricos de plata, Figura 3.5, y se midió el valor de su resistencia. Las propiedades eléctricas de las capas se muestran en el Apéndice A1. La dependencia de la resistencia eléctrica con el espesor se comporta acuerdo a la tendencia esperada, Figura 4.3. En donde, un incremento de la resistencia corresponde a una disminución del espesor. Cabe recordar que el área de las muestras fue la misma para todos los casos por lo que el valor de resistencia mostrado en la Figura 4.3 está normalizada a las dimensiones de la capa, 1cm x 2cm, en la Figura 3.1, podemos observar que hay dos comportamientos de la resistencia con respecto al espesor. La resistencia tiende a un límite asintótico por arriba de 40 micras en donde la resistencia es prácticamente independiente del espesor. Y una región de espesores en donde la resistencia depende inversamente al espesor. Este efecto se discutió en el trabajo de [1] y el cual corresponde a un efecto de cambio de régimen de percolación de uno bidimensional a uno tridimensional. No obstante, la concentración de partículas conductoras es la misma en todos los casos. A nivel de capa delgada el número de rutas conductoras cambia abruptamente conforme incrementamos el espesor de la capa. En capa delgada las rutas de conducción se localizan en dos dimensiones. Al ir incrementando el espesor estas rutas bidimensionales comienzan a interconectarse con las de la siguiente capa y así sucesivamente, hasta el punto en que al añadir una capa más, el número de rutas de conducción interconectadas alcanza un valor umbral para el que la resistencia eléctrica ya no cambia. En términos de la resistividad del material podríamos considerar que se ha alcanzado la resistividad volumétrica del compuesto al porcentaje de negro de carbono dado.

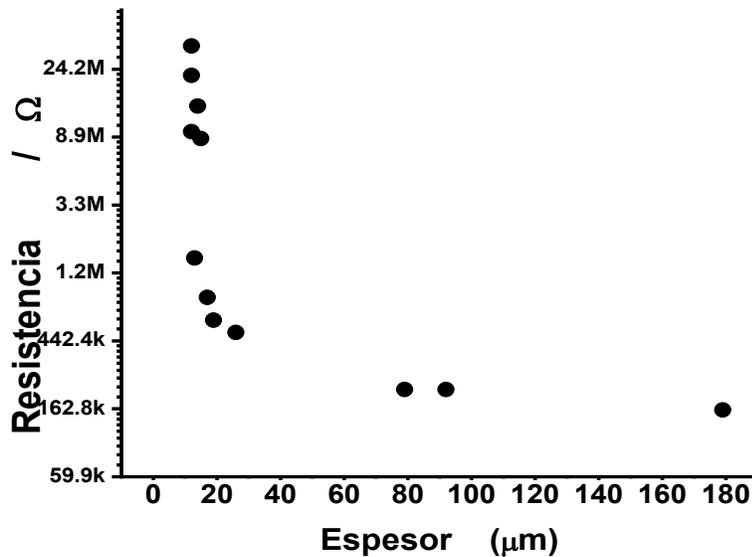


Figura 4.3 Dependencia de la resistencia de la capa con el espesor.

4.2 Sensado

4.2.1 Experimento de sensado

Durante el proceso de sensado, el cambio de volumen del compuesto por hinchamiento de la matriz polimérica conduce a una desconexión de las rutas de conducción, las cuales se reconectan durante la regeneración del compuesto. Para el caso de capas delgadas se observó que el efecto de regeneración de las propiedades eléctricas, como la relajación del compuesto después del sensado a cantidades grandes de disolvente, mayores a 0.8 ml no se realizaba el sensado, por lo que los experimentos de sensado se hicieron a una menor cantidad. Todas las muestras se sometieron a pruebas de sensado de Hexano a pulsos de 0.03ml. Una vez realizada la prueba de sensado, la muestra se colocó en el desecador por 24 horas y se volvió a realizar el sensado. A menores cantidades de disolvente se necesitaba la resolución de la señal eléctrica por lo que para no alterar los resultados considerando una variable más, la corriente eléctrica se consideró para los análisis la cantidad de 0.03ml de Hexano. En donde además la desviación estándar se mantiene igual al 1.1%, ver Apéndice 5. Los resultados de tiempo de respuesta, tiempo de recuperación y sensibilidad se muestran en los apéndices A2, A3 y A4 respectivamente.

Referente a la sensibilidad, se puede observar que las muestras siguen la tendencia esperada, es decir, mientras más delgada la capa se va incrementando la sensibilidad. Cabe mencionar que para esta cantidad de disolvente, el pulso dura unas cuantas fracciones de segundo, por lo cual no se pudo medir con precisión. La variación de la resistencia eléctrica con el tiempo en cada pulso de disolvente a volumen constante de 0.03 ml de hexano tuvo una variación menor al 1.1% por lo que se considera que se tiene una buena reproducibilidad, Figura 4.4.

También se observó que cuando se realiza el sensado con capas preparadas con mucho tiempo, 6 meses, estas no detectaban. Para poder sensar con estas capas se les aplicó un pulso mayor de disolvente, 0.8 ml, se dejaron en el desecador por 24 horas y con estas se pudo sensar nuevamente. Para el sensado con capas con resistencia inicial mayor a 12 M Ω se utilizó un electrómetro Keithley 6517A, y para las capas con menor resistencia la variación de resistencia durante el sensado se utilizó un multímetro Digital Steren Mull 600.

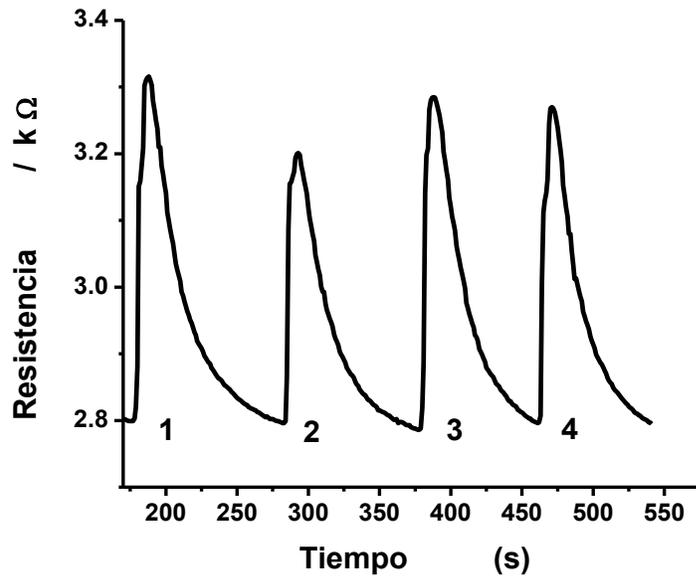


Figura 4.4 Sensado de varios pulsos de 50 μl de Hexano con una capa de compuesto polimérico de 85 μm de espesor.

La desviación estándar de la sensibilidad para los pulsos fue de 1.1%, como se muestra en el Apéndice 5.

4.2.2 Sensibilidad contra espesor.

En la figura 4.5, se muestra la variación de la resistencia durante el sensado de un pulso de Hexano de 0.03ml para cuatro muestras de diferente espesor; 16, 32, 101 y 142 micras. Es evidente que el espesor de la muestra tiene un efecto importante sobre el sensado de Hexano. Podemos notar que la sensibilidad en el caso mostrado, tuvo cambios desde 77 hasta valores poco mayores a 1 para capas de un espesor de 16 micras respecto a una de 142 micras, lo cual confirma la hipótesis planteada. Se puede notar que el espesor tiene un efecto sobre la resolución de la curva de sensado. Para el sensado con la muestra de 16 micras, se tiene una clara definición de la curva esperada, y para las capas más gruesas la curva se va ensanchando. Por lo que en apariencia las muestras más delgadas tienden a regenerarse mientras que las más gruesas no. La escala en el eje y se va reduciendo, para la capa de espesor de 16 micras, la escala cambia en 2 órdenes de magnitud. Para el caso de la capa de 142 micras el cambio es tan solo de unas cuantas milésimas, por lo que se observa que el uso de capas delgadas puede incrementar de manera importante el potencial de aplicación para esta clase de materiales. Dado que se podría establecer el espesor umbral para las diferentes clases de compuesto polimérico.

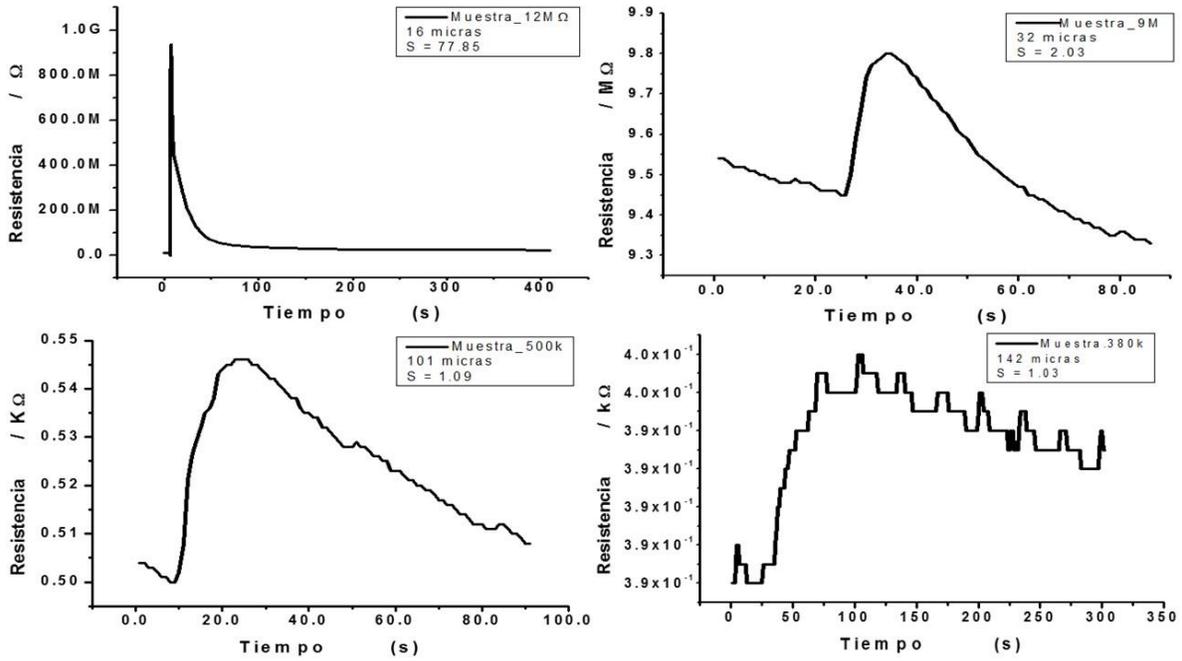


Figura 4.5 Cambio de resistencia eléctrica en función del espesor para un pulso de Haxano de 0.03ml.

La sensibilidad con respecto al espesor de todas las muestras se grafica en la Figura 4.6. En esta se puede notar claramente como la sensibilidad se incrementa a menor espesor, mientras que a espesores mayores de 40 micras la sensibilidad permanece prácticamente invariable.

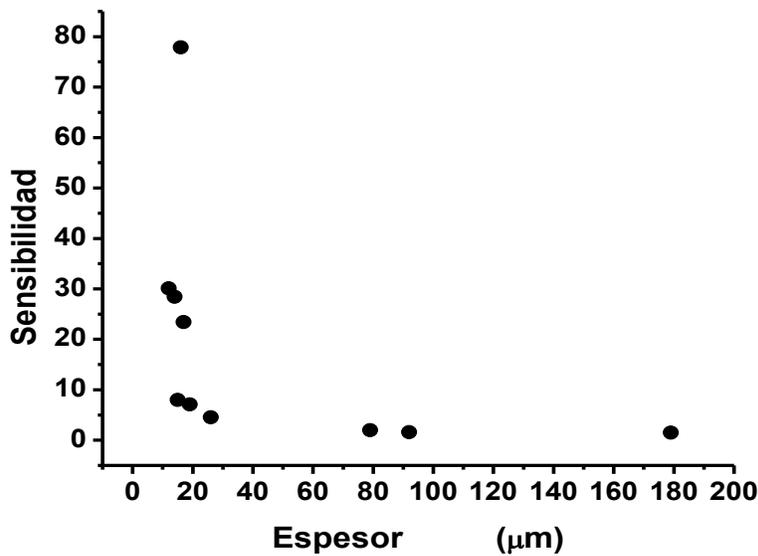


Figura 4.6 Dependencia de la sensibilidad con respecto a el espesor.

4.3 Modelo Fenomenológico.

4.3.1 Modelo fenomenológico para la detección de pulsos de disolvente.

Al aplicar pulsos de disolvente como los mostrados en la Figura 3.7 en un flujo de aire limpio y seco sobre una capa de compuesto polimérico de espesor L y área uniforme A , el disolvente interacciona por un breve intervalo de tiempo con el compuesto polimérico. Por el momento, si la intensidad del pulso es suficientemente pequeña, de tal manera que éste no se absorba completamente en la capa y además, suponiendo que el disolvente penetra uniformemente en toda la superficie de la capa, el disolvente solo penetrará la longitud L_1 , figura 4.7. Por lo que la capa de compuesto polimérico al interactuar con el disolvente se dividirá en dos regiones, una de espesor L_1 y una de espesor L_2 , caracterizadas por las resistencias R_1 y R_2 respectivamente. El valor de la resistencia R_1 se relaciona directamente con la desconexión de las rutas de conducción, mientras que el valor de la resistencia R_2 está gobernada por un efecto de espesor solamente, como se muestra en la Figura 4.3. En este modelo fenomenológico la resistencia R_s , de la capa de compuesto polimérico durante el sensado se puede describir como un circuito eléctrico de dos resistencias conectadas en paralelo.

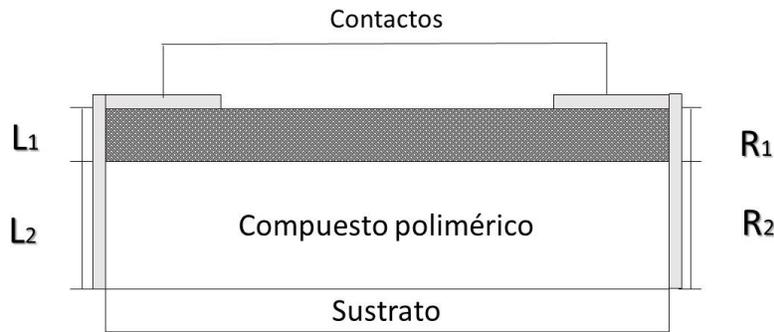


Figura 4.7 Formación de dos regiones durante el sensado de pulsos en capas delgadas de compuesto polimérico.

De esta manera la resistencia en paralelo se determina por la ecuación,

$$R_s = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \tag{1}$$

De importancia es el valor máximo de R_s el cual corresponde a la resistencia máxima que alcanza el sensor durante el sensado. Además de que, con el valor de resistencia máxima se definen la sensibilidad, el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación. En la resistencia

máxima se tienen dos casos límite: uno cuando se ha adsorbido muy poco disolvente y otro cuando la capa de compuesto se ha absorbido en su totalidad. Lo cual corresponde a una sensibilidad mínima y a una sensibilidad máxima respectivamente.

Cuando se tiene una sensibilidad mínima, en la práctica esto querría decir que el material compuesto ha adsorbido poco disolvente, por lo que la distancia de difusión tiende a cero $L_1 \rightarrow 0$, por lo que en esta condición la resistencia R_1 tiende a infinito. Por otro lado, el efecto del espesor de la Figura 4.3, donde se muestra que mientras más delgada sea el espesor, para una muestra de compuesto polimérico a la misma concentración, la resistencia crecerá exponencialmente. Adicionalmente esta capa delgada incluirá disolvente que estará desconectando notablemente las rutas de conducción. Es por ello que si la capa de compuesto afectada por el disolvente es muy delgada, su resistencia eléctrica tenderá a infinito. De esta manera la resistencia eléctrica en el punto máximo será de la forma:

$$R_M = \lim_{R_1 \rightarrow \infty} \frac{R_2}{1 + \frac{R_2}{R_1}} \cong R_2, \quad (2)$$

en éste límite se tiene que el valor de $R_2 \approx R_0$ dado que es prácticamente la resistencia original de la capa, lo que nos indica que la sensibilidad será del orden de la unidad. El extremo de importancia se obtiene cuando el disolvente ha penetrado casi en su totalidad la capa, en este caso $L_2 \rightarrow 0$, por lo que para esta situación se tiene que la resistencia correspondiente a esta capa sin afectarla y que tiende a infinito, $R_2 \rightarrow \infty$, por lo que la resistencia en el punto máximo se calcula en el límite cuando R_2 tiende a infinito:

$$R_M = \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \frac{R_1}{1 + \frac{R_1}{R_2}} \cong R_1, \quad (3)$$

Lo cual indica que la variación de la resistencia ha alcanzado un máximo cuando el disolvente penetra en su totalidad, lo cual está en concordancia con la teoría de percolación. En este caso, cuando el disolvente ha penetrado en su totalidad, las rutas de conducción en el compuesto polimérico se han desconectado internamente y en consecuencia la resistencia R_1 tiende a infinito, por lo que la sensibilidad será máxima cuando el disolvente haya penetrado en su totalidad la capa de compuesto polimérico. Por esta razón se considera que el modelo describe muy bien el mecanismo de sensado con capas de compuesto polimérico expuesta a pulsos de disolventes en aire.

En el modelo planteado se debe considerar lo siguiente para su aplicación, sobre todo cuando se comparan la respuesta al sensado entre capas de diferente espesor: desde el

punto de vista geométrico el área de detección de cada sensor debe ser igual lo que nos permite normalizar las mediciones. El espesor de la muestra debe estar dentro de la región de variación definida por la Figura 4.3; por ejemplo para los compuestos de polibutadieno y negro de carbono al 25 % en peso, el espesor debe ser menor a 40 micras, como se ve en la figura 4.3. El contacto eléctrico de la capa se tiene que realizar de tal manera que los costados de la muestra queden conectados entre sí, como se puede observar en la Figura 4.7. Este hecho nos garantiza una medida efectiva de la resistencia eléctrica de la capa en su sección transversal. Sobre la interacción del disolvente con el sustrato se tiene que procurar que todo el disolvente interactúe con la capa, lo que aseguraría una difusión homogénea a lo largo y ancho de la superficie del sensor. Dado que se considera la variación de resistencia del sensor en términos de la aproximación de percolación, las propiedades eléctricas de las partículas de relleno deben permanecer invariantes ante su interacción con el disolvente. Estas observaciones se resumen a continuación.

- a) El modelo aplica para capas cuya resistencia este por arriba de la parte asintótica de la curva mostrada en la Figura 4.7.
- b) El área de detección debe ser la misma
- c) Los contactos eléctricos cubren la capa lateral de la muestra y se pueden conectar en la superficie
- d) El disolvente se introduce al compuesto por difusión uniformemente sobre toda el área del sensor.
- e) El pulso tiene que ser del mismo volumen.
- f) La longitud de difusión para un pulso de disolvente es la misma independientemente del espesor de la capa.
- g) El sustrato no tiene influencia sobre la difusión del disolvente.
- h) El tiempo de interacción del disolvente con el sensor es igual al tiempo de duración del pulso, Figura 3.7.
- i) Las propiedades eléctricas y el tamaño de las partículas de negro de carbono no se modifican por la interacción del disolvente con el negro de carbono.
- j) El flujo de aire en la cámara debe ser el mismo.

4.3.2 Aplicación del modelo de sensado en capas de diferente espesor

En la sección anterior se propuso un modelo fenomenológico para el sensado de pulsos de disolvente en aire. En este se establece que el valor de la resistencia máxima se compone de dos contribuciones en paralelo: la primera, correspondiente al volumen ocupado por el disolvente de resistencia R_1 , y la segunda debido a la parte no afectada por el disolvente de resistencia R_2 . Para aplicar este modelo con el objetivo de comparar la sensibilidad de

sensado entre dos capas de compuesto polimérico de diferente espesor, supondremos que la longitud de penetración del disolvente es independiente del espesor de la muestra. Lo cual puede ser correcto para cantidades pequeñas de disolvente. Para pequeñas cantidades de disolvente (menor a un cierto umbral) en donde el disolvente no logra penetrar toda la capa de compuesto polimérico se puede considerar que el sustrato no ejerce ningún efecto sobre el proceso de difusión del disolvente. De hecho se experimentó con sustratos de vidrio y sustratos de acetato y no se evidenció influencia del sustrato sobre la sensibilidad. La tensión superficial podría servir como fuerza impulsora ya sea para favorecer la difusión o para detenerla, sin embargo eso podría tener lugar sobre la interface película–sustrato. En donde se podría incluso favorecer el desprendimiento de la capa del sustrato. Lo cual no se observó, por lo tanto se considera que es válido suponer que el sustrato no influye en el sensado.

Bajo las mismas condiciones de sensado --mismo pulso, mismo flujo de aire, mismo compuesto polimérico, misma área, misma longitud de penetración del disolvente— en dos capas de diferente espesor se tendría una situación como la mostrada en la Figura 4.8.

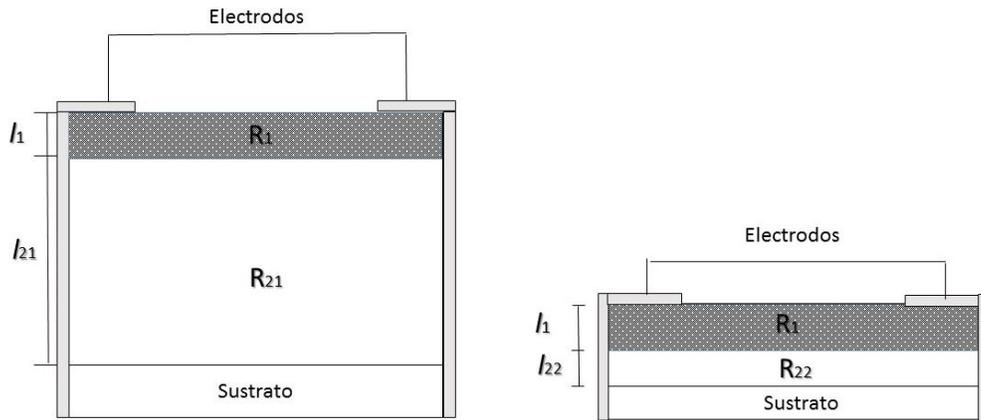


Figura 4.8 Representación esquemática de capas de compuesto polimérico de diferente espesor en el experimento de sensado.

Las muestras más delgadas mostrarán un volumen no afectado menor que al correspondiente al de las capas de mayor espesor. Mientras que la capa afectada por el disolvente tendrá el mismo volumen en ambos casos y en consecuencia tendrán el mismo valor de resistencia R_1 . En esta condición la resistencia en el máximo es una función solamente de la resistencia R_2 y se determina por la expresión (3), es decir, por el valor de resistencia de la porción de la capa no afectada por el disolvente, la cual, mientras menor

espesor tenga, será más resistiva. Esto es de utilidad para el caso de explicar porque la capa más delgada muestra una mayor sensibilidad respecto de una capa más gruesa.

Entonces para el caso de la capa de menor espesor, Figura 4.8b, podemos considerar que R_{22} , tiende a infinito, mientras que en el caso de capa más gruesa el valor correspondiente de R_{21} , Figura 8a. tenderá a un valor finito, Figura 4.3. Por esta razón, de acuerdo a la expresión (3), el valor de la sensibilidad para el caso de la capa más delgada tiende a un valor más grande igual a R_1 , el cual como se explicó en el apartado anterior puede alcanzar valores muy grandes. Para el caso de una capa más gruesa, por el contrario, el valor de R_{22} tendrá un valor finito lo cual de acuerdo con la expresión (3), la resistencia en el máximo tendrá un valor menor que la resistencia en el máximo para una capa más delgada. En el apéndice 5 se realiza más a detalle un análisis de esta parte.

Por estas razones, el modelo fenomenológico desarrollado concuerda muy bien con las observaciones experimentales de la sensibilidad mostradas en las Figuras 4.5 y 4.6 para el sensado de hexano con capas de compuesto polimérico de polibutadieno con negro de carbono al 25 % en peso y diferente espesor. Sin embargo es posible extenderlo a los resultados previos mostrados en [2-4].

4.3.3 Tiempo de respuesta contra espesor

Con respecto al tiempo de respuesta se puede apreciar que éste tiene una influencia importante con respecto al espesor. Mientras más delgada sea la capa más rápido detectará el material. Se puede observar en Figura 4.9, que este tiempo de respuesta va haciéndose asintóticamente con forme el espesor se incrementa.

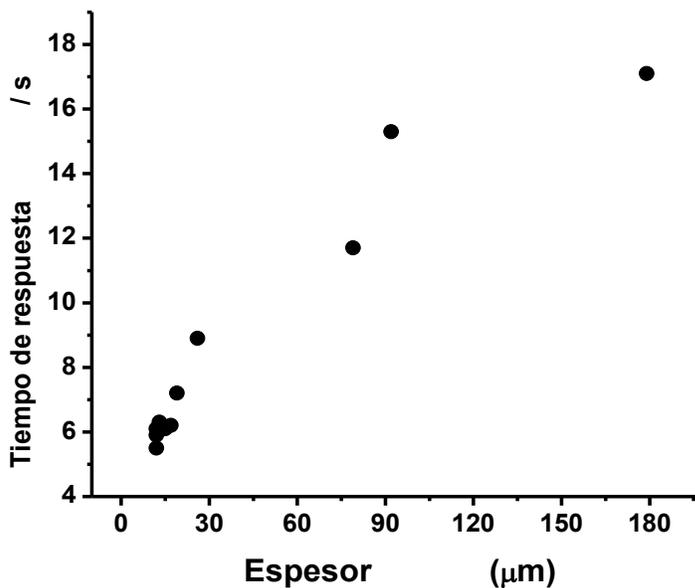


Figura 4.9 Representación del espesor contra tiempo de respuesta.

Con respecto al tiempo de respuesta se observa que este va incrementándose con el incremento del espesor

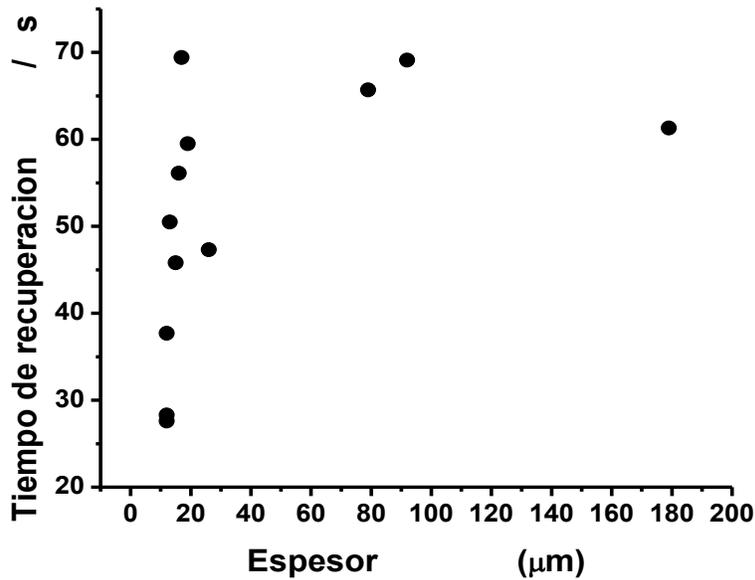


Figura 4.10 Representación del espesor contra tiempo de recuperación.

Se observa que con el incremento del espesor el tiempo de recuperación también se va incrementando.

Con el espesor se logra controlar la sensibilidad de sensado, el tiempo de respuesta y el tiempo de relajación. Observándose en todos los casos que mientras más delgado sea el espesor los tiempos de respuesta y relajación también disminuyen y la sensibilidad se incrementa hasta dos órdenes de magnitud mayor a la de capas un poco más gruesas. Lo que para el sensado tiene un impacto relevante dado que se da la posibilidad de detectar cantidades muy por debajo de los sensores existentes.

4.4 Referencias

- [1] S. Hernández-López, E. Viguera-Santiago, M. Mayorga-Rojas, D. Reyes-Contreras, “*Thickness effect on electric resistivity on polystyrene and carbon black-based composites*”, *Journal of Physics: Conferences series* 167(2009) 012059 IOP Publishing.
- [2] S. Hernández-López, E. Viguera-Santiago, m. Mendoza-Mora, J. R. Farias-Mancilla, E. A. Zaragoza-Contreras, “*Cellulose-based polymer Composite with Carbon Black for tetrahydrofurane sensing*”, Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Polymer Science*, Volume 2013.
- [3] E. Viguera-Santiago, S. Hernández-López, C. Hernández-Escobar, A. Zaragoza-Contreras and J. R. Farias-Mancilla, “*Thickness effect on the solvent sensing parameters of carbón black-polymer composites*”, EUROSENSORS 2014, the XXVIII edition of conference series, *Procedia Engineering* 87 (2014) 184-187.
- [4] S. Hernández-López, E. Viguera-Santiago, “*Temas selectos en ciencia de materiales I*”, Ediciones y gráficas Eón, S.A. de C.V. Primera edición 2015, Capítulo 7.

Capítulo 5

Conclusiones

Las capas de materiales compuestos de negro de carbono y polibutadieno con diferentes espesores se obtuvieron mediante el método de aspersión, con el fin de optimizar su respuesta al sensado. Se pueden obtener mejores características de detección a partir de un compuesto polimérico con la distribución y espesor más homogéneo de negro de carbono, usando una solución bien dispersada.

- (1) La técnica de depósito por aspersión, permitió la obtención de capas homogéneas de compuesto polimérico de PBD-NC a diferentes espesores de una manera reproducible, pudiendo así trabajar hasta seis películas por depósito simultáneamente, con un espesor mínimo de 12 micras. Sin embargo, cabe mencionar que el espesor de las capas depositadas depende de la viscosidad composición inicial de la mezcla polímero-partículas conductoras.
- (2) Fue posible establecer una tendencia de los parámetros de sensado con el espesor de las películas de compuesto polimérico, haciendo uso de la teoría de percolación y fue posible establecer un modelo fenomenológico para explicar el efecto de la sensibilidad en el sensado de Hexano con el espesor de las capas de compuesto polimérico de PBD-NC.
- (3) El modelo fenomenológico propuesto en esta tesis, describe a la resistencia eléctrica de la capa de compuesto polimérico durante el sensado, como un circuito eléctrico de dos resistencia conectadas en paralelo. Además puede extrapolarse a otros compuestos poliméricos si se considera lo siguiente: mismas condiciones de sensado, mismo pulso, mismo flujo de aire, misma composición de compuesto polimérico, misma área, misma longitud de penetración del disolvente. Para muestras de capas donde solo el espesor es la variable.
- (4) De manera general, se puede observar que con el espesor de las películas conductoras de compuesto polimérico, se logra controlar la sensibilidad de sensado, el tiempo de respuesta y el tiempo de relajación. Para todos los casos, se puede observar que mientras más delgado sea el espesor, los tiempos de respuesta y de recuperación también disminuyen, mientras que la sensibilidad se incrementa hasta

dos órdenes de magnitud, mayor a la de capas de un grosor mayor. Lo que para el sensado tiene un impacto relevante dado que se presenta la posibilidad de detectar cantidades de disolvente muy por debajo de los sensores del mismo tipo ya existentes.

Apéndices

Apéndice 1. Espesor contra resistencia

Muestra (espesor)	Longitud del electrodo L (cm)	Distancia entre los electrodos g (cm)	Resistencia eléctrica (Ω)	Resistividad de superficie (Ω/sup)
M1_12 μ	1.1	1.6	22E+6	1.51E+7
M2_12 μ	1.0	1.5	34E+6	2.26E+7
M3_14 μ	1.1	1.5	14E+6	1.026E+7
M4_15 μ	0.9	1.6	13E+6	7.31E+6
M5_15 μ	1.0	1.4	12E+6	8.57E+6
M6_16 μ	1.1	1.5	94E+5	6.89E+6
M7_19 μ	1.0	1.4	22E+6	1.57E+7
M8_22 μ	1.0	1.6	961E+4	6E+6
M9_15 μ	1.1	1.5	87E+5	6.38E+6
M10_24 μ	0.8	1.5	87E+5	4.64E+6
M11_16 μ	1.1	1.6	77E+5	5.3E+6
M12_17 μ	1.0	1.4	6E+6	4.3E+6
M13_13 μ	0.9	1.6	15E+5	8.43E+5
M14_17 μ	1.1	1.4	84E+4	6.6E+5
M15_19 μ	1.0	1.5	6E+5	4E+5
M16_26 μ	1.1	1.5	5E+5	3.66E+5
M17_79 μ	1.0	1.6	216E+3	1.35E+5
M18_89 μ	0.9	1.4	62E+4	2.56E+5
M19_90 μ	1.1	1.5	58E+4	4.24E+5
M20_92 μ	1.0	1.4	216E+3	1.54E+5
M21_101 μ	0.9	1.6	5E+5	2.81E+5
M22_117 μ	1.1	1.4	8E+4	6.28E+4
M23_117 μ	1.0	1.5	115E+2	7.66E+3
M24_124 μ	0.9	1.5	43E+3	2.58E+4
M25_142 μ	1.1	1.4	38E+3	2.3E+4
M26_160 μ	1.0	1.6	7E+5	4.37E+5

M27_167 μ	0.9	1.5	57E+4	3.42E+5
M28_172 μ	1.0	1.7	107E+3	6.3E+4
M29_174 μ	0.9	1.6	52E+3	2.92E+4
M30_179 μ	1.1	1.4	16E+4	1.25E+5
M31_180 μ	0.8	1.5	5E+4	2.66E+4
M32_183 μ	1.1	1.4	12E+4	9.42E+4
M33_186 μ	1.0	1.6	68E+4	4.25E+5
M34_187 μ	0.9	1.5	16E+3	9.6E+2
M35_194 μ	0.9	1.4	11E+3	7.07E+3
M36_196 μ	1.1	1.5	162E+3	1.2E+5
M37_197 μ	1.0	1.5	42E+3	2.8E+4
M38_198 μ	1.2	1.5	6E+3	4.8E+3
M39_200 μ	1.0	1.4	322E+3	2.3E+5
M40_201 μ	0.9	1.5	55E+2	3.3E+3
M41_203 μ	1.1	1,5	35E+4	2.56E+5
M42_207 μ	1.1	1.4	1E+4	7.8E+3

Tabla A1. Valores de resistencia eléctrica de distintas muestras

Apéndice 2. Cálculo tiempo de respuesta

Se determina como el tiempo que le lleva al sensor alcanzar el 90% del valor de resistencia máxima.

El tiempo de respuesta T_R se determina en base a la siguiente expresión:

$$T_R = \left[\frac{T_{RM} - T_{R0}}{T_{R0}} \right] \times 0.9 \quad (1)$$

Donde:

T_{RM} = Tiempo en el cual se alcanza el valor de la resistencia máxima,

T_{R0} = Tiempo de registro del valor inicial de la resistencia eléctrica.

En la figura A2, se muestran los valores de los puntos de los parámetros para determinar el valor del tiempo de respuesta.

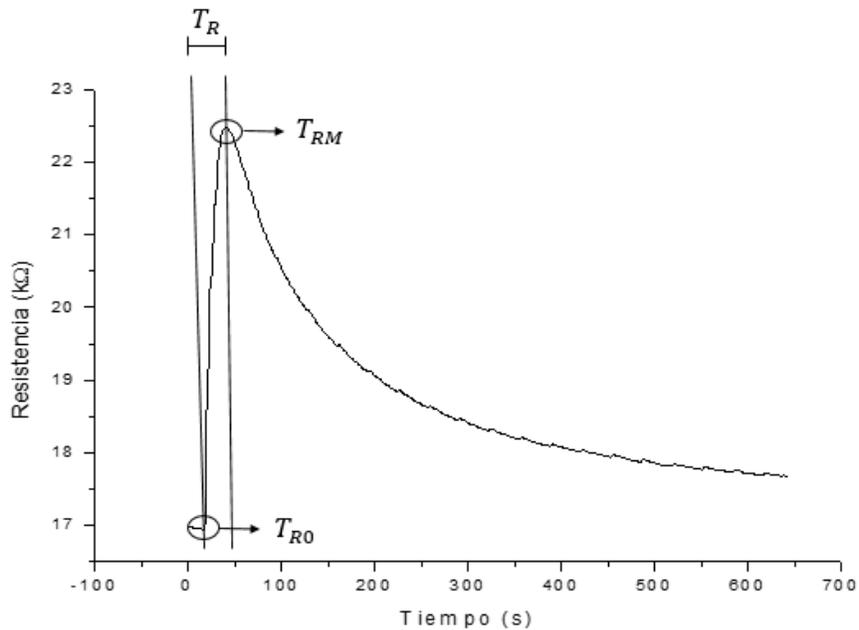


Figura A2. Esquema gráfico representativo para la determinación del tiempo de respuesta de los analitos.

Muestra	T_{R0} (s)	T_{RM} (s)	T_R (s)
---------	--------------	--------------	-----------

M1_12 μ	23	34	9.9
M2_12 μ	15	24	8.1
M3_14 μ	20	31	9.9
M4_15 μ	33	45	10.8
M5_15 μ	15	22	6.3
M6_16 μ	16	23	6.3
M7_19 μ	14	21	6.3
M8_22 μ	21	29	7.2
M9_15 μ	17	25	7.2
M10_24 μ	15	24	8.1
M11_16 μ	39	47	7.2
M12_17 μ	18	26	7.2
M13_13 μ	16	25	8.1
M14_17 μ	20	31	9.9
M15_19 μ	36	45	8.1
M16_26 μ	19	27	7.2
M17_79 μ	15	28	11.7
M18_89 μ	14	29	13.5
M19_90 μ	20	31	9.9
M20_92 μ	11	28	15.3
M21_101 μ	16	30	12.6
M22_117 μ	23	37	12.6

M23_117 μ	12	29	15.3
M24_124 μ	18	34	14.4
M25_142 μ	12	31	17.1
M26_160 μ	21	38	15.3
M27_167 μ	18	35	15.3
M28_172 μ	27	40	11.7
M29_174 μ	35	53	16.2
M30_179 μ	48	67	17.1
M31_180 μ	32	51	17.1
M32_183 μ	28	43	13.5
M33_186 μ	35	56	18.9
M34_187 μ	20	43	20.7
M35_194 μ	48	65	15.3
M36_196 μ	34	61	24.3
M37_197 μ	39	57	16.2
M38_198 μ	41	62	18.9
M39_200 μ	38	56	16.2
M40_201 μ	31	54	20.7
M41_203 μ	34	65	27.9
M42_207 μ	49	64	13.5

Tabla A2. Valores de tiempo para el cálculo del tiempo de respuesta.

Apéndice 3. Cálculo tiempo de recuperación

Es el tiempo de recuperación, es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia eléctrica del sensor se reduce al 10% del valor de saturación (R_M). Cuando el sensor se expone a una alta concentración del analito y luego se coloca en el aire seco limpio. Se calcula con la expresión:

$$T_C = [T_{r0} - T_{RM}] \times 0.1 \quad (2)$$

Donde:

T_{r0} = Tiempo en el cual se regresa al valor inicial de la resistencia eléctrica, antes de aplicar el pulso.

T_{RM} = Tiempo en el cual se alcanza el valor de la resistencia máxima.

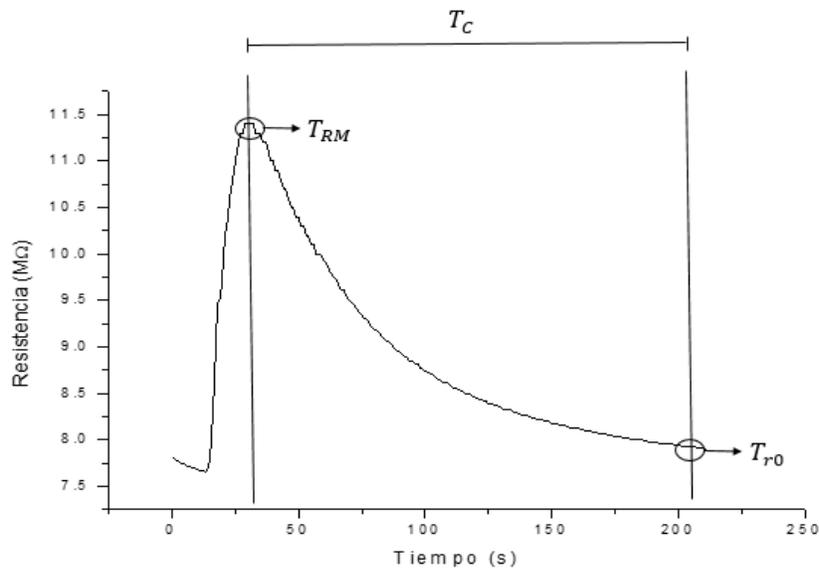


Figura A3. Esquema gráfico representativo para la determinación del tiempo de recuperación de las muestras.

Muestra	T_{RM} (s)	T_{r0} (s)	T_C (s)
M1_12 μ	34	317	28.3
M2_12 μ	24	401	37.7
M3_14 μ	31	530	49.9

M4_15 μ	45	495	45
M5_15 μ	22	480	45.8
M6_16 μ	23	560	53.7
M7_19 μ	21	680	65.9
M8_22 μ	29	657	62.8
M9_15 μ	25	725	70
M10_24 μ	24	620	59.6
M11_16 μ	47	605	55.8
M12_17 μ	26	720	69.4
M13_13 μ	25	530	50.5
M14_17 μ	31	650	61.9
M15_19 μ	45	640	59.5
M16_26 μ	27	500	47.3
M17_79 μ	28	685	65.7
M18_89 μ	29	720	69.1
M19_90 μ	31	631	60.0
M20_92 μ	28	725	69.7
M21_101 μ	30	658	62.8
M22_117 μ	37	590	55.3
M23_117 μ	29	700	67.1
M24_124 μ	34	680	64.6
M25_142 μ	31	780	74.9
M26_160 μ	38	680	64.2
M27_167 μ	35	670	63.5
M28_172 μ	40	880	84.0
M29_174 μ	53	720	66.7
M30_179 μ	67	680	61.3
M31_180 μ	51	730	67.9

M32_183 μ	43	660	61.7
M33_186 μ	56	720	66.4
M34_187 μ	43	690	64.7
M35_194 μ	65	710	64.5
M36_196 μ	61	760	69.9
M37_197 μ	57	840	78.3
M38_198 μ	62	701	63.9
M39_200 μ	56	558	50.2
M40_201 μ	54	741	68.7
M41_203 μ	65	570	50.5
M42_207 μ	64	660	59.6

Tabla A3. Tiempos para el cálculo del tiempo de recuperación.

Apéndice 4. Cálculo de sensibilidad

La sensibilidad, se define como la razón de cambio de la salida frente a los cambios de entrada.. La expresión utilizada para su cálculo es la siguiente:

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_M - R_0}{R_0}$$

Donde:

R_M es la resistencia máxima alcanzada.

R_0 la resistencia antes de aplicar el pulso.

La ecuación anterior puede expresarse en forma porcentual de la forma:

$$S(\%) = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100 = \frac{R_M - R_0}{R_0} \times 100$$

Muestra	S	S(%)
M1_12 μ	56.11	5611
M2_12 μ	4.23	423
M3_14 μ	30.12	3012
M4_15 μ	2.89	289
M5_15 μ	7.98	798
M6_16 μ	77.85	7785
M7_19 μ	1.67	167
M8_22 μ	7.43	743
M9_15 μ	4.78	478
M10_24 μ	2.27	227

M11_16 μ	3.46	346
M12_17 μ	23.41	2341
M13_13 μ	2.67	267
M14_17 μ	1.19	119
M15_19 μ	3.11	311
M16_26 μ	2.01	201
M17_79 μ	1.97	197
M18_89 μ	1.72	172
M19_90 μ	1.62	162
M20_92 μ	1.58	158
M21_101 μ	1.89	189
M22_117 μ	2.71	271
M23_117 μ	1.32	132
M24_124 μ	1.56	156
M25_142 μ	1.51	151
M26_160 μ	1.31	131
M27_167 μ	1.46	146
M28_172 μ	1.45	145
M29_174 μ	1.40	140
M30_179 μ	1.62	162
M31_180 μ	1.35	135
M32_183 μ	1.30	130
M33_186 μ	1.42	142
M34_187 μ	1.29	129
M35_194 μ	1.25	125
M36_196 μ	1.23	123
M37_197 μ	1.31	131

M38_198 μ	1.20	120
M39_200 μ	1.19	119
M40_201 μ	1.15	115
M41_203 μ	1.13	113
M42_207 μ	1.10	110

Tabla A4. Variación de la sensibilidad con respecto al espesor de la muestra.

Apéndice 5. Comparación del modelo de sensado para capas de diferente espesor

Como sabemos, muestras más delgadas mostrarán un volumen no afectado menor que al correspondiente al de las capas de mayor espesor, mientras que la capa afectada por el disolvente tendrá el mismo volumen en ambos casos y en consecuencia tendrán el mismo valor de resistencia R_1 . Entonces haciendo un análisis por fracción en partes del espesor l_{11} , tenemos que bajo las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} R_2 &\sim \alpha R_0; \quad 0 < \alpha < 1 \\ R_1 &\sim \beta R_0; \quad 1 < \beta \end{aligned}$$

Por lo que

$$\begin{aligned} R_1 &> \alpha R_0 \\ R_1 &= \beta R_0 \end{aligned}$$

Y partiendo de la resistencia total máxima ecuación (3), para este caso se tiene que

$$R_M = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

Y sustituyendo las condiciones anteriores, vemos que:

$$R_M = \frac{\alpha R_0 \beta R_0}{\alpha R_0 + \beta R_0} = \frac{\alpha \beta}{\alpha + \beta} R_0$$

Y se tienen dos casos en los cuales $S < 1$, lo cual demuestra que para este caso la sensibilidad es mínima cuando la resistencia en el máximo es una función solamente de la resistencia R_2 , es decir

$$R_M = \frac{\beta}{\frac{\alpha}{\beta} + 1} R_0 < 1$$

O también

$$R_M = \frac{\alpha}{\frac{\beta}{\alpha} + 1} R_0 < 1$$