



**Desarrollo de un sensor para la
detección de componentes azufrados
en efluentes gaseosos producidos
por la pirolisis de llantas.**

Adriana Paola Ascencio Riveros

Universidad de los Andes
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica (CMUA)
Bogotá DC, Colombia
2014

Agradecimientos

Un agradecimiento a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de los Andes por su colaboración en el desarrollo del proyecto presentado en este documento, que fue un proyecto en conjunto entre la Universidad de los Andes y la Universidad Industrial de Santander UIS,

Al laboratorio Sala Limpia de la Universidad de los Andes por generar un espacio y herramientas para el desarrollo del mismo y al profesor Johann Osma por su guía y liderazgo en el proyecto de investigación.

Resumen

En este documento se muestra el desarrollo de tres tipos de sensores para la detección de componentes azufrados en efluentes gaseosos generados en los procesos de pirólisis de llantas, método comúnmente utilizado como mecanismo de reciclaje de neumáticos usados, gran problemática ambiental generada por el crecimiento automotriz. Debido a este proceso se emiten gases contaminantes que ocasionan fenómenos como la lluvia ácida [1] por la presencia de compuestos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), gas a detectar mediante los sensores consultados y desarrollados en este proyecto.

El proyecto contempla una etapa de búsqueda de alternativas de solución, la implementación de las mismas en el marco de las técnicas de fabricación del laboratorio Sala Limpia de la Universidad de los Andes y pruebas de los sensores a exposiciones del gas objetivo.

En este documento se muestra el desarrollo de tres tipos de sensores, documentando las metodologías de fabricación, los materiales requeridos y los protocolos de pruebas, únicamente evaluando la sensibilidad de los materiales, dadas las restricciones encontradas en cuanto al gas, las tecnologías existentes en la universidad y problemáticas que permitieron llegar al alcance de detección de sensibilidad únicamente.

Los tres tipos de sensores que se desarrollaron en este proyecto son: sensor electroquímico, sensor de películas de óxidos y semiconductores y finalmente detección del gas en infrarrojo (sensor óptico) para detección de H_2S , llegando a resultados satisfactorios con dos de los tres tipos de sensores en el marco de sensibilidad al gas. Al finalizar se enuncian también las problemáticas encontradas en cada tipo de sensor.

Palabras clave: Sensores electroquímicos, películas de semiconductores, óxidos, detección H_2S .

Contenido

| | Pág. |
|-----------------------------------|-----------|
| Materiales y Métodos | 5 |
| Resultados..... | 11 |
| Conclusiones..... | 17 |

Lista de figuras

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1: Reacción de adsorción de H ₂ S en la superficie.. | 13 |
| Figura 2: Electrodo interdigitado..... | 16 |
| Figura 3: Capa de Nafion sobre electrodo y su Voltametría..... | 16 |
| Figura 4: Películas de WO ₃ | 17 |
| Figura 5: Deposición de SnO ₂ sobre electrodo cobre-platino en spray..... | 18 |
| Figura 6: Montaje óptico para detección de H ₂ S en infrarrojo..... | 19 |
| Figura 7: Variación de corriente entre electrodo debido a la presencia de CO ₂ ... | 22 |
| Figura 8: Tiempo de recuperación sensores de WO ₃ | 23 |
| Figura 9: Resistencia de salida de sensores con capas de ZnO. | 24 |
| Figura 10: Resistencia entre electrodo interdigitado con película de SnO ₂ | 25 |
| Figura 11: Respuesta espectral detector PbSe. | 26 |
| Figura 12: Resistencia de salida fotodetector..... | 26 |

Lista de tablas

| | | |
|-----------------|------------------------------|-------------------|
| Tabla 1: | Arreglo de Sensores ZnO..... | Pág. 24 |
|-----------------|------------------------------|-------------------|

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviaturas y Símbolos

| Abreviatura | Término |
|--------------------|---|
| H_2S | Sulfuro de Hidrógeno |
| λ | Longitud de Onda |
| MO | Metal-Oxido |
| ZnO | Óxido de Zinc |
| SnO_2 | Óxido de Estaño |
| WO_3 | Óxido de Tungsteno |
| <i>NIR</i> | Near-Infrared |
| <i>MIR</i> | Mid-Infrared |
| R_{aire} | Resistencia al aire |
| $R_{H_2S(50mL)}$ | Resistencia a Sulfuro de Hidrógeno contenido a 50mL |
| IR | Infrarrojo |

Introducción

El manejo de desechos de llantas usadas es uno de los principales problemas ambientales en nuestros días. Se estima que $2.5 \times 10^6 \frac{\text{ton}}{\text{año}}$ de llantas son generadas por la comunidad Europea, $2.5 \times 10^6 \frac{\text{ton}}{\text{año}}$ en Norte América y $1 \times 10^6 \frac{\text{ton}}{\text{año}}$ en Japón. [1] La naturaleza compleja de las llantas genera una dificultad en su reciclaje, por un lado, el principal componente de las llantas, el caucho, es un polímero de distintas composiciones difícil de degradar. Sin embargo, en procesos térmicos de alta temperatura denominados pirolisis se pueden hacer procesos de descomposición y reutilización de estos desechos, convirtiéndose en una alternativa ambiental de manejo sostenible de estos residuos pero lleva consigo una problemática ambiental debida a los gases que generan, es decir, los gases producidos durante la pirolisis de este residuo contienen, entre otros, compuestos azufrados provenientes de la vulcanización del caucho natural. De hecho, existen trabajos en la literatura centrados en la disminución de la cantidad de azufre en los productos de la pirolisis [2]. Este azufre contenido en el caucho puede ser liberado parcialmente durante el proceso termoquímico en forma de H_2S , considerado como contaminante gaseoso. Es por ello que el monitoreo constante de dichas emisiones es muy importante desde el punto de vista de sostenibilidad ambiental del proceso de pirolisis.

Por tal motivo en este trabajo, enmarcado en esta problemática ambiental de manejo de residuos y control de emisión de gases azufrados contaminantes, propone tres alternativas de detección del compuesto H_2S en efluentes gaseosos generados por los procesos de pirolisis de llantas, para cada alternativa se hace una revisión teórica que respalda las técnicas de fabricación llevadas a cabo. De cada opción se hace una implementación y pruebas de sensibilidad de los materiales con el compuesto a detectar como será expuesto en la sección de contenido y resultados mostrando los métodos de fabricación de los sensores, materiales y pruebas de sensibilidad al H_2S .

Luego de una etapa de consulta se proponen tres pruebas de implementación de

sensores los cuales son: sensores electroquímicos, sensores con películas semiconductoras y de óxidos y finalmente sensores ópticos en el espectro infrarrojo para la detección de H_2S .

Las tres alternativas hacen parte del estado del arte actual en tecnologías de detección de este compuesto y fueron desarrolladas con técnicas de fabricación y materiales para este proyecto.

Inicialmente se implementaron técnicas de fotolitografía para la fabricación de electrodos interdigitados en platino dados los efectos corrosivos del gas a sensor. El proceso de implementación se muestra en el contenido, sin embargo, los resultados no fueron exitosos dadas las limitaciones intrínsecas a los equipos y tecnologías con las que se cuenta en el laboratorio, por lo cual, se compraron los electrodos interdigitados en platino de *micrux technologies*. Sobre este sustrato se generaron películas de semiconductores, óxidos y electrolitos de acuerdo al sensor a fabricar.

El primer tipo de sensores que se implementó es de tipo electroquímico con una estructura típica de electrodos de trabajo, contraelectrodo y referencia (WE,CE,RE) los tres en platino, sobre el cual se depositó un electrolito polimérico Nafion® que conduce las cargas; éste electrolito reacciona a gases como CO_x , SO_x , NO_x , siendo así una interfaz de transporte de iones selectivo a estos tres compuestos. Las películas del electrolito se crearon mediante técnicas térmicas en el laboratorio.[13]

El segundo tipo de sensores evaluado e implementado para este proyecto, corresponde a sensores con formaciones metal-óxido (MO), los cuales son ampliamente usados para la detección de gases de naturaleza tóxica o explosiva en el aire. Sensores MO detectan gases primordialmente por la formación de una región de deflexión debida al fenómeno de adsorción de especies ionizadas de oxígeno en la superficie de los materiales de sensado. El cambio de grosor de la capa de deflexión ocurre debido a dos factores: la reacción entre los iones de oxígeno adsorbidos y la molécula de gas; y el desplazamiento de los iones debido a la molécula.

Chemoresist materials como ZnO , SnO_2 y WO_3 , tienen buenas propiedades de sensado tales como velocidad de respuesta y recuperación. Para este proyecto se generaron estos tres tipos de sensores encontrando resultados satisfactorios con las capas de ZnO, algunos métodos de fabricación incluyen, evaporación térmica, procesos térmicos e

hidrotérmicos, este último usado para las capas de óxido de zinc y óxido de estaño presenta las ventajas de ser procesos de baja temperatura, síntesis de larga escala y bajo costo.[10]

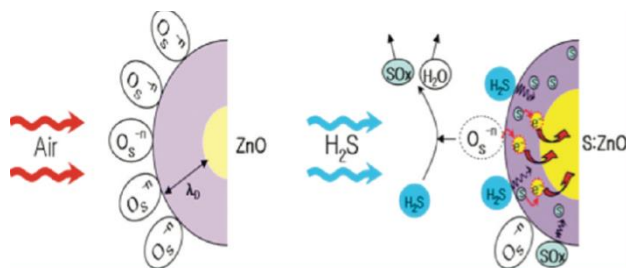


Figura 1. Reacción de adsorción de H_2S en la superficie. Tomada de [10]

La tercera opción de sensor implementado es de tipo óptico acogiendo los conceptos de espectroscopía en el espectro medio infrarrojo (MIR) con longitudes de onda en el rango de (2500-25000 nm) es la región donde principalmente se hace espectroscopía *vibracional*. Esta región contiene la información correspondiente a la identificación de moléculas orgánicas y la estructura y conformación molecular. La espectroscopía en infrarrojo está convencionalmente dividida en tres regiones de longitud de onda: *near-infrared (NIR:750-2500nm)*, *mid-infrared (MIR:2500-25000)* y *far-infrared(25-1000 μm)*. En el espectro medio infrarrojo, se ubica la detección de gases, que es un tipo de tecnología muy conocida, y los avances tecnológicos en este campo han posibilitado un incremento en la demanda a nivel comercial. Los gases a detectar son usualmente corrosivos o reactivos y con la mayoría de sensores debe haber una interacción directa entre el detector y el gas, por lo cual una de las principales ventajas de este tipo de sensores es que no debe estar en exposición directa con la molécula a sensar. Los gases cuyas moléculas consisten de dos o más átomos diferentes absorben energía infrarroja en forma única y son detectables bajo técnicas infrarrojas, son sensores altamente selectivos dado que cada molécula tiene una firma espectral única. Para este proyecto se hizo un diseño e implementación para H_2S cuyo receptor detecta el pico de absorbancia en $3.8\mu m$ [21].

El principio de operación está basado en que, al interactuar esta radiación con las moléculas de gas, parte de la energía tiene la misma frecuencia que la frecuencia natural de la molécula y es absorbida mientras el resto de la radiación es transmitida. Al absorber esta radiación, la molécula gana energía y vibra de forma más intensiva. Esta

vibración resulta en un incremento en la temperatura de la molécula de gas. La temperatura incrementa proporcionalmente a la concentración del gas, y es detectado por el detector. Por otra parte, la radiación absorbida por la molécula a la longitud de onda específica ocasiona un decrecimiento en la fuerza de emisión de la fuente original, tal decrecimiento puede ser detectado como una señal también.

Dentro de las secciones constitutivas de este tipo de detectores están las siguientes partes: emisor IR, detector IR, celda de muestra de la molécula a sensar. Para este proyecto la fuente es de tipo continuo [22], específicamente, lámpara de filamento de tungsteno. El receptor de tipo *photon detector* en PbSe que detecta la interacción cuántica entre los fotones incidentes y el material semiconductor, un fotón que impacta un electrón con energía suficiente puede pasarlo de una banda de no conducción a una de conducción. La presencia de electrones en la banda de conducción incrementa la conductividad.

El presente estudio, muestra las metodologías de fabricación y pruebas para los tres tipos de sensores exponiendo las problemáticas que cada uno de acuerdo a los materiales seleccionados y sus propiedades, se exponen técnicas de lift-off para la fabricación de los microelectrodos de platino, evaporación térmica de metales y óxidos, crecimientos hidrotérmicos de películas con óxidos para ZnO , SnO_2 y WO_3 .

Materiales y Métodos

1.1 Fabricación electrodos inter-digitados de platino mediante técnicas de fotolitografía

Toda división o capítulo, a su vez, puede subdividirse en otros niveles y sólo se enumera hasta el tercer nivel. Los títulos de segundo nivel se escriben con minúscula al margen izquierdo y sin punto final, están separados del texto o contenido por un interlineado posterior de 10 puntos y anterior de 20 puntos (tal y como se presenta en la plantilla).

1.1.1 Fotolitografía

Para procesos de fotolitografía fue usado el equipo de microprototipado SF-100 (Intelligent,USA) y el Aligner UV 300 (Karl-Suss, DE). Las máscaras para el SF-100 fueron diseñadas para ventanas de exposición de 1024 X 768 pixeles y para el Aligner fueron impresas en acetato para exposiciones de luz UV de películas de polímeros fotosensibles de 2.5 x 7.5 cm.

1.1.2 Lift-off

Sobre una lámina de vidrio fue desarrollado el proceso de fotolitografía *lift-off*. Generando una capa de SC-1827 fotoresist positivo (Rohm and Haas, USA) por centrifugación a 5000 RPM por 60s sin rampa. El sustrato es llevado a un hotplate durante 60s a 115°C. Esta capa fotosensible es llevada a exposición de luz UV en el aligner durante 15s y revelado con developer (Microposit MF319) durante 120s. Sobre el polímero fotosensible revelado se generaron películas nanométricas metálicas multicapa mediante procesos físicos de evaporación en el equipo Edwards auto 306(UK), los metales evaporados y las capas obtenidas fueron cromo, cobre y platino con grosores de 11.5,165 y 2nm respectivamente a 4.5A durante 2 horas. Mediante agitación constante la lámina con las capas de fotoresist y metales es inmerso en fotoresist stripper (JT Baker, USA) durante 45 minutos.

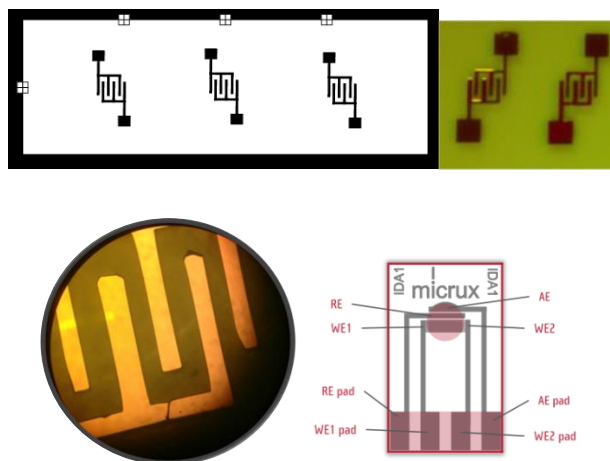


Figura 2. (a) Máscara para electrodos interdigitados,(b) Electrodo interdigitados multicapa en platino y cobre. (c) Electrodo interdigitados tecnología micrux.

Dado que la capa generada en platino era únicamente de 2 nm y era insuficiente para tomar las medidas necesarias, se importaron microelectrodos de platino sobre sustrato pyrex (Micrux Technologies, España) con una capa de platino de 180 nm de espesor y electrodos interdigitados de 10 μm .

1.2 Sensor electroquímico Nafion® 117 película de electrolito polimérico.

Para la deposición de una película de Nafion® 117 sobre los electrodos interdigitados, se hizo una activación previa de los electrodos con ácido sulfúrico H_2SO_4 (1M), se limpia la superficie con nitrógeno y se depositan 10 μL de Nafion® 117 (Sigma Aldrich) sobre los electrodos de platino, se lleva a una superficie a 110°C durante una hora y se deja secar a temperatura ambiente durante 25 minutos.

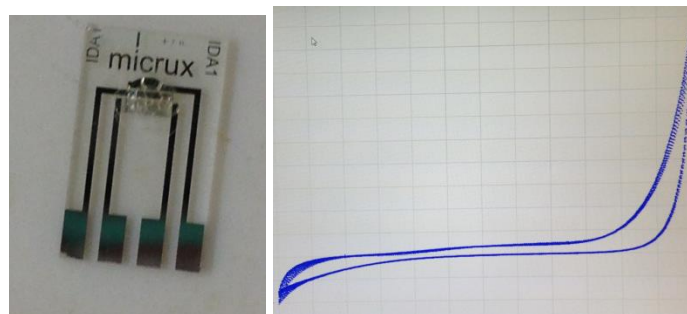


Figura 3. (a) Capa de Nafion sobre electrodos interdigitados micrux technologies. (b) Voltametría cíclica para activación de electrodos de platino.

1.3 Sensores de Metal-Oxido y generación de películas de semiconductores

En el presente estudio se generaron películas tipo MO de tres tipos: películas de ZnO , SnO_2 y WO_3 .

1.3.1 WO_3

Para este semiconductor se llevaron a cabo tres métodos: evaporación física, térmico e hidrotérmico. En el evaporador Edwards auto 306(UK) se depositan piezas de *Tungsten Oxide pieces* (99.99% pure, Kurt J. Lesker) a una corriente de 4.8 A durante 1 hora se obtuvo una película de 15 nm de espesor, siendo insuficiente para obtener una señal medible (a). Por calcinación en una mufla se depositó hilo de tungsteno y se expuso a la siguiente curva de temperatura: 3 rampas, 10 minutos hasta llegar a 600°C, 15 minutos a temperatura constante, 10 minutos hasta llegar a 900°C, 20 minutos a temperatura constante, 10 minutos hasta llegar a 1200°C, 10 minutos a temperatura constante. Finalmente con una pieza de *Tungsten Oxide pieces* (99.99% pure, Kurt J. Lesker) triturada e hidratada se depositó sobre los microelectrodos de platino 5 μ L de esta solución y se expuso en la mufla a la siguiente rampa de temperatura: 20 minutos a 150°C, 1 hora a 650°C y 2 horas a 400 °C obteniendo una película homogénea entre electrodo de trabajo y referencia como se muestra en la figura 4.

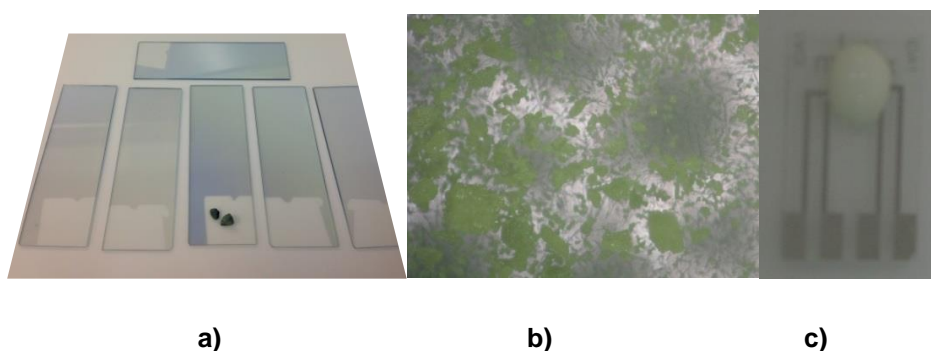


Figura 4.(a) películas de WO_3 obtenidas por evaporación física, (b) cristales de WO_3 obtenidos por calcinación,(c) película de WO_3 obtenida por procesos hidrotérmicos

1.3.2 SnO_2

El SnO_2 fue preparado a partir de 100 mg de $SnCl_4$ hidratado en 10 mL de agua desionizada, las láminas de vidrio con electrodos interdigitados fabricados por lift-off, son depositadas sobre una superficie a 400°C, la solución acuosa es depositada sobre

la zona interdigitada haciendo un crecimiento homogéneo del óxido.

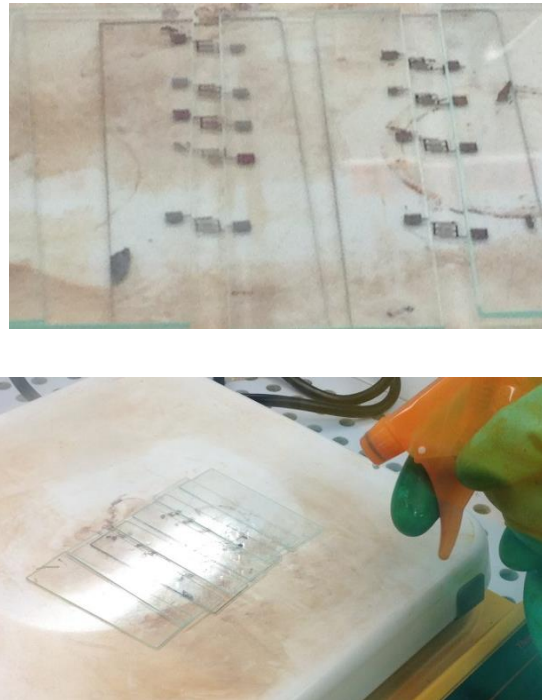


Figura 5. Deposición de SnO_2 sobre electrodos cobre-platino en spray.

1.3.3 ZnO

Para la deposición del óxido de zinc se exploró su solubilidad, encontrando que se disuelve en ácidos, bases y alcoholes (excepto alcohol etílico). Para la formación de cristales de ZnO que tuvieran buena adherencia al sustrato, en este caso vidrio, se decidió hacer una disolución del óxido de zinc en medio básico, lograda haciendo una mezcla de éste con hidróxido de sodio y agua en una proporción



Después de 120 horas de reposo la mezcla presenta una cristalización de zincatos, que son sometidos por una hora a una temperatura de 100°C y posteriormente por tres horas a 400°C en un hotplate. Así, la exposición de este material a tan altas temperaturas genera la conversión del mismo a cristales de óxido de zinc que resultan ser sensibles al gas a sensor.

1.4 Sensor de H_2S en infrarrojo.

Para este tipo de sensado se hicieron dos montajes como se muestra en la figura 6. En el primer montaje tiene como fuente de radiación un bombillo de 100W con filamento de tungsteno que garantiza una radiación en el

espectro infrarrojo cercano y medio, el medio de propagación del gas es una esfera de 10 cm de radio de plástico translucido conectada a un balón de vidrio con bifurcación que garantiza el flujo continuo de H_2S , gas que es generado mediante una reacción química como se describe en los resultados.

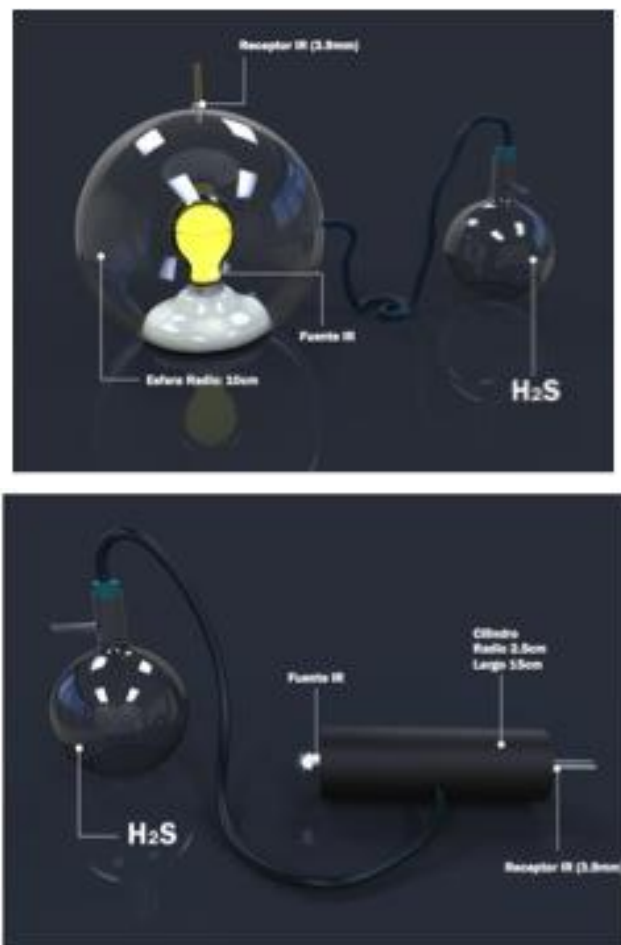


Figura 6. Montaje óptico para detección de H_2S en infrarrojo.

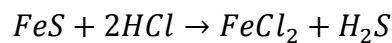
El principio de espectroscopía se presenta debido a la interacción de la molécula de H_2S contenida en la esfera, con la radiación IR emitida por la fuente. La firma espectral de esta molécula tiene un pico de absorbancia en $\lambda = 3.8 \mu m$, longitud de onda que cae entre el rango de sensibilidad del detector usado para los dos montajes (1500-4800nm), el detector que se usó es un *photoconductor* de PbSe FDPSE 2X2 (Thorlabs, USA) de tipo resistivo cuya conductividad aumenta proporcionalmente a la radiación en la longitud de onda configurada. Luego de tener el montaje se activó la fuente de radiación y se dejó un tiempo de estabilización de 10 minutos hasta que la resistencia del detector toma un valor constante en el medio sin la molécula, seguido se

hicieron inyecciones de 60mL del gas generado por la reacción química tomando el valor de la resistencia que genera el detector ante cada inyección de gas.

Para el segundo montaje el medio de propagación es un cilindro negro que aísla la molécula y la fuente de radiación de ruido electromagnético externo, el principio de espectroscopía es el mismo y la metodología de captura de datos también. Sin embargo, la inyección de gas se hizo a un flujo de inyecciones de 10mL.

Resultados

Para poder probar los distintos sensores era necesaria una exposición directa con la molécula de H_2S . Sin embargo, dada la naturaleza tóxica, inflamable y corrosiva del gas, su adquisición no fue posible en el mercado local, por lo cual fue obtenido mediante una reacción química que originó una concentración del gas desconocida, únicamente se puede afirmar que se encuentra en el rango de 10-100 ppm debido a sus características físicas.



Para todos los experimentos de prueba de sensibilidad de los tres tipos de sensores se hizo una mezcla de 5.91 g de Hierro II Sulfuro (pirita, mercado local) diluido en 15mL de HCl, esto genera un gas conocido como *rotten egg gas* dado su olor característico a huevo en descomposición.

Luego de generar la molécula a detectar los distintos sensores fueron expuestos a inyecciones constantes del gas tomando la medida de resistencia de salida entre los electrodos Micrux.

1.5 Electroquímico

En el sensor electroquímico el electrolito polimérico que transporta los iones fue Nafion® 117, este tipo de sensores tiene una respuesta amperométrica que es sensible a moléculas de CO_x, SO_x, NO_x .

Dada la reacción química con la que se genera el gas, no se encontró sensibilidad alguna a la exposición del sensor a la molécula. La película del electrolito si pudo ser generada sobre los electrodos de platino entregando una resistencia de 31 M Ω aproximadamente

pero no hubo corriente debida al transporte de cargas entre el electrodo de trabajo y contraelectrodo. Tomando las medidas de variación de corriente con un potenciostato PGSAT 101(Metrohm,USA) se encontraron variaciones de nanoamperios ante la presencia de CO_2 .

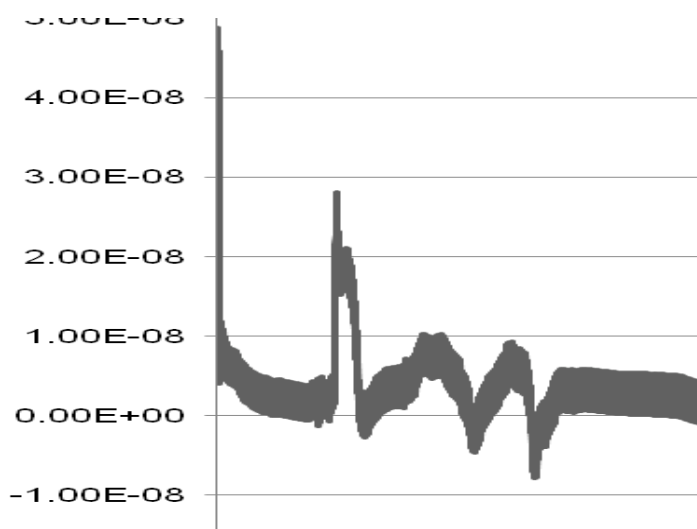


Figura 7. Curva de variación de corriente entre electrodos debido a la presencia de CO_2

1.6 Metal-Oxido

1.6.1 WO_3

Las películas de óxido de tungsteno que dieron resultados de sensibilidad a la molécula de H_2S fueron las desarrolladas a partir de procesos hidrotérmicos. Sin embargo, es un semiconductor cuya respuesta a este gas ocurre con mayor velocidad a temperaturas superiores a $300^\circ C$. Las medidas a esta temperatura no fueron tomadas en el laboratorio dados los sistemas de medida con los que se dispone, por lo cual fueron tomadas para distintos sensores de óxido de tungsteno a temperatura ambiente.

Los resultados encontrados fueron sacados en tres inyecciones del gas, a 10, 20 y 30mL. Dado que el fenómeno de adsorción que se presenta en la superficie del semiconductor es de lenta recuperación y los tiempos estaban siendo superiores a 1 hora únicamente se probó con esas tres concentraciones descartando este tipo de sensor para el proyecto. Como se muestra en la figura 8 los tiempos de recuperación del sensor son superiores a

los 20 minutos lo que representa una restricción para el proyecto. Sin embargo se detecto que ante el incremento de la concentración de la molécula la resistencia también aumenta $R_{10mL} = 3.96 M\Omega$, $R_{20mL} = 6.50 M\Omega$ y $R_{30} = 14 M\Omega$ sin embargo no son resultados concluyentes para poder usar este tipo de sensores como solución al problema propuesto. Las resistencias iniciales del sensor sin presencia de la molécula para los dos sensores sometidos a las pruebas fueron $R_1 = 11 M\Omega$ $R_2 = 27 M\Omega$.

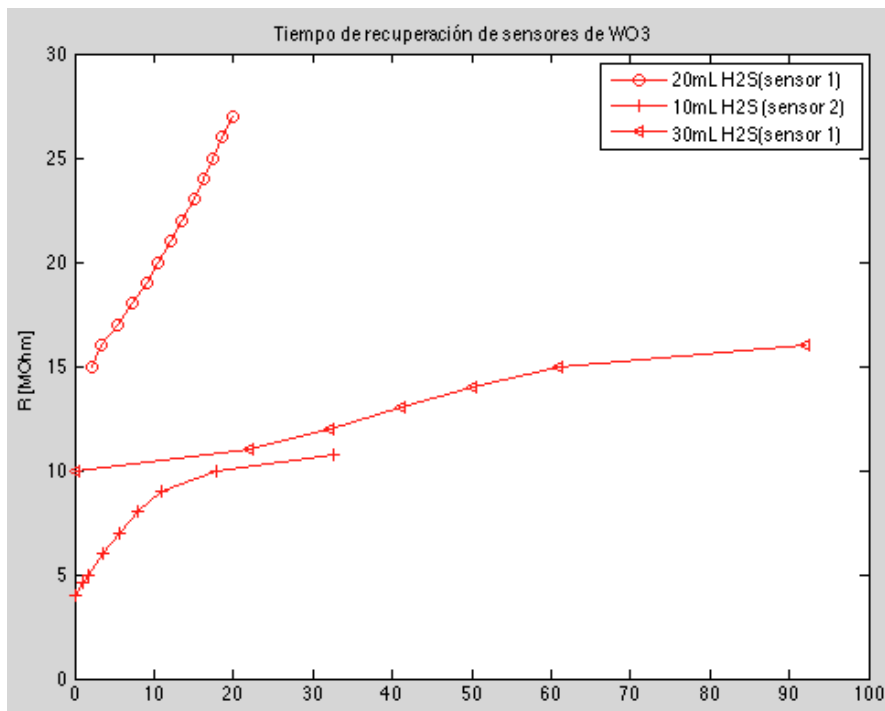


Figura 8. Tiempo de recuperación sensores de WO₃, tiempo en minutos.

1.6.2 ZnO

Las películas de óxido de zinc presentaron una buena sensibilidad ante la presencia de la molécula como se muestra en la figura 9. Se hizo la exposición al gas con tres sensores que presentaron características similares, $R_{aire} \approx 100 M\Omega$, los tres fueron expuestos a inyecciones continuas de 10 mL del gas. La figura 9 muestra que hay una disminución en la resistencia a medida que se inyecta un mayor volumen del gas, para los tres sensores en 50 mL $R_{H_2S(50mL)} \approx 50 M\Omega$. Con un comportamiento lineal.

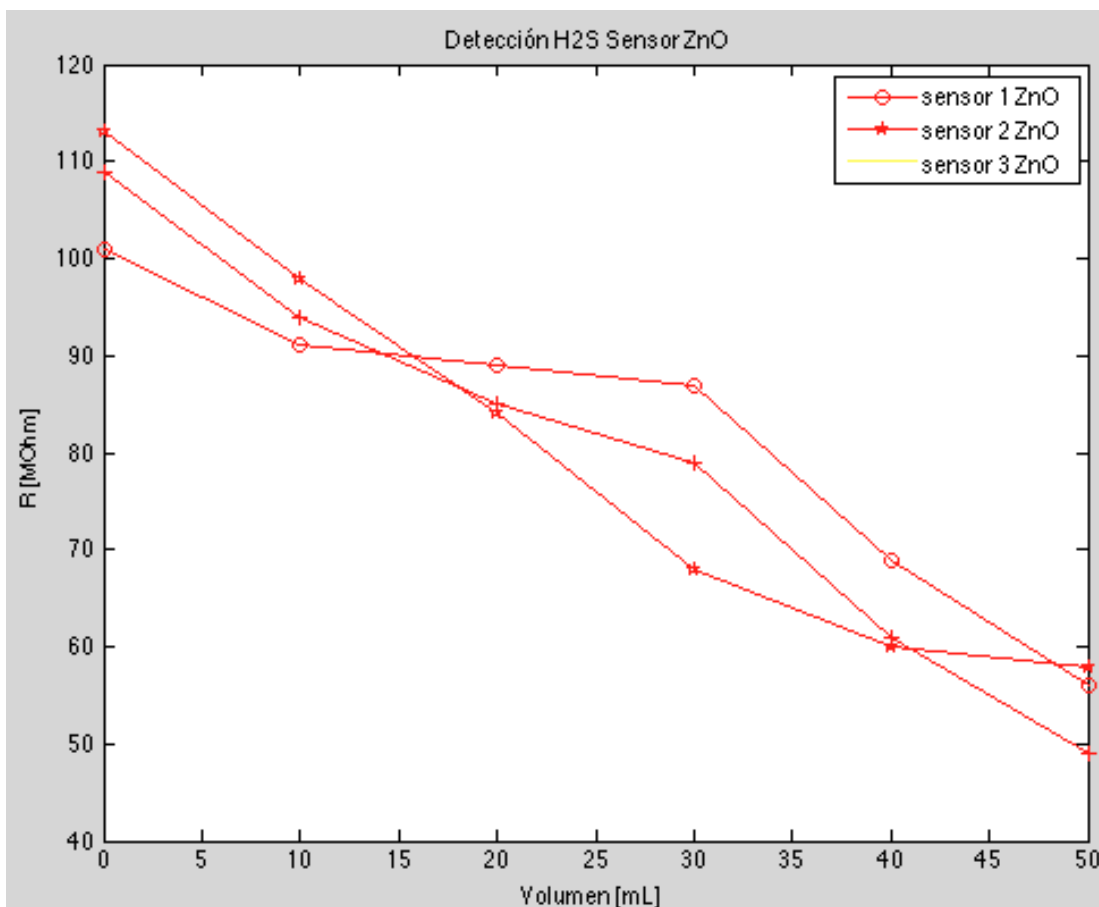


Figura 9. Resistencia de salida de sensores con capas de ZnO.

1.6.3 SnO₂

La tabla 1 muestra la resistencia medida entre los electrodos interdigitados con la película de óxido de estaño, se encuentran en el rango de 3 a 30M Ω .

Tabla 1. Arreglo de Sensores SnO₂.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Resistencia [Mohm] | 11.83 | 2.820 | 11.98 | 30.32 | 15.79 | 10.31 |

Las medidas fueron tomadas sobre una misma lámina de vidrio expuesta a los mismos procesos de fotolitografía y crecimiento del óxido, por lo cual no entrega medidas confiables, dada la variabilidad entre los mismos electrodos. La figura 10 muestra que hay sensibilidad ante la presencia de CO₂.

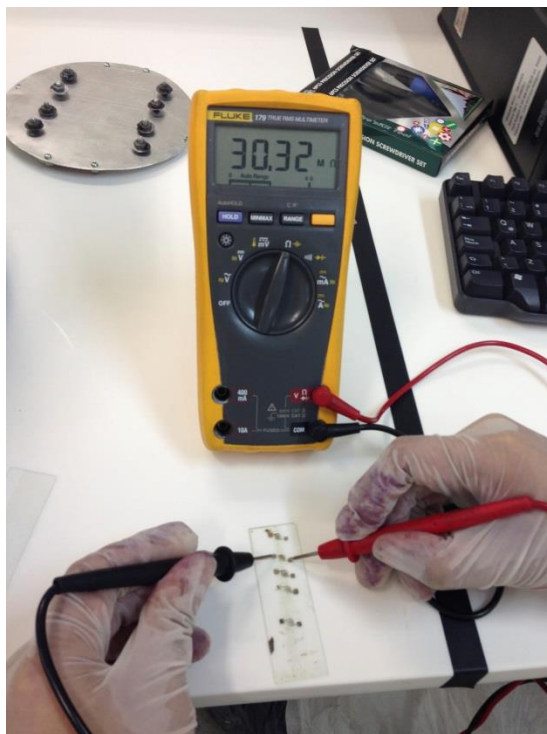


Figura 10. Medida de resistencia entre electrodos interdigitados con película de SnO₂ fabricados en sala limpia.

1.7 Óptico

La ventaja de este tipo de sensores, debido a que la firma espectral de cada molécula es distinta de las demás, es la selectividad. Sin embargo, dado que el proyecto está enfocado en la detección de componentes azufrados en efluentes gaseosos debidos a procesos de pirolisis se tuvo en cuenta los otros gases que se generan en este proceso, para que no tengan picos de absorbancia en longitudes de onda cercanas al H_2S evitando así la interferencia de señales de otros gases. Los residuos gaseosos de la pirolisis contienen en mayor proporción los siguientes gases: H_2S (5.1%), Metano(19.8%), Etileno(9.4%), CO_2 (9.4%), [2] cuyos picos de absorbancia más cercanos se encuentran en $\lambda_{H_2S} = 3.8 \mu m$, $\lambda_{metano} = 3.3 \mu m$, $\lambda_{etileno} = 3.2 \mu m$ y $\lambda_{CO_2} = 4.4 \mu m$. El fotodetector usado tiene una curva de foto sensibilidad como se muestra en la figura 11

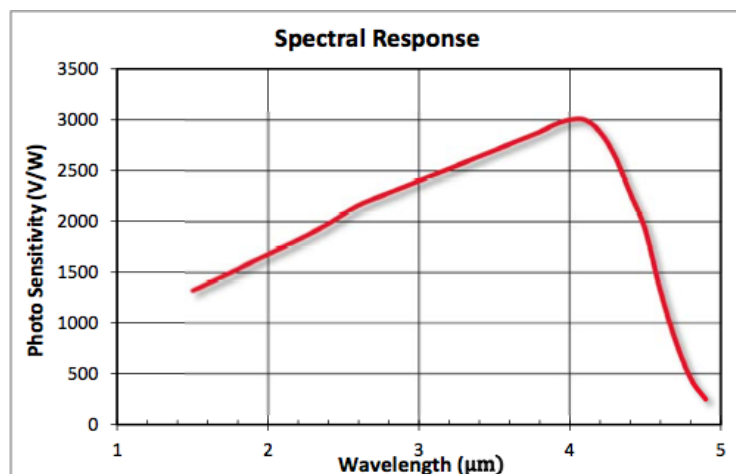


Figura 11. Respuesta espectral detector PbSe.

Este detector varía la resistencia de acuerdo a la intensidad de radiación recibida, en la figura 12, se muestra la resistencia de salida del fotoconductor ante el aumento de concentración del H_2S . La curva obtenida fue a partir del montaje de la figura 6 (a) donde se toman los datos con un Ohmetro peakTech 3725 de forma simultánea a la inyección de gas en el medio.

Como se muestra en la figura 12 la resistencia varía con tendencia lineal positiva $10k\Omega$ en 450mL de gas inyectado. El rango de salida del detector IR está en el rango de $0.10-3M\Omega$.

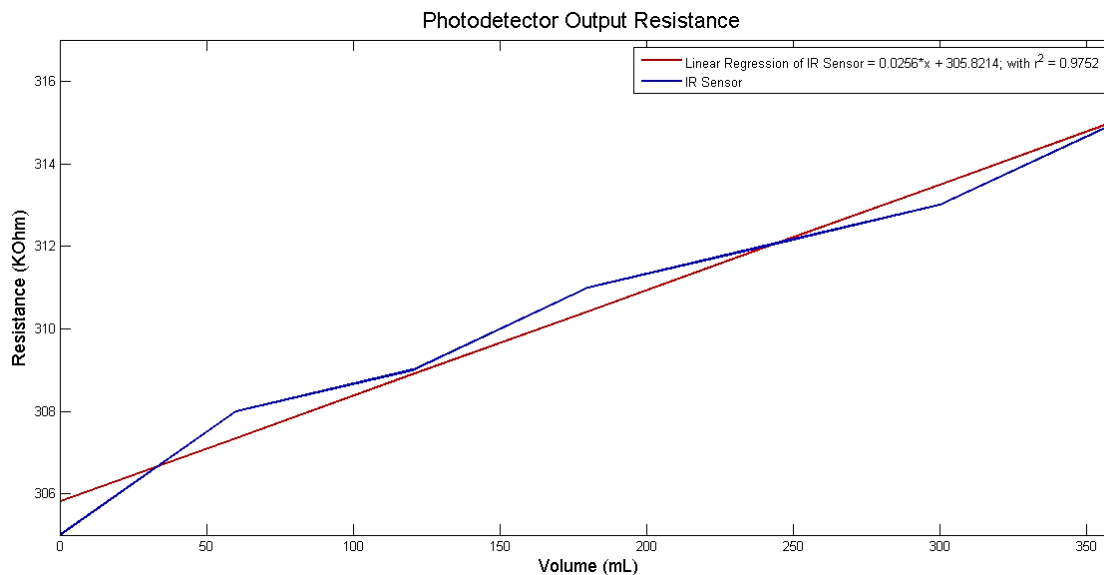


Figura 12. Resistencia de salida fotodetector.

Conclusiones

A lo largo del estudio y documento se ven tres líneas de desarrollo de sensores: óptico, metal-óxido y electroquímico.

El sensor electroquímico fue fabricado sobre pyrex como sustrato y con electrodos de platino para evitar la corrosión, al ser expuestos a esta molécula se pudo observar que no se contamina el metal luego es indispensable que en la implementación del sistema de sensado que este en contacto directo con el gas los electrodos sean en este metal. La película de Nafion que se generó, dadas las dimensiones de los electrodos y la cantidad de material que se podía depositar, la película polimérica no presento sensibilidad a la molécula de H_2S . La reacción química que generaba la molécula únicamente producía H_2S , y el electrolito es sensible a CO_x, SO_x, NO_x lo que explica este resultado. Sin embargo, sería importante poder hacer este tipo de pruebas en un reactor donde los residuos gaseosos contienen SO_2 .

En el estudio e implementación de películas de metal-óxidos, se encontró en la literatura y en el proyecto que los que presentan sensibilidad a este gas son 4, ZnO, SnO_2, WO_3 y V_2O_5 . Dadas las técnicas de fabricación requeridas se hicieron películas de los tres primeros encontrando sensibilidad con el óxido de Zinc y el trióxido de tungsteno. Sin embargo, en el WO_3 los tiempos de respuesta y recuperación son muy altos a temperatura ambiente, es un semiconductor que reacciona mediante fenómenos de adsorción a temperaturas superiores a $300^\circ C$ con mayor velocidad. El óxido de zinc presentó variación inmediata y recuperación rápida por lo cual fue el mejor sensor encontrado.

El montaje óptico entrego resultados positivos evidenciando el efecto de espectrometría. Sin embargo, se requiere un emisor centrado en la longitud onda $\lambda_{H_2S} = 3.8 \mu m$ y a pesar de que el detector tiene una ventana de detección pequeña, puede mejorar usando un filtro para esta radiación.

Bibliografía

- [1] Isabel de Marco Ridriguez, MF. Laresgoiti, M.A. Cabrero, A. Torres, M.J Chomón, B. Caballero, Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology* 72(2001) 9-22, España.
- [2] E. Aylón, A. Fernández-Colino, R.Murillo, M.V Navarro, T.García, A.M. Mastral, Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor, *Waste Manegement* 30(2010) 1220-1224, Delhi India
- [3] A. Chowdhuri, S. Kumar, K.Sreenivas, Contribution of adsorbed oxygen and interfacial space charge fon enhanced response of SnO₂ sensors having CuO catalysys for H₂S gas, *Sensors and Actuators B* 145(2010) 155-166, Delhi India.
- [4] X. Wang, W. Wang, H. Li, C. Fu, Y.Ke, S.He, Development of a SnO₂/CuO-coated surface acoustic wave-based H₂S sensor with switch-like response and recovery, *Sensors and Actuators B* 169(2012) 10-16, China.
- [5] J.Liu, X. Huang, G. Ye, W.Liu, Z.Jiao, W.Chao, Z. Zhou, Z. Yu, H₂S Detection Sensing Characteristic of CuO/SnO₂ Sensor, *Sensors* 2003 3 110-118, China.
- [6] K.V,I.R,V.X,B.J,H.G,M.K,C.X, Gas sensors based on Nanoparticle WO₃ Thick Films,IEEE, Czech Republic (2004).
- [7] P.Ivanov,M.Stankova,E.Llobet,X.Vilanova,J.Brezmes,I.Grà, C. Cane, J. Calderer, X. Correig, Nanoparticle Metal Oxide Films for micro-hotplate-based gas sensor system, *IEEE sensors journal* VOL5 NO5 October 2005.
- [8] D. Viet, L.Li,T.Hashishin, J.Tamaki,K.Shibuya,S.Sugiyama, Development of miniaturized NO₂ gas sensor based on nanoparticles WO₃ thin film on interdigitated Electrodes, *IEEE SENSORS 2010 conference*.
- [9] C.Matei, M.Lumbreas, M. Siadat, J. Schoonman, Detection of H₂S,SO₂, and NO₂ using electrostatic sprayed tungsten oxide films, *Materials Science in semiconductor processing* 13 (2010) 1-8, Netherlands.
- [10] J.Kim, K.Yong, Mechanism study of ZnO Nanorod-Bundle Sensors for H₂S Gas sensing, *J.Phys.Chem C*2011,115,7218-7224.

- [11] J.Kim, W.Kim,Y.Yong, CuO/ZnO Heterostructured nanorods: photochemical synthesis and the mechanism of H₂S gas sensing, *J.Phys.Chem C*2012,116,15682-15691.
- [12] W.Han, C.Hsiang, H₂S sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabricated by micromachining, *Sensors and Actuators B* 81(2002)237-247.
- [13] M.Stankova,X.Vilanova,J.Calderer, Detection of SO₂ and H₂S in CO₂ stream by means of WO₃-based-micro-hotplate-sensors, *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 219-255.
- [14] L.Wang,Y.Kang,Y.Wang,B.Zhu,S.Zhang,W.Huang,S.Wang, CuO nanoparticle decorated ZnO nanorod sensor for low-temperature H₂S detection, *Materials Science and Engineering C*32 (2012) 2079-2085.
- [15] D.Kraus,J.Doeller,X.Zhang, Chapter 8, Electrochemical sensors for the determination of hydrogen sulfide production in biological samples, *Electrochemical Sensors Biosensors and their biomedical applications*.
- [16] A. Hodgson, P.Jacquinet, P.Hauser, Electrochemical sensor for the detection of SO₂ in the low ppb range, *Anal. Chem.*1999,71,2831-2837.
- [17] C.Yen, T.Chuan, Amperometric SO₂ gas sensors based on solid polymer electrolytes, *Sensors and Actuators B* 87 (2002) 1-7, Taiwan.
- [18] P.Jeroschewski, C.Steuckart, M.Kuhl, An amperometric microsensor for the determination of H₂S in aquatic environments, *Anal Chem* 1996, 68, 4351-4357, Alemania.
- [19] N.Lawrence, L.Jiang,T.Jones, R.Compton, A thin-layer amperometric sensor for hydrogen sulfide: the use of microelectrodes to achieve a membrane-independent response for clark type sensors, *Anal.Chem.* 2003, 75.2499-2503.
- [20] J.Shan, P.Chen, Amperometric sensor array for NO_x, CO, O₂ and SO₂ detection, *Sensors and Actuators B* 122 (2007) 165-173, Taiwan.
- [21] A.Krier, V. Sherstnev, H.Gao, A novel LED module for detection of H₂S at 3.8 um, *J.Phys. D:Appl. Phys.* 33 (2000) 1-6, UK.