



Detector de gas amoniaco (NH₃) empleando una película de PANI irradiada con luz visible (635 nm).

Ammonia (NH₃) gas detector using a PANI film irradiated with visible light (635 nm).

DOI: 10.54020/seasv2n3-004

Recebimento dos originais: 05/07/2021
Aceitação para publicação: 20/08/2021

Dra. Josefina elizalde torres

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico City

Dr. Mario González Cardel

mario.gonzalez@icat.unam.mx

RESUMEN

El amoniaco es un gas que se presenta en el ambiente como resultado de los compuestos volátiles de la materia orgánica, provenientes de la industria, de la ganadería y de fertilizante en la agricultura, es un precursor de los óxidos de nitrógeno (NO_x) tóxicos para la salud. En este trabajo se presenta un sistema desarrollado en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM (ICAT - UNAM), para la detección de gas amoniaco basado en la medición de la transmitancia óptica debida al cambio de color que sufre una película delgada de polianilina, (polímero conductor sal emeraldina de color verde), depositada sobre un sustrato de vidrio); al entrar en contacto con gas amoniaco el cual es adsorbido sobre la superficie de polianilina. La medición se hace usando un haz de luz de 635nm proveniente de un LED de alta intensidad que incide perpendicularmente sobre la película, un fototransistor al otro lado de la película mide el cambio de intensidad de luz que la atraviesa, generando un cambio de voltaje proporcional a la intensidad de luz recibida, que es una medida indirecta de la concentración del gas.

Palabras clave: PANI, circuito optoacoplador, polímero, amoniaco, transmitancia óptica, polianilina.

1 INTRODUCCIÓN.

Interesados en los contaminantes ambientales, como sería el gas amoniaco emitido a la atmósfera entre otros contaminantes, por la industria, la ganadería y la agricultura, debido al empleo de fertilizantes nitrogenados, resultando una mayor cantidad de este elemento, que se transforma en el suelo, lo que conlleva al aumento de las emisiones de nitratos, amoniaco y óxido nitroso a la atmósfera.



(Orozco 1999), estos contaminantes son dañinos para el ser humano. Por lo que es necesario medir la cantidad de amoníaco presente en un ambiente de trabajo, donde existen límites permitidos, 25 ppm durante un lapso de trabajo de 8 horas diarias y un límite de 35 ppm por periodos de exposición de 15 minutos, (Occupational Safety and Health Administration, OSHA).

En nuestro laboratorio del ICAT, desarrollamos un dispositivo electrónico sensible a la presencia del gas amoníaco usando como elemento sensor un polímero. En las últimas tres décadas, los polímeros conductores han sido ampliamente investigados debido a su gran potencial de aplicaciones en áreas tales como en dispositivos eléctricos, sensores químicos, catalizadores, fármacos y sistemas de almacenamiento de energía. La polianilina PANI presenta gran sensibilidad para modificar sus propiedades conductoras y ópticas, su estabilidad química y sus múltiples estados de oxidación la hacen muy prometedora para ser usada como sensor de gases y en el campo de la electrónica. (Malmonge, 2006 y Shaolin, 1998). La PANI es probablemente el polímero conductor más estudiado, es fácil de oxidar o reducir, así como sintetizar por método químico y electroquímico. (Mohamad, 2008).

Nuestro desarrollo está basado en un arreglo optoacoplado formado por una fuente luminosa y un fotodetector, y se emplea una película delgada de PANI como elemento sensor; experimentalmente se probó para luz visible con diferentes longitudes de onda (accesibles comercialmente en el mercado mexicano), encontrando la mejor respuesta a una longitud de onda de 635 nm (luz roja), como detector se usa un fototransistor de amplia respuesta espectral (100, 1100 nm) que entrega un voltaje directamente proporcional a la concentración de gas amoníaco presente en una vecindad del sistema de detección, en un intervalo de 5 a 100 ppm.

2 DESARROLLO

El sistema de detección de gas usa una película delgada de polímero conductor, la polianilina (PANI), empleada como elemento sensor. Esta película se depositó sobre un sustrato de vidrio (portaobjetos 25 x 85 x 0.8 mm), por baño químico, partiendo del monómero de anilina (Figura 1a), con persulfato de amonio como oxidante, utilizando ácido clorhídrico como agente dopante, controlando la temperatura entre 0 - 5 C, en agitación constante de 270 rpm, obteniendo la película delgada (118 nm) de PANI sal emeraldina de color verde (Andablo, 2008). Ver Figura 1b.

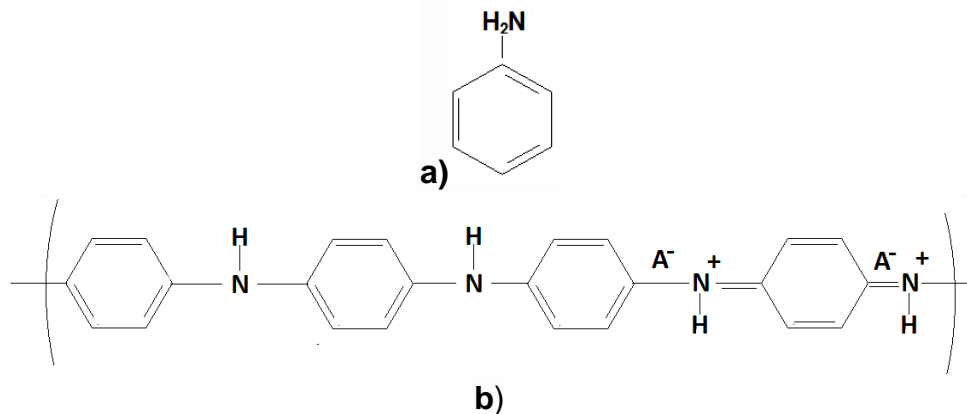


Figura 1. Estructuras a) Monómero anilina. b) Emeraldina sal.

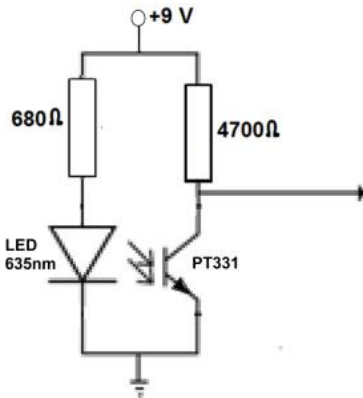
Las pruebas experimentales se desarrollaron en una cámara cerrada diseñada para manejo de gases, fabricada en acero inoxidable (figura 2), con un volumen de 500 ml (Elizalde 2008), dicha cámara alberga un circuito optoelectrónico formado por un diodo emisor de luz de alta intensidad y un fototransistor que detecta la intensidad luminosa emitida por el LED, entre ellos se coloca la película de PANI, el cambio en el voltaje de colector del fototransistor es medido por un multímetro digital. La longitud de onda de la fuente luminosa se seleccionó, después de probar luz visible con diferentes longitudes de onda, encontrando la mejor respuesta a una longitud de onda de 635 nm (luz roja).

Figura 2. Cámara de gases, fabricada en acero inoxidable



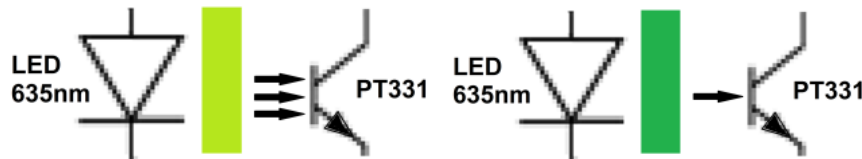
Para la detección del gas se colocó dentro de la cámara de gases (Figura 2), un sistema optoacoplado (Figura 3), formado por un diodo emisor de luz (LED), visible con una longitud de onda de 635 nm y una intensidad de 1800 mcd, un fototransistor PT331C, sensible entre 100 y 1100 nm, el sistema entrega un voltaje directamente proporcional a la intensidad luminosa que recibe el fototransistor, medido con un multímetro digital Agilet 3470A de 6 1/2 dígitos.

Figura 3. Diagrama eléctrico del sistema optoacoplado.



Colocando la película de PANI entre ambos elementos, se mide la transmitancia óptica de la película. Figura 4.

Figura 4. Polianilina interfiriendo la luz que llega al fototransistor PT331 (izq) PANI sin adsorción de amoniaco, (der) PANI con adsorción de amoniaco

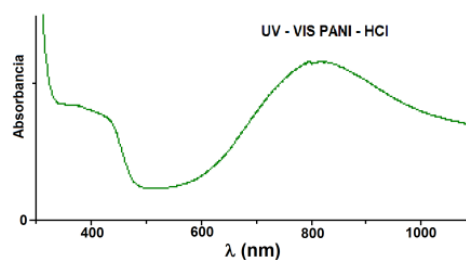


En la Figura 4 de izquierda a derecha, se representa un cambio de color sufrido por la película delgada de PANI al adsorber el gas amoniaco, atenuando la luz emitida por el led, lo que genera un cambio en el voltaje entregado por el colector del fototransistor. Cambio que es proporcional a la concentración del gas amoniaco adsorbido por la película.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Las películas delgadas de polianilina dopadas con HCl, empleadas como elemento sensor, fueron caracterizadas por espectroscopias de ultravioleta visible, UV-Vis, figura 5, Infrarroja IR, Figura 6 y por Raman, Figura 7.

Figura 5. Espectro UV – Vis, para la PANI – HCl.





De la espectroscopia UV-Vis, Figura 5, se observa que la polianilina tiene absorbancia en el intervalo visible 400-750 por lo cual se usó en el sistema optoacoplado la longitud de 635 luz roja como fuente luminosa.

La Figura 6 corresponde al espectro IR de la PANI, encontrando señales de los grupos funcionales característicos de la polianilina formada. ver tabla 1.

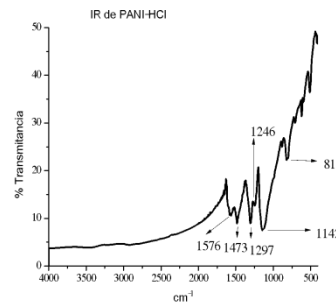


Tabla 1. λ y grupos funcionales observados para PANI-HCl, en IR

λ	Grupo funcional	Características
1576	C=C	Anillos quinoides
1473	C=C	Anillos benzoicos
1297	C-N	Amina secundaria
1246	C-N ⁺	Carga del polarón
1142	Q-NH ⁺ -B	Cadena polimérica

Figura 6. Espectro IR de PANI – HCl y tabla de bandas.

Las bandas detectadas en el espectro infrarrojo muestran la formación del polímero de PANI, como son las bandas de 1576, 1473, 1297, 1246, 1142, detalladas en la Tabla 1.

Figura 7. Espectro Raman de la película de PANI-HCl y tabla de bandas

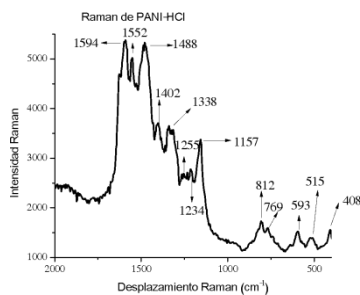


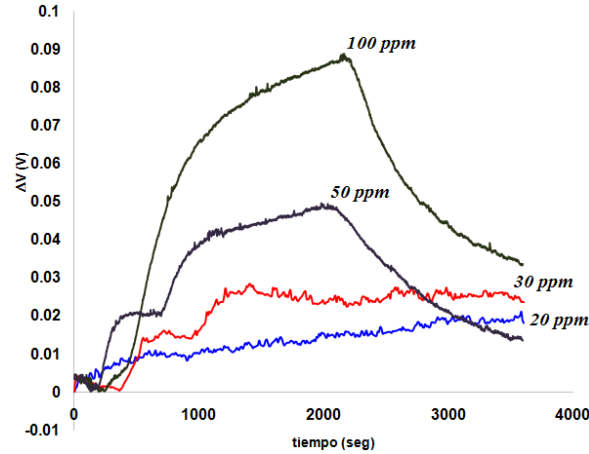
Tabla 2. Desplazamiento Raman y grupos funcionales observados en la película de PANI-HCl.

Desplazamiento (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Características
1594	C-C	Anillos benzoicos
1552	C=C	Anillo quinona
1488	N-H	Anillo quinona
1402	C-C	Anillo quinona
1338	C-N ⁺	Radical catión
1255 y 1157	C-H	Anillo quinona
1234		Deformación de los anillos
812	C-H	Deformación fuera del plano
769	-N=	Deformación de la imina
593	-NH-	Deformación de la amina
515	C-N-C	
408		Vibración de la estructura quinoides

Otra espectroscopia que confirma la formación de la polianilina es la Raman, Figura 7, donde se observan las bandas para los anillos bencénicos y quinoides. Como se ven las señales de las bandas mostradas en la tabla 2. Lo que confirma la estructura de la polianilina de la Figura 1.

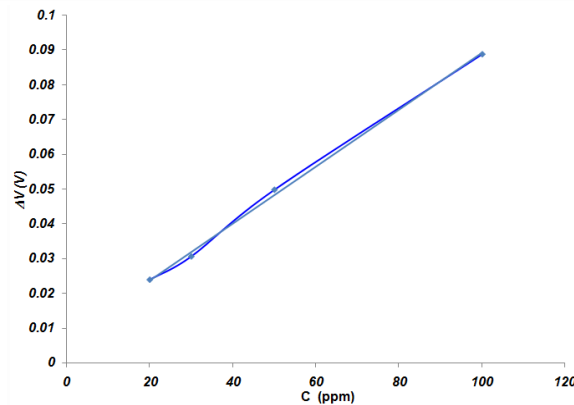


Figura 8. Respuesta de voltaje del detector a la presencia del gas amoniaco.



Para evaluar el detector, se expuso a concentraciones de 20, 30, 50 y 100 ppm de gas amoniaco en flujo de 500 ml/min en base nitrógeno, encontrando que el cambio de voltaje es proporcional a la concentración del gas, como se muestra en la Figura 8. Se observa que la respuesta en cambio de voltaje tiene una linealidad del 90 % con respecto a la concentración, ver la Figura 9.

Figura 9. Linealidad del sistema óptico sensible a amoniaco



Se alcanzó el voltaje máximo en 2100 segundos, y se observó que el máximo voltaje para 50 ppm (0.04 V) es aproximadamente la mitad del máximo voltaje para 100 ppm (0.09 V). Eso nos indica que al doble de concentración se puede decir que tenemos el doble de voltaje. Puede observarse también que para 30 ppm el voltaje es de 0.028 que es ligeramente mayor a la mitad del voltaje alcanzado a 50 ppm, mientras que para 20 ppm (la quinta parte de 100 ppm) es



de 0.020 V, que es aproximadamente un quinto del voltaje de 0.09 V, alcanzado para 100 ppm.

Se evaluó el tiempo de respuesta con gas en estado estacionario en el interior de la cámara de gases, encontrándose de 4 minutos al 90 % de la respuesta (Sánchez *et al*, 2021)

4 CONCLUSIONES

Se diseñó un dispositivo electrónico optoacoplado, con componentes disponibles comercialmente en el mercado mexicano, que permite medir cambios de voltaje debidos a la concentración del gas en el elemento sensor, en un intervalo de 10 a 100 ppm, y con un tiempo de respuesta menor al tiempo crítico de exposición al gas.

Es posible utilizar el cambio en la propiedad de la transmitancia óptica que ofrece la polianilina como un medio para determinar la concentración de amoniaco en ambientes laborales cerrados, con precisión de 5 ppm y en un intervalo dinámico contemplado en la norma establecida por la OSHA.

Se desarrolló una película delgada de polímero conductor estable al ambiente y fácil de obtener, que es utilizado como elemento sensor de gas amoniaco, que pueden ser reactivadas y reutilizadas.



REFERENCIAS

Andablo Márquez Erika, síntesis de polianilina nanoestructurada para el desarrollo de compuestos poliméricos, Tesis químico industrial, Universidad Tecnológica de San Juan del Rio, Queretaro, México. 2008.

Elizalde Torres J., Detección de gas NO₂ por método de puente óptico de película delgada de polianilina, tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos, México (2008).

Mohamad M. Ayad, Eman A. Zaki, Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films, European Polymer Journal 44 (2008) 3741-3747.

Malmonge, Luis F., Giovana de A. Lopes, Simone do C. Langiano, A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends, European Polymer Journal 42 (2006) 3108-3113.

Orozco H. 1999. Biología del nitrógeno, conceptos básicos sobre sus transformaciones biológicas. Medellín (Colombia): Universidad Nacional de Colombia. p. 70-72, 81-84.

Sanchez Cabañas R. C., Elizalde Torres J., González Cardel M. F., "Caracterización de Amoniómetro desarrollado en el ICAT-UNAM.", SOMI XXXV Congreso de Instrumentación y 1er Simposio Nacional de Biosensores, 27 - 29 Octubre 2021. CDMX, México

Shaolin Mu, Jinqing Kan, Juntao Lu, Lin Zhuang, Journal of Electroanalytical Chemistry 446 (1998) 107-112.