



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE LA MATRIZ DE COMPUESTOS
POLIMÉRICOS CON NEGRO DE CARBONO, EN EL SENSADO DE
DISOLVENTES”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE MATERIALES**

P R E S E N T A :

I.Q. ETHNICE DEHONOR MÁRQUEZ

DIRIGIDA POR:

DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ

DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO

DR. ALEJANDRO RAMÍREZ JIMÉNEZ



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

DICIEMBRE 2015



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3er. oficio de Evaluación de Grado
393/2015

Toluca, México, 16 de octubre de 2015

Maestría en Ciencia de Materiales
Ethnice Dehonor Márquez
Facultad de Química, UAEM
Presente

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

FIRMA

Dra. Susana Hernández López
PRESIDENTE

Dra. Nelly Ma. de la Paz González Rivas
SECRETARIO

Dra. María Guadalupe Olayo González
PRIMER VOCAL

Dr. Gonzalo Martínez Barrera
SEGUNDO VOCAL

Dr. Gustavo López Téllez
TERCER VOCAL

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía
SUPLENTE

Dr. Alejandro Ramírez Jiménez
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

"2015, Año del Bicentenario Luctuoso de José María Morelos y Pavón"


M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p. Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

DEDICATORIAS

Dios, te agradezco infinitamente por todo lo que me has dado y por las personas que has puesto en mí camino.

A ti Madre por todo lo que me has dado y enseñado. Por ser gran ejemplo de actos, lucha y retos.

A ti Leilani, porque sobran las palabras para decir que eres el amor y el motor de mi vida. Y gracias por tu apoyo incondicional y comprensión.

A ti abuelita Lupe porque sé que estás y seguirás conmigo.

A mis hermanos porque sé que siempre han estado y estarán ahí cuando los necesite.

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores Dra. Susana y Dr. Enrique, por confiar en mí, darme la oportunidad de trabajar, enseñarme y estar dispuestos a ayudarme cuando los he necesitado, así como por los maravillosos seres humanos que son. Al Dr. Alejandro por su gran apoyo en todo momento y su valiosa amistad.

A las grandes amistades de antaño y las que conocí durante este periodo de tiempo.

Al Dr. Marco Camacho por su invaluable apoyo.

A todas las personas que han hecho posible la realización de este proyecto y culminación de una etapa más de vida.

A CONACyT por la beca de manutención otorgada para estudios de maestría con número de CVU 553799, porque sin recursos es casi imposible la superación.

"El trabajo del pensamiento se parece a la perforación de un pozo: el agua es turbia al principio, más luego se clarifica "

Proverbio Chino

ABREVIATURAS

PS	Poliestireno	t_{REL}	Tiempo de relajación
4-CIPS	4-Cloropoliestireno	t_{OPE}	Tiempo de operación
NC	Negro de carbono	ml	mililitros
PS/NC	Compuesto polimérico de poliestireno con negro de carbono	kHz	Kilohertz
4-CIPS/NC	Compuesto polimérico de 4-Cloropoliestireno con negro de carbono	NTCPM	Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple
COVs	Compuestos orgánicos volátiles	THF	tetrahidrofurano
kPa	Kilopascal	min	minutos
Ω	Ohm	hr	horas
k Ω	Kilo ohm	s	segundos
nm	nanómetro		
ppm	Partes por millón		
ppb	Partes por billón		
DSC	Análisis térmico diferencial		
TGA	Análisis termogravimétrico		
σ	Desviación estándar		
rpm	Revoluciones por minuto		
R_0	Resistencia eléctrica en aire o inicial		
R_{MAX}	Resistencia eléctrica en el gas o máxima		
S	Sensibilidad		
t_0	Tiempo inicial de sentido		
t_{max}	Tiempo al cual se alcanza la R_{MAX}		
t_{RES}	Tiempo de respuesta		
μ l	microlitros		

RESUMEN

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos del sensado de cuatro diferentes disolventes en dos compuestos poliméricos conductores PS/NC y 4-CIPS/NC (Poliestireno con negro de carbono y 4-Cloro Poliestireno con negro de carbono), con el objetivo de mostrar la influencia de la estructura química de la matriz polimérica en la sensibilidad, el tiempo de respuesta, el tiempo de relajación y el tiempo de operación. La fase dispersa utilizada para ambos compuestos son partículas de negro de carbono Cabot XC72 a una fracción volumétrica de 8.7 %, la cual confiere a los materiales conductividad eléctrica, por lo que les permite hacer la función de sensores; y cuya diferencia entre ellos es la estructura química de su matriz polimérica, presentando el 4-CIPS (4-Cloro Poliestireno) un cloro en la posición *para*- respecto a la cadena principal en el anillo aromático.

Para ello se describen los procedimientos y materiales utilizados en la preparación de los compuestos poliméricos mediante el método disolución-dispersión ultrasónica, la formación de películas de éstos, mediante la técnica de depósito por giro y el proceso de detección mediante el sensado progresivo. De los resultados obtenidos, se determinó que el compuesto polimérico de 4-CIPS/NC, es mejor sensor para acetona, ello derivado de su capacidad de detección observada (mayor sensibilidad, menores tiempos de respuesta y de relajación); pudiendo hacer uso de él para innumerables aplicaciones donde la acetona sea el analito a detectar. Lo anterior como resultado de la distinta polaridad de las matrices poliméricas, y por tanto de la afinidad a disolventes similares a ellas, lo cual se establece con el parámetro de solubilidad como método predictor de la compatibilidad de la matriz-disolvente.

Por otro lado, las películas de PS/NC pueden ser utilizadas para fines en donde el tetrahidrofurano sea la sustancia a determinar y/o cuantificar. Adicionalmente, el método de preparación utilizado para la obtención de películas de compuestos poliméricos conductores de distintas resistencias en el presente trabajo, es un procedimiento versátil, que permite controlar los parámetros de sensado (sensibilidad, tiempo de respuesta y tiempo de relajación). Se demuestra también que la modificación química de la matriz polimérica, al incluir grupos halógeno permite el mejoramiento de estos parámetros en la detección de sustancias polares.

ABSTRACT

In this paper the results of sensing of two conductors PS / NC and 4-CIPS / NC (Polystyrene with carbon black and 4-Chloro Polystyrene with carbon black) polymeric compounds to four different solvents are presented, being the main goal to show the influence of the chemical structure of the polymer matrix in sensitivity, response time, relaxation time and operating time. The difference between them is the chemical structure, 4-CIPS (4-Chloro Polystyrene) has an electronegative chloride atom in para-(or 4) position relative to the main chain on the aromatic ring. As the dispersed phase were used carbon black (CB) particles XC72 Cabot in a volume fraction of 8.7%, which gives to both of matrixes electrical conductivity allowing them to work as sensors.

The methods and materials used are described into the preparation of polymeric compounds section. The used CB-dispersion method was ultrasonic stirring, after layers were deposited on cellulose acetate substrates by spin-coating technique in order to evaluate them in the detection of solvents by progressive sensing. From the results, it was determined that the polymer compound 4-CIPS / NC was the best sensor for acetone as evidenced by the measured sensing parameters: increased sensitivity, shorter both response and relaxation times; being able to use it for many applications where acetone is the analysis to be detected. This result is explained in terms of the different polarity between the polymeric matrixes, and hence by the affinity to solvents similar in theirs solubility parameter.

Moreover, composite films based on PS / NC can be used for purposes where the tetrahydrofuran is the solvent to be determined and / or to be quantified. Additionally, the preparation method used for obtaining films of different resistances drivers in this work polymeric compounds, it is a versatile process, which controls the sensing parameters (sensitivity, response time and relaxation time). It also shows that a difference on the chemical structure of the polymer matrix, could improve the sensibility to some solvents as the chloride on 4-CIPS composites increases this parameter in the detection of polar substances.

ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS	i
RESUMEN	ii
ABSTRAC	iii
ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
1. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
2. CAPÍTULO II. PLANTEAMIENTO AL PROBLEMA	3
2.1. JUSTIFICACIÓN	3
2.2. HIPOTESIS	4
2.3. OBJETIVOS	4
3. CAPÍTULO III. ANTECEDENTES	5
3.1. Sensores	5
3.1.1. Sensores quimiresistivos	7
3.1.2. Sensado	8
3.1.3. Señal típica de sensores resistivos y sus parámetros o características	8
3.2. Materiales Compuestos	10
3.2.1. Compuestos poliméricos	12
3.2.1.1. Compuestos poliméricos con negro de carbono	13
3.2.1.1.1. Poliestireno y 4-Cloropoliestireno como matrices poliméricas	14
3.2.1.1.2. Negro de carbono como Fase dispersa	16
3.2.1.1.3. Conducción eléctrica “Teoría de percolación”	19
3.2.1.1.4. Mecanismo de sensado de compuestos poliméricos	20
3.2.1.1.5. Solubilidad de polímeros	21
3.3. Estado del arte	25
4. CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA	28
4.1. Obtención de matrices poliméricas (PS y 4-CIPS)	28

4.1.1. Caracterización	30
4.2. Preparación de compuestos poliméricos (PS/NC Y 4-CIPS/NC)	30
4.2.1. Disolución del polímero	30
4.2.2. Dispersión de negro de carbono	31
4.3. Obtención de películas de compuestos poliméricos	31
4.3.1. Depósito por giro	32
4.3.2. Colocación de contactos	33
4.3.3. Resistencia eléctrica de capas depositadas	33
4.3.4. Selección de muestras para sensado	34
4.4. Sensado de disolventes	34
4.4.1. Exposición a flujo de aire seco	35
4.4.2. Sensado progresivo	36
4.4.3. Evaluación de la capacidad de sensado	36
5. CAPÍTULO V. RESULTADOS Y ANÁLISIS	39
5.1. Caracterización de las matrices poliméricas	39
5.2. Sensado de disolventes	41
5.2.1. Porcentaje de sensibilidad	42
5.2.1.1. PS/NC	42
5.2.1.2. 4-CIPS/NC	44
5.2.2. Tiempo de respuesta	49
5.2.2.1. PS/NC	50
5.2.2.2. 4-CIPS/NC	52
5.2.3. Tiempo de relajación	55
5.2.3.1. PS/NC	55
5.2.3.2. 4-CIPS/NC	57
5.3. Tiempo de operación	61
6. CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	62
7. CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES	65
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
3.1	Esquema de un sistema de medición	5
3.2	Mecanismo de transducción en el sensado químico.	8
3.3	Esquema del mecanismo y respuesta eléctrica de un sensor quimiresistivo.	9
3.4	Esquema de los componentes o fases de un material compuesto.	12
3.5	Esquema del ordenamiento de los planos grafiticos del negro de carbono	16
3.6	Diagrama de agregación del negro de carbono	17
3.7	Comportamiento conductor de compuestos poliméricos con partículas de negro de carbono (Curva de percolación).	19
4.1	Diagrama de flujo para la obtención y evaluación de la capacidad de sensado de películas de compuestos poliméricos (sensores).	28
4.2	Esquema que muestra la etapa de purificación del 4-CIPS con metanol y el filtrado del mismo.	29
4.3	Esquema del depósito por giro. Esquema de película polimérica depositada sobre acetato de celulosa con contactos de Ag.	32
4.4	Esquema de película polimérica depositada sobre acetato de celulosa con contactos De Ag.	33
4.5	Esquema del dispositivo para pruebas de sensado.	35
4.6	Respuesta en la resistencia eléctrica del compuesto de PS/NC a vapor de tolueno a 3600 ppm.	37
5.1	Espectro de IR de PS y 4CIPS y sus respectivos monómeros.	39
5.2	Termograma de PS y 4-CIPS.	40

Figura	Título	Página
5.3	Señal de salida de un sensado progresivo de Tolueno en 4-CIPS/NC, en el cual se observa la dependencia de la sensibilidad con la cantidad de disolvente sensado.	41
5.4	Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 k Ω .	42
5.5	Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 k Ω .	43
5.6	Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 k Ω .	43
5.7	Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 k Ω .	45
5.8	Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de 4-CIPS /NC con resistencia eléctrica inicial de 50 k Ω .	46
5.9	Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de 4-CIPS /NC con resistencia eléctrica inicial de 100 k Ω .	46
5.10	Sensibilidad del PS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	47
5.11	Sensibilidad del 4-CIPS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	49
5.12	Tiempo de respuesta del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 k Ω hacia los disolventes sensados.	50
5.13	Tiempo de respuesta del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 k Ω hacia los disolventes sensados.	50
5.14	Tiempo de respuesta del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 k Ω hacia los disolventes sensados.	51

Figura	Título	Página
5.15	Tiempo de respuesta del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 kΩ hacia los disolventes sensados.	52
5.16	Tiempo de respuesta del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ hacia los disolventes sensados.	52
5.17	Tiempo de respuesta de 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ hacia los disolventes sensados.	53
5.18	Tiempo de respuesta de PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	54
5.19	Tiempo de respuesta de 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente 0.5 %S.	55
5.20	Tiempo de relajación de PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 kΩ hacia los disolventes sensados.	56
5.21	Tiempo de relajación del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ hacia los disolventes sensados.	56
5.22	Tiempo de relajación del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ hacia los disolventes sensados.	56
5.23	Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 kΩ hacia los disolventes sensados.	57
5.24	Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ hacia los disolventes sensados.	57
5.25	Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ hacia los disolventes sensados	58
5.26	Tiempo de relajación del PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	60
5.27	Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
3.1	Uso per capita (kg) de materiales compuestos en diferentes países en 1998 y el 2005.	11
3.2	Propiedades de la unidad repetitiva de PS y 4-CIPS.	15
3.3	Temperatura de transición vítrea y de descomposición de PS y 4-CIPS.	16
3.4	Contribuciones al volumen molar y constantes de atracción molares.	23
3.5	Parámetros de solubilidad de polímeros y disolventes.	24
4.1	Relación de pesos y volúmenes para la preparación de los compuestos poliméricos/NC al 8.7% V/V.	31
4.2	Esquema que muestra la etapa de purificación del 4-CIPS con metanol y el filtrado del mismo.	34
5.1	Sensibilidad del PS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	47
5.2	Sensibilidad del 4-CIPS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	48
5.3	Tiempo de respuesta de PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente 0.5 % S.	53
5.4	Tiempo de respuesta de 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente 0.5 %S.	55
5.5	Presión de vapor de los disolventes utilizados.	59
5.6	Tiempo de relajación de PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.	59
5.7	Tiempo de relajación de 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente 0.5 %S.	60

1. CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

En el afán por mejorar la calidad de vida y de procesos en diversos ámbitos, la ciencia de materiales juega un papel fundamental al desarrollar e investigar materiales con propiedades específicas para una aplicación dada. De las principales propiedades de los polímeros, como el poliestireno, polipropileno, polietileno, entre otros, se encuentra su capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos (resistividad de 10^{12} - 10^{20} Ω cm) [1-5]. Sin embargo, ha existido un gran interés en la posibilidad de mejorar algunas de sus propiedades. Para ello, los polímeros se han combinado con materiales de distinta naturaleza [3-6], lo cual da lugar a compuestos poliméricos con propiedades que han revolucionado la industria eléctrica y electrónica debido a su adecuada combinación con partículas conductoras, como negro de carbono, fibras de grafito, nanotubos de carbono, partículas metálicas, etc. [3-20]; además de presentar otras ventajas como son su fácil preparación y su posterior procesamiento.

En los compuestos poliméricos, es decir, polímero más partículas conductoras, cuando el contenido de éstas alcanza un cierto valor crítico denominado umbral de percolación, el material compuesto adquiere propiedades eléctricas conductoras [4-24]. Tales compuestos poliméricos al ser expuestos a compuestos orgánicos volátiles en fase vapor, muestran un incremento en su resistencia eléctrica [2, 4-20, 28].

De esta manera, las propiedades de los compuestos poliméricos, abren un nuevo campo de aplicación al fungir como sensores capaces de monitorear y determinar los componentes de una muestra gaseosa (detectores de trazas en fugas de compuestos tóxicos), para ser utilizados en problemas asociados con el medio ambiente, la salud y la industria de alimentos [6, 19-22]. Recientemente se tiene interés por la detección y determinación de la concentración de acetona exhalada por pacientes con diabetes mellitus [26-27] y así ofrecer una alternativa no invasiva de monitoreo a la actualmente utilizada para evaluar el nivel de glucosa. De igual manera, pueden utilizarse en el control de calidad de bebidas alcohólicas y de alimentos, monitoreando su descomposición y adulteración, por mencionar algunos ejemplos.

En este sentido, existe la necesidad de fabricar sensores electrónicos simples, sensibles y estables adecuados para aplicaciones que van desde un chip de laboratorio hasta biosensores *in vitro*, en

contraposición a la tecnología empleada actualmente, la cual es cara, voluminosa y utiliza métodos instrumentales complicados. Dicha necesidad de dispositivos de bajo costo está provocando el crecimiento exponencial de investigaciones en esta área [9].

Los sensores basados en compuestos poliméricos, han mostrado ventajas como son mayor sensibilidad y reproducibilidad, propiedades mecánicas adecuadas para ser integrados en dispositivos electrónicos, operar a temperatura ambiente, bajos costos y mejor procesamiento [11], comparados con aquellos a base de otros materiales; sin embargo, se requiere investigar más en lo referente a la selectividad de este tipo de sensores.

2. CAPÍTULO II. PLANTEAMIENTO AL PROBLEMA

En la actualidad se han desarrollado un sin número de materiales para aplicación como elementos sensibles en sensores y dentro de los compuestos poliméricos conductores hablando específicamente de los extrínsecos, se han probado innumerables polímeros como matrices de dichos materiales, obteniendo diversidad de resultados en los parámetros de sensado al ser expuestos a un mismo analito. Dentro del grupo de trabajo en el cual se desarrolló la presente investigación se han probado una variedad de polímeros entre los que se encuentra el PS y con los numerosos estudios se ha visto que la polaridad de la matriz polimérica puede influir en la mejora de la sensibilidad de disolventes compatibles con ella. Por lo anterior se ha planteado que al modificar la polaridad de matriz la (tomando como referencia el PS y comparándolo con 4-CIPS), el compuesto del cual forme parte mejorará su respuesta al ser expuesto a disolventes con polaridad semejante a esta.

2.1. JUSTIFICACIÓN

En el área médica como en todas las áreas de la ciencia y la tecnología, el desarrollo de nuevos materiales ha tenido un gran auge con el propósito de mejorar la eficiencia de los procesos, específicamente en el aspecto salud, al mejorar la calidad de vida de personas con algún padecimiento mediante el descubrimiento y desarrollo de nuevas técnicas de diagnóstico, las cuales sean no invasivas y menos costosas en comparación con las existentes actualmente.

En relación a esta inquietud, muchos investigadores han trabajado en el ramo de los sensores, desarrollando múltiples procedimientos para su obtención en base al aprovechamiento de las propiedades de los materiales con los cuales son elaborados (matrices y fases dispersas) para hacerlos selectivos a determinados compuestos. En este sentido, específicamente hablando de diabetes, se ha encontrado en la literatura que los pacientes con esta enfermedad exhalan mayor cantidad de acetona [20], sirviendo esta sustancia para monitorear los niveles de glucosa, y de aquí la necesidad de desarrollar sensores adecuados para ello. Sin embargo, en múltiples trabajos se hace uso de procedimientos complejos para su obtención, como por ejemplo compuestos poliméricos con matrices semicristalinas o basadas en copolímeros, así como también óxidos

metálicos, los cuales funcionan a temperaturas elevadas requiriendo así inversión de energía para su funcionamiento.

Por lo anterior, los sensores derivados de compuestos poliméricos con negro de carbono son una opción a este planteamiento, pues su elaboración es sencilla y barata en comparación con otros materiales.

2.2. HIPÓTESIS

El compuesto polimérico de 4-Cloropoliestireno con 8.7 %V/V de negro de carbono, presentará mayor sensibilidad a acetona y a cloroformo que el compuesto de Poliestireno con el mismo volumen de NC, ello como consecuencia de la mayor polaridad del 4-Cloropoliestireno.

2.3. OBJETIVOS

- ✓ Preparar compuestos poliméricos de PS y 4-CIPS con negro de carbono al 8.7% en volumen.
- ✓ Obtener películas de compuestos poliméricos mediante la técnica de depósito por giro para usarse como sensores.
- ✓ Realizar pruebas de sensado progresivo de las películas obtenidas a los siguientes disolventes: tolueno, tetrahidrofurano, cloroformo y acetona.
- ✓ Obtener los parámetros de sensado para cada compuesto polimérico: sensibilidad, tiempo de sensado, tiempo de relajación y tiempo de operación.

3. CAPÍTULO III. ANTECEDENTES

3.1. Sensores

La medición juega un papel muy importante en las actividades de la vida diaria, ya que lo que no se mide, no se puede controlar y mejorar, por ello es de relevancia en diversos sectores como son la investigación científica, la producción industrial y la preservación del ambiente. Así pues, son muchas las razones que llevan a realizar el proceso de medición: la determinación y cuantificación de alguna propiedad de los materiales u objetos, el control de procesos, la búsqueda y validación de una ley física, la determinación de la calidad de productos, salud o medio ambiente, entre otros [1-2,4-5].

Un sistema de medición de sustancias volátiles en aire en forma de gases o vapores puede representarse mediante un sencillo esquema como el que se muestra en la Figura 3.1.

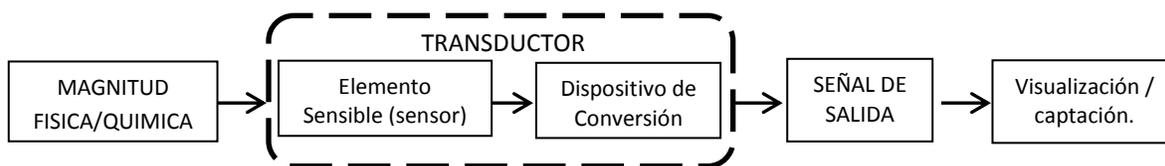


Figura 3.1. Esquema de un sistema de medición [5].

Donde el sensor (elemento sensible al fenómeno en estudio), es un dispositivo que recibe y responde a una señal o estímulo [5, 39]. Tiene como tarea principal convertir cantidades, propiedades o condiciones físicas y/o químicas (luz, magnetismo, presión, temperatura, etc.) en señales que aportan información necesaria para ser usadas. En la mayoría de los sistemas de medición la magnitud a medir se transforma en una magnitud eléctrica equivalente, mediante el uso de un transductor, el cual es un dispositivo que recibe una magnitud física y la transforma en otra distinta, como señal de salida [5].

Es preciso distinguir entre los términos sensor y transductor, este último también llamado en ocasiones detector, convierte un tipo de energía en otro, mientras que un sensor convierte cualquier tipo de energía en una salida eléctrica.

Se puede decir que un sensor es un intérprete de un valor no eléctrico en una señal eléctrica (voltaje, corriente o resistencia) [1-2,4-5].

Las definiciones de sensor pueden ser muy diversas según su origen, funcionamiento y la aplicación para la cual se fabrican.

Según su origen los sensores pueden ser:

- Sensores naturales. Son aquellos que se encuentran en los organismos vivos y en general responden con una señal de carácter electroquímico; es decir, su naturaleza física está basada en el transporte de iones a través de una solución electroquímica o fibras nerviosas.
- Sensores artificiales o fabricados. Son capaces de responder a señales donde la información se transmite mediante el transporte de electrones (los cuales se comunican en el mismo lenguaje que los dispositivos con los cuales se encuentran en interfaz, dicho lenguaje es de naturaleza eléctrica), de esta manera es posible conectar un sensor a un sistema eléctrico a través de cables [5].

Por su propósito, han sido clasificados en sensores de: presión, fuerza, nivel, velocidad, aceleración, vibración, campo magnético, vacío, desplazamiento, temperatura, humedad, gas, etc. De acuerdo a su aplicación, encontramos biosensores, sensores auditivos, sensores olfativos, sensores de partículas subatómicas, etc.

Según su principio de funcionamiento existen:

- Sensores Físicos. Emplean efectos físicos como son: la piezoelectricidad, la ionización, la termoelectricidad, la fotoelectricidad, la magneto electricidad, entre otros. Ejemplo de ellos son: los sensores ópticos, los de presión, los de temperatura, los magnéticos, los acústicos, etc.
- Sensores Químicos. Son aquellos en los cuales pequeños cambios en la concentración de la sustancia medida se transforman en una señal eléctrica, como resultado de una

adsorción química, una reacción electroquímica, etc. De este tipo son los sensores de gas, los de humedad, los iónicos y los bioquímicos.

3.1.1. Sensores quimiresistivos

Hoy en día, el desarrollo de sensores químicos se presenta como una de las áreas más activas de la química analítica. Los sensores químicos también se denominan quimisensores si el elemento de reconocimiento es de naturaleza sintética y biosensores si el sistema de reconocimiento utiliza un mecanismo bioquímico. Se pueden clasificar en función de la propiedad física que mida el transductor [1-4,7, 39], es decir:

- Sensores basados en transductores ópticos: dispositivos basados en fibra óptica, resonancia de plasmón superficial y de onda evanescente.
- Sensores basados en transductores piezoeléctricos: dispositivos basados en onda acústica de volumen y en onda acústica superficial.
- Sensores basados en transductores electroquímicos y eléctricos: sensores amperométricos, sensores potenciométricos, conductimétricos o impedimétricos y de carga iónica o efecto de campo.

Entre los sensores químicos, los electroquímicos son dispositivos en los que el elemento transductor basa su respuesta en la medida de una propiedad eléctrica (potencial, corriente, relación de corriente-potencial), como consecuencia de su interacción con una especie química y son los más estudiados [1, 5, 39].

Según la técnica electroquímica utilizada, se dividen en conductimétricos, potenciométricos y amperométricos. Este tipo de transductores se caracteriza por su robustez, su sencillo proceso de obtención, su económica fabricación, su amplio rango de linealidad y cortos tiempos de respuesta [1,4]. La selección de elemento químico sensible se basa en la forma en la que interactúa con el analito (especie a analizar) [39].

Generalmente las tecnologías de los sensores microelectrónicos están basadas simplemente en cambios de conductividad o resistividad del material como respuesta a sustancias en su entorno

químico. El más simple de éstos sensores basado en conductividad es el sensor de película delgada, el cual consiste de una película de un material sensitivo [5, 39].

3.1.2. Sensado

El sensado es parte de un proceso de adquisición de información en la que se tiene una idea acerca de la composición química del sistema en tiempo real. En este proceso, la interacción entre algunas especies químicas y el sensor, da como resultado una señal eléctrica amplificada. Generalmente, la interacción consta de dos pasos: el reconocimiento y la amplificación. Un ejemplo común es la medición de pH con un electrodo de vidrio (electrodo selectivo de iones), Figura 3.2 [4].

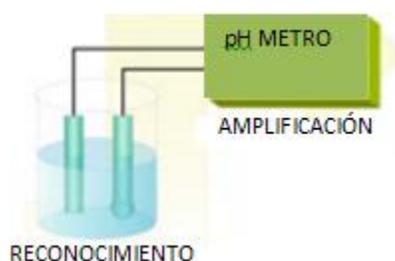


Figura 3.2. Mecanismo de transducción en el sensado químico, el cual consiste de dos pasos básicos: reconocimiento y amplificación [4].

3.1.3. Señal típica de sensores resistivos y sus parámetros o características.

En la Figura 3.3, se muestra una curva de respuesta típica de un sensor quimiresistivo al sensado, es decir, el registro de la variación en la resistencia del sensor al entrar en contacto un analito en un determinado tiempo de exposición (químisorción), y la desorción del mismo al entrar en contacto con flujo de aire limpio. En ella se muestran las etapas del sensado y los cambios en la resistencia eléctrica del compuesto polimérico, el cual presenta una resistencia inicial R_0 , que al poner en contacto con un disolvente (analito) a un tiempo $t_0 = 0$ presenta un incremento drástico,

debido a la interacción con éste, hasta alcanzar un valor máximo R_{MAX} ; en este punto máximo, el compuesto polimérico absorbe el analito, el cual después de transcurrido un tiempo t_{MAX} , lo empieza a desorber, mostrando una etapa de relajación t_{REL} , pudiendo llegar o no a la resistividad inicial de material ($R_F = R_0$)[4-5,8-13, 19-21].

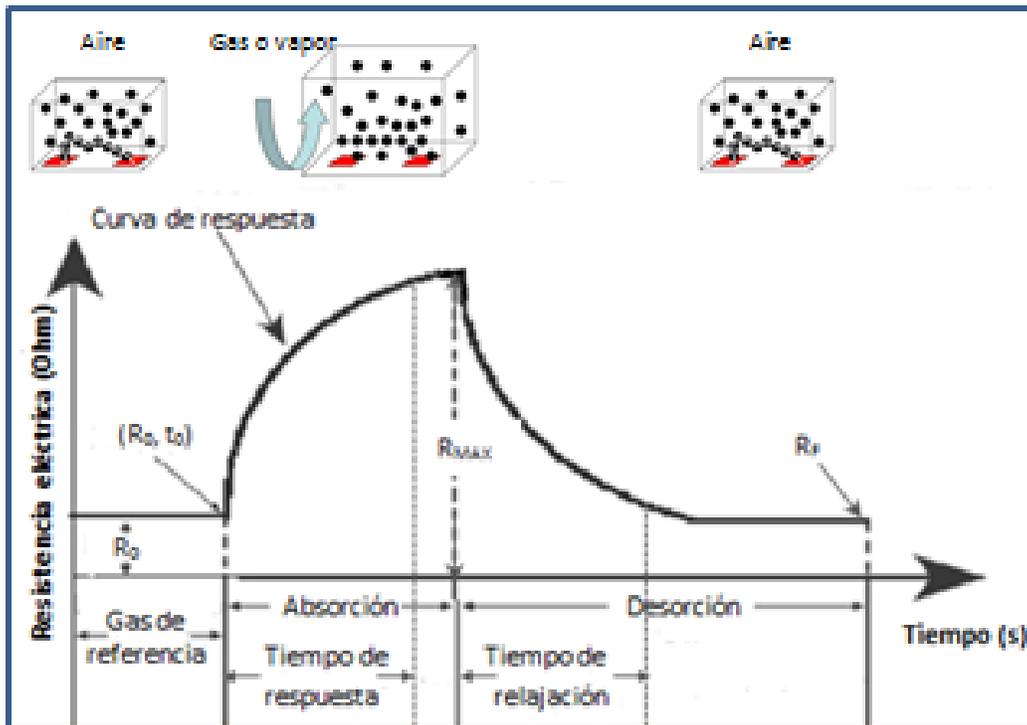


Figura 3.3. Esquema del mecanismo y respuesta eléctrica de un sensor quimiresistivo, el cual muestra las etapas del proceso de sensado y los parámetros obtenidos de él.

En este sentido, un sensor quimiresistivo se caracteriza por los siguientes cinco parámetros:

- Sensibilidad. La sensibilidad (S) de un sensor se define como la razón entre la resistencia inicial y la máxima alcanzada y se puede expresar de muchas maneras, incluyendo:
 - a) La relación entre la resistencia en aire y aquella en vapor de disolvente, es decir,
$$S = R_0 / R_{MAX}.$$

-
- b) $\% S = 100 \times (R_0 / R_{MAX}) / R_0$ (un valor positivo de S implica un incremento en la resistencia de la película en la exposición al disolvente y viceversa).
- c) $S = \{(C_0 - C_{MAX}) / C_{MAX}\} \times 100$, donde C_0 y C_{MAX} son las conductancias en gas y en aire respectivamente.

- Tiempo de respuesta. Es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia alcanza un porcentaje fijo (normalmente del 90% al 100% dependiendo del escritor) del valor final cuando el sensor es expuesto a la concentración total del gas [2,4].
- Tiempo de recuperación o relajación. Es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia del sensor se reduce al 10% del valor de saturación cuando el sensor está expuesto a la concentración total del disolvente y luego se coloca en el aire limpio.
- Selectividad. Es la capacidad de detectar y/o cuantificar una determinada especie en presencia de otras potencialmente interferentes.
- Tiempo de operación. Es el intervalo de tiempo a largo plazo, en el cual el sensor presenta estabilidad en sus mediciones (utilización en varias ocasiones) [4,8-13,30].

A manera de resumen, un buen sensor debe tener tiempos de respuesta y tiempos de recuperación bajos, así como tiempos de operación suficientes para justificar su costo (en términos de inversión, tiempo y facilidad de uso). Además, el sensor debe ser selectivo a un analito. Estos parámetros son determinados por las características del sensor.

3.2. Materiales compuestos

En nuestra vida diaria, estamos rodeados de productos, utensilios y equipos fabricados de materiales cuyas funciones son: soportar cargas, aislar o conducir el calor y la electricidad, aceptar o rechazar flujo magnético, transmitir o reflejar la luz, ser estable en ambientes hostiles, entre otras, sin embargo, la investigación continua buscando mejorar sus propiedades y bajar sus costos; así como la síntesis de nuevos materiales que contribuyan a la conservación del medio ambiente.

En la actualidad, el uso per cápita de materiales compuestos se considera un indicador del desarrollo tecnológico (Ver tabla 3.1). Tal que países desarrollados como los Estados Unidos tienen alto uso per cápita de materiales compuestos, (7.9 kg en 2005) [33].

Tabla 3.1. Uso per cápita (kg) de materiales compuestos en diferentes países en 1998 y el 2005 [33].

PAIS	Per Capita (kg)	
	1998	2005
Sudáfrica	1.06	1.25
Alemania	3.20	4.10
Argentina	0.97	1.19
Australia	2.40	2.72
Brasil	0.64	0.81
Canada	2.90	3.70
China	0.22	0.40
Chile	0.48	0.55
Colombia	0.22	0.25
España	4.80	6.00
Estados unidos	6.50	7.90
Francia	4.70	6.20
Italia	4.40	5.80
Japón	5.29	6.49
Taiwan	4.30	6.65
Venezuela	0.65	0.71

En sentido general, un material compuesto se realiza mediante la combinación de dos o más materiales para proporcionar una combinación única de propiedades, o bien, aquellos hechos a partir de dos o más componentes con diferentes composiciones, estructuras y propiedades que están separados por una interfase (Figura 3.4): [33,40-44]. Se constituyen de al menos dos fases una llamada fase continua o matriz y generalmente menos rígida (elastómero, termoplástico, resina epóxica o mezcla de polímeros; metales o aleaciones) y la llamada fase discontinua o refuerzo que generalmente es más fuerte y rígida (partículas, fibras o laminas). Y cada una debe realizar tareas específicas dependiendo de la aplicación para la cual se diseñe el material. De manera general, el refuerzo proporciona las propiedades mecánicas al material compuesto y la matriz brinda la resistencia térmica y ambiental [20, 21].

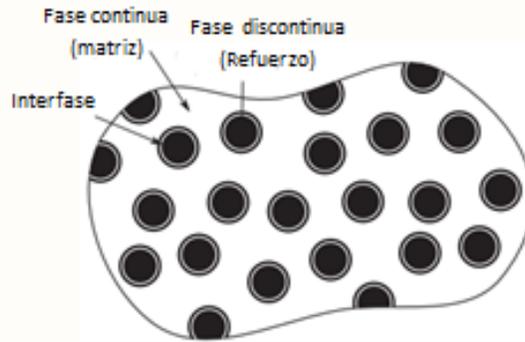


Figura 3.4. Esquema de los componentes o fases de un material compuesto [33].

En términos generales, se acepta que los siguientes tres criterios deben cumplirse, antes de considerar a un material como compuesto:

- Las propiedades del material compuesto son marcadamente diferentes de las de los constituyentes;
- Los componentes deben estar presentes en proporciones medibles;
- Los diferentes constituyentes deben estar separadas por una interfase.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de las propiedades de sus componentes, su geometría, su orientación y la distribución de las fases constituyentes (la geometría y la orientación del refuerzo afecta a la anisotropía del sistema). Uno de los parámetros más importantes es la fracción volumétrica o en peso del refuerzo. La distribución de la fase dispersa determina la homogeneidad o uniformidad del material, de manera que la distribución menos uniforme del refuerzo, es decir, la más heterogénea genera la mayor probabilidad de fallo en zonas donde se producen concentraciones de tensión [40].

3.2.1. Compuestos poliméricos

Dentro de los materiales compuestos, los poliméricos son más comunes y usados, están conformados por una matriz la cual puede ser un polímero termoestable como epoxi, éster de vinilo, poliéster, etc., un elastómero o termoplástico como el policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC), nylon, poliestireno (PS), entre otros, y una fase dispersa que consiste generalmente de refuerzo de vidrio, carbono, aramida, entre otros [40-44].

Sus principales ventajas son:

- Presentan baja densidad
- Posibilidad de obtención de piezas complicadas
- Alta resistencia específica (resistencia/densidad) y rigidez específica (rigidez/densidad)
- Posibilidad de adaptar el material al esfuerzo requerido gracias a la anisotropía.

Entre las desventajas de los compuestos poliméricos se encuentra la baja resistencia a altas temperaturas, es decir, dichos materiales se usan u operan a temperaturas menores de la temperatura de descomposición de la matriz polimérica.

3.2.1.1. Compuestos poliméricos con negro de carbono.

Los materiales compuestos de matriz polimérica con negro de carbono como refuerzo, se utilizan en la industria automovilística, naval, aeronáutica, aeroespacial, electrónica, de material deportivo y de la construcción, reemplazando al resto de los materiales en muchas aplicaciones [40, 42]. Lo anterior debido a que las aplicaciones actuales exigen materiales con baja densidad, así como propiedades mecánicas y eléctricas mejoradas, las cuales pueden modificarse notablemente ante factores externos. Ejemplos de estas aplicaciones son los autocontroladores de calentamiento y materiales antiestáticos [11, 43], escudos contra interferencias electromagnéticas [40, 44], sensores de tensión y compresión [2], así como sensores para vapores de diversa naturaleza (tóxicos, corrosivos y ácidos), entre los que se encuentran los emanados por el ser humano, por ejemplo vapor de agua y vapores de jugos gástricos [11, 12, 25, 26].

Las características que llaman la atención de los sensores derivados de compuestos poliméricos reforzados con negro de carbono son:

- Permiten la preparación de gran variedad de sensores con amplia gama de selectividad, debido a las propiedades químicas y físicas de sus matrices poliméricas.
- La capacidad de preparar materiales compuestos tanto química como físicamente con procedimientos relativamente sencillos y económicos.

-
- Generan una respuesta sensible, rápida, reversible y reproducible al cambio en la concentración del analito a detectar.
 - Este tipo de sensores transforma una señal química en una eléctrica, sin el requerimiento de un elemento conversor (transductor) [33].

3.2.1.1.1. Poliestireno (PS) y 4-Cloropoliestireno (4-CIPS) como matrices poliméricas.

El PS y el 4-CIPS son polímeros termoplásticos que se obtienen por polimerización vía radicales libres. Son polímeros transparentes debido a su estructura amorfa, son rígidos pero frágiles, es decir, quebradizos; presentan baja resistencia ante agentes químicos como los disolventes, baja densidad, baja resistencia mecánica, térmica y eléctrica. Por lo anterior y entre otras propiedades, son buenas alternativas para utilizarse como matrices en materiales compuestos.

El poliestireno es un polímero incoloro, de densidad alrededor de 1.06 g/cm^3 , muy duro y resistente, aunque frágil. Reblandece alrededor de los $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de transición vítrea) y a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ es un líquido poco viscoso, lo que le hace especialmente adecuado para el proceso de moldeo por inyección, pudiendo obtenerse sin dificultad objetos de pared muy delgada [3,11].

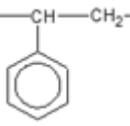
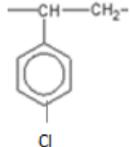
Las aplicaciones principales del PS de alto impacto y el PS cristal son la fabricación de envases mediante extrusión-termoformado, y de objetos diversos mediante moldeo por inyección. La forma expandida y extruida se emplean principalmente como aislantes térmicos en construcción [3, 11, 42].

Hay que tener en cuenta en ambos polímeros que, además de los enlaces covalentes que mantienen unidas a las moléculas de sus monómeros, suelen producirse otras interacciones intermoleculares e intramoleculares que influyen notablemente en las propiedades físicas de los polímeros, que son diferentes de las que presentan las moléculas de partida. Las fuerzas intermoleculares son muy débiles y al calentar las cadenas pueden moverse unas con relación a otras y el polímero puede moldearse. Cuando el polímero se enfría vuelven a establecerse las

fuerzas intermoleculares pero entre átomos diferentes, con lo que cambia la ordenación de las cadenas [53].

En la Tabla 3.2 se muestran propiedades de la unidad repetitiva para ambos polímeros PS y 4-CIPS, las cuales fueron determinadas experimentalmente en el trabajo de Castro y Col. [11].

Tabla 3.2. Propiedades de la unidad repetitiva de PS y 4-CIPS [11].

Matriz	Unidad repetitiva	Electronegatividad de los átomos en posición 4 del anillo aromático	Momento dipolo μ [D]	Constante dieléctrica	Concentración Crítica %m/m (% V/V)	Densidad [g cm ⁻³]
PS		(H) 2.2	0.25	2.60	8.9 (5.2)	1.048
4-CIPS		(Cl) 3.16	1.38	2.77	6.9 (4.7)	1.22

El 4-Cloropoliestireno (4-CIPS) tiene la estructura base del poliestireno, lo que le permite tener similitud en sus propiedades físicas y mecánicas; sin embargo, al poseer un átomo de cloro como sustituyente en la posición 4 del anillo aromático, se modifica la distribución de la densidad electrónica presentando una mayor polaridad de la unidad repetitiva y en consecuencia, incrementando la constante dieléctrica del polímero. Al ser utilizado como matriz en compuestos poliméricos, la concentración crítica se disminuye de 8.7% peso para PS a 6.9 % peso (4.7 % volumen) para el 4-CIPS [11]. Esa mayor polaridad se puede aprovechar para preparar películas sensoras de COVs a los que el PS no tiene una sensibilidad adecuada, como lo sería la acetona.

En este mismo trabajo de Castro y Col. [11] se caracterizaron estructural y térmicamente los polímeros de PS y 4-CIPS, lo que sirvió de referencia para este trabajo dado que el procedimiento de preparación de los polímeros (matrices poliméricas) en este proyecto fue el mismo utilizado por ellos.

Los resultados de temperatura de transición vítrea y la temperatura a la que pierden el 10% de su peso (T_{10}) como temperatura de descomposición, se reportan en la Tabla 3.3, en conjunto con otra serie de caracterizaciones tales como peso molecular promedio en masa y en peso, así como el índice de polidispersidad, los cuales ya no se realizaron a los polímeros sintetizados para este trabajo.

Tabla 3.3. Temperatura de transición vítrea y de descomposición de PS y 4-CIPS [11].

Matriz	T _g [°C]	T ₁₀ [°C]	Masa de la unidad repetitiva	Peso molecular M _w [g mol ⁻¹]	Grado de polimerización DP	Índice de polidispersidad I
PS	106	385	80	1.43 x 10 ⁵	1,788	2.024
4-CIPS	131	382	138.5	2.48 x 10 ⁵	1,791	1.452

3.2.1.1.2. Negro de carbono como fase dispersa.

Gracias a sus propiedades como refuerzo y bajo costo, el negro de carbono es un producto muy usado en materiales compuestos a escala industrial desde 1910 en el rubro de los neumáticos y en casi todos los artículos empleados en la industria automotriz. El negro de carbono es una forma particulada de carbono elemental, con microestructura grafitica (Figura 3.5) [8, 11].

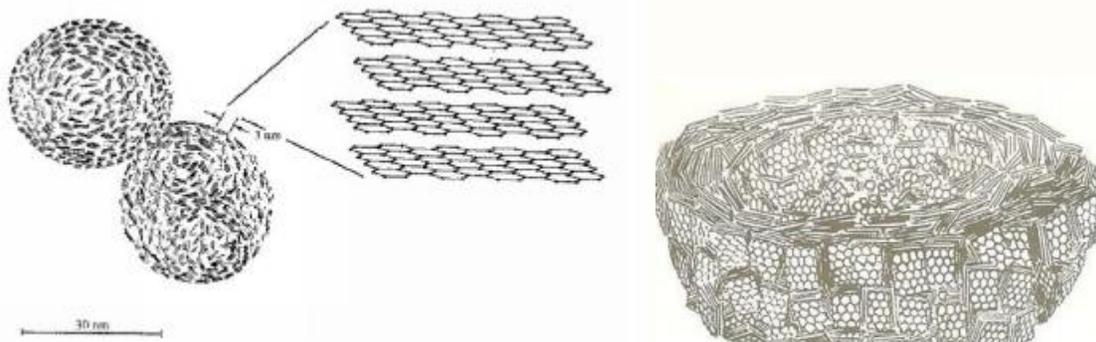


Figura 3.5. Esquema del ordenamiento de los planos grafiticos del negro de carbono [11, 36].

Se obtiene de la pirolisis de hidrocarburos con alto contenido aromático, bajo condiciones controladas convirtiéndolos en carbono elemental y en hidrógeno, siendo el procedimiento de negro de horno el más utilizado para ello. Este proceso permite un control eficaz de las propiedades físicas y químicas del producto final [9, 15, 17, 36].

Su apariencia física es la de un polvo finamente dividido de color negro, cuya composición es de más del 97% de carbono elemental y sus características más importantes son las dimensiones de sus partículas (diámetros inferiores a 50 nm), su alta área superficial (superior a $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), su densidad mucho menor que el valor teórico para el grafito ($2,25 \text{ gcm}^{-3}$), su naturaleza química, la porosidad de partícula y su alta estructura (grado de agregación de las partículas esferoidales en forma de racimo de uvas). Los aglomerados son una densa colección de agregados que se han formado debido a las pequeñas distancias existentes entre ellos y a las fuerzas Van der Waals presentes (Figura 3.6).

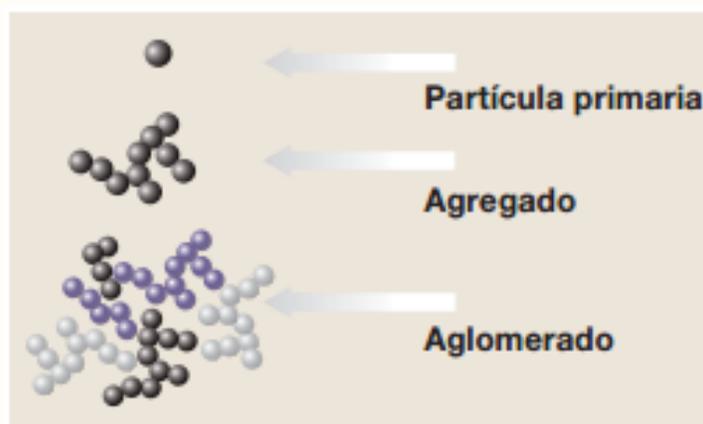


Figura 3.6. Diagrama de agregación del negro de carbono [5].

Algunos tipos de negro de carbono contienen grupos funcionales como son hidroxilos, carbonilos o carboxilos en su superficie (porcentaje de volátiles), los cuales dependen de su método de obtención y que son determinantes en su grado de incorporación y dispersión en materiales compuestos [53-54]. Por ello, es de suma importancia el proceso de dispersión de las partículas de negro de carbono en compuestos poliméricos, el cual puede ser entendido como el resultado de tres etapas simultáneas [9,15].

El negro de carbono utiliza principalmente como:

- Agente de refuerzo en productos de hule tales como llantas, tubos, bandas transportadoras, cables y otros bienes mecánicos de hule.
- Pigmento negro en impresión, litografía, tipografía, papel carbón y tintas de cintas de máquinas de escribir, pinturas, revestimientos, laqueadores, plásticos, fibras, cerámicas, esmaltes, papel, discos para grabar y toner de fotocopiadora.
- En la fabricación de baterías de celdas secas, conductores eléctricos, electrodos, cepillos de carbón, hule antiestático, hule conductivo, productos plásticos, escudos de interferencia electromagnética, discos de videos, cintas, en la estabilización uv de poliolefinas y en material aislante de alta temperatura.

El negro de carbono utilizado en este proyecto de investigación fue el VULCAN XC72, debido a que dentro de la variedad de negros de carbono es el que presenta mejores propiedades eléctricas al ser utilizado como partículas de relleno. Su diámetro de partícula es de 32nm y sus agregados son altamente ramificados (77.3%), pudiendo tener una extensión desde 100 hasta 1000 nanómetros. Dichas características son imprescindibles debido a que permite la interconexión eléctrica entre los diferentes agregados [9].

Son diversos los factores que influyen en la respuesta de compuestos poliméricos hacia COVs, entre ellos, el contenido y grado de dispersión del negro de carbono en los compuestos. Para el primer caso se debe alcanzar la concentración percolante para que haya conductividad en el compuesto polimérico, sin embargo, una alta concentración de éste afecta las propiedades mecánicas del material, su procesabilidad y eleva su costo [53, 54].

Por otro lado, el grado de dispersión del negro de carbono se origina de las interacciones entre sus partículas, es decir, de las fuerzas de Van der Waals presentes las cuales son las causantes de la tendencia a su aglomeración, generando grandes ensamblados llamados agregados y aglomerados [34-36] .

3.2.1.1.3. Conducción eléctrica “Teoría de percolación”.

La teoría de percolación es multidisciplinaria, estudia sistemas desordenados donde sus componentes están distribuidos aleatoriamente en una geometría confinada, permitiendo estudiar la existencia de fenómenos críticos, en los cuales ciertas propiedades del sistema cambian con la proporción de las fases presentes, como es el caso de la resistencia eléctrica en los materiales poliméricos [34, 32, 47].

La concentración crítica o percolante, es uno de los conceptos más importantes de la teoría de percolación, para los materiales estudiados en este trabajo se define como la concentración a la que existe la máxima probabilidad de que se forme una trayectoria o vía percolante, constituida de partículas lo suficientemente cercanas para que se dé el proceso de conducción eléctrica, lo que permite a un compuesto polimérico conducir la corriente eléctrica [15, 14, 19, 47]. Dicha concentración se puede obtener graficando la resistividad eléctrica del material (ρ) en función de la fracción volumétrica del refuerzo (v/v), en donde se observan tres diferentes regímenes de conducción (Figura 3.7). A bajos niveles de carga en el material, el refuerzo se encuentra aislado y por lo tanto no se forman vías percolantes presentando la mayor resistividad eléctrica; a medida que la cantidad de refuerzo se incrementa se inicia la formación de rutas, lo 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 trayectorias percolantes [47,48].

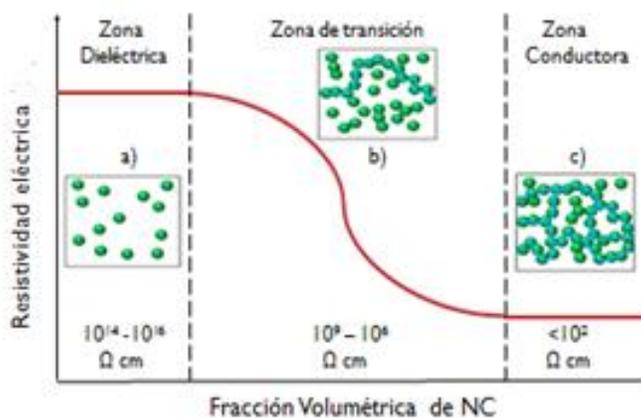


Figura 3.7. Comportamiento conductor de compuestos poliméricos con partículas de negro de carbono (Curva de percolación): a) Partículas dispersas debido a la baja concentración, b) Umbral de percolación o concentración crítica, y c) Saturación.

3.2.1.1.4. Mecanismo de sensado de compuestos poliméricos.

El principio general en que se basan los sensores químicos para gases y vapores, es en la interacción química de las especies de interés con el material activo (sensor), resultando un cambio en algún parámetro físico tal como conductividad o índice de refracción determinados por diferentes magnitudes como corriente eléctrica, potencial, resistencia eléctrica, entre otros. Así pues, los sensores resistivos convierten una variación del fenómeno medido en una variación de su resistencia ΔR , por la cual puede determinarse la concentración de las especies químicas o compuestos orgánicos volátiles (COVs) [4-5,8-14].

El mecanismo de respuesta de los sensores obtenidos a partir de compuestos poliméricos con negro de carbono ha basado su explicación en la teoría de la percolación [47]. Esta última explica el principio de funcionamiento o comportamiento resistivo de películas de dichos compuestos, cuya respuesta al ser expuestos a COVs, consiste en que la matriz polimérica se hincha, lo que disminuye la conectividad entre las partículas conductoras de NC dentro del material compuesto, provocando un cambio en la resistencia eléctrica. La eliminación del estímulo conduce a la desorción del vapor y consecuentemente a una disminución en la resistencia eléctrica, regresando a su valor original o muy cercano a éste [5-15, 19-38].

En diversas investigaciones se ha encontrado que el efecto de hinchamiento de la matriz en el compuesto, depende mucho de la naturaleza del COV y de la matriz, es decir, de la capacidad de esta última para absorber el disolvente como proceso de disolución. Lo anterior sucede cuando películas de compuesto polimérico absorben vapor de disolvente, disolviendo en cierto grado la matriz de polímero y por tanto rompiendo las rutas conductoras presentes, lo que aumenta la resistencia del compuesto [3, 28].

Los arreglos de sensores de gases, a veces llamados narices electrónicas, son capaces de capturar y procesar señales generadas mediante procesos de interacción reproducibles y específicos con moléculas de gas o vapor, en una o más capas sensibles (arreglo de sensores). El desarrollo de este tipo de dispositivos sólo ha sido posible debido a la producción sistemática, la caracterización de nuevos materiales de detección, la disponibilidad de sistemas de medición rápidos y sensibles electrónicamente así como el crecimiento del conocimiento en la teoría de la información para analizar datos multidimensionales complejos [5,10, 22-24, 28].

3.2.1.1.5. 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 las 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 y solvatadas las cadenas de polímero por el disolvente. 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 se tiene un gel. El grado de hinchamiento depende de la interacción con matriz-disolvente (cuanto mayor sea la interacción más hinchado estará el gel) y el grado de reticulación del material polimérico (a mayor reticulación menor hinchamiento) [3,27].

La razón por la que un polímero es soluble en determinados disolventes, reside en primer lugar en la entropía combinatoria (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 de cada componente por separado, entonces se llevará a cabo la mezcla o disolución; si no es así, las moléculas iguales tenderán a unirse o aglomerarse formando dos fases.

Vale la pena recordar 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 fluctuaciones de las nubes electrónicas, estas fuerzas están presentes en toda la materia. Para las moléculas polares (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 [3].

De esta manera, en ausencia de puentes de hidrógeno, se puede aplicar la regla de “semejante disuelve a semejante” donde semejante significa grupos químicos o polaridades similares.

Desde el punto de vista termodinámico, el proceso de disolución o mezcla queda definido por la energía libre de la mezcla.

$$G^M = H^M - TS^M \quad \text{con } P \text{ y } T = \text{cte.} \quad (1)$$

Donde, G^M es la energía libre, H^M es la entalpía, T es la temperatura y S^M es la entropía, todas ellas de la mezcla. Si $G^M < 0$ el proceso es espontáneo. Además cuando no se dan puentes de hidrógeno, $TS^M > 0$ (aumenta el desorden en el proceso de disolución), por lo que el signo de G^M queda determinado por H^M .

La mayoría de las disoluciones son endotérmicas, es decir, $H^M > 0$ (a excepción de las formadas por sustancias muy polares, que interactúan a través de puentes de hidrógeno). En dicho supuesto se puede aplicar la teoría de Hildebrand y Scott para establecer un criterio de selección de disolventes para polímeros.

Cuanto más próximo a cero sea H^M más favorable será la mezcla, tal que:

$$H^M = V_M \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

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.

$$\delta_i = (\Delta E_i / V_i)^{1/2} \quad (3)$$

$$E_i = H v_i - RT \quad (4)$$

El cociente $\Delta E_i / V_i$ es la densidad de energía cohesiva, que indica la magnitud de las interacciones en cada componente. Así pues la igualdad de parámetros de solubilidad conduce a $H^M \rightarrow 0$, es decir, a la miscibilidad [29, 30].

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 a la fase vapor, por ello se recurre a métodos indirectos y generalmente semiempíricos, en los que se asigna al polímero el valor de δ del mejor de sus disolventes.

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 su 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 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 la constante de atracción molar G , como se muestra en la Tabla 3.4 [3, 43-44, 49].

Tabla 3.4. Contribuciones al volumen molar y constantes de atracción molares [3].

Grupo	Contribución al volumen molar V^* ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	Constante de atracción molar F^* ($(\text{cal} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} \text{mol}^{-1}$)
-CH ₃	31.8	218
-CH ₂ -	16.5	132
>CH-	1.9	23
>C<	-14.8	-97
C ₆ H ₃	41.4	562
C ₆ H ₄	58.5	652
C ₆ H ₅	75.5	735
CH ₂ =	29.7	203
-CH=	13.7	113
>C=	-2.4	18
-OCO-	19.6	298
-CO-	10.7	262
-O-	5.1	95
-Cl	23.9	264

-CN	23.6	426
-NH ₂	18.6	275
>NH	8.5	143
>N-	-5.0	-3

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

$$\delta = \rho \Sigma G / M \quad (5)$$

Donde, ΣG es la suma de las constantes de atracción molar de los grupos químicos presentes en el compuesto, y ρ y M son la densidad y masa molecular del compuesto [3,50].

O bien mediante:

$$\delta = \Sigma F_i^* / \Sigma V_i^* \quad (6)$$

Donde, ΣF_i^* es la suma de las constantes de atracción molar, y ΣV_i^* es la suma de la contribución al volumen molar, ambas de los grupos químicos presentes en el compuesto [44].

La aplicación de estas ecuaciones a los materiales poliméricos da buenos resultados concordantes con los determinados experimentalmente. Cuando hay posibilidad de puentes de hidrógeno entre el polímero y el disolvente, la predicción de la solubilidad a través de los parámetros de solubilidad es errónea [3].

En la siguiente tabla (Tabla 3.5), se dan los valores del parámetro de solubilidad δ , para los disolventes y matrices poliméricas utilizadas en el proyecto. El parámetro de solubilidad para el 4-CIPS y el PS se calculó en base a la ecuación 6 y los datos de la Tabla 3.3 (*).

Tal que $\delta = (652+264+132+23) / (58.5+23.9+16.5+1.9) = 1071 / 100.8$.

Tabla 3.5. Parámetros de solubilidad de polímeros y disolventes.

POLIMERO	Parámetro de solubilidad δ
	$[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ [3,44]
PS	9.2 *
4-CIPS	10.6 *

DISOLVENTE	Parámetro de solubilidad δ [[cal/cm ³] ^{1/2}] [3,44]	$ \Delta\delta_{PS-D} $ [[cal/cm ³] ^{1/2}]	$ \Delta\delta_{4CIPS-D} $ [[cal/cm ³] ^{1/2}]
Tolueno	8.9	0.3	1.7
Cloroformo	9.3	0.1	1.3
Tetrahidrofurano	9.3	0.1	1.3
Acetona	9.9	0.7	0.7

Si no hay interacciones de puentes de hidrógeno, estas tablas son de gran utilidad, puesto que un polímero será soluble en un disolvente cuando la diferencia de δ sea menor que 1 cal/cm³.

En general, el parámetro de solubilidad de Hildebrand es útil para la selección de disolventes, aditivos, así como en formulaciones, en mezclas de polímeros, para la selección adecuada de las formulaciones en productos farmacéuticos de liberación, para el control de la cinética y la distribución de secuencia de monómeros en copolímeros [28].

3.3. Estado del arte.

Dentro del campo de los sensores existe una amplia variedad de tecnologías y tipos como por ejemplo, sensores de onda acústica, sensores de óxidos metálicos/semiconductores o de espectroscopia de masas, entre otros; sin embargo, en los últimos años los compuestos poliméricos conductores han mostrado un gran potencial en la detección de vapores orgánicos o gases en áreas como: salud [47], alimentos [6] o monitoreo ambiental; actuando como sensores al entrar en contacto con un analito determinado [1-3, 8-24].

El principio de funcionamiento de este tipo de sensores se describe con base en la teoría de percolación y del proceso de absorción-desorción de COVs. Tal que, cuando el compuesto entra en contacto con una sustancia químicamente compatible a su matriz polimérica, la absorción del vapor provoca que la matriz se hinche y por tanto se incrementa la distancia entre las partículas conductoras, rompiendo las trayectorias de conducción entre ellas y generando como consecuencia un cambio en la resistencia eléctrica del material polimérico [5-24, 31-32]. De esta manera Partridge y Col. [60], han estudiado la respuesta entre polímeros conductores intrínsecos y

extrínsecos, encontrando factibilidad de los segundos por sus parámetros de sensado y su facilidad de elaboración. Por su parte Li y Col. [56], han investigado compuestos de PS/NC como candidatos para la detección de gases, concluyendo que la forma de respuesta de los materiales compuestos está influenciada por factores externos, como la temperatura, la presión de vapor y concentración del disolvente; además de factores internos que incluyen el contenido de NC, características de desorción-absorción del disolvente, el peso molecular y la distribución de peso molecular de la matriz polimérica. De igual manera Zhang y Col. [55], han estudiado compuestos de PS/NTCPM para el sensado de una mezcla de vapor de THF con agua, para determinar la influencia de la humedad en este tipo de compuestos.

Por otro lado, se ha evidenciado que el grado de hinchamiento en este tipo de materiales, depende principalmente de la naturaleza del disolvente y de su afinidad con la matriz del compuesto polimérico. Esta afinidad generalmente se relaciona con el parámetros de solubilidad de Hildebrand, este corresponde al par polímero-disolvente como lo indican Belamares y Col. [14]. En trabajos recientes, esos parámetros se han intentado utilizar para modelar y predecir los cambios de resistencia cuando compuestos poliméricos son expuestos a vapores de diferentes COVs tal es el caso de Dong y Col.[34], quienes basándose en este parámetros investigaron la respuesta de compuestos de PBMA/NC a varios disolventes entre los que se encuentran THF, tolueno, acetona y cloroformo; encontrando a este sistema adecuado para la detección de dichos disolventes, sin embargo, los tiempos de respuesta y relajación que obtuvieron son del orden de minutos.

Debido a la infinidad de aplicaciones que presenta el PS, se clasifica como un polímero común y muy comercial, es por ello que en trabajos recientes se ha investigado principalmente en compuestos con copolímeros para la detección de gases [11, 15-17]. De especial interés ha sido el desarrollo de sensores para detectar acetona, por las razones mencionadas anteriormente. No obstante, derivado de la comparación de los parámetros de solubilidad del poliestireno y de la acetona, se concluye que no son tan compatibles. Una posibilidad de mejorar la compatibilidad y por tanto la capacidad de detección, adicional a la copolimerización y el mezclado, es manipulando la estructura del polímero.

El 4-Cloropoliestireno (4-CIPS), puede ser una alternativa con mayor sensibilidad de detección a la acetona que el PS. En un trabajo de Castro y Col. [11], se realizó un estudio del efecto de la polaridad de la matriz en compuestos poliméricos a base de derivados de poliestireno (incluyendo al PS mismo y al 4-CIPS con negro de carbono), en la concentración crítica. Para ello se evaluaron, entre otras características, la constante dieléctrica de los polímeros puros resultando, como era de esperarse, un valor más alto para el 4-CIPS (Tabla 3.2).

Bajo este principio se han desarrollado infinidad de arreglos de sensores con diversas matrices poliméricas en base a la(s) especie(s) que se pretenda(n) detectar y/o cuantificar, dando origen a los dispositivos conocidos como “narices electrónicas”, cuyo nombre deriva de su actividad de emular el sentido del olfato [10, 22-24].

Por lo anterior, para éste trabajo de investigación se propuso que compuestos poliméricos de 4-CIPS con igual porcentaje en volumen de negro de carbono, serían más sensibles a disolventes más polares que aquellos compuestos de PS, de una serie de 4 diferentes disolventes (entre ellos la acetona), debido a la naturaleza más polar del 4-CIPS en comparación con el PS elegidos acorde a los parámetros de solubilidad de Hildebrand (Tabla 3.5).

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA

Para cumplir con el objetivo del proyecto, se desarrollaron las actividades indicadas en el siguiente diagrama, las cuales se describen a detalle en cada uno de los apartados del capítulo, incluyendo los materiales, equipos y procedimientos involucrados para su realización.

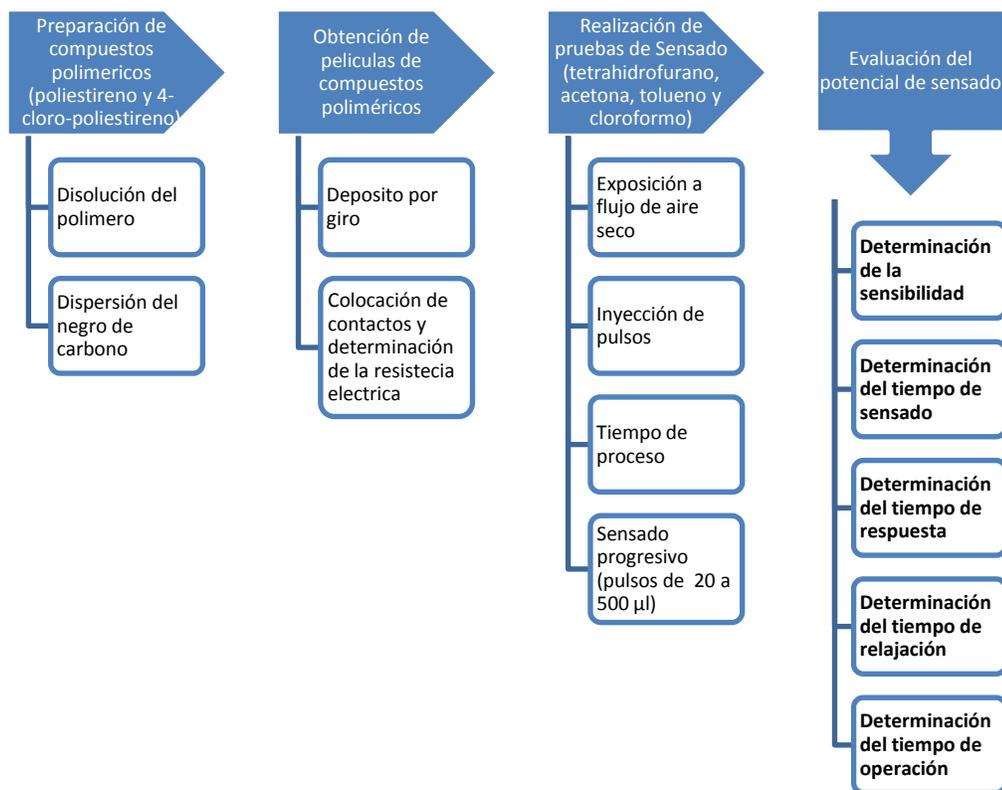


Figura 4.1. Diagrama de flujo para la obtención y evaluación de la capacidad de sensado de películas de compuestos poliméricos.

4.1. Obtención de matrices poliméricas (PS y 4-CIPS).

Los polímeros utilizados como matrices poliméricas, es decir, tanto el PS como el 4-CIPS se obtienen bajo las mismas condiciones y mediante el mecanismo de radicales libres, en un medio libre de disolvente y utilizado peróxido de benzoilo como iniciador químico mediante el siguiente procedimiento para ambos.

El inhibidor se eliminó del monómero comercial, haciéndolo pasar a través de una columna empacada preparada con alúmina básica tipo WB2 para cromatografía, posterior a ello el monómero se coloca en un matraz de dos bocas, a un sistema de reflujo en baño de aceite, se adiciona el iniciador y se hace pasar un flujo bajo de N_2 para eliminar el aire del sistema. Se inicia el tratamiento isotérmico del sistema para permitir la termólisis del iniciador, en tres diferentes etapas: la primera fue a $70^\circ C$ por 8 horas, tiempo después del cual se aumenta a $85^\circ C$ por 6 horas y por último a $110^\circ C$ también por 6 horas. El polímero obtenido se disuelve en THF y se purifica por posterior precipitación con metanol, obteniéndolo como un sólido blanco el cual se filtra por gravedad y finalmente se seca al vacío por 48 horas antes de su uso.



Figura 4.2 Esquema que muestra la etapa de purificación del 4-CIPS con metanol y el filtrado del mismo.

4.1.1. Caracterización.

A las matrices anteriormente obtenidas se les realizó caracterización por espectroscopia de infrarrojo y por DSC.

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) en un equipo FTIR modelo Prestige 21, marca Shimadzu, los resultados están dados en número de onda (cm^{-1}). Mientras para la caracterización térmica, se hizo uso de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido. Este análisis se llevó a cabo en módulo modelo SDT Q 600 de TA Instruments, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

4.2. Preparación de compuestos poliméricos (PS/NC Y 4-CIPS/NC)

Ambos compuestos poliméricos se obtienen mediante la técnica **de mezclado en disolución**, la cual consiste en adicionar y dispersar el negro de carbono al polímero disuelto en un baño ultrasónico marca Elma, Modelo Transsonic TI-H-S.

4.2.1. Disolución del polímero

Para disolver los polímeros con los que se trabaja (PS y 4-CIPS), se utiliza un disolvente afín como lo es el THF, el cual se encuentra dentro de los disolventes utilizados en el proceso de sensado. Para ello, se hace uso de la Tabla 3.5; estas tablas son de gran utilidad, si no hay interacciones específicas como son puentes de hidrógeno, un polímero será soluble en un disolvente cuando la diferencia de δ sea menor que $1\text{ cal}/\text{cm}^3$.

Experimentalmente se colocan en un matraz de bola, la cantidad correspondiente de polímero en función del peso de compuesto polimérico a obtener (Ver Tabla 4.1 para cantidades) y un volumen de disolvente de 100 mL. El matraz se coloca en baño ultrasónico marca Elma, Modelo Transsonic TI-H-S por 30 minutos, a 35 kHz al 25 % de potencia, condiciones y tiempo necesario para la completa disolución del polímero.

4.2.2. Dispersión de negro de carbono

La dispersión del negro de carbono se lleva a cabo mediante la incorporación gradual y homogénea, en lapsos de 30 minutos, del peso correspondiente al 8.7% V/V de NC Vulcan XC72 (Tabla 4.1), a la disolución de cada polímero. La adición se realiza manteniendo la disolución del polímero en agitación en el baño ultrasónico; una vez incorporado la totalidad del negro de carbono, la agitación ultrasónica se mantiene por un periodo de 16 h a 75 kHz al 50% de potencia, manteniendo constante la temperatura (25°C) a lo largo del tiempo. Obteniendo de esta manera la disolución del compuesto polimérico correspondiente.

Los dos compuestos poliméricos se preparan con la misma cantidad de disolvente, por lo que la viscosidad de la disolución es dependiente solo de la densidad del polímero, siendo muy semejantes.

Tabla 4.1. Relación de pesos y volúmenes para la preparación de los compuestos poliméricos/NC al 8.7% V/V.

	NC Vulcan XC72R	PS	4-CIPS	Material Compuesto	THF (mL)
<i>Densidad</i>	1.8	1.048	1.22		
<i>m PS(g)</i>	0.7032	4.2968		5.00	175
<i>m 4CIPS(g)</i>	0.6163		4.3837	5.00	175
<i>% Peso PS</i>	14.06	85.94		1.00	
<i>% Peso 4CIPS</i>	12.33		87.67	1.00	
<i>V (cm³)PS/NC</i>	0.3907	4.1000		4.4906	
<i>V (cm³)4CIPS/NC</i>	0.3424		3.5932	3.9355	
<i>%V NC/PS</i>	8.70	91.3000		100.00	
<i>%V NC/4CIPS</i>	8.70		91.3000	100.00	

4.3. Obtención de películas de compuestos poliméricos.

Una vez que se tienen los compuestos poliméricos en disolución, el método para obtenerlos en forma de películas es mediante el depósito de dichas disoluciones y evaporación del disolvente

utilizado. Una posibilidad y la utilizada en este trabajo, es a través de la técnica de depósito por giro sobre sustratos de acetato de celulosa. Con las películas obtenidas, se llevó a cabo la colocación de contactos de pintura de plata coloidal sobre ellas para poder tener conducción eléctrica y por último poder realizar la caracterización eléctrica de dichas películas (sensores) mediante la determinación de su resistencia eléctrica con un óhmetro.

4.3.1. Depósito por giro.

El acondicionamiento dado a los sustratos previo a su uso consiste en lavarlos con una solución de agua y jabón muy diluida, secarlos, lavarlos en el ultrasonido por 5 minutos en etanol, y finalmente secarlos.

El procedimiento de depósito de las películas (Figura 4.3), consiste en colocar el sustrato de acetato de celulosa con dimensiones de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ sobre el porta muestras, y cubrir la superficie de éste con la disolución del compuesto polimérico (0.5mL), después de lo cual se hace girar el porta muestras a una misma velocidad para todas las películas, provocando el esparcimiento del compuesto polimérico por fuerza centrífuga además de la volatilización del disolvente, dando lugar a la formación de una película del compuesto polimérico con una resistencia eléctrica dada, la cual es función del área y espesor de la película obtenida.

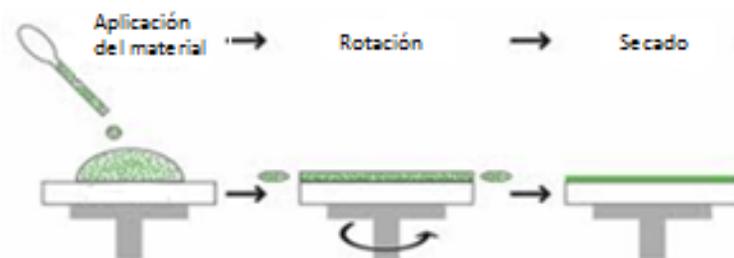


Figura 4.3. Esquema del depósito por giro.

Manteniendo los parámetros arriba mencionados constantes, la resistencia eléctrica de las películas solo es función del número de capas depositadas, para lo cual se repite el procedimiento de la técnica de depósito por giro el número de veces necesarias para obtener películas con resistencias aproximadas de 10, 50 y 100 k Ω de ambos compuestos poliméricos. A mayor número

de capas depositadas en una película, menor es la resistencia de la misma, y dada la relación inversa con la conductividad, ésta es mayor. Así pues, las películas de resistencias aproximadas a 10 k Ω , son las que se realizan con un mayor número de depósitos, seguidas de las de 50 y por último las de 100 k Ω .

4.3.2. Colocación de contactos.

La colocación de contactos consiste en posicionar dos bandas paralelas de pintura de plata coloidal (marca Spi suministrada por Electron Microscopy), a una distancia de 1.5 cm de separación entre ellas y de grosor aproximado de 0.5 mm (Figura 4.4), dejando secar por 20 minutos aproximadamente; tiempo después del cual se sometieron a secado al vacío durante 48 horas con la finalidad de eliminar el disolvente remanente y no tener una lectura errónea en la resistencia de las películas. De esta manera el área de compuesto polimérico expuesta al sensado es aproximadamente de 1.5 x 2.5 cm².

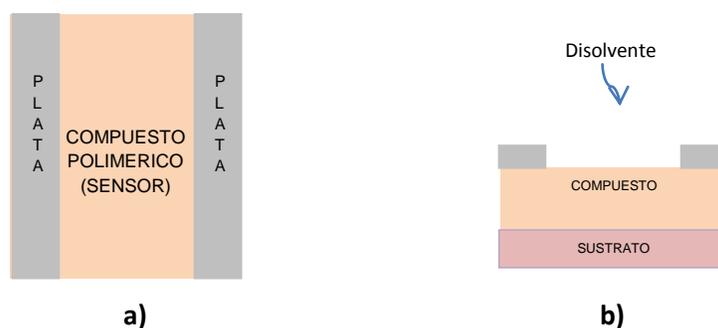


Figura 4.4. Esquema de película polimérica depositada sobre acetato de celulosa con contactos de Ag: a) vista superior y b) vista transversal.

4.3.3. Resistencia eléctrica de capas depositadas.

La medición de la resistencia eléctrica de cada una de las películas, se hizo mediante un multímetro digital marca ASYC II, modelo, en modo resistencia.

4.3.4. Selección de muestras para sensado.

De las películas elaboradas para cada compuesto polimérico se seleccionaron tres series con 4 películas cada una de resistencia semejante, para poder realizar las pruebas de sensado de los 4 disolventes propuestos con la variación mostrada en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Relación de series de películas seleccionadas para la realización de sensados.

COMPUESTO		DISOLVENTE
PS / NC	4CIPS / NC	
Serie 1 10 $\Omega \pm 0.84$	Serie 1 10 $k\Omega \pm 2.2$	Acetona
		Cloroformo
		THF
		Tolueno
Serie 2 50 $k\Omega \pm 2$	Serie 2 50 $k\Omega \pm 4.9$	Acetona
		Cloroformo
		THF
		Tolueno
Serie 3 100 $k\Omega \pm 18$	Serie 3 100 $k\Omega \pm 10.9$	Acetona
		Cloroformo
		THF
		Tolueno

4.4. Sensado de disolventes.

El sensado o detección consiste en la obtención de la señal eléctrica del proceso de respuesta (cambio en la resistencia) de un sensor resistivo (compuestos poliméricos) al ser expuesto a un compuesto orgánico volátil como es un disolvente al cual es sensible. Dando como consecuencia el hinchamiento de la matriz polimérica y por tanto la desconexión de las rutas de conducción, provocado con ello el aumento de la resistencia del compuesto.

4.4.1. Exposición a flujo de aire seco

El equipo en el cual se realizan las pruebas de sensado, se muestra en la Figura 4.5.

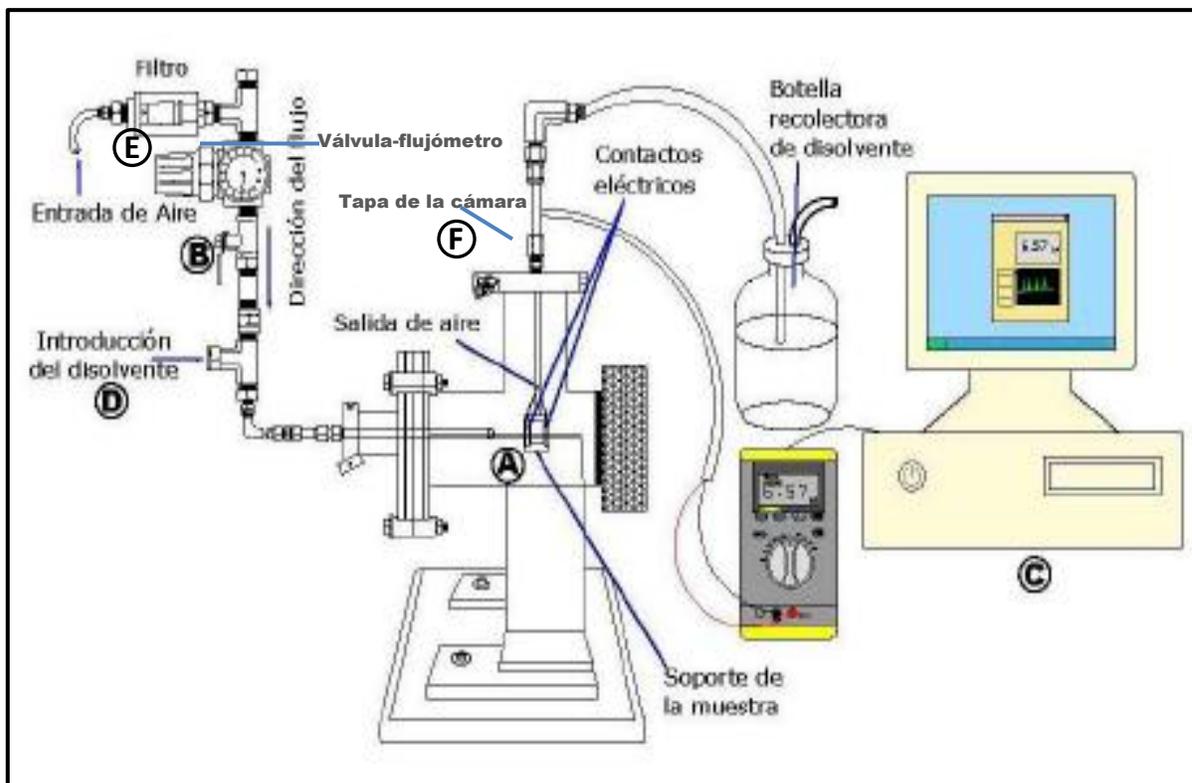


Figura 4.5. Esquema del dispositivo para pruebas de sensado.

Dicho dispositivo o cámara de sensado fue desarrollada en el LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química-UAEM) con materiales de acero inoxidable, con conexiones a aire seco, salida y recuperación de disolventes a través de mangueras de polipropileno. La entrada de aire seco que puede regularse mediante un flujómetro, se le adaptó una unión por la cual se inyecta el disolvente; así pues esta entrada llega a las películas de los compuestos poliméricos en un ángulo de 90 °. Las películas se colocan sobre un soporte que cuenta con contactos eléctricos y sobre los que se acoplan los contactos de plata de las películas. La señal eléctrica se mide con un multímetro marca Radioshack con interfase para computadora, el cual manda los datos en función del tiempo mediante el software Meter View 1.0 a una computadora para su almacenamiento como archivo de texto.

4.4.2. Sensado Progresivo

La modalidad de sensado en la que se trabajó es el sensado progresivo, el cual consiste en inyectar cantidades crecientes de disolvente de manera continua [11,40]; es decir, volúmenes de 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 y 500 μL ; una vez que la resistencia del sensor es constante. El procedimiento seguido para el sensado se describe a continuación haciendo uso de la Figura 4.5 arriba esquematizada:

- Se coloca el sensor sobre el soporte A, ubicando los contactos de plata sobre los contactos metálicos del soporte.
- Se coloca la tapa de la cámara F, en la cual se sitúa el soporte, de acuerdo a las marcas guías para ello, y se cierra con la abrazadera.
- Se enciende el multímetro en modo óhmetro, se presionan de manera simultánea los botones “select” y “range” para activar el modo auto RS232, previo a ello, en la PC debe haberse abierto el programa Meter View 1.0.
- Se abre la válvula D de la figura 11, para abrir la alimentación de aire seco, regulando el flujo a 5 l/min mediante la válvula-flujómetro E.
- Una vez estabilizada la resistencia inicial del sensor, es decir, que ya no hay variación, se inician las mediciones en el software.
- Se aplica el pulso correspondiente (inyección de la cantidad específica de disolvente) y se monitorea la señal.
- En cuanto se alcanza una resistencia constante se realiza el siguiente pulso y así sucesivamente hasta completar los 9 pulsos de las cantidades propuestas en el trabajo.

4.4.3. Evaluación de la capacidad de sensado

Con las lecturas obtenidas en el apartado anterior, se determina la capacidad de sensado mediante el análisis de los parámetros: sensibilidad, tiempo de respuesta, tiempo de relajación y tiempo de operación. Esto se puede obtener en base a la metodología descrita en la sección 3.1.3. A continuación se muestra el procedimiento con un experimento característico obtenido en este trabajo (Figura 4.6).

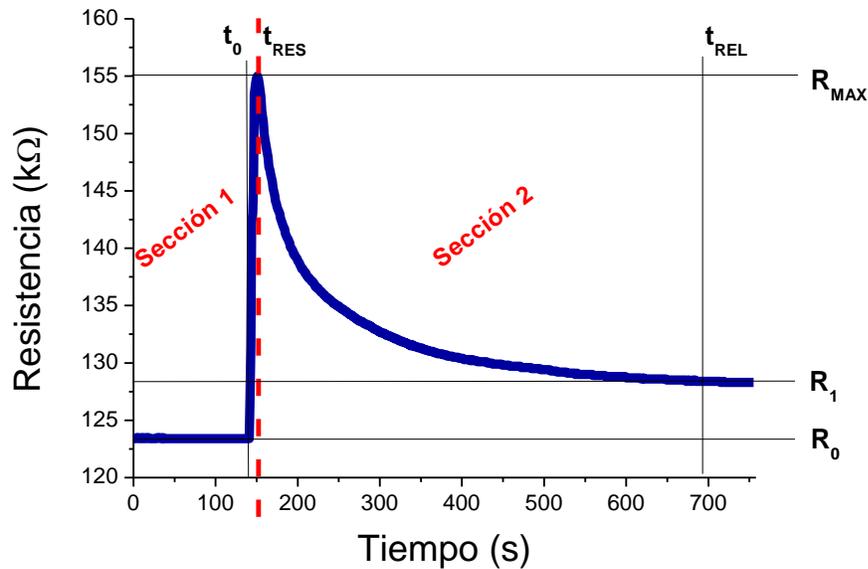


Figura 4.6. Respuesta en la resistencia eléctrica del compuesto de PS/NC a vapor de tolueno a 3600 ppm. La línea t_{RES} define la sección 1 (de absorción) y 2 (de desorción). Experimento de sensado realizado en LIDMA.

De esta señal, los parámetros se determinan de la siguiente forma:

- A. % Sensibilidad (%S). La sensibilidad se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\%S = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100 = \frac{R_{MAX} - R_0}{R_0} \times 100 = \frac{155 - 141}{141} \times 100 = \mathbf{9.9290}$$

- B. Tiempo de respuesta (t_{RES}). Es el tiempo necesario para alcanzar el 90% de la variación de la resistencia ($R_{MAX} - R_0$), es decir,

$$\begin{aligned} t_{RES} &= ((0.9 (\Delta R)) + R_0) - t_0 = ((0.9(R_{MAX} - R_0) + R_0)) - t_0 \\ &= ((0.9(155 - 123.4) + 123.4) - 141 = (28.44 + 123.4) - 141 \\ &= (151.84) - 141 = 146.5 - 141 \\ &\mathbf{t_{RES} = 5.5 s} \end{aligned}$$

-
- C. Tiempo de relajación (t_{REL}). Es el tiempo requerido para la desorción del disolvente, es decir, para llegar al 10% de la Resistencia inicial o R_0 .

$$\begin{aligned}t_{REL} &= ((0.1 \Delta R) + R_0) - t_{MAX} = ((0.1 (R_{MAX} - R_0) + R_0)) - t_{MAX} \\ &= ((0.1(155 - 123.4)) + 123.4) - 151 = (3.16 + 123.4) - 151 \\ &= (126.56) - 151 = 715 - 151\end{aligned}$$

$$t_{REL} = 564 \text{ s}$$

- D. Tiempo de operación (t_{OPE}). Es el tiempo de vida que tiene una película sin modificar su respuesta en el proceso de sensado consecutivo.

5. CAPÍTULO V. RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1. Caracterización de las matrices poliméricas.

En la Figura 5.1 se muestran los espectros de IR obtenidos para ambas matrices poliméricas.

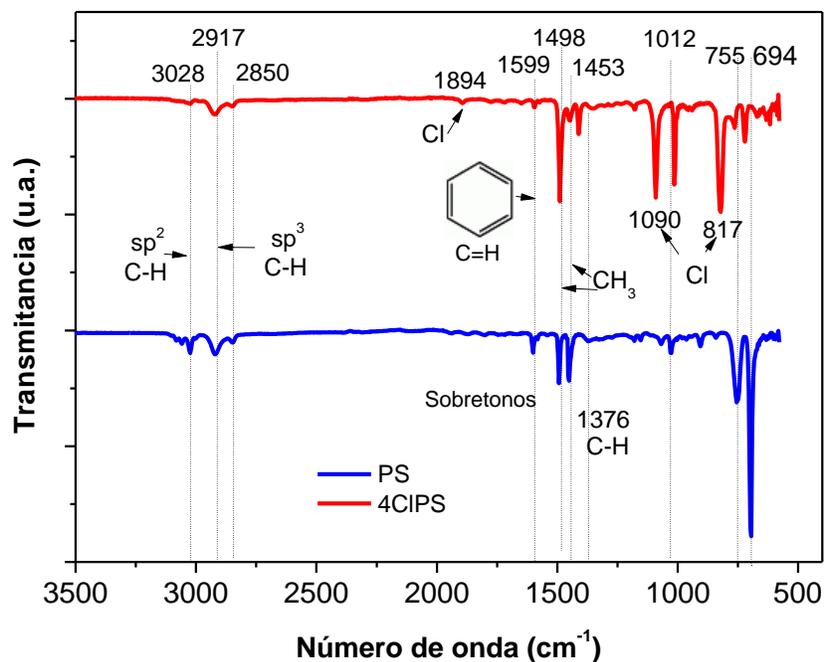


Figura 5.1. Espectro de IR de PS y 4CIPS y sus respectivos monómeros.

El poliestireno, al ser un compuesto aromático, presenta vibraciones para los enlaces C – H y C = C. Distribuidas de la siguiente forma: en la región de 3100 a 3000 cm^{-1} se presentan las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico para el enlace C – H del anillo aromático. Aparecen dos señales características de las deformaciones asimétricas en 1498 y 1453 cm^{-1} y simétricas en 1376 cm^{-1} de los enlaces C – H de metilos y metilenos, grupos presentes en la cadena principal. En 1599 cm^{-1} se presenta una absorción característica de los enlaces C = C, correspondiente al anillo aromático.

En la región de 2000 a 1650 cm^{-1} se presentan sobretonos y señales características de las deformaciones fuera del plano de los enlaces C – H del anillo aromático. Esta región también es característica para conocer el patrón de sustitución que tiene el anillo aromático. Al tener la

unidad repetitiva del poliestireno un anillo monosustituido, se presentan cinco señales con orden decreciente de tamaño. De 1300 a 1000 cm^{-1} se presentan deformaciones en el plano de los enlaces C – H del anillo aromático, mientras que de 950 a 690 cm^{-1} se presentan las deformaciones de los enlaces C – H fuera del plano. Esta región también refleja el patrón de sustitución del anillo aromático, en el caso del poliestireno, existen dos señales igualmente intensas de 880 a 820 cm^{-1} .

En el caso de polímeros sustituidos en posición para-, en la región de 2000 – 1650 cm^{-1} (1864 cm^{-1}) se presenta una señal más intensa en un número de onda mayor que el menos sustituido, dos pequeñas señales de intensidad similar y una última de intensidad intermedia. La intensidad de estas señales para los diferentes espectros es diferente debido a los diferentes átomos sustituidos en el carbono cuatro del anillo bencénico [61]. También se presentan una señal típica relativa al enlace C – Cl, en 1090 cm^{-1} y una señal intensa en 817 cm^{-1} , acompañada de una menos intensa, típica de un anillo disustituido.

Referente a la caracterización por DSC en la Figura 5.2 se muestran los resultados de temperatura de transición vítrea, obtenidas para el PS y el 4-CIPS las cuales son de 104.3 y 128.17 °C respectivamente. De esta forma se corroboran los datos de la Tabla 3.3 con una ligera desviación, debido a las condiciones distintas de calibrado y de operación del equipo a la fecha, por lo que podemos considerar las características de los materiales en ella reportados.

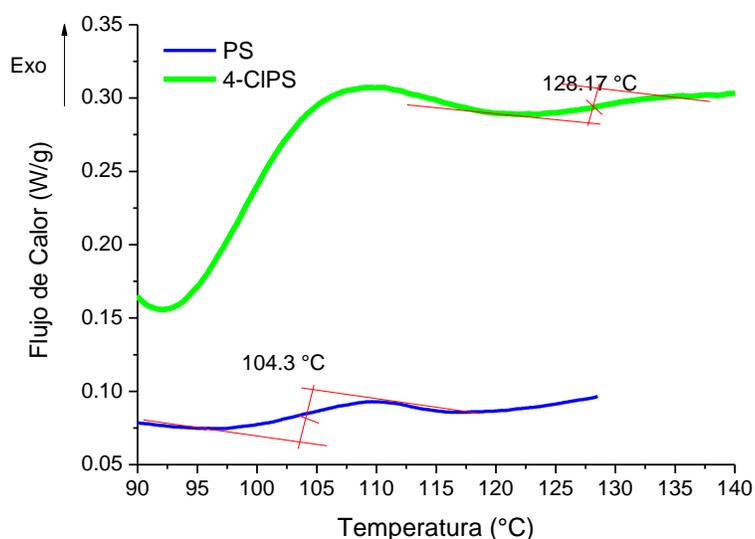


Figura 5.2. Termograma de PS y 4-CIPS. a) T_g PS = 104.3 °C y b) T_g 4-CIPS = 128.17 °C.

Considerando los resultados de la caracterización por IR y térmica realizada a los polímeros obtenidos y utilizados en la preparación de los compuestos poliméricos, los cuales concuerdan con los resultados mostrados por Castro y Colaboradores [12], por lo que se infiere que las características del PS y 4-CIPS son las que se buscan y por ello se tienen los materiales deseados.

5.2. Sensado de disolventes

La Figura 5.3 muestra la respuesta que tiene una película de 4-CIPS/NC en el sensado progresivo de tolueno, es decir, al ser expuesto a volúmenes crecientes de éste. Se observa que la respuesta del compuesto y en general de los compuestos poliméricos con NC, es función del volumen de disolvente al cual se exponen. Todos los parámetros de sensado obtenidos en el presente trabajo derivaron de diagramas de este tipo, donde se analiza el cambio de la resistencia de cada señal, del material en función del tiempo durante el sensado.

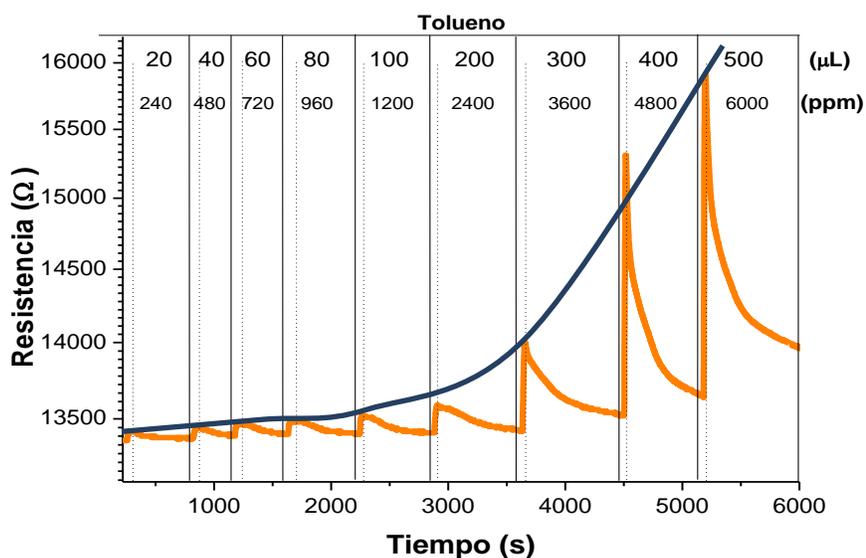


Figura 5.3. Señal de salida de un sensado progresivo de Tolueno en 4-CIPS/NC, en el cual se observa la dependencia de la sensibilidad con la cantidad de disolvente sensado. Las líneas punteadas definen las zonas de absorción y desorción.

Mediante estas gráficas se pueden derivar curvas de calibración, es decir, los patrones para el reconocimiento y cuantificación de los disolventes utilizados tal como lo muestra la línea azul,

constituida por la tendencia de que muestran las máximas resistencias alcanzadas en los distintos pulsos de los sensores progresivos. Con lo cual se podría determinar cualquier concentración a la que sea expuesta una película de compuesto polimérico.

5.2.1. Porcentaje de sensibilidad

En las gráficas abajo mostradas se observa el comportamiento que tiene la sensibilidad o respuesta de cada compuesto polimérico frente a cada uno de los disolventes a los cuales fue expuesto para su detección (acetona, tetrahidrofurano, cloroformo y tolueno).

5.2.1.1. PS/NC

En esta sección, se presenta un estudio comparativo de la respuesta al sensor para cada serie de películas de PS/NC, es decir, para cada una de las resistencias manejadas. De esta manera la Figura 5.4, muestra la respuesta al sensor de las capas de menor resistencia (10 k Ω) ante los cuatro disolventes utilizados.

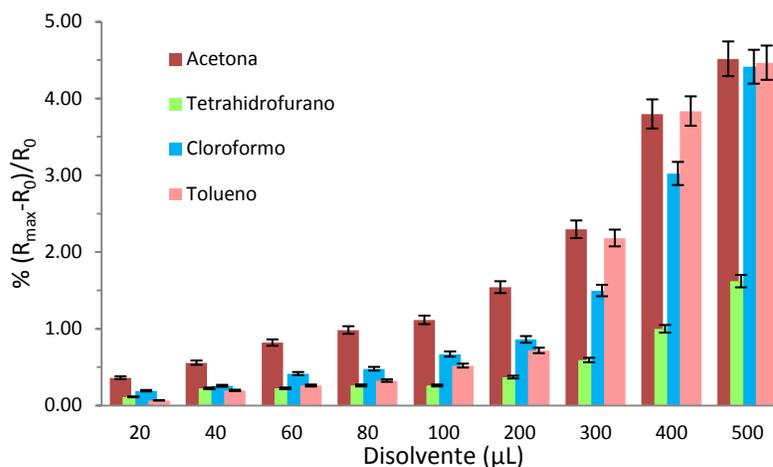


Figura 5.4. Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 k Ω .

Se puede observar que estas películas muestran una tendencia exponencial al aumentar la concentración del disolvente y que presentan mayor sensibilidad a acetona, seguida de

cloroformo en el intervalo de volumen de 20 a 200 μL , por arriba de este volumen, el orden de sensibilidad cambia siendo menos sensibles a THF, luego CHCl_3 , Tol y más sensitivas a acetona.

De manera semejante a la anterior, en las Figuras 5.5 y 5.6 se muestra la respuesta al sensado de películas del mismo compuesto (PS/NC) con resistencias iniciales aproximadas de 50 y 100 $\text{k}\Omega$ respectivamente.

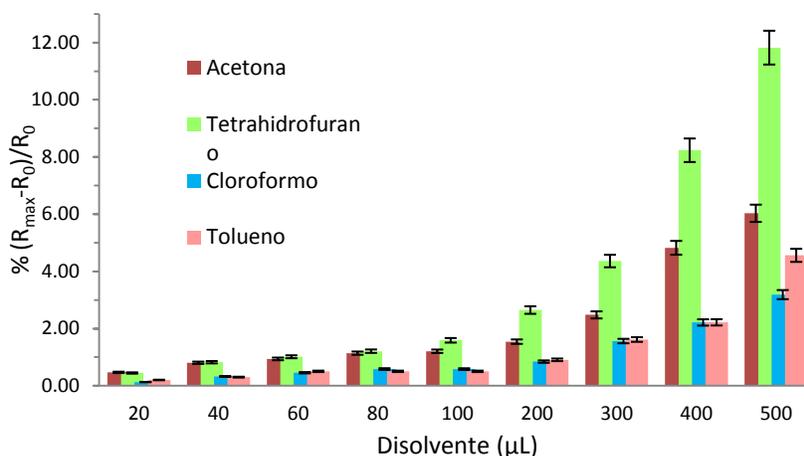


Figura 5.5. Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 $\text{k}\Omega$.

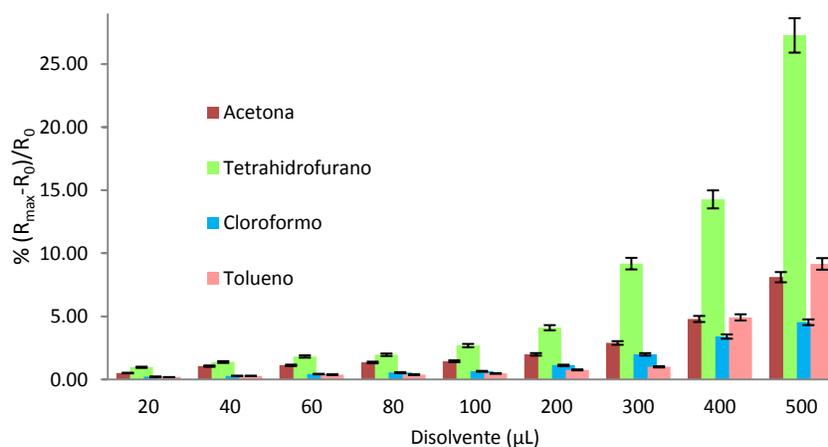


Figura 5.6. Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 $\text{k}\Omega$.

Se observa que a medida que aumenta la resistencia eléctrica de las películas, estas responden mejor al tetrahidrofurano pues su sensibilidad también aumenta, contrario a lo que sucede con el tolueno. Por ello en cada una de las series de películas, el orden de sensibilidad hacia los disolventes cambia, en función del volumen de disolvente sensado; mientras que en la Figura 5.6 el orden de respuesta de las películas para el intervalo de volúmenes de 20 a 300 μL , es mayor para THF, seguido de acetona, cloroformo y por último menor a tolueno; sin embargo, la tendencia creciente en sensibilidad para volúmenes de 400 μL en adelante es THF, tolueno, acetona y cloroformo. En general, la sensibilidad es mayor para películas con resistencia de 100 $\text{k}\Omega$, y tomando como ejemplo al tetrahidrofurano y específicamente la mayor concentración, es decir, la de 500 μL se observa que la respuesta al pasar de 10 a 50 y por último a 100 $\text{k}\Omega$, es 7.3 y 17.14 veces mayor que la de 10 $\text{k}\Omega$ respectivamente, lo que claramente puede atribuirse a la influencia de la resistencia eléctrica inicial de las películas. En este sentido, en la Figura 5.6 para las películas de PS/NC con resistencia eléctrica de 100 $\text{k}\Omega$ la respuesta hacia tetrahidrofurano se hace visiblemente mayor que para el resto de los disolventes, conservándose prácticamente la tendencia que presentan los sensores de 50 $\text{k}\Omega$ en la Figura 5.5, pero siendo prácticamente el doble de sensible para el tetrahidrofurano.

5.2.1.2. 4-CIPS/NC

En las figuras correspondientes a esta sección, esto es, de la Figura 5.7 a la 5.9 se muestra la respuesta que tienen las películas de 4-CIPS/NC a los mismos disolventes utilizados para películas de PS/NC y con valores aproximados de resistencia eléctrica inicial de 10, 50 y 100 $\text{k}\Omega$, tal que su análisis respecto al apartado anterior, permite hacer una comparación del % de sensibilidad al cambiar la matriz polimérica del compuesto.

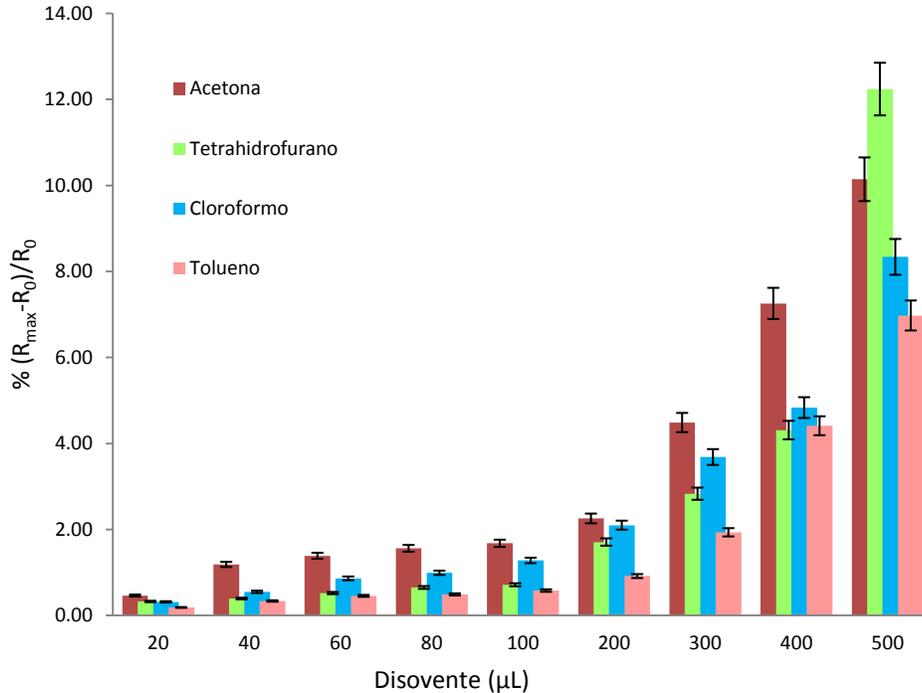


Figura 5.7. Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 kΩ.

La Figura 5.7 muestra la respuesta que presentan las películas de 4-CIPS con resistencia eléctrica inicial aproximada de 10 kΩ, ante el sensado progresivo de los disolventes utilizados, de tal forma que, se observa que el compuesto presenta mayor sensibilidad a acetona, siguiéndole de forma decreciente el cloroformo, tetrahidrofurano y tolueno (excepto para volúmenes superiores a 400 μL), este último siendo el menos sensible. Se puede ver que siguen el mismo comportamiento que las películas de PS/NC, es decir, una tendencia exponencial a medida que se incrementa el volumen de disolvente al que son expuestas.

La Figura 5.8 presenta los resultados para películas del mismo compuesto pero con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ.

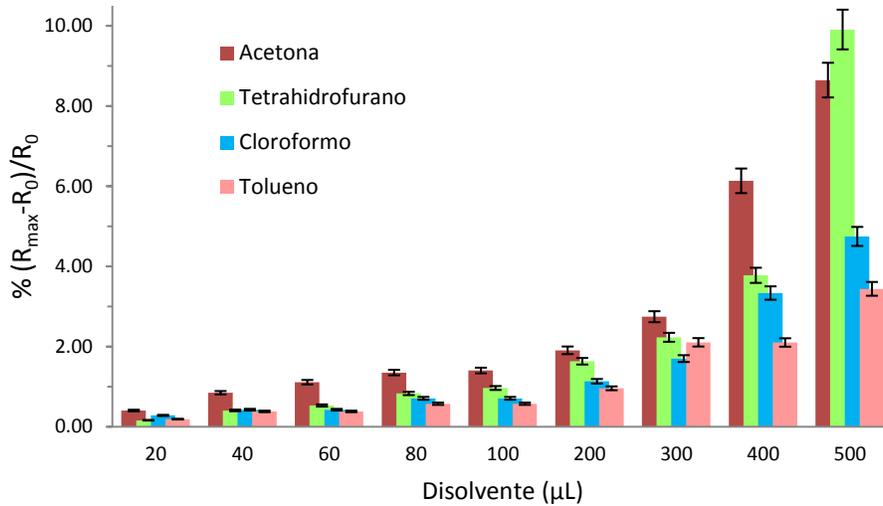


Figura 5.8. Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ

En ella se visualiza que al aumentar la resistencia de los sensores de 4-CIPS / NC de 10 a 50 kΩ, el compuesto continúa siendo más sensible y con mayor pronunciamiento hacia acetona (sin considerar el volumen de 500 μL) que al resto de los disolventes, pero la tendencia para los tres restantes cambia.

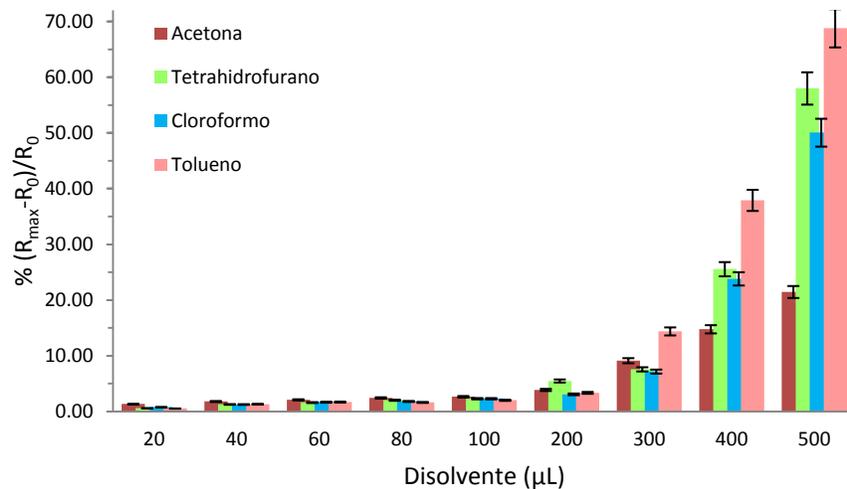


Figura 5.9. Perfiles de sensibilidad de disolventes sensados en películas de 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ.

Al llegar a las películas más resistivas Figura 5.9, la tendencia de sensibilidad cambia para el caso de volúmenes de 200 μL en adelante, presentando una tendencia a mayor sensibilidad a tolueno conforme aumenta el volumen, seguido de tetrahidrofurano, cloroformo y por último acetona; se invierte la sensibilidad en comparación con la serie de 10 $\text{k}\Omega$. Sin embargo, para concentraciones bajas de disolvente o menores a 100 μL , acetona y cloroformo continúan generando mejor respuesta del 4CIPS/NC.

Para explicar mejor el comportamiento de las dos series de compuestos poliméricos a las distintas resistencias y comparar mejor los resultados entre ellos, se consideró analizar cada uno de los parámetros a una sensibilidad arbitraria alrededor de 0.5%, mostrando los resultados en la Tabla 5.1 y la Figura 5.10.

Tabla 5.1 Sensibilidad del PS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

PS / NC	Serie1 10 $\text{k}\Omega$		Serie 2 50 $\text{k}\Omega$		Serie 3 100 $\text{k}\Omega$	
	μL	%S	μL	%S	μL	%S
Acetona	40	0.556	20	0.470	20	0.516
Cloroformo	80	0.478	60	0.456	80	0.544
Tolueno	100	0.518	60	0.505	100	0.482
THF	300	0.591	20	0.447	20	0.972

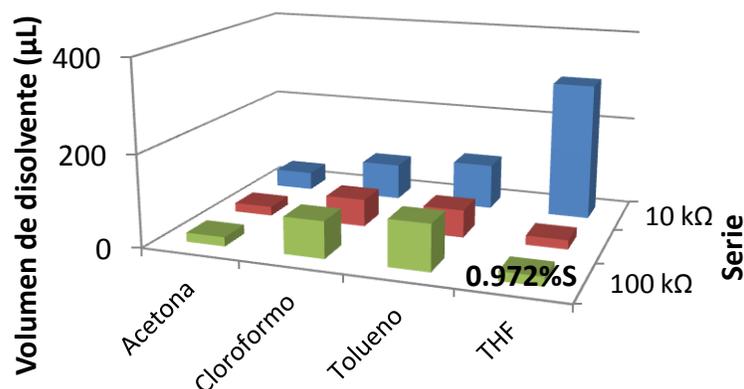


Figura 5.10. Sensibilidad del PS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.05 %S.

En primer lugar se inició el análisis con respecto al volumen de disolvente requerido para generar esa sensibilidad. Es decir, tomando como ejemplo la sensibilidad hacia acetona para la serie del PS/NC, se observa que se requiere mayor cantidad de este disolvente (40 μl) para la película de menor resistencia y volúmenes muy similares para las películas de mayor resistencia (20 μl). Un caso especial es el THF, para el que la película menos resistiva requiere de un volumen grande de éste (300 μl), mientras el volumen disminuye conforme se incrementa la resistencia de las mismas. De 300 μl decrece a 20 μl para la película de 50 k Ω y éste mismo volumen genera en la película de 100 k Ω una sensibilidad de prácticamente el doble al de referencia. Aunque no se evaluaron volúmenes menores a 20 μL , se puede inferir que las películas de 100 k Ω son más sensibles en general a todos los disolventes, como comportamiento general.

A similitud de la Tabla 5.1 y Figura 5.10 correspondientes a los compuestos de PS/NC, se realiza la comparación de la respuesta para las series de películas de 4-CIPS construyendo la Tabla 5.2 y la Figura 5.11.

Tabla 5.2 Sensibilidad del 4-CIPS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

4-CIPS / NC	Serie1 10 k Ω		Serie 2 50 k Ω		Serie 3 100 k Ω	
	μL	%S	μL	%S	μL	%S
Acetona	20	0.462	20	0.406	20	1.331
Cloroformo	40	0.548	40	0.426	20	0.784
Tolueno	100	0.578	80	0.575	20	0.541
THF	60	0.520	40	0.409	20	0.594

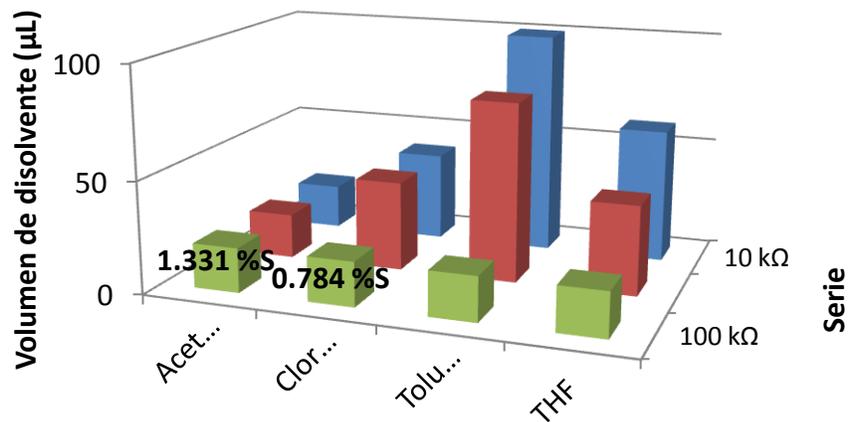


Figura 5.11. Sensibilidad del 4-CIPS/NC, en función del volumen requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

La misma tendencia presentada para las películas de PS/NC se observa para los compuestos de 4CIPS/NC, la serie de las películas más resistivas tienen mayor sensibilidad hacia los disolventes en general, destacando acetona y cloroformo; en tanto que para el PS/NC destacan primero THF y luego acetona esto a bajos volúmenes. Para la serie de películas más resistivas, sería conveniente establecer el volumen que genere la sensibilidad analizada.

5.2.2. Tiempo de respuesta

Para el parámetro de tiempo de respuesta, se siguió el mismo procedimiento que para el porcentaje de sensibilidad para reportar y analizar los datos, es decir, se muestran los gráficos de tiempo de respuesta respecto al volumen del pulso de todos los disolventes, para cada una de las series de PS/NC (Figuras 5.12 – 5.14) y de 4-CIPS/NC (Figuras 5.15 – 5.17).

5.2.2.1. PS/NC

En las Figuras 5.12 – 5.14 se puede ver el comportamiento que tiene el tiempo de respuesta en películas de PS/NC con resistencias eléctricas de 10, 50 y 100 kΩ, cada una de ellas en función a la concentración de los disolventes sensados.

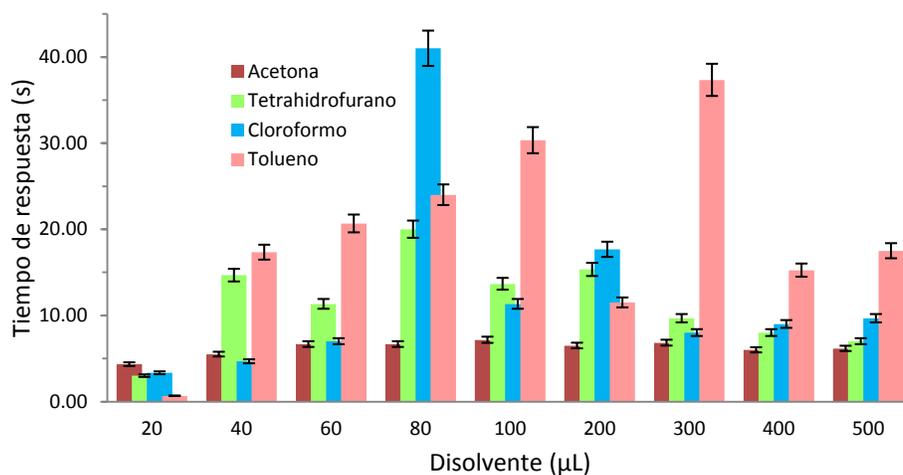


Figura 5.12. Tiempo de respuesta del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 kΩ hacia los disolventes sensados.

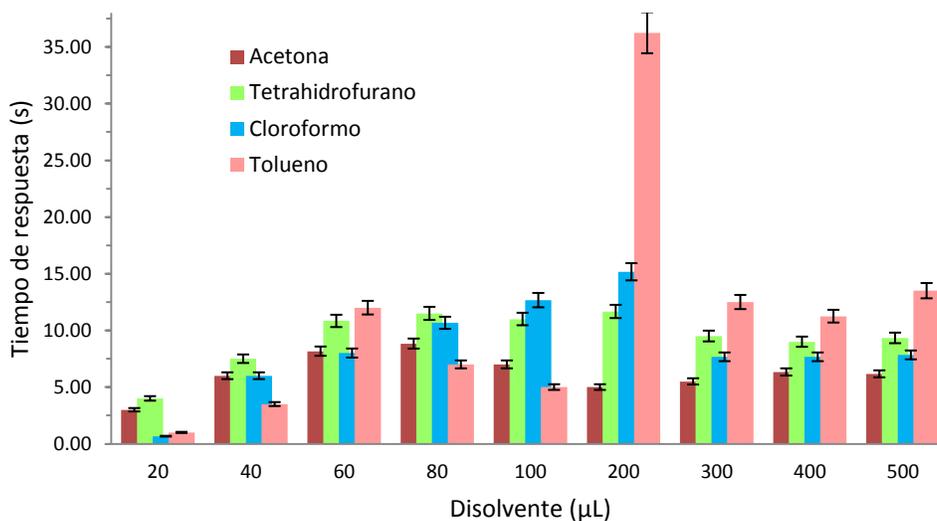


Figura 5.13. Tiempo de respuesta del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ hacia los disolventes sensados.

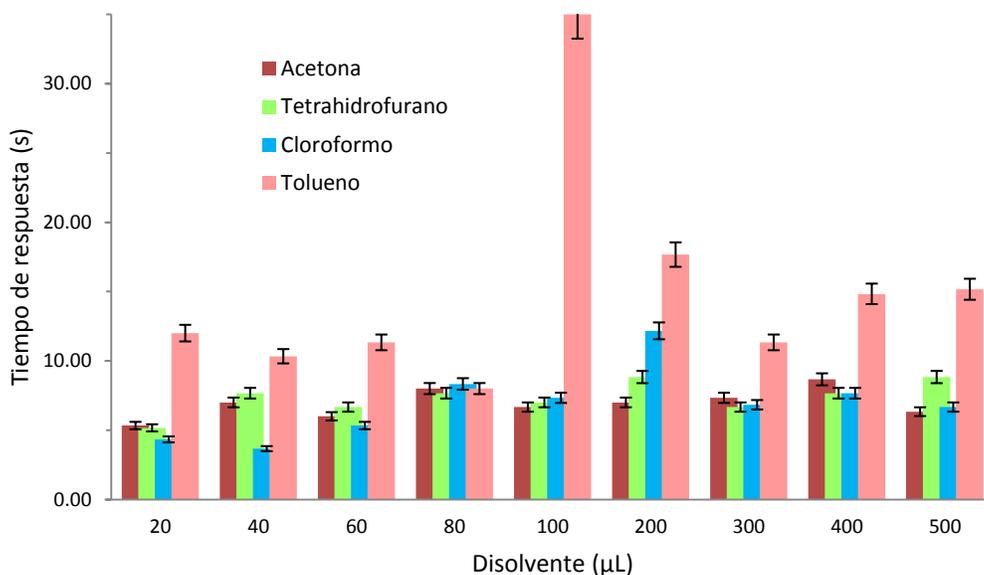


Figura 5.14. Tiempo de respuesta del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ hacia los disolventes sensados.

Se observa que la tendencia del tiempo de respuesta del compuesto de PS/NC es a disminuir y a hacerse casi constante para la mayoría de los disolventes. En general, a medida que aumenta la resistencia eléctrica de las películas, el tiempo de respuesta es menor a 9 segundos excepto para tolueno. Se puede apreciar en la Figura 5.10 que la acetona tiene un comportamiento casi constante.

Puede verse que este parámetro da una idea rápida de las concentraciones a las cuales hay un cambio en la sensibilidad del compuesto; por ejemplo, si consideramos el tolueno en la Figura 5.13 podemos anticipar que a volúmenes superiores de 200 μL, existe un cambio en la sensibilidad del material hacia éste disolvente y que se confirma en la Figura 5.5. Lo anterior sucede también para el cloroformo en la Figura 5.10, donde a partir de un volumen de 80 μL cambia la sensibilidad del disolvente y se corrobora en la Figura 5.4.

Por otro lado, se observa en general, que a mayor sensibilidad menor tiempo de respuesta y menor variación de éste y por supuesto de la matriz del compuesto.

5.2.2.2. 4-CIPS/NC

En las Figuras 5.15 -5.17 se presentan los resultados obtenidos para el tiempo de respuesta de los sensores realizados en películas de 4-CIPS/NC en las tres diferentes series de resistencia eléctrica.

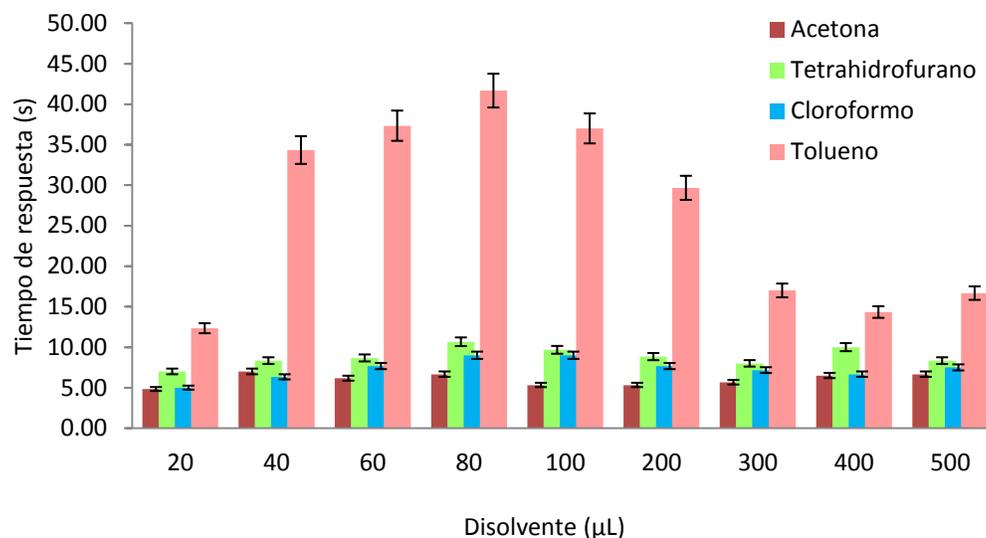


Figura 5.15. Tiempo de respuesta del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 kΩ hacia los disolventes sensados.

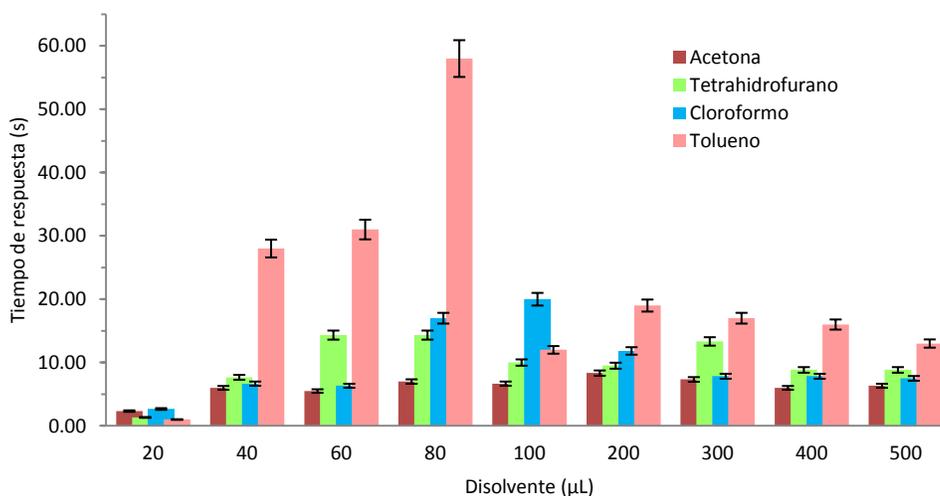


Figura 5.16. Tiempo de respuesta del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ hacia los disolventes sensados.

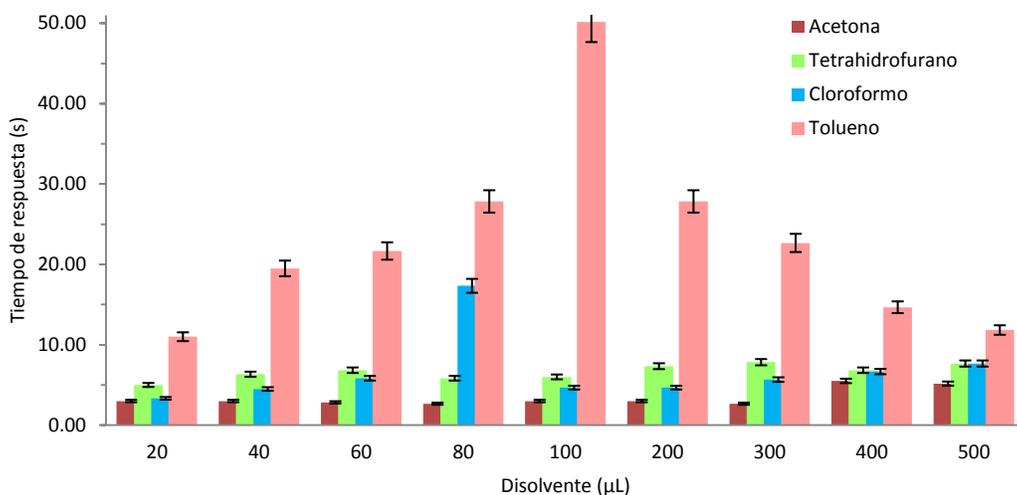


Figura 5.17. Tiempo de respuesta del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ hacia los disolventes sensados.

Podemos generalizar del comportamiento observado en las tres diferentes resistencias eléctricas, que el tolueno presenta los mayores tiempos de respuesta (superiores a 10 segundos), respecto al resto de los disolventes. Esto podría explicarse en parte, con base a la menor presión de vapor del tolueno en comparación con los tres disolventes restantes analizados en este trabajo. Según otros autores [56], como se está evaporando y arrastrando el disolvente con aire, un analito con esas características tarda más en llegar al sensor.

Por otra parte la cuestión de la compatibilidad/miscibilidad también influye en el tiempo de detección. Continuando con el mismo análisis, el orden de sensibilidad del compuesto de manera decreciente hacia los disolventes es acetona, cloroformo, THF y por último tolueno. Siendo la acetona en películas de 100 kΩ la que presenta los mejores tiempos de respuesta; es decir, menores a 3s y se mantienen casi constantes para todas las concentraciones, lo cual indica una respuesta muy rápida en comparación a trabajos previamente reportados [55-56, 58], las cuales manejan tiempos del orden de minutos, aspecto que se refleja en la mejora de las características de sensores, pues dentro de las aplicaciones los tiempos de respuesta más cortos son una ventaja.

De manera similar a la explicación de la sensibilidad para ambos compuestos poliméricos, en las Tablas 5.3 y 5.4, se muestran los tiempos de respuesta requeridos para alcanzar una sensibilidad aproximada de 0.05%. Se puede visualizar que se conserva la tendencia presentada por la

sensibilidad; esto es, que los disolventes más sensibles son los que presentan los menores tiempos de respuesta, siendo más pequeños para el caso del 4-CIPS/NC, al cual para la serie de 100 kΩ le toma solo 3 s alcanzar una sensibilidad casi tres veces mayor a la propuesta; es decir, la respuesta se podría considerar como inmediata. Mientras que al compuesto de PS/NC le toma más tiempo para responder al estímulo de acetona que para THF, al cual presenta la mayor sensibilidad. Es clara la tendencia general de ambos compuestos, donde a medida que aumenta la resistencia eléctrica de los sensores, aumenta la sensibilidad y disminuye el tiempo de respuesta, lo cual podría explicarse con la velocidad de hinchamiento, la cual es tan rápida que las partículas conductoras (partículas de NC) no tienen posibilidad de reacomodarse, debido a que las moléculas de disolvente interactúan de manera inmediata con las de polímero.

Tabla 5.3. Tiempo de respuesta del PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

PS / NC	Serie1 10 kΩ		Serie 2 50 kΩ		Serie 3 100 kΩ	
	s	%S	s	%S	s	%S
Acetona	5.50	0.556	3.00	0.470	5.33	0.516
Cloroformo	41.00	0.478	8.00	0.456	8.33	0.544
Tolueno	30.33	0.518	12.00	0.505	48.50	0.482
THF	9.67	0.591	4.00	0.447	5.17	0.972

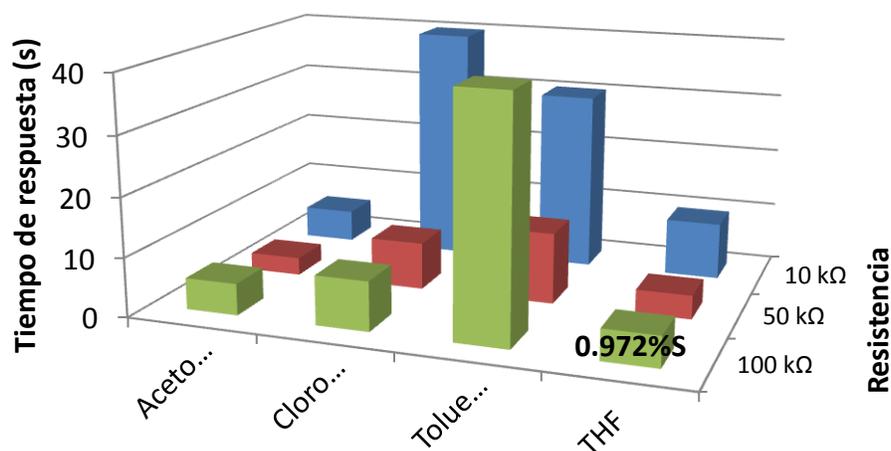


Figura 5.18. Tiempo de respuesta del PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

Tabla 5.4. Tiempo de respuesta del 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

4-CIPS / NC	Serie1 10 kΩ		Serie 2 50 kΩ		Serie 3 100 kΩ	
	s	%S	s	%S	s	%S
Acetona	4.83	0.462	2.33	0.406	3.00	1.331
Cloroformo	6.33	0.548	6.67	0.426	3.33	0.784
Tolueno	17.00	0.578	58.00	0.575	11.00	0.541
THF	37.00	0.520	7.67	0.409	5.00	0.594

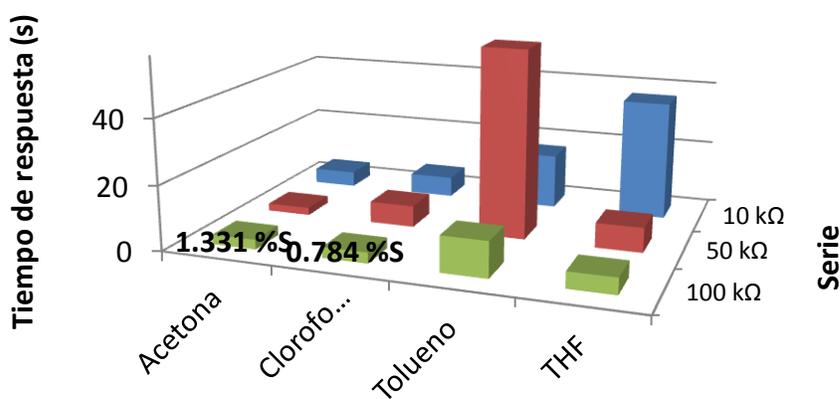


Figura 5.19. Tiempo de respuesta del 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

5.2.3. Tiempo de relajación

De igual manera que en los parámetros anteriores (% de sensibilidad y el tiempo de respuesta), en las Figuras 5.20 – 5.25 se presentan los resultados obtenidos para el tiempo de relajación en películas de los compuestos poliméricos con los que se trabaja, todos ellos en función de la concentración de los disolventes a detectar.

5.2.3.1. PS/NC

En las siguientes Figuras (5.20 – 5.22), se ilustra el tiempo de relajación o tiempo que les toma a las películas de PS/NC desorber los disolventes detectados antes de poder ser expuestos a un nuevo pulso.

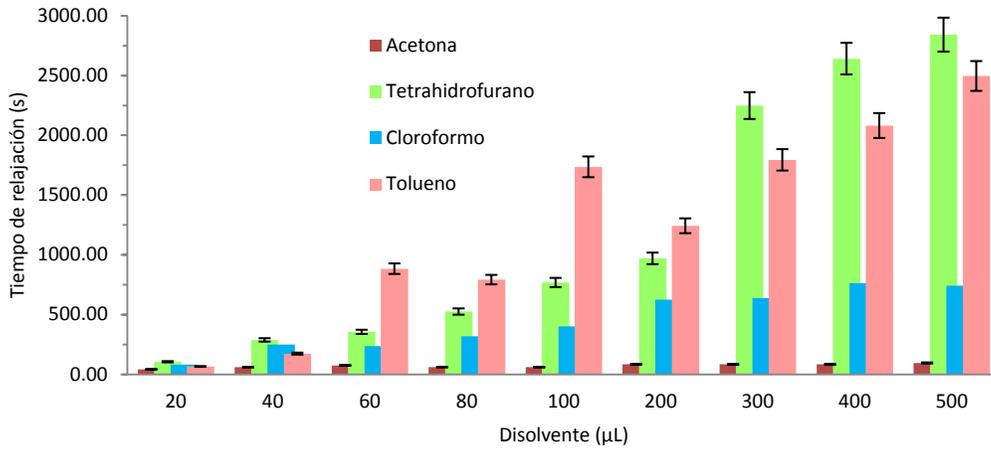


Figura 5.20. Tiempo de relajación del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 kΩ hacia los disolventes sensados.

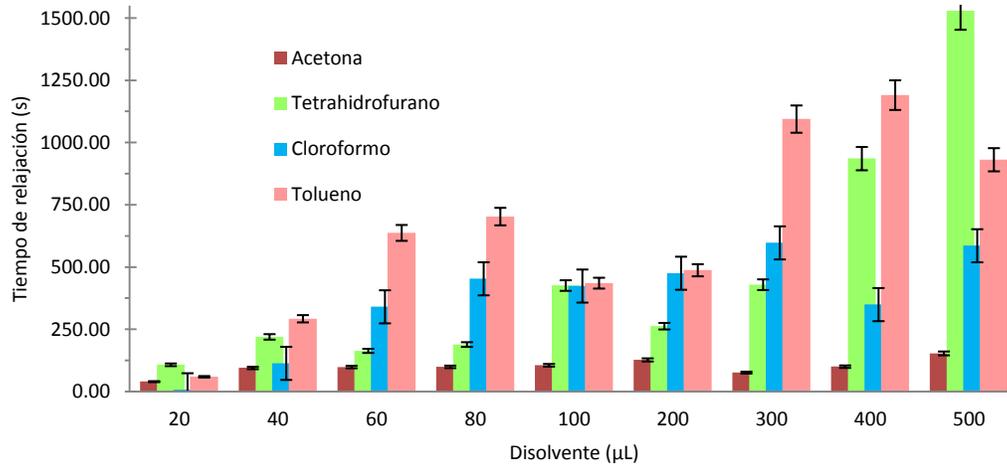


Figura 5.21. Tiempo de relajación del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 kΩ hacia los disolventes sensados.

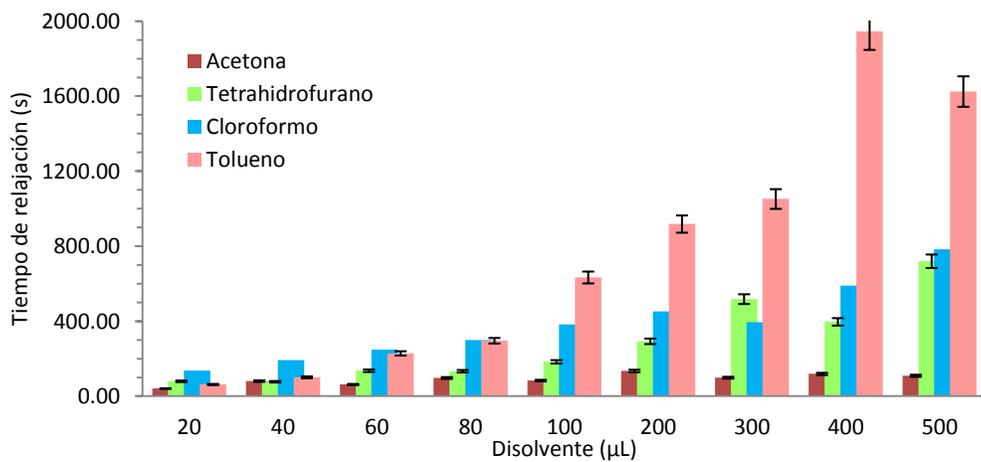


Figura 5.22. Tiempo de relajación del PS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ hacia los disolventes sensados.

Para este compuesto, el tiempo de relajación sigue la misma tendencia que presenta el tiempo de respuesta, es decir, a mayor resistencia eléctrica de los sensores, menor tiempo de relajación y además se mantiene casi constante para el caso de los disolventes a los cuales el compuesto es más sensible a bajas concentraciones, esto es acetona y cloroformo para la serie de 10 k Ω ; y acetona y THF para las series de 50 y 100 k Ω .

5.2.3.2. 4-CIPS/NC

Los resultados obtenidos para el 4-CIPS/NC se pueden ver en las Figuras 5.23 a 5.25.

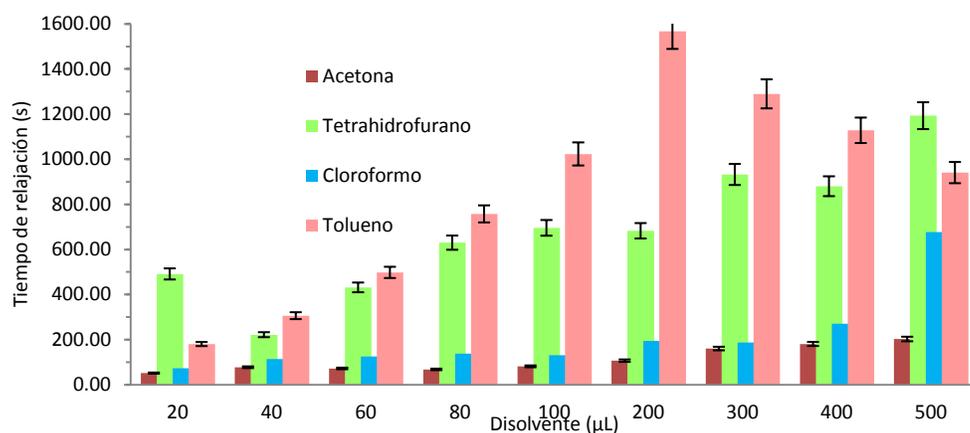


Figura 5.23. Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 10 k Ω hacia los disolventes sensados.

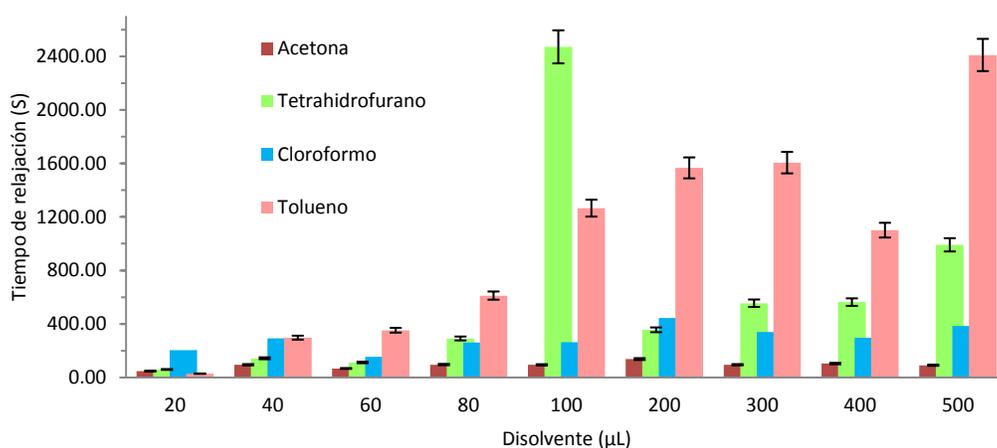


Figura 5.24. Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 50 k Ω hacia los disolventes sensados.

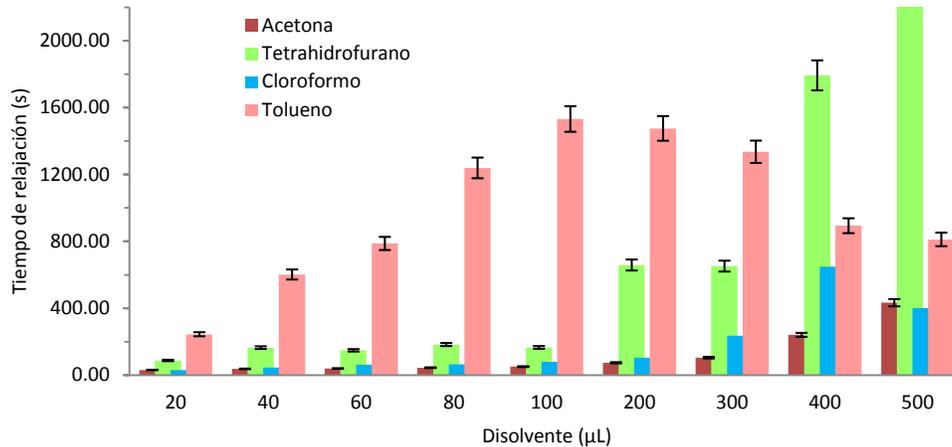


Figura 5.25. Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC con resistencia eléctrica inicial de 100 kΩ hacia los disolventes sensados.

A lo largo de las tres series de películas de 4-CIPS/NC el tiempo de respuesta presenta comportamiento similar al PS/NC, esto es, disminuye al aumentar la resistencia eléctrica de los sensores y el orden que sigue el tiempo de relajación de manera ascendente es acetona, cloroformo, THF y finalmente tolueno. Para todas las resistencias eléctricas de los sensores de 4CIPS/NC los disolventes que presentan menor tiempo de relajación y variación de éste a lo largo de los volúmenes sensados, son acetona y cloroformo con tiempos menores a 4 y 10 minutos para la serie 1 y la concentración más alta manejada respectivamente.

De forma global en las Figuras contenidas en este apartado, se observa que en ambos compuestos poliméricos el tiempo que les toma desorber un disolvente es función del volumen sensado; sin embargo, considerando los datos de la Tabla 5.5, en la cual se muestran las presiones de vapor para cada uno de los disolventes, podemos observar que el tiempo de relajación además de la naturaleza del disolvente, también se encuentra influenciado por la presión de vapor, de tal manera que la acetona, que presenta la mayor presión de vapor es la que muestra los tiempos de relajación más cortos (menores a 2 minutos), por el contrario el tolueno con la menor presión de vapor, tarda mucho más tiempo en desorberse. Sin embargo, podemos ver que esta influencia no es determinante, en comparación con la resistencia eléctrica de las películas y con la naturaleza química de los disolventes, ya que para las películas de PS/NC con resistencia eléctrica de 100 kΩ, las cuales son más sensibles a THF, presentan tiempos de relajación bajos después de la acetona.

Tabla 5.5. Presión de vapor de los disolventes utilizados.

Disolvente	Presión de vapor P° a 20°C (kPa)
Acetona	24
Cloroformo	21.2
Tetrahidrofurano	19.3
Tolueno	3.8

A manera de resumen en las Tablas 5.6 y 5.7, así como en las Figuras 5.26 y 5.27 se muestra el tiempo de relajación para tener el 0.5% de sensibilidad aproximadamente, mostrando la misma tendencia que la sensibilidad y el tiempo de respuesta, es decir, las películas de 4-CIPS/NC presentan mejores respuesta más cortos a medida que aumenta su resistencia eléctrica, tal que para aquellas de 100 kΩ con la cantidad mínima de disolvente inyectado en el caso de acetona y cloroformo, se tienen sensibilidades de 1.331 y 0.784% respectivamente, correspondiendo a un tiempo de relajación aproximado de 30 s. Lo anterior significa que para pulsos de 20 ml, se requiere de solo medio minuto para utilizar nuevamente los sensores, siendo su reutilización casi inmediata. De acuerdo a lo antes expuesto podemos establecer para ambos compuestos poliméricos, que a mayor sensibilidad a un disolvente el tiempo de relajación disminuye y se mantiene casi constante.

Tabla 5.6. Tiempo de relajación del PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

PS / NC	Serie1 10 kΩ		Serie 2 50 kΩ		Serie 3 100 kΩ	
	S	%S	s	%S	s	%S
Acetona	59.33	0.556	40.50	0.470	41.17	0.516
Cloroformo	319.50	0.478	341.00	0.456	298.67	0.544
Tolueno	1735.83	0.518	637.75	0.505	790.00	0.482
THF	2248.33	0.591	108.17	0.447	80.00	0.972

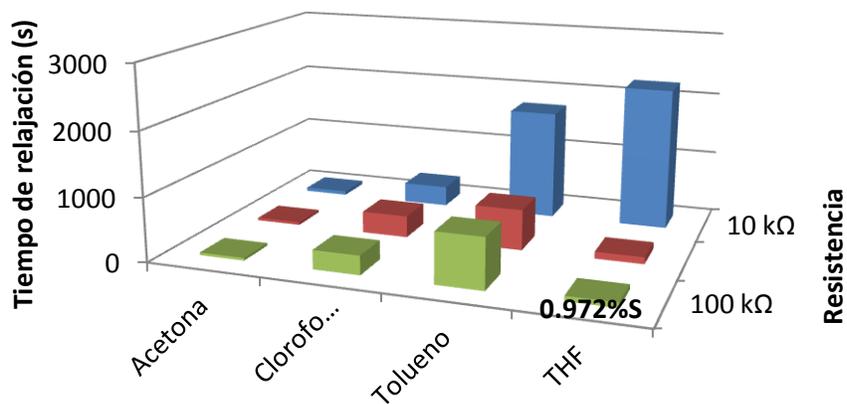


Figura 5.26. Tiempo de relajación del PS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

Tabla 5.7. Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

4-CIPS / NC	Serie1 10 kΩ		Serie 2 50 kΩ		Serie 3 100 kΩ	
	s	%S	s	%S	s	%S
Acetona	51.50	0.462	47.00	0.406	30.33	1.331
Cloroformo	114.17	0.548	292.00	0.426	29.67	0.784
Tolueno	1023.17	0.578	611.50	0.575	244.00	0.541
THF	431.50	0.520	143.00	0.409	87.17	0.594

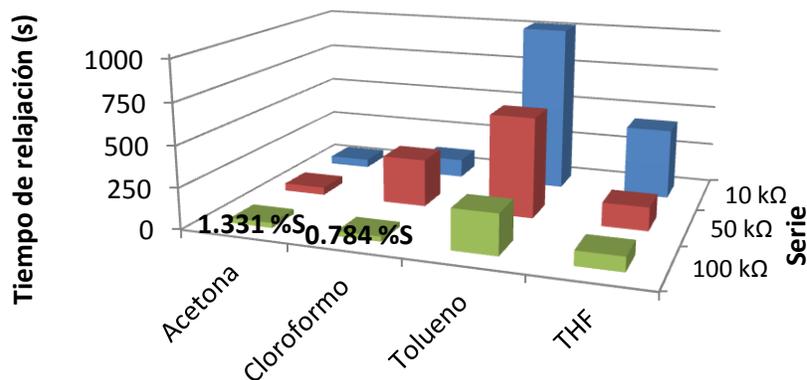


Figura 5.27. Tiempo de relajación del 4-CIPS/NC requerido para alcanzar aproximadamente el 0.5 %S.

5.2.4. Tiempo de operación

El tiempo de operación de las películas para ambos compuestos no se logra determinar, debido a que se realizaron alrededor de diez ciclos de sensado progresivo para cada una de ellas, no mostrando alteraciones en su respuesta que indicaran deterioro o daño de la película.

6. CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Existen muchos factores que pueden influir en la respuesta de la resistencia eléctrica de los sensores de compuestos poliméricos hacia disolventes. Por ejemplo, la modificación de la superficie de negro de carbono mediante polimerización por injerto [10], la cristalinidad y el peso molecular de la matriz de polímero [14,32], el contenido y grado de dispersión del negro de carbono en los materiales compuestos están estrechamente relacionados con la respuesta, reproducibilidad y la estabilidad de los materiales compuestos [37]; todos ellos dependiendo del método de obtención. Sin embargo, para el caso específico de los compuestos poliméricos con NC obtenidos en el presente trabajo, el factor determinante durante su procesamiento es el contenido y el grado de dispersión del NC por lo que para los dos compuestos utilizados se usaron las mismas cantidades y condiciones de preparación.

Otros factores que influyen después de la preparación de las películas o elementos sensores, son los cambios en las condiciones ambientales al momento de su empleo (tales como temperatura, las especies y concentración de los vapores orgánicos), que también afectan al rendimiento de detección de los materiales compuestos, es decir, al momento en el que el sensor interactúa con la muestra y transforma selectivamente determinada información química, en una señal susceptible de ser medida. Por lo que, tanto la temperatura de operación (temperatura ambiente) como las especies químicas a detectar (tolueno, tetrahidrofurano, acetona y cloroformo), se mantienen constantes, variando solo los volúmenes a lo largo del experimento (sensado progresivo), pero ejecutándolo de la misma manera para la matriz de referencia (PS) y la matriz propuesta para comparación (4-CIPS). De tal manera que los resultados obtenidos para los parámetros de sensado determinados (% de sensibilidad, tiempo de respuesta, tiempo de relajación y tiempo de operación) permiten comparar la influencia del cambio de estructura química de la matriz (respecto al PS) en ellos. Otro parámetro que se mantiene constante en las películas poliméricas para los dos compuestos es la resistencia eléctrica de sus películas, conformando tres series con valores aproximados de 10, 50 y 100 k Ω .

En este sentido, los resultados de la sección 5.2.1, muestran que el cambio de la estructura química de la matriz presenta como consecuencia una modificación en el porcentaje de sensibilidad y orden de ésta, hacia los disolventes detectados por las películas de PS/NC comparadas con las de 4-CIPS/NC; arrojando que para ambos compuestos la resistencia eléctrica

inicial de las películas es determinante no solo para éste parámetro de sensado, sino también para el tiempo de respuesta y relajación. Debido a que se determinó en ambos compuestos que se presenta el mismo comportamiento, es decir, a medida que aumenta la resistencia eléctrica inicial de las películas aumenta el porcentaje de sensibilidad y disminuye el tiempo de respuesta y de relajación. Además se observa que tanto de las gráficas de sensibilidad como de las de tiempo de respuesta pueden obtenerse patrones de reconocimiento para cada uno de los disolventes a partir de las líneas de tendencia de cada parámetro, sobre todo de los gráficos correspondientes al tiempo de respuesta en donde la diferencia en la tendencia es mucho más marcada.

Por otro lado, tiempos de respuesta y relajación mostrados por ambos compuestos poliméricos mediante el proceso de sensado dinámico son pequeños (del orden segundos y minutos) comparados con aquellos reportados en la literatura del orden de minutos y horas para compuestos en bulto [56,58], donde éstos se elevan al orden de horas, debido a que tienen que alcanzarse condiciones de equilibrio. Provocando que los sensores de compuestos poliméricos con NC en forma de película y en procesos de sensado dinámico sean mejores que aquellos en bulto y en procesos estáticos o de equilibrio.

En el trabajo de Li y col. [58], concluyen que el daño de la estructura de los compuestos se encuentra estrechamente relacionada con la naturaleza del disolvente empleado en el sensado, y esto se refleja en el desempeño del tiempo de relajación de los compuestos; lo anterior se observa en los resultados correspondientes a los mayores tiempos de relajación, donde el reordenamiento de las partículas de NC dentro del polímero provoca cambios en las trayectorias de conducción, debido a los diversos ciclos de sensado (procesos de hinchamiento y contracción de la matriz), lo cual coincide si observamos el error que presentan derivado de la no repetitividad. Lo anterior significaría la reducción del tiempo de operación del sensor con cada ciclo de detección que se lleve a cabo en él.

En base a los resultados obtenidos y analizados para los compuestos poliméricos de PS/NC y 4-CIPS/NC, se llega a la conclusión que al cambiar de matriz polimérica, lo cual implica tener una diferencia en la estructura química de éstas y por ende su polaridad, vemos que la sensibilidad hacia los mismos disolventes trabajados con sensores de PS/NC cambia, y además aumenta casi al triple comparando entre películas de la misma resistencia. Presentando el 4-CIPS/NC mayor

sensibilidad para volúmenes bajos en primer lugar a acetona, seguido de cloroformo, los cuales son los disolventes de mayor polaridad de los cuatro utilizados.

Adicionalmente, los tiempos de respuesta para acetona en películas de 4-CIPS a concentraciones menores a 100 mL para películas de 100 k Ω , ponen a estos materiales en ventaja respecto a otros, al momento de su aplicación ya que la respuesta se produce de forma casi inmediata (menos de 5 s), y continua (2 minutos aproximadamente), debido a que el instrumento podría colocarse en o cerca de la muestra, esto les otorga la posibilidad de ser utilizados in situ. Una ventaja adicional que presentan los sensores obtenidos en este trabajo, son sus características de flexibilidad y manipulación en tamaños muy pequeños en parte gracias al sustrato sobre el cual se deposita la película sensora de compuesto polimérico; permitiéndoles ser incorporados o integrados a otros sistemas más avanzados como en dispositivos miniaturizados, así como en prendas de vestir para áreas de diagnóstico médico o de monitoreo de sustancias tóxicas.

Por lo anterior, ambos compuestos pueden utilizarse como buenos sensores dependiendo del disolvente a detectar. Así pues en definitiva el 4-CIPS/NC, es un mejor detector de acetona debido a su mayor afinidad en comparación con los otros disolventes y con respecto al compuesto de PS. Esta mayor preferencia y sensibilidad se deriva de la diferencia entre las estructuras químicas del PS y el 4-CIPS que les confiere polaridades y parámetros de solubilidad diferentes y consecuencia una compatibilidad distinta hacia los mismos disolventes evaluados.

7. CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos, se demostró que el compuesto polimérico de 4-CIPS/NC, es mejor sensor para acetona, ello derivado de su capacidad de detección observada (mayor sensibilidad, menores tiempos de respuesta y relajación); pudiendo hacer uso de él para aplicaciones donde la acetona a bajas concentraciones sea el analito a detectar. Lo anterior deriva como resultado de la diferencia en la polaridad de la matriz polimérica, y por tanto de la afinidad a disolventes similares a ella, lo cual se establece con el parámetro de solubilidad como método para predecir la compatibilidad matriz-disolvente. Concluyendo que:

- La estructura química de la matriz polimérica define en gran parte la afinidad y por tanto la sensibilidad y selectividad del compuesto polimérico hacia algún disolvente o disolventes específicos. Una primera aproximación para definir esa afinidad es mediante la comparación de los respectivos parámetros de solubilidad.
- El método de preparación utilizado para la obtención de películas de compuestos poliméricos conductores de distintas resistencias en el presente trabajo, es un procedimiento relativamente sencillo en comparación con sensores de otros tipos (semiconductores de óxidos metálicos, microbalanzas de cristal de cuarzo o de resonancia de plasmón superficial). También es económico y versátil para modificar la sensibilidad de compuestos poliméricos en función de la modificación de la matriz y de la resistencia eléctrica de las películas obtenidas.
- El orden de sensibilidad de películas de PS/NC hacia los disolventes utilizados de forma descendente en el intervalo de 20 a 200 μL es THF, acetona, tolueno y cloroformo; mientras que para aquellas de 4CIPS/NC también a bajas concentraciones de disolvente (de 20 a 100 μL), la acetona es aquel al que el compuesto muestra mayor sensibilidad.
- La sensibilidad de ambos compuestos poliméricos, se ve incrementada con la mayor resistencia de las películas sensoras (100 $\text{k}\Omega$). Lo anterior puede explicarse, debido a que a mayor resistencia eléctrica de una película, el número de trayectorias conductoras presentes es menor, ocasionando que la película sea más sensible a una modificación en la separación entre las partículas de negro carbono que constituyen los caminos o trayectorias conductoras; contrario a lo que sucedería en una película con menor resistencia debido al mayor número de trayectorias de conducción. Y otra consecuencia es

que las películas detecten mejor los volúmenes bajos de disolvente, es decir bajas concentraciones y que da como ventajas que pueda darse una detección directa, es decir, sin la necesidad de que la muestra tenga un tratamiento de dilución.

- En general una mayor sensibilidad y menores tiempos de respuesta y de relajación es lo deseable en un sensor. Ambos compuestos evaluados a base de PS y 4-CIPS, cumplen estas características para tetrahidrofurano y acetona, respectivamente, por lo que pueden ser utilizadas para fines en donde dichos disolventes sean las sustancias a determinar y/o cuantificar a volúmenes menores a 100 μL . Valdría la pena continuar con análisis de sensados progresivos de acetona en el compuesto de 4-CIPS/NC, para determinar el límite inferior de detección, lo cual podría colocarlo dentro de aplicaciones para detección ambiental.
- Para la sensibilidad analizada con fines comparativos de 0.5%, ambos compuestos requieren cantidades menores a 0.20 μL , dicha cantidad de disolvente fue el volumen mínimo utilizado durante los análisis; en tanto que los tiempos de respuesta y relajación están en el orden de segundos (menores a 10 y a 60 respectivamente). Lo cual las hace competitivas frente a sensores en bulto.
- Finalmente teniendo en cuenta el límite de detección inferior y el tiempo de operación de las películas, mediante un estudio estadístico adecuado podrían establecerse patrones para el reconocimiento de acetona y THF en los compuestos de PS/NC y 4-CIPS/NC respectivamente y de esta manera poder darles un uso real.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Parra García Vicente. "Sensores químicos basados en materiales moleculares: de la molécula al material, del material al dispositivo".
- [2] Consejo de investigaciones científicas. "Introducción a los sensores" Alcala de Henares Artes gráficas. Madrid. 103-125 (1987).
- [3] González M. *Propiedades químicas y físicas de polímeros*. Universidad Politécnica de Madrid. 65-95 (1997).
- [4] Jiri Janata. *Principles of chemical sensors*. 2ª. Ed. Atlanta USA (2009)
- [5] Alves J., "Thin films for gas sensor", Ph. D. Thesis, Universidad do Minho, Portugal (2003).
- [6] Gonzalez-Martin, A., Lewis, B., Raducanu, M. & Kim, J. An array-based sensor for seafood freshness assessment. *Bull. Korean Chem. Soc.* **31**, 3084–3092 (2010).
- [7] Recuperado el 20 Junio 2014 <http://www.eumed.net/rev/tlatemoani/03/mrlch.htm> *Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la nanotecnología*.
- [8] R.B. Seymour y C. E. Carraher, Jr, *Química de los Polímeros*, Reverté, Barcelona, (1995).
- [9] Eduard Llobet. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. *Sensors Actuators B Chem.* **179**, 32–45 (2013).
- [10] Chiu, S. W. & Tang, K. T. *Towards a chemiresistive sensor-integrated electronic nose: a review. Sensors (Basel, Switzerland)* **13**, 14214–14247 (2013).
- [11] Miriam Mendoza Mora. *Evaluación de la capacidad de sensado en un compuesto polimérico base celulosa modificada y negro de carbono*. Tesis de Licenciatura en I. Q. Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. 2013, 61 pp.
- [12] Mariana 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. 2013, 73 pp.
- [13] Alejandra 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. 2011. 89 pp.
- [14] Xian Ming Dong et all. *A novel sensor for organic solvent vapors based on conductive amorphous polymer composites: carbon black/poly(butyl methacrylate)*. *Polymer Bulletin* (2003). Vol 50. 99-106pp.
- [15] Jan Lipták et all. Electrical properties of polymer - carbon black composites prepared from solution. *Nanocon* (2010).
- [16] Recuperado el 21 de Junio de 2014 <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap6new.pdf>.
- [17] Jun Rong Li, Jia Rui Xu, Ming Qiu Zhang and Min Zhi Rong. *Carbon black / polystyrene composites as candidates for gas sensing materials*. *Carbon* Vol. 41 2353-2360 pp. (2003).
- [18] Adhikari, B. & Majumdar, S. *Polymers in sensor applications*. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 699–766 (2004).
- [19] Carrillo, A., Martín-Domínguez, I. R. & Márquez-Lucero, A. Modeling and experimental testing of the effect of solvent absorption on the electric properties of styrene butadiene rubber/carbon black chemical sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **113**, 477–486 (2006).
- [20] Minh, T. D. C., Blake, D. R. & Galassetti, P. R. *The clinical potential of exhaled breath analysis for diabetes mellitus*. *Diabetes Res. Clin. Pract.* **97**, 195–205 (2012).
- [21] Chen, S. G. et al. Relationships between organic vapor adsorption behaviors and gas sensitivity of carbon black filled waterborne polyurethane composites. *Sensors Actuators B Chem.* **119**, 110–117 (2006).
- [22] Ampuero, S. & Bosset, J. O. The electronic nose applied to dairy products: A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **94**, 1–12 (2003).
- [23] Doleman, B. J., Severin, E. J. & Lewis, N. S. Trends in odor intensity for human and electronic noses: relative roles of odorant vapor pressure vs. molecularly specific odorant binding. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **95**, 5442–5447 (1998).

-
- [24] Khairi, F., Harun, C., Jumadi, A. M. & Mahmood, N. H. Carbon black polymer composite gas sensor for electronic nose. 2, 1–7 (2011).
- [26] N. Makisimovich, V. Vorotyntsev, N. Nikitina, O. Kaskevich, P. Karabun, F. Martinenko. *Adsorption semiconductor sensor for diabetic ketoacidosis diagnosis*. Sensors and Actuators B 35-36, 419-421 (1996).
- [27] Marco Righettoni, Antonio Tricoli, and Sotiris E. Pratsinis. *Si:WO₃ Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis*. Anal. Chem., 82, 3581–3587 (2010).
- [28] M. Belamares, M. Blanco, W.A. Goddard, R.B. Ross, G. Caldwell, S.-H. Chou, J. Pham, P.M. Olofson, C. Thomas. *Hildebrand and Hansen Solubility Parameters from Molecular Dynamics with Applications to Electronic resist Polymer Sensors*. J. Comput. Chem. 25, 1814-1826 (2004).
- [29] Seung-Chul Ha, Yoonseok Yang, Yong Shin Kim, Soo-Hyun Kim, Young Jun Kim, Seong Mok Cho. *Environmental temperature-independent gas sensor array based on polymer composite*. Sensors and Actuators B 108, 258–264(2005).
- [30] Recuperado el 28 de Agosto de 2014 <http://sci-hub.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00002-7>. Conducting Polymer Sensors, Actuators and Field-Effect Transistors.
- [31] J. F. Feller, Y. Grohens. *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, 193-196 (2005).
- [32] Marek Kozłowski *, Stanisław Frackowiak. *Chemical sensors based on polymer composites*. Sensors and Actuators B 109, 141–145 (2005).
- [33] Starr TF. *Composites: A profile of the worldwide reinforced plastics industry*. 2nd ed. Elsevier Advanced Technology, (1995).
- [34] Dong, X. M., Fu, R. W., Zhang, M. Q., Zhang, B. & Rong, M. Z. *Electrical resistance response of carbon black filled amorphous polymer composite sensors to organic vapors at low vapor concentrations*. Carbon N. Y. 42, 2551–2559 (2004).
- [35] Lawandy, S. N., Halim, S. F. & Darwish, N. a. *Structure aggregation of carbon black in ethylene-propylene diene polymer*. Express Polym. Lett. 3, 152–158 (2009).
- [36] Donnet, J.-B. Fifty years of research and progress on carbon black. *Carbon N. Y.* 32, 1305–1310 (1994).
- [37] José Manuel Ayala Ibarrola et all. *Experimental study of the processing parameters of polymer conductive semicrystalline polymer composites with carbon Black: Optimizations and reproducibility*. Journal of Thermoplastic Composite Materials. (2013).
- [38] M. Kaur, D. K. Aswal & J. V. Yakhmi, *Chemiresistor gas sensors: materials, mechanisms and fabrication*. Science and Technology of Chemiresistor gas sensors. 33-93 (2007).
- [39] Recuperado el 21 de Julio de 2015. Baeza A. *Sensores y Biosensores electroquímicos*. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Articulo_Sensores_y_Biosensores_2085.pdf
- [40] Askeland, D., Phulé, P. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. 4ª ed. Edit. Thomson. 674 (2004).
- [41] Callister, W., Rethwisch D. *Materials Science and Engineering an introduction*. 8ª ed. Edit. Wiley. 628-630 (2009).
- [42] Recuperado el 23 de Junio de 2014 <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/07/materiales-compuestos.html>
- [43] Recuperado el 24 de Junio de 2014 <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T8.1-MPyC.Tema8.MaterialesPolimericosInteresIndustrial.pdf>
- [44] Painter P., Coleman M. *Fundamentos de ciencia de polimeros*. 1ª ed. Edit. Technomic Publishin Company. 325-329 (1996).
- [45] Lenergan M. C., Severin E., Doleman B., Beaber S., Grubbs R., Lewis N. *Array- Based Vapor Sensing using Chemically Sensitive carbon black – polymer resistors*. Chem. Matter 8, 2298-2312 (1996).
- [46] Pavlovsky S., Siegmann A. *Chemical Sensing Materials I. electrically conductive SEBS copolymer systems*. Journal of applied polymer science 113, 3322-3329 (2009).
- [47] Millan J. M. et all. *Aplicación de la teoría de la percolación al estudio de matrices hidrófilas de lobenzarit disodico y dextrana*. Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla. 104-135 (2014).
- [48] Recuperado el 24 de Junio de 2014 <http://www.physics.ncsu.edu/clarke/research/perc.html>
-

-
- [49] Seymour R., Carraher C. *Introducción a la química de los polímeros*. 1ª ed. Edit. Reverté, 66-70 (1995).
- [50] Yung R. J., Lovell P. A. *Introduction to polymers*. 2ª ed. Edit. CRC, 138-152(1991).
- [51] Masschelein L., Kleiner. *Los solventes*. 1ª ed. Edit. Centro Nacional de Conservación y Restauración. 47 (2004).
- [52] C. J. Lawrence. The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids* 31, 2786-2795 (1988).
- [53] Song, Y., Xu, C. & Zheng, Q. *Styrene-butadiene-styrene copolymer compatibilized carbon black/polypropylene/polystyrene composites with tunable morphology, electrical conduction and rheological stabilities*. *Soft Matter* 10, 2685–92 (2014).
- [54] Roy, N., Sengupta, R. & Bhowmick, A. K. *Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites*. *Prog. Polym. Sci.* 37, 781–819 (2012).
- [55] Zhang, B., Dong, X., Fu, R., Zhao, B. & Zhang, M. *The sensibility of the composites fabricated from polystyrene filling multi-walled carbon nanotubes for mixed vapors*. *Compos. Sci. Technol.* 68, 1357–1362 (2008).
- [56] Li, J. R., Xu, J. R., Zhang, M. Q. & Rong, M. Z. *Carbon black/polystyrene composites as candidates for gas sensing materials*. *Carbon N. Y.* 41, 2353–2360 (2003).
- [57] *Thickness effect on the solvent sensing parameters of carbon black polymer composites*.
- [58] Li, J. R. *et al.* *Structure evolution of conductive polymer composites revealed by solvent vapor induced time-dependent percolation*. *Compos. Sci. Technol.* 66, 3126–3131 (2006).
- [59] Hands, P. J. W., Laughlin, P. J. & Bloor, D. *Metal-polymer composite sensors for volatile organic compounds: Part 1. Flow-through chemi-resistors*. *Sensors Actuators, B Chem.* 162, 400–408 (2012).
- [60] Partridge, A. ., Jansen, M. . & Arnold, W. . *Conducting polymer-based sensors*. *Mater. Sci. Eng. C* 12, 37-42 (2000).
- [61] Cooper, J. *Spectroscopic Techniques for Organic Chemists*. Edit, Wiley. USA. (1980).