

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

Junio 2012, Vol. 10, N°1, pp. 1821-1836

### **Desarrollo de un sensor de gases hecho a base de cristal de cuarzo como transductor y una ftalocianina de cobalto (CoPc) como película adsorbente**

Luis A. Ortega-Jiménez<sup>(1)</sup>, Arturo Sosa-Sánchez<sup>(1)</sup>, José Luis Sosa-Sánchez<sup>(1)</sup>, Sarai Granillo Martínez<sup>(2)</sup>, Francisco Flores-Gracia<sup>(1)</sup>, Moisés Fuentes Rodríguez<sup>(3)</sup>, Guillermo Pérez Luna<sup>(1)</sup>

(1) Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

(2) Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

(3) Posgrado en Ciencias Ambientales, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

e-mail: asosa56@yahoo.com.mx

recibido: 25.05.12

revisado: 22.06.12

publicado: 31.07.12

Citation of the article:

L. A. Ortega-Jiménez, A. Sosa-Sánchez... ,Desarrollo de un sensor de gases hecho a base de cristal de cuarzo como transductor y una ftalocianina de cobalto (CoPc) como película adsorbente, Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2012, Vol. 10, N°1, pp 1821-1836

---

Copyright © BUAP 2012

---

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

## **Desarrollo de un sensor de gases hecho a base de cristal de cuarzo como transductor y una ftalocianina de cobalto (CoPc) como película adsorbente**

Luis A. Ortega-Jiménez<sup>(1)</sup>, Arturo Sosa-Sánchez<sup>(1)</sup>, José Luis Sosa-Sánchez<sup>(1)</sup>, Sarai Granillo Martínez<sup>(2)</sup>, Francisco Flores-Gracia<sup>(1)</sup>, Moisés Fuentes Rodríguez<sup>(3)</sup>, Guillermo Pérez Luna<sup>(1)</sup>

(1) Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

(2) Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

(3) Posgrado en Ciencias Ambientales, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**

e-mail: asosa56@yahoo.com.mx

recibido: 25.05.12

revisado: 22.06.12

publicado: 31.07.12

---

*Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2012, Vol.10, N° 1, pp1821-1836*

### **RESUMEN.**

Los sensores son instrumentos analíticos en los cuales se presenta la interacción de una especie química con otra, la cuál tiene una estructura complementaria. Debido a las ventajas que presenta como son una instrumentación sencilla y de bajo costo, tiempo de respuesta rápido, tratamiento previo mínimo de la muestra, y alto flujo de muestras, también presentan una amplia gama de aplicaciones que incluyen a la industria automotriz, industria aeroespacial, medicina, la industria de manufactura, robótica, etc. En el presente trabajo tratamos de conjuntar nuevos materiales para sensado junto con dispositivos que conviertan señales químicas o físicas en eléctricas que sean cuantificables, por lo que tomamos una ftalocianina metálica (CoPc) como material adsorbente la cual se depositó en un cristal de cuarzo como transductor para formar un sensor de gases probándolo con compuestos aromáticos como el tolueno y el xileno además de alcoholes como el metanol, etanol y el isopropanol, observándose una mejor respuesta en compuestos de mayor masa como son los aromáticos y comprobando que este sirve como sensor de gases.

**Palabras clave:** Ftalocianina de cobalto (CoPc), sensor, gases, sensado

## 1.- Introducción

Un sensor es un dispositivo capaz de detectar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, y transformarlas en variables eléctricas cuantificables. Los sensores tienen muchas ventajas, tales como una instrumentación sencilla y de bajo costo, tiempo de respuesta rápido, el tratamiento previo mínimo de la muestra, y alto flujo de muestras. A pesar de que los sensores están comenzando a moverse hacia las pruebas de campo y la comercialización en los Estados Unidos, Europa y Japón, relativamente pocos han sido comercializados. Una mayor investigación en esta área requiere el desarrollo de nuevos materiales, técnicas analíticas nuevas y mejores, y un sensor nuevo y perfeccionado. Algunas posibles aplicaciones de los sensores son en análisis de la contaminación, del agua y del aire, análisis y control de la fermentación, los gases industriales y líquidos, gases tóxicos y la minería, explosivos y ámbito militar, y sabores, esencias y feromonas [1,2].

Un sensor tiene dos componentes: un receptor y un detector. El receptor es responsable de la selectividad del sensor. Los ejemplos de aplicación de los sensores incluyen a la industria automotriz, industria aeroespacial, medicina, la industria de manufactura, robótica, etc. El detector, que interpreta el papel del transductor, traduce en el cambio físico o químico, al reconocer el analito y la retransmisión a través de una señal eléctrica. El detector no es selectivo. Por ejemplo, puede ser un electrodo de pH, un electrodo de oxígeno o un cristal piezoeléctrico. La Figura 1 describe una configuración típica del sensor que permite la medición del analito sin necesidad de utilizar reactivos. El dispositivo incorpora un elemento sensible como un transductor tradicional. El elemento de detección selectiva reconoce una molécula a través de una reacción, la adsorción específica, u otros procesos físicos o químicos, y el transductor convierte el resultado de este reconocimiento en una señal utilizable, que se puede cuantificar. Los sistemas de transducción comunes son ópticos, electro-ópticos o electroquímicos; esta variedad ofrece muchas oportunidades de sensado a medida que los sensores tienen una aplicación específica.

El objetivo de la presente investigación es el uso de la tecnología de sensores para desarrollar un método rápido en el sensado de gases usando sensores piezoeléctricos [1,2].

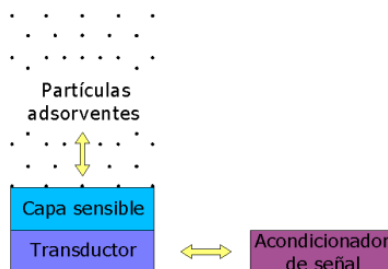


Figura 1. Diagrama esquemático que indica las fases de operación de un sensor químico.

### 1. 1. Antecedentes

Los procesos de sensado implican la unión de una especie química con otra, que tiene una estructura complementaria. Esto se refiere a la forma específica del enlace. Por afinidad, la unión es muy fuerte, y el transductor detecta la presencia del enlace del par receptor-analito. Los tipos más comunes de los procesos son el ligando-receptor y el enlace antígeno-anticuerpo. En el reconocimiento de otros materiales, el enlace es muy fuerte y el analito y otros co-reactivos son químicamente alterados para formar las moléculas de los productos. Los materiales que pueden ser reconocidos por los elementos de reconocimiento son tan variados como las diferentes reacciones que se producen en los sistemas químicos.

La Tabla I muestra una serie de analitos comunes que podrían ser atractivos para el desarrollo de sensores de especificidad y sensibilidad adecuada.

**Tabla I. Algunos materiales comunes para sensado.**

Analitos	Ejemplos
Gases respirados	O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
Gases anestésicos	NO <sub>2</sub> , cloroformo
Gases tóxicos	H <sub>2</sub> S, Cl <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub>
Gases flamables	CH <sub>4</sub>
Iones	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>+</sup> , iones de metales pesados

Casi todos los tipos de reacciones químicas, pueden ser explotados para sensores. El concepto de forma específica y el reconocimiento se utilizan habitualmente para explicar la alta sensibilidad y selectividad de las moléculas químicas [1,2,3]. Las moléculas de analito tienen una estructura complementaria con el material, y el par enlazante está en estado de baja energía, con respecto a las moléculas separadas. El enlace es muy difícil de romper. La tabla II resume una variedad de combinaciones transductor-material en términos del transductor, la forma de medir y la aplicación potencial.

**Tabla II Componentes de un sensor**

<b>Sistema de transducción</b>	<b>Forma de medir</b>	<b>Aplicaciones típicas</b>
Electrodo selectivo de iones	potenciométrico	iones, electrodos de enzimas
Electrodo sensor de gases	potenciométrico	Gases, enzimas
Transistor de efecto de campo	potenciométrico	iones, gases enzimas
Dispositivos optoelectrónicos y de fibra óptica	Óptico	Ph. enzimas
termistores	Calorimétrico	Gases, contaminantes
Electrodos de enzimas	amperométrico	sistemas inmunológicos y enzimas
conductímetro	conductancia	Substratos enzimáticos
Cristales piezoeléctricos	Acústica (masas)	Gases volátiles y vapores

## 1. 2. Principios teóricos

Las ecuaciones básicas que describen la relación entre la frecuencia de resonancia de un cristal piezoeléctrico de oscilación y la masa depositada sobre la superficie de los cristales han sido derivados por Sauerbrey, Stockridge, y Lostis. Cada uno siguió un camino diferente, pero sus ecuaciones finales son similares, la ecuación Sauerbrey es la más ampliamente aceptada. En 1959, Sauerbrey desarrollo una ecuación empírica para cortar los cristales de cuarzo AT-cut que vibran en el espesor que describen la relación entre la masa de películas metálicas delgadas depositadas en los cristales de cuarzo y el correspondiente cambio en la frecuencia de resonancia del cristal esta dada por:

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 F^2 \frac{\Delta M}{A} \quad (1)$$

donde,  $\Delta F$  = es el cambio de frecuencia de oscilación de cristal en Hz,  $F$  = es la frecuencia de cristal de cuarzo piezoeléctrico en MHz,  $\Delta M$  = es la masa de la película depositada en g, y  $A$  = es el área de la superficie del electrodo en  $\text{cm}^2$  [1,2,3].

Estas relaciones no sólo se aplican a la deposición de la película, sino también a la deposición de partículas. Cuando vibra en el modo de espesor de corte, la frecuencia de oscilación de un cristal de cuarzo en corte está dada por:

$$F = \frac{N}{a} \quad (2)$$

Donde F es la frecuencia del cristal, n es la constante del material (N= 1.66 MHz-mm para el cristal de cuarzo AT-cut), y a es el espesor del plato del cristal. Así:

$$dF = d\left(\frac{N}{a}\right) = -N\left(\frac{da}{a^2}\right) \quad (3)$$

Para el cambio infinitesimal podemos escribir:

$$\Delta F = \frac{-N \cdot \Delta a}{a^2} \quad (4)$$

Dividiendo la ecuación 4 por la ecuación 2 tenemos que:

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{-N \frac{\Delta a}{a^2}}{\frac{N}{a}} = \frac{-\Delta a}{a} \quad (5)$$

El espesor está definido por:

$$a = \frac{M}{A \cdot \rho} \quad (6)$$

Donde M es la porción de masa impulsada eléctricamente, A es el área del cristal de cuarzo,  $\rho$  es la densidad del cristal. Suponiendo la densidad constante y efectuando un cambio finito tenemos:

$$\Delta a = \frac{\Delta M}{A \rho} \quad (7)$$

Usando la ecuación 5 y sustituyendo las ecuaciones 6 y 7 tenemos:

$$\frac{\Delta F}{F} = -\left(\frac{\Delta M}{M}\right) \quad (8)$$

## 2. Desarrollo y experimentación.

Diseño del sensor con cristal de cuarzo.

En el diseño del sensor se utilizó un material activo en estrecha colaboración con un dispositivo que convierte una señal química en una señal eléctrica cuantificable. Por lo que este consta de dos partes esenciales: el cristal de cuarzo (en este caso se hace uso de un cristal de cuarzo comercial de diferentes frecuencias, de 4 y 3.75 MHz), y una

película delgada de ftalocianina de cobalto (CoPc), como material adsorbente [6,7,8]. La síntesis de la ftalocianina de cobalto usada como material adsorbente. Se realizó usando dos formas de calentamiento: uno es el calentamiento por microondas, y otro el calentamiento por energía solar [9,10,11].

### 3.- Discusión de Resultados

#### 3. 1. Caracterización de la ftalocianina de Cobalto (CoPc)

La ftalocianina de cobalto se caracterizó por las espectroscopias UV-vis, IR y masas. En la espectroscopia UV-Vis el espectro de la MPC muestran absorciones en la región entre 600-700 nm. Este muestra tres bandas principales, la banda 660 asignada a la banda Q, la absorción en la región en 601nm asignada a sobretono y la absorción a 326 correspondiente a la banda B.

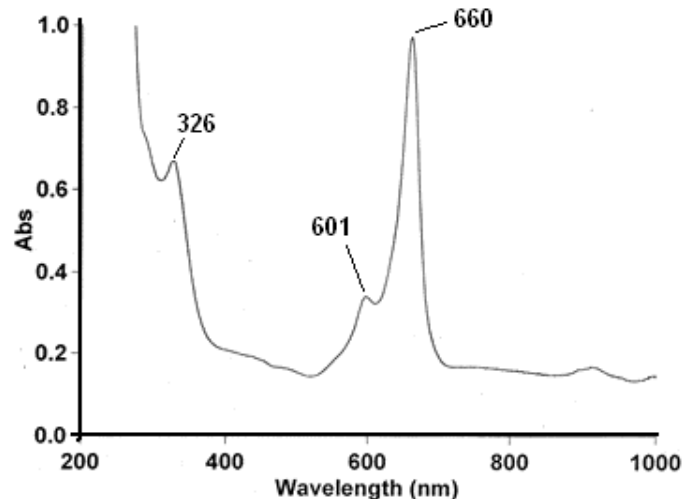


Fig.1 . Espectro de UV-vis de la ftalocianina cobalto, el cuál muestra los picos característicos a las  $\lambda$ s de 601 y 660 nm.

El espectro de IR-FT exhibe bandas características de las absorciones del macrociclo de la ftalocianina; vibración C-H bending entre  $730-737\text{ cm}^{-1}$ ; vibración C-H fuera del plano entre  $1150-1190\text{ cm}^{-1}$ ; vibraciones por alargamiento del grupo C=C entre  $1600-1620\text{ cm}^{-1}$ ; se observa una banda de absorción correspondientes al ión metálico entre  $888\text{ y }919\text{ cm}^{-1}$  y la banda de absorción debida a la vibración metal-nitrógeno aparece en la región de IR lejano ( $400-30\text{ cm}^{-1}$ ) [6,7,8].

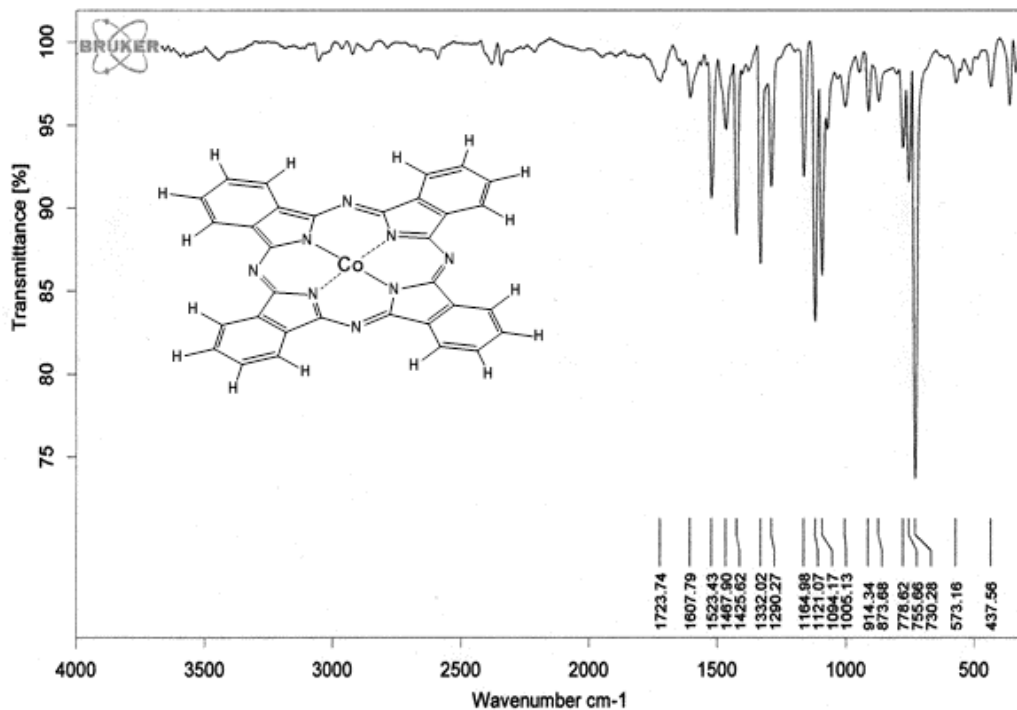


Fig. 3. Espectro de masas de la ftalocianina metálica muestra el ion molecular de la ftalocianina de cobalto (CoPc) que aparece en 570-571 m/z con una intensidad relativa de 15 %.

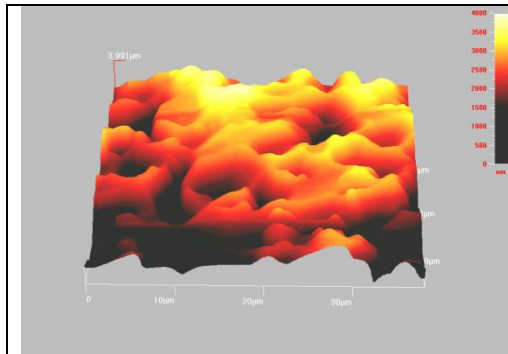
### 3. 2. Caracterización de la película

Para la caracterización de la película se deben considerar tres aspectos que nos ayudan a saber si la película es óptima para poder trabajar con ella, estos aspectos son los siguientes: a) la uniformidad con la que fue depositada la película, b) el espesor y c) sensibilidad

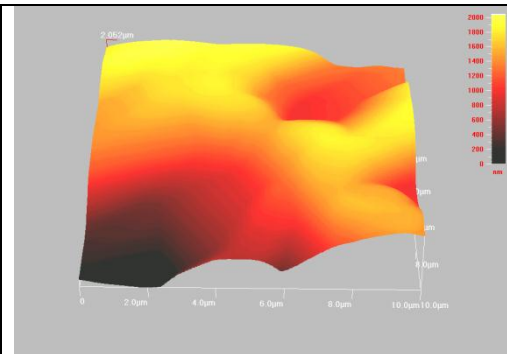
Microscopía de fuerza atómica

Por medio de la técnica AFM, se observa la uniformidad de la película de CoPc depositada sobre el cristal de cuarzo, los resultados se observan en las siguientes figuras las cuales se tomaron en dos muestras diferentes, con un tiempo de depósito aproximado de 3 y 6 minutos.

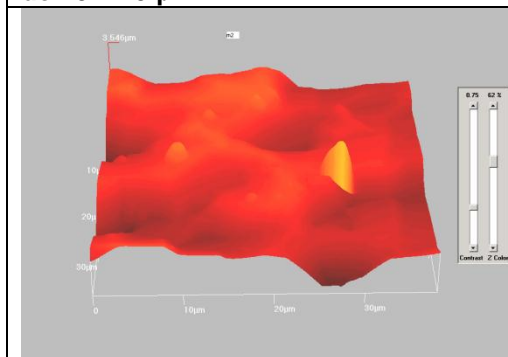




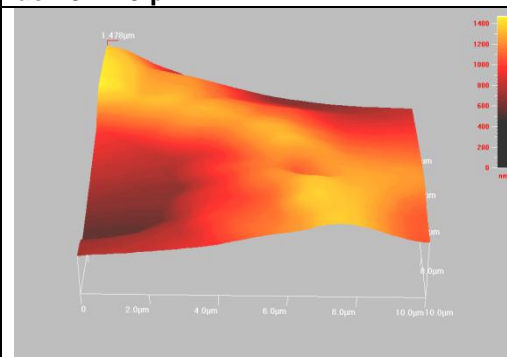
**Fig. 4** rugosidades de la película de CoPc depositada en un tiempo de 3 min a una escala de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ .



**Fig. 5** rugosidades de la película de CoPc depositada en un tiempo de 3 min a una escala de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .



**Fig. 6** rugosidades de la película de CoPc depositada en un tiempo de 6 min a una escala de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ .



**Fig. 7** rugosidades de la película de CoPc depositada en un tiempo de 6 min a una escala de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

La **fig. 4** muestra claramente la película de ftalocianina con un tamaño de poro de longitud simétrica aproximadamente 2500 nm, en relación al espesor de la película el cual es de aproximadamente 4000 nm.

La **fig. 5** muestra claramente la película de ftalocianina con un tamaño de poro de longitud simétrica aproximadamente 2000 nm, un dato que es cercano al de la película que se vio anteriormente.

La **fig. 6** presenta menos porosidad sobre la superficie debido al tiempo de depósito el cual es mayor, por lo que se dice que existe un mejor recubrimiento de la superficie.

La **fig. 7** refleja la uniformidad existente en el rango de medición.

### 3. 3. Determinación del espesor por Elipsometría

En la parte que corresponde a la medición del espesor de la película, se hizo uso de un elipsómetro de tipo nulo.

Los valores de espesor obtenidos para las películas son los siguientes:

Espesor a 3 min.	428 Angstroms
Espesor a 6 min.	945 Angstroms

De acuerdo a los resultados obtenidos, la técnica con que se realizó este depósito es la deseable porque permite uniformidad y espesor adecuados.

### 3. 4. Caracterización del sensor de gas

En el trabajo experimental se usó un frecuencímetro comercial (BK-PRECISION modelo 1823), que satisface las necesidades del sistema el cuál presenta las siguientes características:

- Rango de medición: 175 MHz.
- Ocho dígitos para una resolución de 0.001 Hz.

Se hace uso también de un circuito, el cual funciona como transductor de señal para toma de lecturas. Este equipo no es comercial.

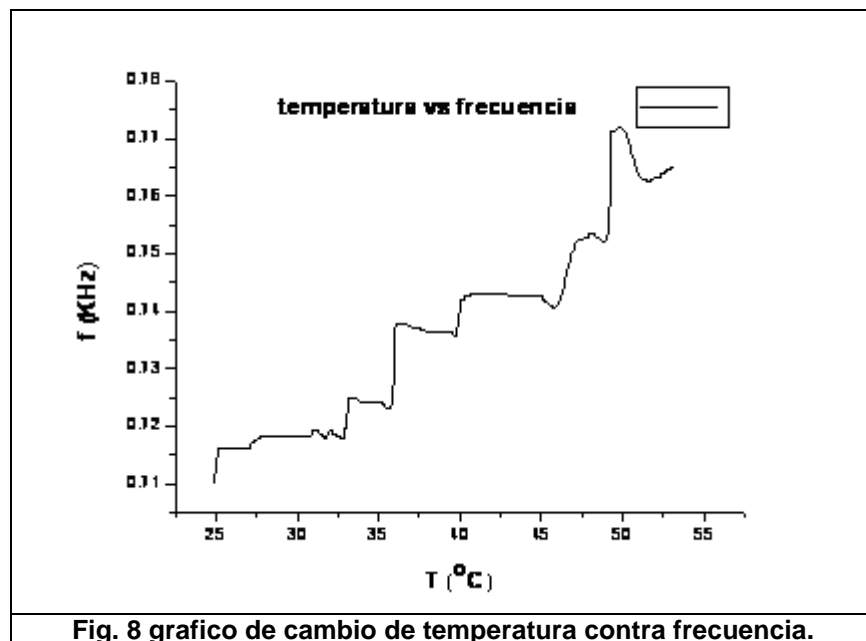
Se conectan a la cámara de sensado una parrilla de  $5 \times 3 \text{ cm}^2$  la cual se utiliza con un vaso de precipitado de 10 ml para llevar acabo la evaporación de los compuestos volátiles y aromáticos, como se necesita controlar la temperatura de la parrilla, es necesario colocar un control de temperatura, el cual se ajusta a  $27^\circ \text{C}$ , ya que esta temperatura es la ideal para correr el experimento. El control de temperatura es manual, así cuando es necesario aumentar el parámetro se puede realizar de manera practica.

Una vez que todos los instrumentos de medición están colocados en posición se procede a hacer las mediciones.

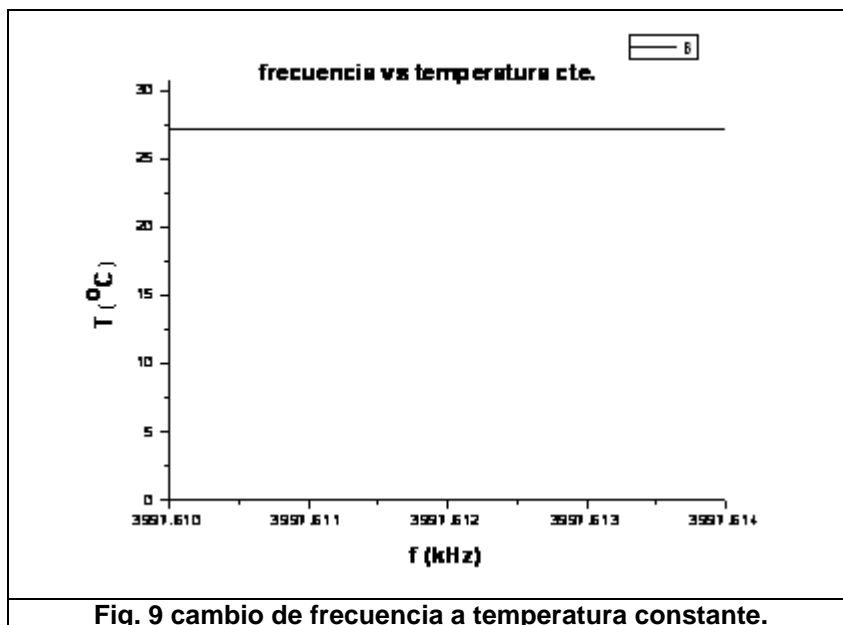
Una parte fundamental en el proceso es la eliminación de residuos dentro de la cámara, para ello se hace vacío; las condiciones de vacío son de la siguiente forma, antes que nada se tiene que elevar la temperatura dentro de la cámara para que las partículas no deseadas puedan desprenderse de las paredes del cilindro que forma la cámara y de los otros objetos que están por dentro, esto se hace para evitar la contaminación del sensor, así como erradicar cualquier partícula que afecte la adsorción del vapor. Una vez que se eleva la temperatura se deja el vacío, se verifica que no haya fugas para que el proceso sea lo más preciso posible, esto se hace por un tiempo de 30 minutos.

Durante el proceso de vacío no hay forma en que las partículas no deseadas salgan, así que se hace uso de un flujo de nitrógeno después del vacío para barrer todas las partículas y expulsarlas de la cámara.

Para comprobar que el sensor responda adecuadamente al cambio de frecuencia se realiza una prueba con cambio de temperatura con incrementos de 5 grados aproximadamente hasta llegar a los 50 °C, el comportamiento se observa en la fig. 8.



De acuerdo a la figura anterior, el sensor responde al cambio de temperatura. Se procede a efectuar mediciones a 27 °C, que es en promedio la temperatura ambiente. Como se observa en la fig. 9 no hay cambios de frecuencia en el sensor. Una vez limpia la cámara y el sensor, de partículas no deseadas, se usan cinco compuestos diferentes, para hacer la prueba de sensado y ver cual de ellos presenta mejores resultados.



### 3. 5. Sensado de las muestras

Se eligieron las siguientes sustancias, debido a que son comunes y tienen un punto de ebullición bajo.

Compuesto	Formula química	Peso molecular	Densidad
Xileno	$C_6H_7(CH_3)_2$	108 g/mol	0.860 g/cm <sup>3</sup>
Tolueno	$C_7H_8$	92 g/mol	0.867 g/cm <sup>3</sup>
Isopropanol	$C_3H_7OH$	60.10 g/mol	0.786 g/cm <sup>3</sup>
Etanol	$C_2H_5OH$	46 g/mol	0.810 g/cm <sup>3</sup>
Metanol	$CH_3OH$	32 g/mol	g/cm <sup>3</sup>

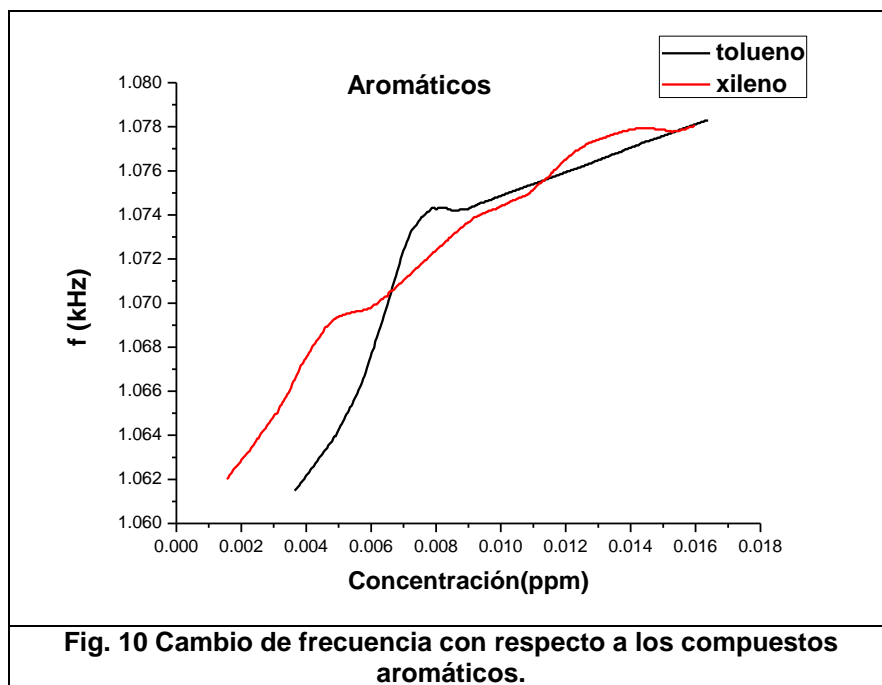
En cada caso se colocan muestras de 0.1  $\mu$ l hasta 1  $\mu$ l (0.1 c.c. y 0.01c.c.), se utilizan cantidades muy pequeñas para ver cual es la cantidad más pequeña que detecta el sensor, y ver el tiempo de evaporación y la cantidad adsorbida en el intervalo. Se hace una estimación de tiempo, es decir, el tiempo en que cada microlitro se evapora totalmente, esto quiere decir que se tomó el tiempo para las diez muestras realizadas por cada uno de los compuestos utilizados.

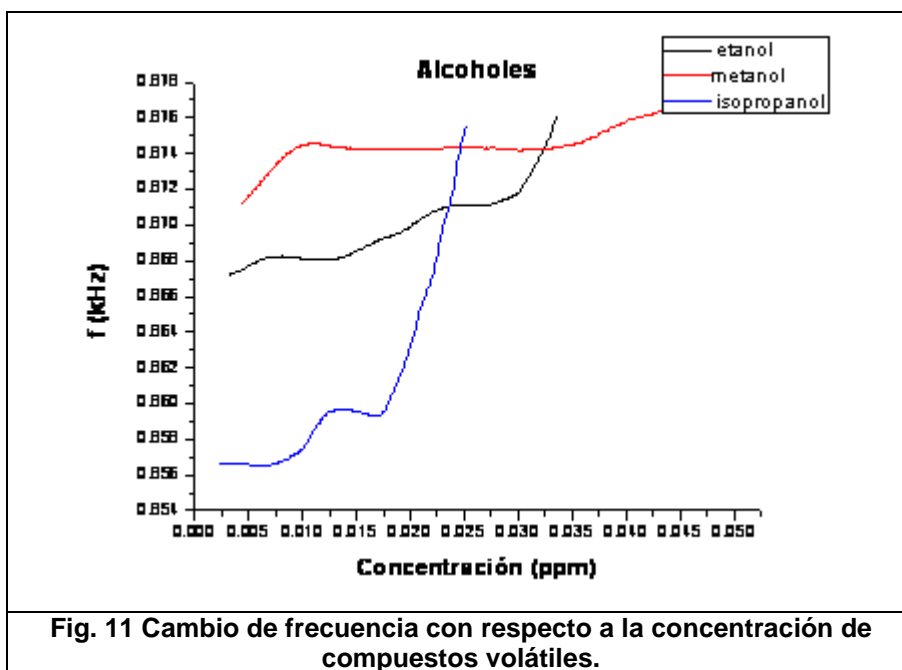
Durante la evaporación se lleva un registro del cambio de frecuencia, con esto nos damos cuenta que el sensor esta funcionando porque hay un descenso de la frecuencia, lo cual nos indica que la película de ftalocianina esta adsorbiendo las moléculas del vapor y esta respuesta se ve de forma gradual.

Una vez que se evapora el compuesto se anota la última frecuencia que tuvo durante el tiempo que le llevó evaporarse para posteriormente comparar los resultados con las pruebas que se hacen a diferentes volúmenes, y así poder verificar cuantas partes por millón (ppm) se están adsorbiendo por el sensor.

En la fig. 10 se observa que el xileno presenta un cambio más lineal que el tolueno, debido a la densidad es mayor por lo que tiene mayor masa.

Como en el caso de los aromáticos, en el isopropanol hay un mayor cambio de frecuencia al aumentar la concentración debido a que es un compuesto de mayor densidad que las otras dos sustancias esto se observa en la figura 11.





#### 4.- Conclusiones

Después de obtener y analizar el sensor se concluye:

Que la ftalocianina obtenida es una ftalocianina metálica.

Por análisis de AMF que las películas son uniformes

A espesores mayores la película presenta menor respuesta al cambio de frecuencia.

Los aromáticos presentan mejor respuesta que compuestos más volátiles como son los alcoholes.

Que la película de CoPc puede emplearse en sensores de gases

El principio físico empleado para sensar diferentes compuestos resulta sencillo y barato debido a que el parámetro medido es el cambio de frecuencia.

El sensor desarrollado usando un cristal de cuarzo con depósito de CoPc puede usarse como sensor de gases.

#### Referencias

[1] Ashok Kumar et al., "Biosensors based on piezoelectric crystal detectors: theory and applications" Integrated design and process technology, IDPT vol. 1 (1998).

- [2] Agustin Leobardo Herrera May, Jaime Martinez Castillo, Pedro Javier Garcia Ramirez y Leandro Garcia Gonzalez. "Microsensores de gas: detección de partículas". Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad tecnológica veracruzana. Vol. 20, No. 2, 2007.
- [3] M. Penza, C. Martucci and g. Cassano. "NO<sub>x</sub> gas sensing characteristic of WO<sub>3</sub> thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers". Sensors and Actuators B Chemical, vol. 50, no. 1, 2000.
- [4] Seitz W. R. "Chemical sensors based on fiber optics". Anal. Chem. Vol 56 (1984).
- [5] APC, Piezoelectric ceramics: Prrinciples and applications. International Ltd-January 1, 2002.
- [6] C. Coban and E. Dernirbas. "Determination of heavy metal ions in aqueous solutions by phthalocianine coated quartz crystal microbalance". Sensor Letters. Vol. 4,3123-318, 2006.
- [7] Z. T. Liu, H. S. Kwok and A. B. Djuricic. "The optical functions of metal phthalocyanines" Journal of physics D: Applied physics. 37 (2004) 678-688.
- [8] C. Fietzek, K. Bondenhöfer, M. Hees, P. Haisch, M. Hanack and W. Göpel. "Soluble phthalocyanines as suitable coating for highly sensitive gas phase VOC-detection". Sensor and Actuatorss B Chemical Letters. Vol. 4, 312-318, 2006.
- [9] Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. "Phthalocyanines properties and applications intrinsec semiconduction". Printed in the United States of America.
- [10] Jun-Hong Chou, Margaret E. Kosal, Hari Singh Nalwa, Neal A. Rakow, and Kenneth S. Suslick. Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry. From The Porphyrin Handbook, Kadish K.; Smith K.; Guillard R., ed.; Academic Press: New York, 2000; vol. 6, ch. 41, pp. 43-131.
- [11] Kenneth S. Suslick, Neal A. Rakow, Margaret E. Kosal and Jung-Hong Chou. The materials Chemistry of porphyrins and metalloporphyrins. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines 4, 407-413 (2000).

