

## MICROSENSORES PARA DETECCIÓN DE ALIENTO ETÍLICO Y AMONIACO AMBIENTAL

F. Barranco<sup>1</sup>, A.Adán<sup>2</sup>, J. Meana<sup>3</sup> y A. Vega<sup>4</sup>

**RESUMEN** -- Es creciente la demanda de equipos e instrumentos simples para el diagnóstico primario de enfermedades, el control de la calidad del medio ambiente, etc. En este trabajo se presentan los resultados, materiales y métodos así como las aplicaciones de dos equipos: Alcoholímetro ALC-2 y detector de amoniaco Sencime MA-2 que utilizan dos novedosos microsensors diseñados y fabricados por las técnicas de la microelectrónica, sobre la base del óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>). La sensibilidad máxima para alcohol etílico y amoniaco se logra ajustando la temperatura de trabajo del microsensor a 200 °C y 90 °C respectivamente. Es posible detectar desde 0,1 mg/l hasta mas de 0,4 mg/l de concentración de alcohol en aire con una correlación del 97 % respecto al alcohol en sangre. El rango de trabajo para el amoniaco ambiental comprende 0 - 50 ppm. Estos sensores han sido aplicados, con buenos resultados, en las salas de crianza de animales de laboratorio para determinar los cambios y renovación del aire así como la densidad de población animal óptima. Ambos microsensors pueden emplearse en otras aplicaciones biomédicas o biotecnológicas donde la detección de alcohol y amoniaco sea de interés.

**Palabras claves:** Aliento etílico, Amoniaco, Microsensor, Dióxido de estaño.

### INTRODUCCION

El desarrollo y aplicación de instrumentos simples para el diagnóstico primario de enfermedades, el control del medio ambiente, la seguridad del paciente y hospitalaria entre otros, son aspectos muy deseables , en especial para los países en desarrollo limitados para abordar estas tareas.

Es conocido que los avances en miniaturización e integración de dispositivos electrónicos, en específico los sensores, se puede lograr paulatinamente por etapas utilizando la tecnología de la microelectrónica.

---

<sup>1</sup> Investigador agregado, Ing. Electrónico del Centro de Investigaciones en Microelectrónica, Instituto Superior Politécnico "J. A. Echeverría" La Habana, Cuba.

<sup>2</sup> Profesor titular del Centro de Bioingeniería, Instituto Superior Politécnico "J.A. Echeverría", La Habana, Cuba .

<sup>3</sup> Investigador auxiliar, Ing. Químico del Centro de Investigaciones en Microelectrónica, Instituto Superior Politécnico "J.A.Echeverría", La Habana, Cuba.

<sup>4</sup> Técnico electrónico del Centro de Investigaciones en Microelectrónica, Instituto Superior Politécnico "J. A. Echeverría", La Habana, Cuba.

Son innumerables los retos en el orden científico y técnico necesarios afrontar para abordar con éxito proyectos de sensores microelectrónicos que comprendan desde la concepción y el diseño, etapa tecnológica de fabricación y finalmente su introducción en la práctica social.

Desde el descubrimiento en los años 50 (Brattain y Bardeen, 1953) de la sensibilidad de la superficie de los semiconductores a diferentes gases, se han realizado innumerables investigaciones de carácter teórico y aplicado. Seiyama (1962) propone por primera vez un detector semiconductor para gases. La Figaro Engineering (1990) actualmente comercializa un sensor resistivo para gases basado en un dispositivo discreto fabricado con  $\text{SnO}_2$  sinterizado; sin embargo la necesidad de sensores para gases compatibles con la tecnología microelectrónica es una demanda actual del desarrollo (Schierbaum *et alii*, 1990) por las ventajas de miniaturización, bajo consumo, procesamiento inteligente, entre otras.

En este trabajo se exponen los resultados alcanzados en el desarrollo, fabricación y evaluación de sensores microelectrónicos para la detección de gases en el aliento etílico y amoníaco ambiental donde se investigó desde la etapa de diseño, fabricación e introducción social, un microsensor en base a capas delgadas de  $\text{SnO}_2$ . Este sensor fue aplicado en el control de ambiente etílico en personas que ingieren bebidas alcohólicas. Ajustando la tecnología de fabricación también el microsensor se emplea en la detección de amoníaco en las salas de crianza de animales de laboratorio para investigaciones biomédicas.

## MATERIALES Y METODOS

### Propiedades del $\text{SnO}_2$ , mecanismos de transducción

Los sensores químicos de estado sólido se desarrollan y comercializan con gran éxito en la industria, la biomedicina, el gran consumo y otros campos de aplicación. El rápido incremento de su empleo es el resultado, por una parte de la continua investigación llevada a cabo para su mejora y por otra del bajo costo, pequeño tamaño y simplicidad de funcionamiento en comparación con técnicas analíticas clásicas que requieren equipos complejos y operadores calificados (cromatografía de gases, espectroscopía, etc). El costo de estos dispositivos se reduce por la posibilidad de fabricación en grandes series, típicas de la tecnología microelectrónica. El pequeño tamaño, por otro lado es de suma importancia en las aplicaciones biomédicas, pues reduce el volumen de la muestra a analizar.

En este trabajo nos ocupamos de un dispositivo microsensor resistivo para la detección de gases que utiliza: a) capas delgadas de  $\text{SnO}_2$  como material base, b) un metal catalítico (Pt) para los contactos, c) un sustrato de cerámica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como soporte.

El  $\text{SnO}_2$  es un óxido metálico con propiedades de semiconductores tipo N. Las características eléctricas de este material en capas policristalinas han sido previamente estudiadas (Geistlinger, 1993). El  $\text{SnO}_2$  se utiliza como material sensor porque su resistencia varía significativamente con el tipo de gas reductor presente. Este fenómeno se explica porque a determinada temperatura las moléculas de oxígeno presentes en el aire, forman niveles aceptores que capturan electrones libres de la banda de conducción del  $\text{SnO}_2$ . Como resultado las moléculas de  $\text{O}_2$  se ionizan quimiabsorbiendo electrones en centros activos de las fronteras de grano que forman parte de la estructura del  $\text{SnO}_2$ , según las siguientes reacciones (Ippommatsu and Susaki, 1989):



La presencia de una concentración de gas reductor  $[R]$ ; por ejemplo, amoníaco, etanol, provoca que el oxígeno quimiabsorbido se oxide, liberando los electrones necesarios para que la conductancia  $G$  (inverso de la resistencia aumente significativamente. A continuación caracterizamos con ecuaciones estos procesos:



$$G = G_o [R]^n \quad (3)$$

donde  $RO =$  es el producto de la reacción de oxidación-reducción.

$K =$  velocidad de reacción

$G_o =$  conductancia inicial

$n =$  exponente fraccionario menor que la unidad

La cinética del proceso de detección del gas reductor se puede caracterizar por dos mecanismos: (a) La difusión del gas reductor; y (b) La velocidad de la reacción de oxidación-reducción. En específico la velocidad de reacción  $K$  viene expresada por la ecuación de Arrhenius

$$A \exp(-Ea/kT) \quad (4)$$

donde  $A$  es una constante que representa el factor de frecuencia,  $Ea$  es la energía de activación para los electrones de conducción en el material; ambos parámetros  $A$  y  $Ea$  dependen fuertemente de la temperatura. Esta ecuación es importante por cuanto posibilita determinar la sensibilidad del sensor para diferentes gases ajustando la temperatura y finalmente  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura.

### Método de preparación

El microsensar objeto de investigación es un sistema único fabricado por las técnicas de la microelectrónica (Figura 1): (a) Resistor de  $SnO_2$  sobre la parte superior del sustrato de  $Al_2O_3$  de 22 x 11 mm (Figura 1a); (b) Resistores de platino para el calentamiento y control de la temperatura del microsensar depositados por la parte posterior del sustrato de  $Al_2O_3$  (Figura 1b); (c) Vista lateral del sensor (Figura 1C).

Los procesos de la tecnología microelectrónica desarrollados por los autores (Barranco *et alii* 1989) utilizados en la fabricación del microsensar de  $SnO_2$  comprenden:

**Pulverización magnetrónica** -- Se depositan capas de  $SnO_2$  sobre un sustrato de alúmina ( $Al_2O_3$ ) de 22 x 11 mm por pulverización magnetrónica reactiva (Argón 70 %, Oxígeno 30%) con espesores de 50 nm  $\pm$  5 nm. Los contactos de platino (Figura 1a) fueron obtenidos también por deposición magnetrónica.

**Fotolitografía** -- Las máscaras para realizar el fotograbado fueron confeccionadas a partir de patrones sobre Mylar 150 X. Se aplicó el proceso de lift off con resina positiva AZ 1350

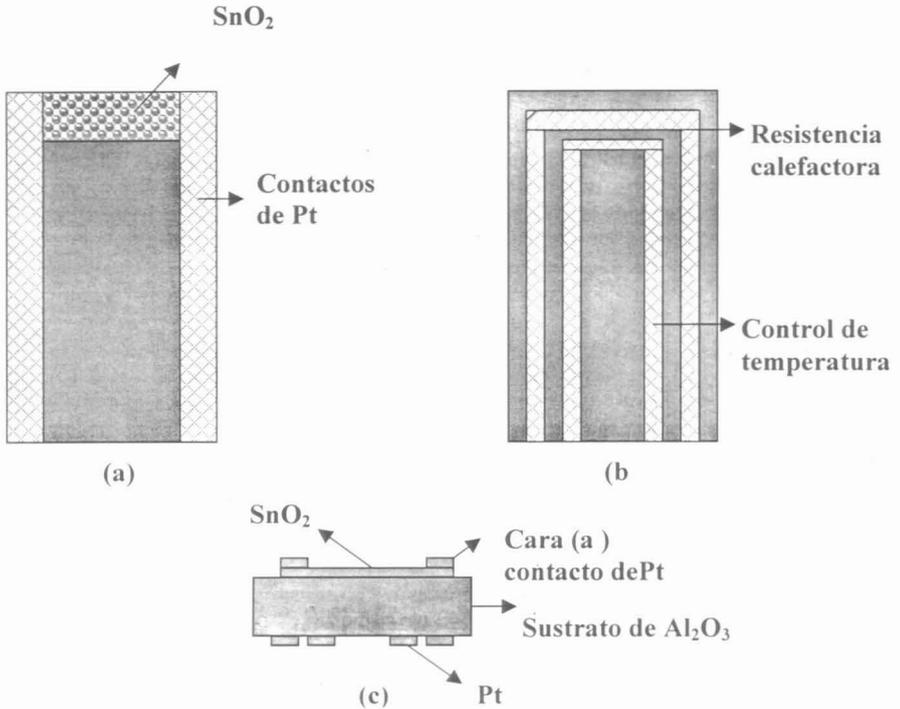


Figura 1. Estructura del microsensor. a) Resistor de SnO<sub>2</sub>, b) Resistencias de Pt para el calentamiento y control de la temperatura. c) Vista lateral del sensor

**Tratamiento térmico** -- Los dispositivos fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante (aire) a la temperatura de 400°C durante 1 hora. Un aspecto importante a tomar en consideración es que la sensibilidad del SnO<sub>2</sub> frente a gases reductores aumenta con la disminución del tamaño del grano. Para lograr este objetivo se diseñó una tecnología que asegura tamaño de grano pequeño y alta resistividad. El empleo de 30 % de O<sub>2</sub> durante la pulverización permite obtener capas con una resistividad inicial suficientemente alta (10<sup>7</sup>ohm) y el tratamiento térmico en aire a relativamente baja temperatura (400°C) impide que el tamaño de grano aumente por encima de los límites deseados.

**Encapsulado** -- El encapsulado se realiza sobre un soporte metálico que contiene el contacto eléctrico donde se coloca el sensor conteniendo el calefactor, resistencia de control y la resistencia de SnO<sub>2</sub> (ver la Figura 1).

**Caracterización** -- Los resultados de la caracterización se exponen en la siguiente sección donde se discuten las aplicaciones para la detección de aliento etílico y amoníaco respectivamente.

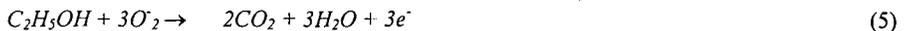
## ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE LA INVESTIGACION

## Microsensor para aliento etílico

La detección de alcohol etílico en el aliento desempeña un papel importante para el diagnóstico primario del grado de intoxicación por esta sustancia en el ser humano.

El equipo ALC-2 para la detección del aliento etílico, diseñado con el microsensor objeto de investigación, posibilita mediante la espiración (soplando a través de una boquilla) del chofer un control rápido en menos de 30 segundos del grado de intoxicación alcohólica por medios electrónicos, lo cual tiene una trascendencia social importante. El detector ha sido probado satisfactoriamente en un grupo de 11 personas, para diferentes niveles de etanol en el aliento en los rangos (Deplus y Thomas, 1981) de 0.125 mg/l hasta concentraciones mayores que 0.4 mg/l., los que son verificados mediante análisis cromatográfico con una 97 % de correlación. Existe una correspondencia proporcional entre la concentración de alcohol en el aliento y la concentración de alcohol en sangre, lo que permite relacionarlas entre si. En la Figura 2 se plotea el voltaje de salida del equipo contra la concentración del alcohol en sangre. Este voltaje representa la respuesta del equipo ALC-2 que se produce debido al efecto de espiración del sujeto investigado. En los dos minutos siguientes se le extrae una muestra de sangre, obteniéndose así los valores de alcohol en sangre.

En el microsensor ocurre la siguiente reacción del etanol con el oxígeno quimiabsorbido de la atmósfera.



Como coproducto de esta reacción de oxidación-reducción se obtienen electrones libres y por consiguiente un aumento en la concentración de portadores proporcional a la concentración de alcohol. La sensibilidad del sensor se maximiza para la detección de alcohol ajustando la temperatura del sensor (ecuación 4) entre 200°C - 250°C óptima para el completamiento de las reacciones que en él ocurren según la ecuación (5).

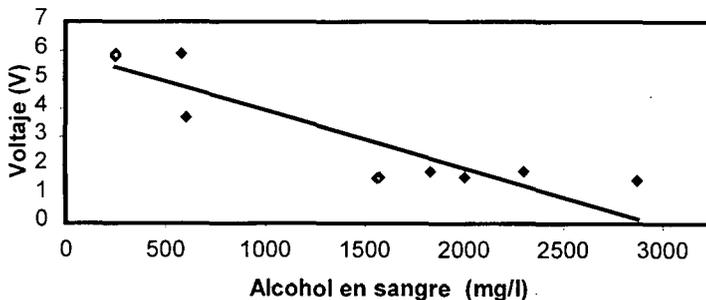


Figura 2. Características del (V) de salida del ALC-2 contra la concentración de etanol en la sangre.

El equipo ALC-2, fue diseñado en dos variantes: Una variante muestra en forma digital la concentración de alcohol en el aliento y en una segunda variante se señalan mediante LEDs cuatro niveles de concentración (Tabla 1).

Tabla 1. Niveles de concentración señalados mediante LEDs

Nivel	Concentración de alcohol en aire
1	0,2 mg/l
2	0,3 mg/l
3	0,4 mg/l
4	> 0,4 mg/l

Para determinar los niveles equivalentes a las concentraciones de alcohol en el aire se utilizan soluciones de etanol-agua a temperaturas controladas de 34°C. Estas soluciones de referencia se prepararon mediante diluciones a partir de una solución de 60,5 g/l de etanol.

En la figura 3 se muestra el diagrama en bloques simplificado del circuito electrónico utilizado para la fabricación del AIC 2.

La validación del equipo se realizó en el laboratorio mediante pruebas con concentraciones diferentes de aliento etílico. Estas muestras fueron previamente evaluadas por análisis cromatográfico con el objetivo de calibrar sus niveles de señalización por la concentración de etanol en el aliento. El equipo AC-2 fue también evaluado en pruebas de terreno donde cada infractor fue sometido previamente a un análisis médico. Los resultados se muestran en la Tabla 2 donde se observa buena correlación entre el examen médico en el terreno en nueve variables y la respuesta del equipo.

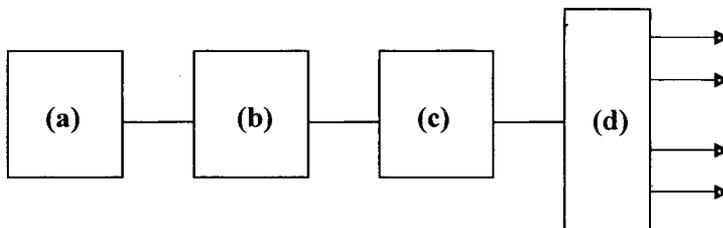


Figura 3 Diagrama de bloques del circuito eléctrico del ALC-2. (a) Circuito control de temperatura; (b) Puente de Wheastone (incluye el sensor); (c) Amplificador de instrumentación; y (d) Cadena de comparadores (incluye leds indicadores).

Tabla 2. Correspondencia entre examen médico y respuesta del equipo ALC-2

No.	Nombre	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Luis Alvarez	5,90	1	x						< 250
2	Alexis Barrero	5,80	1	x						< 250
3	Marcelino Goizueta	5,85	1	x						580
4	Vicente Mesa	5,90	1	x						< 250
5	Alberto Hernandez	1,80	4	x	x			x		2300
6	Juan C. Hernandez	1,50	4	x	x	x	x	x	x	2870
7	Orfilio González	1,60	4	x	x	x	x	x		2000
8	Carlos Demetrio	1,80	4	x	x	x	x	x		1830
9	Felix Orlando	3,69	2	x						600
10	Alexis Alfredo	1,56	4	x	x	x	x			1560
11	Ruben Ruiz	1,60	4	x	x	x				1570

A = Voltaje de salida del equipo (Volts); B = Cantidad de LEDs encendidos (4 máxima concentración); C = Aliento Etilico; D = Operaciones manuales imprecisas; E = Atención disminuida; F = Lenguaje tropeloso; G = Balanceo; H = Nistagmo de rotación severo; I = Concentración de etanol en sangre ( mg/l)

Además de las pruebas de terreno con choferes infractores, el equipo ALC-2 fue utilizado como ayuda a las investigaciones médicas que se realizan pacientes alcohólicos en el Centro Nacional de Salud Mental, Habana, Cuba.

### Microsensor para Amoniaco

La determinación de la concentración de amoniaco ( $NH_3$ ) es importante en el análisis clínico, procesos industriales y protección del medio ambiente, entre otras aplicaciones. Por estas razones es útil el desarrollo de un sensor de amoniaco de pequeño tamaño, bajo costo y alta sensibilidad.

En el microsensor ocurre la siguiente reacción del amoniaco con el oxígeno quimiadsorbido de la atmósfera.



Los microsensores para  $NH_3$ , objeto de investigación en este trabajo, han sido utilizados como parte central del equipo "Medidor de Amoniaco Sencime MA-2", el cual posibilita la detección de  $NH_3$  en el rango de 1-50 ppm. La temperatura de trabajo del sensor se ajusta en el rango 90°C-100 °C donde se obtienen la máxima sensibilidad para el  $NH_3$  y mínima interferencia (por debajo de 1ppm) en concentraciones relativamente altas de otros gases tales como CO,  $SO_2$ , propano, metano y otros. Esta selectividad se atribuye en parte a la baja temperatura de operación del sensor, lo cual se logra por la tecnología desarrollada cuyos rasgos más relevantes consisten en obtener capas de alta resistividad superficial; con un tamaño de grano pequeño. La clave para obtener estos resultados radica en los procesos de deposición y tratamiento en aire de la capa de  $SnO_2$  según se explicó en la sección precedente. En la calibración del microsensor (Niosh, 1977), tomando en cuenta las recomendaciones del National Institute for Occupational Safety and Health USA, se

encontró correlación logarítmica significativa (97%) entre la concentración de  $\text{NH}_3$  ( $C_i$ ) y el voltaje a la salida del equipo ( $V_f$ ) (Tabla 3). Para su calibración el equipo se introdujo en una cámara hermética, el gas se adicionó mediante una microjeringuilla para lograr las concentraciones deseadas.

Tabla 3. Correspondencia entre concentración de amoníaco y el voltaje de salida del equipo Sencime MA-2 ( $V_f = 1,2318 + 4,826 \log C_i$ ,  $r = 0,9775$ )

No	$C_i$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	$V_f$ (V)
1	129,3	9,12
2	110,2	8,79
3	98,5	8,47
4	80,0	8,12
5	62,2	7,88
6	55,2	7,13
7	47,9	6,45
8	36,2	5,73
9	28,7	5,02
10	24,6	5,00
11	21,1	4,99
12	18,2	4,98
13	15,1	4,69
14	13,2	4,48
15	10,0	4,20

En las salas blancas para la cría de animales de laboratorio destinados a la validación de alimentos, medicamentos, etc. , se requiere del control entre otros del amoníaco ya que este altera la conducta del animal y no permite una evaluación correcta del experimento, sin embargo al quitar el animal de su habitat natural también lo altera, por lo que se requiere durante los experimentos el conocimiento en cada momento de las concentraciones de amoníaco. Esta información permite además interactuar con los cambios de aire que se realizan en la climatización de las salas.

Las concentraciones de amoníaco a medir son muy bajas, ya que no son deseables concentraciones superiores a 10 ppm. Estas mediciones también son imprescindible para la protección del personal que labora en dichas áreas el cual va a estar sometido a estas concentraciones de amoníaco durante el tiempo de trabajo.

Los microsensors para amoníaco investigados se aplicaron y avalaron positivamente en el Centro Nacional para la Producción de Animales de Laboratorio de Cuba (CEMPALAB). En específico, las aplicaciones del microsensor posibilitaron tomar acciones en la renovación del aire, realizar cambios en la densidad de población animal; por mencionar solo algunos de los factores que incrementan el contenido ambiental del amoníaco en este tipo de instalación.

## CONCLUSIONES

En esta trabajo se exponen los resultados obtenidos en el diseño, fabricación y aplicación de microsensores construidos en base a óxido de estaño aplicando las técnicas de la microelectrónica.

Teniendo en cuenta las características térmicas del óxido de estaño, con la misma tecnología de fabricación se logra alta sensibilidad al amoníaco y etanol ajustando la temperatura de trabajo en 90 °C y 200 °C respectivamente. Con estos microsensores se han fabricado los equipos ALC-2 y Sencime MA-2 los cuales posibilitan la detección de aliento etílico y amoníaco en los rangos de 0,2 mg/l - 0,4 mg/l y 1-50 ppm respectivamente, con una constante de tiempo inferior a 50 segundos. Los equipos de referencia han sido aplicados en la lucha contra el alcoholismo (ALC-2) donde han sido validados con resultados positivos en su empleo para diagnóstico primario. Por otro lado el Sencime MA-2 ha probado su efectividad en el control ambiental del amoníaco, en específico en las salas para la cría de animales de laboratorio para investigaciones biomédicas.

Los microsensores estudiados en este trabajo pueden ser utilizados también, por ejemplo en la industria biotecnológica en el control de los procesos de fermentación así como en otras esferas de interés biomédico donde la detección de alcohol y amoníaco sean importantes.

## REFERENCIAS

- BRATTAIN, W.H y BARDEEN, J.A. (1953). "Surface properties in germanium". *Bell Systems Technical Journal*, v. 32, p. 1-41
- BARRANCO, F., ADAN, A. y MEANA, J. (1989). "Sensores microelectrónicos para combatir el alcoholismo". *Proceedings "Forense 89"*, 20-23 Nov, Habana, Cuba.
- DEPLUS, P. y THOMAS, G. (1981). *Evolution of the Legislation of the Securite Routiere Vers un Taux Legal D'alcool Dans l'Air Expire Chez les Conducteurs*. Societe' de Medicine Legale, 12 Janvier, Paris, France.
- FIGARO ENGINEERING (1990). *Figaro Gas Sensors*, Wilmette, IL: Figaro Engineering.
- GEISTLINGER, H. (1993) "Electron theory of thin film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, v. 17, p. 43-47.
- IPPOMMATSU, M., SASAKI, H. (1989). "Dynamic properties of SnO<sub>2</sub> Semiconductor Gas Sensors", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 136, n. 7, July.
- NIOSH (1977). *Manual of Analytical Methods*", v. 1, method No. 205, U.S. Department. of Health, Education and Welfare.
- SCHIERBAUM, K., WEIMAR, V., GOPEL, W. (1991). "Technologies of SnO<sub>2</sub> based chemical sensors", *Proceedings "Sensor 91"*, Numberg, 1991.
- SEIYAMA, T. (1962) "A new detector of gaseous components using semiconductive thin films", *Analytical Chemistry*, v. 34, p. 1502-1503.

## MICROSENSOR FOR A PRIMARY DIAGNOSTIC OF ALCOHOL, BREATH AND DETECTION OF AMBIENT AMMONIA.

F. Barranco<sup>1</sup>, A Adán<sup>2</sup>, J.Meana<sup>3</sup> and A. Vega<sup>4</sup>

**ABSTRACT** -- It is very attractive to have simple instruments for primary diagnostic of diseases, the quality control of the environment, patient's and hospital's security, etc. Microelectronics is a possibility to achieve these goals even for a third world country. In this paper solid state microsensors have been investigated as a primary diagnostic tool for alcohol breath and detection of ambient ammonia (NH<sub>3</sub>). The sensitivity to these two measurements is specifically tailored by selecting the correct sensor working temperature, which is made from tin dioxide. Tin dioxide, an N type metal oxide semiconductor, is used as an active resistor. The developed microsystem is composed of the tin dioxide structure, a control platinum resistive thermometer and a heater. Microelectronic technology, specifically thin film technology using sputtering and photolithography fabricate these 3 elements. The equipment's ALC-2 and Sencime MA-2 have been specially designed with these microsensors to detect ethanol and ammonia in the range 0,2 mg/l - 0,4 mg/l and 1-50 ppm respectively with a maximum time constant of 50 seconds. ALC-2 has been used with satisfactory results in detecting alcohol breath. These results have been verified by chromatographic analysis and correlated with the level of alcohol in blood. Sencime MA-2 with the microsensor for detecting ammonia has been applied in the National Centre for the production of laboratory animals (CEMPALAB) in Cuba. Specifically the use of this microsensor made it possible the control of ambient atmosphere, population animal density and other factors associated with these installations. The microsensors studied in this paper can be also applied, for example, in the biotechnological industry, in the control of fermentation process and other biomedical areas interested in the detection of alcohol and ammonia.

Keywords: Alcoholimeter, Ammonia, Microsensor, Tin dioxide.

---

<sup>1</sup> Investigator, Electronics Engineer, Centro de Investigaciones en Microelectrónica, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", La Habana, Cuba.

<sup>2</sup> Professor, Centro de Bioingeniería, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", La Habana, Cuba.

<sup>3</sup> Auxiliary Investigator, Chemical Engineer, Centro de Investigaciones en Microelectrónica, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", La Habana, Cuba.

<sup>4</sup> Electronics Technician, Centro de Investigaciones en Microelectrónica, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", La Habana, Cuba.