

2013

SENSORES DE FIBRA ÓPTICA PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES BASADOS EN XEROGELES SILÍCEOS HÍBRIDOS

MÁSTER DE QUÍMICA SOSTENIBLE

ARRATE MARTINEZ AGOUES

Tutor: Jesús Echeverría Morrás

Departamento de Química Aplicada

Septiembre de 2013



Sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles basados en xerogeles silíceos híbridos

Arrate Martínez Agoues

Septiembre 2013

Departamento de Química Aplicada



D. Jesús C. Echeverría Morrás, Catedrático de Escuela Universitaria de Química Inorgánica, del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra,

hace constar que

Dña. **Arrate Martínez Agoues** ha realizado en el Departamento de Química Aplicada de la UPNA, bajo mi dirección, el trabajo fin de máster que lleva por título “SENSORES DE FIBRA ÓPTICA PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES BASADOS EN XEROGELES SILÍCEOS HÍBRIDOS”, que constituye su memoria para aspirar al título de Máster en Química Sostenible. El trabajo reúne a mi juicio las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente.

Pamplona, 18 de septiembre de 2013

Fdo. Jesús C. Echeverría Morrás

Índice

Introducción	1
<i>Compuestos orgánicos volátiles</i>	1
Definición	1
Fuentes de compuestos orgánicos volátiles	1
Efectos perjudiciales para el medio ambiente y la salud	2
Métodos de análisis	3
<i>Sensores de la fibra óptica</i>	4
Descripción	4
Fibra óptica	6
Configuraciones	8
Mecanismo de respuesta	9
Ventajas y desventajas	11
<i>Proceso sol-gel</i>	12
<i>Objetivos</i>	13
<i>Referencias bibliográficas</i>	13
Materiales y métodos experimentales	15
<i>Sensores de fibra óptica</i>	15
Preparación de los elementos sensores	15
Dispositivo de medida	19
<i>Técnicas de caracterización de xerogeles</i>	22
Espectroscopía infrarroja	22
Adsorción de gas de N ₂ a -192 °C	23
<i>Referencias bibliográficas</i>	24
Resultados y discusión	25
<i>Técnicas de caracterización</i>	25
Espectroscopía infrarroja	25
Adsorción de gas N ₂ a 77 K	28
Parámetros texturales	29
<i>Respuesta de los elementos sensores en presencia de COVs y vapor de agua</i>	30
Puesta a punto de las condiciones de medida	30
Detección de COVs	37
Detección del vapor de agua	47
Detección de COVs mediante diferentes elementos sensores	48

<i>Resultados globales</i>	53
<i>Referencias bibliográficas</i>	55
Conclusiones	57
Investigaciones futuras	59
Anexo	61

Resumen

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son perjudiciales para la salud y el medio ambiente. Aunque las técnicas más empleadas para la medida de COVs son la espectroscopía y la cromatografía, los sensores de fibra óptica pueden ser una alternativa por diversas razones: las fibras son inmunes a interferencias electromagnéticas, pueden operar en medios con riesgos de explosión o incendios, se pueden utilizar a largas distancias debido a su baja atenuación, tienen posibilidad de multiplexación, son sistemas de detección más económicos y poseen capacidad de miniaturización. El objetivo general de este trabajo de investigación es optimizar el sistema de medida de sensores de fibra óptica que funcionan en reflexión, y evaluar el efecto de los sustituyentes orgánicos de los xerogeles silíceos híbridos en la sensibilidad y reproducibilidad de elementos sensores en presencia de COVs. Se prepararon tres elementos sensores por inmersión de las puntas de las fibras ópticas en suspensiones coloidales obtenidas a pH 4,5, por hidrólisis y condensación de mezclas de TEOS y RTEOS (R= metilo, etilo y fenilo) en porcentajes molares 70:30%, respectivamente. Se analizó la respuesta de los elementos sensores en presencia de vapores de tolueno, ciclohexano, 2-propanol y etanol. También se midió la respuesta de los elementos sensores en presencia de vapor de agua. El cambio en la potencia óptica reflejada de los elementos sensores de fibra óptica con una configuración en reflexión puede ajustarse a un modelo polinómico de segundo grado, compatible con un mecanismo de respuesta basado en el cambio del índice de refracción en la interfase film-analito. Los ciclos de medida con tiempos de dosificación inferiores a 60 segundos mejoran la sensibilidad y límites de detección de la respuesta porque minimizan la difusión de los analitos en el film y la pérdida de vacío en el sistema. La respuesta de los elementos sensores, expresada como potencia óptica reflejada, aumentó al disminuir la temperatura. Los elementos sensores preparados con xerogeles sintetizados a partir de TEOS Y precursores híbridos (MTEOS, ETEOS o PhTEOS) en porcentajes molares 70:30%, respectivamente, no respondieron en presencia de vapor de agua, por tanto, estos materiales pueden emplearse para detectar compuestos orgánicos volátiles en condiciones atmosféricas. La sensibilidad del elemento sensor que contenía el grupo metilo fue mayor que la de los elementos sensores con grupos etilo o fenilo.

1. INTRODUCCIÓN

Este apartado incluye cuatro secciones dedicadas a los compuestos orgánicos volátiles, sensores de fibra óptica, procesos sol-gel y concluye con los objetivos de trabajo fin de máster. Referente a los compuestos orgánicos volátiles se tratan aspectos como sus definiciones, procedencias, efectos y técnicas de análisis. De los sensores de fibra óptica se abordan aspectos como descripción, fibra óptica, configuración, mecanismos de respuesta y las ventajas y desventajas que tiene la utilización de estos.

1.1. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

1.1.1. Definición

Las definiciones de COVs son variadas y se basan en diferentes aspectos como la composición, las propiedades físicas tal como el punto de ebullición y los efectos que provocan en el medio ambiente. Teniendo en cuenta la composición, los COVs se pueden definir como compuestos formados por cadenas o anillos de átomos de carbono que contienen hidrógeno u otros átomos, como oxígeno, nitrógeno o halógenos. Los COVs se clasifican en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, disolventes organohalogenados (incluidos los clorofluorocarbonos o CFCs), alcoholes, éteres, cetonas, aldehídos, aminas, mercaptanos y nitroalcanos[1].

Otras definiciones tienen en cuenta las propiedades físicas. La Directiva 2004/42/CE del parlamento europeo y del consejo de 21 de abril de 2004 que modifica la Directiva 1999/13/CE es relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos. Según esta directiva Compuesto orgánico volátil (COV) es cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa [2].

Otra definición diferente tiene en cuenta los aspectos medio ambientales, tal y como lo describe la Directiva 2002/3/CE del parlamento europeo y del consejo de 12 de febrero de 2002 relativo al ozono en el aire. Según esta directiva, COVs son “Compuestos orgánicos procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas, distintos al metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar” [3].

1.1.2. Fuentes de COVs

Los compuestos orgánicos volátiles son emitidos a la atmósfera por fuentes muy diversas, tanto naturales como antropogénicas. Si se incluye al metano, las procedencias naturales son las principales fuentes de emisión de hidrocarburos a la atmósfera, que incluyen la degradación bacteriana de la materia orgánica, los océanos y la vegetación. La Ilustración 1 muestra las principales fuentes antropogénicas de los COVs, que se dividen en móviles y estacionarias. Las fuentes móviles que emiten

mayores cantidades de COVs son automóviles camiones y aviones. Estas son las que más contribuyen en la presencia de COVs en zonas urbanas. En las fuentes estacionarias la mayor contaminación es generada por las plantas de energía, industria química, refinerías de petróleo y lavanderías. Los contaminantes se producen principalmente de dos actividades: la generación de energía por vía del petróleo o carbón y la pérdida de contaminantes en procesos industriales. En el refino, almacenamiento y transporte de productos petrolíferos pueden producirse emisiones de gases con una gran concentración en hidrocarburos. Los COVs habituales emitidos por la industria petroquímica son eteno, propileno, cloruro de vinilo, ciclohexano y tetrahidrofurano. En los procesos de tratamiento de carbón y gas natural se emiten a la atmosfera metano, etano y propano.

La evaporación de disolventes es otra fuente destacada de emisiones de COVs. Estos compuestos se utilizan en diversas actividades tales como en la protección de superficies, desengrasado, limpieza de metales, artes gráficas, adhesivos, pinturas y barnices. Otra fuente de COVs son los producidos en los tratamientos de residuos orgánicos, que producen una gran parte de metano pero también se producen otros COVs. Por lo que se puede decir que las emisiones de COVs son producidas por una gran diversidad de procesos tanto naturales como artificiales [4].



Ilustración 1. Diferentes fuentes antropogénicas de COVs.

1.1.3. Efectos perjudiciales para el medio ambiente y la salud

Desde que un contaminante se libera a la atmosfera hasta que desaparece, pueden producirse diferentes procesos: dispersión, cambios físicos, reacciones químicas o deposición. Dependiendo de las características de los compuestos y de las condiciones ambientales, un proceso predominará sobre el resto. Los COVs juegan un papel determinante en la química atmosférica. Su volatilidad, variabilidad y reactividad, ligadas a su continuo incremento hacen que interactúen, y ayudados por la radiación solar, produzcan ozono en la baja atmósfera. El ozono tiene dos propiedades de gran trascendencia en la vida humana: su fuerte absorción de la radiación ultravioleta y su alto poder oxidante. La primera propiedad

hace que el ozono estratosférico detenga el paso de altos niveles de ultravioleta. La segunda sin embargo tiene efectos perjudiciales tanto en la salud de los seres humanos como en la vegetación. Al aumentar los niveles de ozono, los efectos perjudiciales que se producen sobre la salud dependen más que todo de la duración de la exposición; aunque contribuyen otros como, concentración, clima, sensibilidad individual y enfermedades respiratorias pre-existentes.

Los efectos de los COVs sobre la salud humana son diversos: tóxicos, mutagénicos o cancerígenos. También pueden ocasionar irritación de ojos y nariz, pero sobre todo los COVs son perjudiciales para la función pulmonar ya que pueden producir malestar en las vías respiratorias, ataques asmáticos, deterioro de las enfermedades respiratorias pre-existentes, daños permanentes en pulmón y, en niños, puede provocar enfermedades pulmonares crónicas. En la evaluación a la exposición hay que tener en cuenta diferentes aspectos como la naturaleza, la población expuesta a una sustancia, la magnitud y la duración de la exposición.

1.1.4. *Métodos de análisis*

Como se ha descrito con anterioridad, los compuestos orgánicos tienen efectos perjudiciales tanto en la naturaleza como en los seres vivos. Por ello es clave conocer la concentración de estos compuestos nocivos. Las técnicas más empleadas para la medida de COVs son la espectroscopía y la cromatografía. Los métodos de análisis basados en la espectroscopía permiten obtener resultados en tiempo real; pero no ofrecen la alta resolución de los métodos cromatográficos.

Las técnicas espectroscópicas implican una interacción de la materia con la radiación electromagnética: absorción, dispersión, fluorescencia, fosforescencia y refracción. Las principales ventajas de las técnicas espectroscópicas son que no necesitan preconcentración de la muestra y se pueden realizar medidas a tiempo reales.

La espectroscopía de absorción óptica diferencial se basa en el análisis de la luz ultravioleta-visible, radiación que es absorbida por algunos COVs. La principal ventaja es que permite la medida simultánea y continua de varias especies. El principal inconveniente es que no se miden concentraciones puntuales, sino promedios. Además, los límites de detección son relativamente altos, y pueden producirse interferencias con oxígeno y ozono.

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier se basa en la medida de la longitud de onda e intensidad de la absorción de luz en infrarrojo. Es una técnica rápida, sensible y con alta resolución que permite identificar y cuantificar un gran número de COVs. La desventaja más relevante es que el límite de detección es elevado, y además, requiere instrumentos caros y complejos.

La espectroscopía de absorción infrarroja con diodos láser sintonizables es una técnica utilizada para la medida de moléculas pequeñas que absorben en la zona infrarroja cercana. La ventaja más remarcable es que se pueden obtener límites de detección incluso por debajo de los ppb. La desventaja es que se trata de una técnica que solo es válida para algunos COVs.

La espectrometría de masas con reacción de transferencia de protones es una técnica para la medida en continuo de los COVs. No es necesaria la preconcentración y tiene alta resolución. La desventaja es que no permite la medida de isómeros.

Aunque en los últimos años las técnicas espectroscópicas se han desarrollado mucho, las técnicas más utilizadas para el análisis de COVs son las técnicas cromatográficas. Un ejemplo de ello es que la normativa vigente para la determinación de benceno es mediante esta técnica. En la separación de COVs la fase estacionaria más utilizada es el dimetilpolidimetilsiloxano, en la que se pueden separar hidrocarburos entre 4 y 10 átomos de carbono. En la separación de hidrocarburos más ligeros la fase estacionaria que se utiliza con mayor frecuencia es alúmina desactivada con KCl o Na₂SO₄ [5].

Debido que los COVs tienen volatilidades muy diferentes, se desarrolló la técnica de la cromatografía bidimensional. Se utiliza para el análisis de COVs en el aire y permite utilizar dos columnas diferentes para lograr la separación óptima de los COVs. Mediante la cromatografía bidimensional se han logrado separar un gran cantidad de COVs que no se podían separar mediante la cromatografía convencional en una sola dimensión[6]. Uno de los ejemplos de esta técnica es la separación de los compuestos organohalogenados por pequeña que sean las diferencias en las propiedades físico-químicas [7] .

La cromatografía líquida tiene limitaciones en la medida de COVs, ya que es necesario un cambio de fase. Pero es útil para la determinación de compuestos difíciles de adsorber o concentrar [8].

1.2. Sensores de fibra óptica

1.2.1. Descripción

Un sensor es un dispositivo que detecta un cambio en un estímulo físico y lo transforma en una señal que puede ser registrada o medida. En la Ilustración 2 se presentan los componentes básicos de un sensor: elemento sensor, transductor y sistema electrónico. El elemento sensor posee una zona de reconocimiento capaz de interactuar con el analito y generar un cambio en alguna propiedad del sistema; a menudo, está constituida por un material sensible inmovilizado sobre un soporte sólido adecuado. El transductor, transforma el cambio producido en el sistema por la interacción del analito con el sistema sensor en una señal. El transductor es generalmente un elemento electroquímico, óptico o térmico que mide dichas señales.

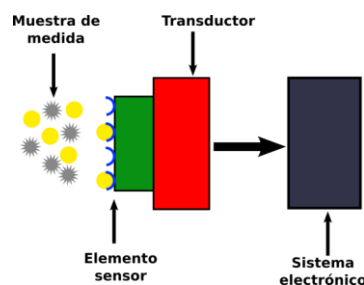


Ilustración 2. Componentes del elemento sensor.

Las características ideales de un sensor son las siguientes: una elevada sensibilidad, selectividad, estabilidad y reversibilidad. La sensibilidad de un instrumento o de un método es una medida de su capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibrado y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida. La definición cuantitativa de la sensibilidad aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es la sensibilidad de calibrado, que se define como la pendiente de la curva de calibrado a la concentración objeto de estudio. La selectividad de un método analítico indica el grado de ausencia de interferencias con otras especies que contienen la matriz de la muestra. Desafortunadamente, ningún método analítico está totalmente libre de esas interferencias y en muchas ocasiones hay que realizar diversas etapas para minimizar sus efectos. La estabilidad está relacionada con la reproducibilidad de la respuesta a medio y a largo plazo, y la reversibilidad indica el tiempo de recuperación necesaria para que el sensor alcance su estado inicial tras la interacción con el analito. A estas cualidades hay que añadir la rapidez de la respuesta y la robustez frente a los factores ambientales, la portabilidad, así como el reducido consumo energético y bajo coste económico [9].

Hoy en día, debido a la investigación y al abaratamiento de los componentes ópticos, se ha favorecido el desarrollo de nuevos sensores. La mayor parte de sensores se basa en cambios ópticos o eléctricos.

Sensores ópticos (optrodos)

En comparación con los métodos eléctricos, la detección óptica evita las interferencias electromagnéticas que es muy ventajoso cuando se trabaja con compuestos inflamables y explosivos. También son sensibles, de bajo coste y no destructivos. La variación de las propiedades ópticas es inducida por el cambio físico externo como temperatura, presión hidrostática, radiación, o la presencia de moléculas del analito. Hay varios tipos de señales ópticas que pueden ser utilizadas como respuesta analítica de los optrodos:

- Intensidad de la luz absorbida
- Intensidad de la luz emitida
- Tiempo de decaimiento de luminiscencia
- Cambios en los espectros de vibración
- Propiedades de la polaridad de la luz
- Cambios en el índice de refracción

En la Ilustración 3 se clasifican los sensores ópticos, dividiendo los sensores ópticos en 3 grandes grupos: espectroscopía directa, fibra soportada y espectroscopía indirecta. Estos a su vez se dividen en otros subgrupos según en qué se basa la medida [10]. Los sensores directos implican la medición de alguna propiedad física intrínseca del analito. Muchos de estos sensores directos miden la absorción generalmente en el infrarrojo. Los sensores basados en fibras soportados fijan la fibra a una superficie dando robustez al sistema de medida [11]. La espectroscopía indirecta con un reactivo se utiliza cuando

el analito no tiene respuesta óptica. Por lo que se le añade un reactivo o especie intermedia que en contacto con el analito proporcione señal óptica. Es necesaria la inmovilización del reactivo que puede realizarse en fase líquida o sólida.

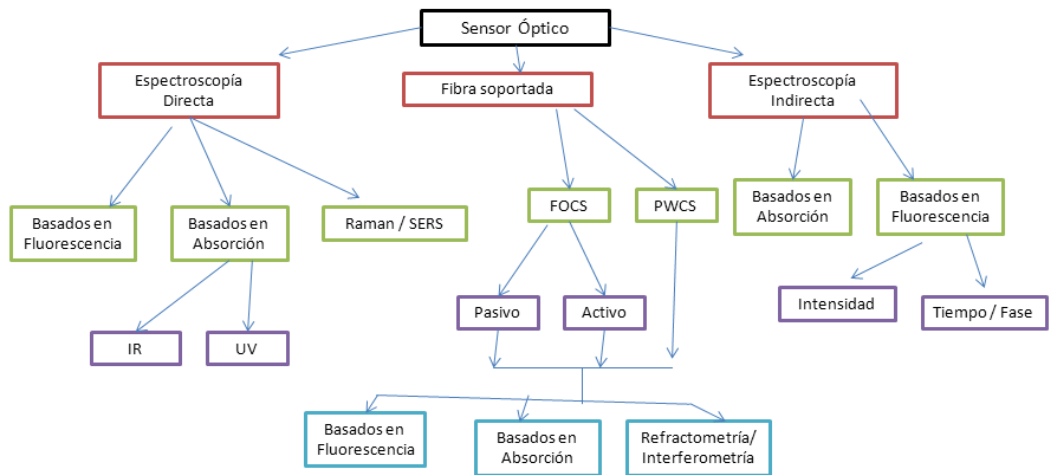


Ilustración 3. Clasificación de los sensores ópticos.

1.2.2. Fibra óptica

Las fibras ópticas son hebras finas de vidrio o plástico capaces de transmitir la radiación electromagnética a distancias de varios centenares de metros o más [9]. En la ilustración 4 se presentan los componentes de la fibra óptica. Las fibras ópticas constan de un núcleo y un revestimiento donde el índice de refracción del núcleo tiene que ser mayor que el del revestimiento. El revestimiento suele ser de poliacrilato o poliimida dando protección química y mecánica al núcleo.

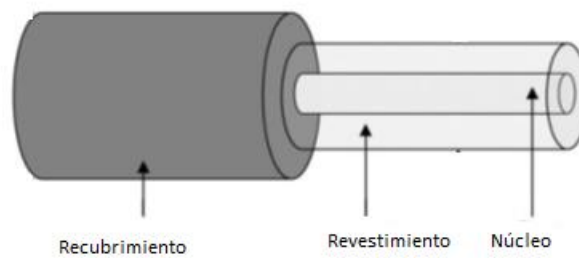


Ilustración 4. Componentes de la fibra óptica.

La transmisión de la luz en una fibra óptica se produce por reflexión interna total. Para que se produzca la reflexión interna total, hay que cubrir la fibra óptica con un material que tenga un índice de refracción menor que el material que se construye la fibra (Ilustración 5). Pero hay que aclarar que toda la luz que entra en la fibra no se propaga a lo largo de esta, hay que tener en cuenta el ángulo de entrada. El ángulo crítico es el ángulo más pequeño al que ocurre la reflexión total interna θ_{crit} .

$$\sin\theta_{crit} = \frac{n_1}{n_2}$$

Donde, n_1 es el índice de refracción del revestimiento y n_2 el índice de refracción del núcleo.

El cono de aceptación y el ángulo crítico están relacionados. El ángulo más grande aceptado para que se propague la luz se denomina θ_{aire} , y determina la anchura del cono de aceptación para la fibra.

$$\sin\theta_{aire} = \frac{\sqrt{n_2^2 - n_1^2}}{n_0}$$

Apertura numérica (NA), determina la eficacia de la fibra. La apertura numérica en las fibras ópticas suele ser en torno a 0.22-0.66, considerando las fibras de gran capacidad las que contienen la apertura numérica mayor que 0.55.

$$N.A = n_{r\ aire} \sin\theta_{aire} = (n_2^2 - n_1^2)^{1/2}$$

Los índices de refracción dependen de la longitud de onda, de la temperatura y del medio por el que entra la onda [12].

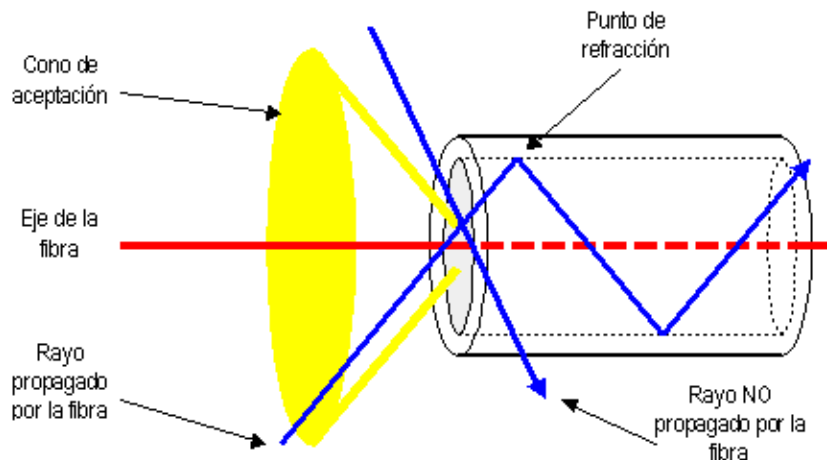


Ilustración 5. Explicación sobre la reflexión interna total y el cono de aceptación.

La fibra óptica proporciona ventajas tales como flexibilidad, direccionalidad, bajas pérdidas en la señal y bajos costes. Los primeros optrodos realizados a microescala se realizaron en la década de 1990 gracias a los procesos sol-gel y la fibra óptica.

1.2.3. Configuraciones

Los sensores de fibras ópticas se producen en diversas configuraciones diferentes, formatos y tamaños. Cada diseño de sensor químico de fibra óptica depende íntimamente de la naturaleza de los analitos detectados, las condiciones particulares en el sitio de medición, y las necesidades de los sistemas específicos para la aplicación, por ejemplo, el uso de agentes no tóxicos y materiales biocompatibles para aplicaciones clínicas.

Las interacciones de la luz con los analitos se miden directamente o mediante el uso de indicadores. La luz absorbida, reflejada, dispersada o emitida puede medirse utilizando varios fenómenos ópticos diferentes. Estos fenómenos transducen las interacciones de la luz con los materiales de detección en una señal cuantitativa que puede ser correlacionada con las identidades y las concentraciones de analito.

Los sensores de fibra óptica se clasifican en extrínsecos e intrínsecos [12]. En estos primeros, la fibra óptica actúa sólo como una línea de transmisión de datos. Estos a su vez se subdividen en dos, dependiendo del agente químico que interactúa con la luz, directos y no directos.

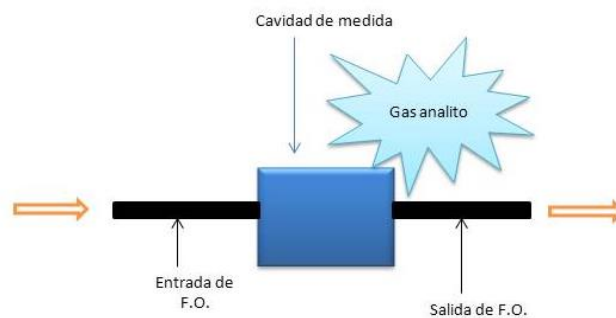


Ilustración 6. Sensor de fibra óptica extrínseco.

En sensores extrínsecos directos la luz interactúa directamente con el gas y son utilizados con éxito en aplicaciones reales. En la ilustración 6 muestra su funcionamiento, una fibra óptica lleva la luz a una cavidad, donde interactúa con una muestra. Proporciona una detección selectiva de gas, cuando coinciden las longitudes de onda de absorción del gas y las emitidas por la lámpara. En aplicaciones reales, otros gases interferentes estarán presentes, que se traduce en ruido de fondo. Si varios COVs se pueden detectar con la misma configuración, se conoce como modulación de onda espectral (WSM). En sensores extrínsecos en que la luz interactúa de forma indirecta, la luz interactúa con un reactivo cuyas propiedades cambian en presencia del analito.

La mayoría de los sensores de fibra óptica para la detección de vapores orgánicos son intrínsecos. Dentro de esta categoría se dividen en dos subclases, dependiendo de la modulación de la señal óptica guiada a través de la fibra. En casi todos los sensores intrínsecos se requiere un reactivo auxiliar. Los sensores de fibra óptica correspondientes a los intrínsecos se muestran en la ilustración 7. Las tres configuraciones incorporan reactivos para proporcionar el cambio en la señal en contacto con el analito. Los configuraciones (a) y (b) difieren en la trayectoria de la luz una vez ha interactuado con el analito, siendo la (b) el que hemos utilizado nosotros. En la configuración (c) la luz interactúa con el analito en

varias secciones, cada una de las cuales puede ser selectiva a una sustancia por lo que se obtienen resultados de diferentes analitos.

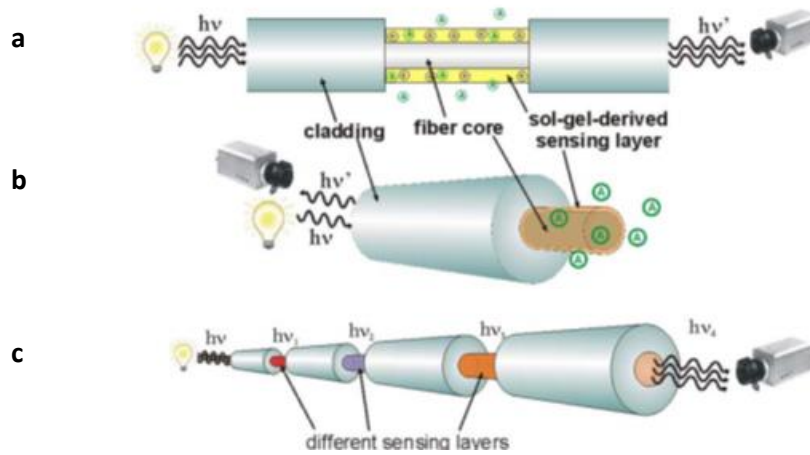


Ilustración 7. Diferentes configuraciones de los sensores de fibra óptica.

1.2.4. Mecanismo de respuesta

En este apartado se describe el comportamiento del elemento sensor de la fibra óptica cuando se trabaja en reflexión. El mecanismo de detección se basa en el cambio en la luz reflejada cuando las moléculas de COV se adsorben sobre la película de xerogel de sílice que cubre la punta de la fibra óptica y actúa como una cavidad óptica, donde la fibra-xerogel proporciona la primera interfase y el xerogel y el vapor del analito proporcionan la segunda interfase.

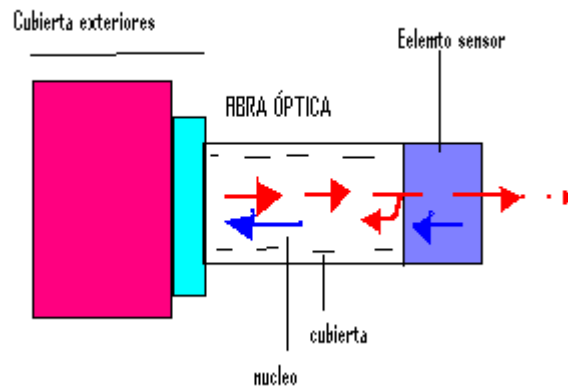


Ilustración 8. Esquema del sensor con configuración en reflexión.

De acuerdo con la ecuación de Fresnel, la relativa potencia reflejada en una interfase entre dos medios de comunicación depende del índice de refracción de los medios, el ángulo de incidencia, y la polarización de la onda incidente. Cuando la luz incide perpendicularmente a la interfase, el coeficiente de reflexión r entre dos medios con índices de refracción n_1 y n_2 es

$$r_{12} = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad (1)$$

Donde, n_1 es el índice de refracción del revestimiento y n_2 el índice de refracción del núcleo.

Con la expresión análoga para r_{23} .

La reflectancia de este elemento de detección se puede expresar de la siguiente manera [2-3]:

$$R = |r|^2 = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\beta} \quad (2)$$

donde

$$r_{12} = \frac{n_{eff} - n_{film}}{n_{eff} + n_{film}}; r_{23} = \frac{n_{film} - n_{ext}}{n_{film} + n_{ext}}; \beta = \left(\frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \right) n_{film} \cdot d \quad (3)$$

Los coeficientes r_{12} y r_{23} son la reflectividad a la fibra-xerogel y las interfaces de xerogel-vapor, respectivamente; n_{eff} es el índice de refracción efectivo del modo fundamental de la fibra óptica, n_{film} es el índice de refracción de la película, es la siguiente refracción índice del medio externo, λ es la longitud de onda óptica, y d es el espesor de la película. De acuerdo con las ecuaciones (2) y (3), las variaciones en el índice de refracción del xerogel y en el medio externo dará lugar a cambios en la reflectancia en la interfase fibra-película, y por lo tanto, en la señal de salida del sensor. Los cambios en el espesor de la película también darán lugar a cambios en la reflectancia en las interfase de fibra-película y película-vapor.

Sin embargo, si se eligen las condiciones experimentales para minimizar la difusión del analito. Por ejemplo, mediante la medición de la potencia óptica reflejada justo cuando la señal se estabiliza después de cambiar la concentración del analito en la celda, n_{eff} , n_{film} , λ , y d se mantendrán constantes. Por lo tanto, la respuesta sólo dependerá del cambio en el índice de refracción del medio externo. Suponiendo que los índices de refracción de la fibra y la película son 1,497 y 1,402, respectivamente, el término $2r_{12}r_{23}\cos 2\beta$ en la ecuación 2 puede ser despreciado. Por consiguiente, la potencia óptica reflejada está dada por

$$R = |r|^2 = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2} \quad (4)$$

Por otra parte, el denominador se puede aproximar a 1. En otras palabras, la respuesta es una función cuadrática del coeficiente de reflexión en el medio de la interfase película-vapor.

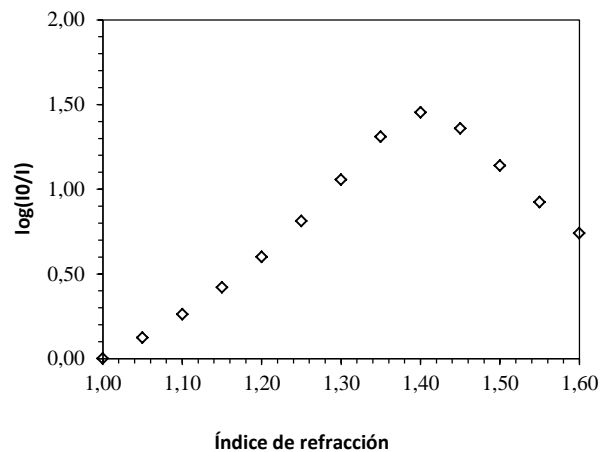


Ilustración 9. Gráfica de índice de refracción externo frente a potencial óptica reflejada en escala logarítmica.

Esta figura simula la respuesta de un elemento de detección como una función del índice de refracción del medio externo. La respuesta tiene un máximo cuando los índices de refracción de la película y el medio externo son iguales. Cuando el índice de refracción del medio externo es menor que el de la película, la respuesta puede ajustarse de acuerdo a una ecuación polinómica de segundo grado.

La generación de una señal puede ser analizada en términos de dos etapas [14]. El primer paso depende de las interacciones que se producen entre el analito y la sílice porosa. En el segundo paso, el cambio en la potencia óptica reflejada se relaciona con la modificación del índice de refracción en la superficie de la película-analito. Cuanto más fuerte la adsorción del analito y la modificación del índice de refracción de la película, mayor será la sensibilidad. Por consiguiente, la cantidad de potencia óptica reflejada por el xerogel con un analito adsorbido va a cambiar.

1.2.5. Ventajas y desventajas

Los sensores de fibra óptica proporcionan varias ventajas frente a los sensores analíticos convencionales: (a) las fibras son inmunes a interferencias electromagnéticas y pueden operar en medios con riesgos de explosión o incendios, (b) se pueden utilizar a largas distancias debido a su baja atenuación, (c) tienen posibilidad de multiplexación, (d) los costes globales son bajos y (e) son pequeños y pesan poco. Sin embargo, también tienen limitaciones: (a) son frágiles, (b) el film tiene que ser transparente y (c) la interpretación de los datos es difícil ya que hay muchos factores que afectan a la señal. Con el desarrollo de componentes ópticos y la mejora de los métodos de inmovilización, los sensores de fibra óptica se aplican cada vez más a los procesos industriales, control ambiental, procesamiento de alimentos y aplicaciones clínicas [12-14].

1.3. Proceso sol-gel

El proceso sol-gel se puede definir como una reacción de policondensación en la cual moléculas discretas forman estructuras poliméricas mediante la pérdida de moléculas de agua o alcohol. El proceso está formado por las siguientes etapas: hidrólisis, condensación, gelificación, curado y densificación (Ilustración 9).

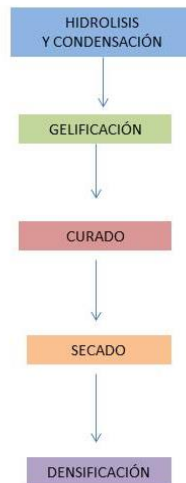


Ilustración 10. Etapas del proceso sol-gel.

Una molécula de agua reemplaza grupos alcoxi (-OR) por grupos hidroxilo (-OH) en la reacción de hidrólisis. La reacción continúa con la reacción de condensación de grupos silanoles (Si-OH) formando enlaces siloxánicos (Si-O-Si) y liberando agua y alcohol como subproductos. En estas reacciones influyen factores tales como pH del medio, la temperatura, la naturaleza del catalizador, precursor y disolvente; así como las relaciones molares de agua, precursor y disolvente. La gelificación se da cuando la unión entre las partículas coloidales del sol es tan extensa que se produce un aumento abrupto de la viscosidad. Ese momento se denomina como punto de gel y tiene características de gran viscosidad y baja elasticidad. La elasticidad del gel aumenta cuando avanza la gelificación y se producen reacciones de entrecruzamiento. Los factores que más influyen en la gelificación son pH, temperatura, naturaleza y concentración del catalizador, naturaleza del disolvente y precursor y relaciones molares agua, precursor y disolvente. El gel se mantiene inmerso en un medio líquido que se favorece de las reacciones de entrecruzamiento en la etapa de curado. En esta etapa el gel aumenta su resistencia a la fragmentación durante el secado. La elección de condiciones permite controlar el tamaño de poro. Durante el curado, la fortaleza de la estructura y el aumento de la rigidez se producen por diversos factores: reacciones de condensación y el entrecruzamiento de los grupos siloxanos en la estructura del gel; disolución y reprecipitación de la sílica de la superficie de partículas primarias sobre los puntos de contacto; y adición de monómeros y oligómeros después de la formación original del gel. Cuando el secado del alcogel se produce en condiciones atmosféricas se forma el xerogel. En este proceso se

produce un encogimiento de la estructura y pérdida del volumen debido a la evaporación. Este mismo proceso se puede realizar en condiciones supercríticas formando así un aerogel. Dependiendo de la aplicación es necesario realizar la etapa de densificación para obtener materiales estables. La deshidratación y estabilización química del gel se produce por la eliminación de restos de agua de hidratación y disminución del número de silanoles superficiales para imposibilitar una posterior rehidroxilación de la superficie [15].

1.4. Objetivos

El objetivo general de este trabajo de investigación es optimizar el sistema de medida, y evaluar el efecto del sustituyentes orgánicos de los xerogeles silíceos híbridos en la sensibilidad y reproducibilidad de elementos sensores de fibra óptica en presencia de compuestos orgánicos volátiles. Los objetivos específicos son los siguientes:

1. Puesta a punto del sistema de medida.
2. Determinar los tiempos de equilibrio a diferentes presiones de analito. El tiempo de equilibrio depende de varios factores como el espesor, la polaridad y la textura porosa del film. También depende de las propiedades físico-químicas del analito.
3. Medir la respuesta de los elementos sensores preparados con relaciones molares de 70:30 de TEOS/RTEOS (R = -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ o -C₆H₅).

1.5. Referencias bibliográficas

1. Garetto, T., I. Legorburu, and M. Montes, *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. 2008. p. 105.
2. Europea, C., *Directiva 2004/42/CE relativa a la limitación de COVs debida a el uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices*. 2004.
3. Europea, C., *Directiva 2003/3/CE relativo al ozono en el aire*, P. europeo, Editor. 2002.
4. Martín, M., *Desarrollo y aplicación de técnicas avanzadas de medida de compuestos orgánicos volátiles en la atmosfera*, in *Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente*. 2009, Universidad del Pais Vasco: Bilbao. p. 346.
5. Dettmer, K., *Application of a unique selective PLOT capillary column for the analysis of oxygenated compounds in ambient air*. *Chromatographia*, 2000. **51**(1): p. S221.
6. Xu, X., et al., *Comprehensive two - dimensional gas chromatography (GC x GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere*. *Atmospheric Chemistry and Physics (Acp)*, 2003. **3**: p. 665-682.
7. Korytar, P., *Comprehensive two - dimensional gas chromatography for the analysis of organohalogenated micro - contaminants*. *Trac - Trends in Analytical Chemistry (Regular Edition)*, 2006. **25**(4): p. 373.

8. de Blas Martín, M., *Desarrollo y aplicación de técnicas avanzadas de medida de compuestos orgánicos volátiles en la atmosfera*, in *Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente*. 2009, Universidad del País Vasco: Bolbao. p. 346.
9. Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición ed. 2001. 1028.
10. McDonagh, C., C.S. Burke, and B.D. MacCraith, *Optical Chemical Sensors*. *Chem. Rev.*, 2008. **108**(2): p. 400-422.
11. Burke, C.S., *Development of microfabricated optical chemical sensor platforms using polymer processing technology*. 2004, Dublin city university.
12. Elosua, C., et al., *Volatile organic compound optical fiber sensors: A review*. *Sensors*, 2006. **6**(11): p. 1440-1465.
13. Mehrvar, M., et al., *Fiber-optic biosensors - Trends and advances*. *Analytical Sciences*, 2000. **16**(7): p. 677-692.
14. Fernando, G.F. and B. Degamber, *Process monitoring of fibre reinforced composites using optical fibre sensors*. *International Materials Reviews*, 2006. **51**(2): p. 65-106.
15. Ríos Anglada, X., *Síntesis y caracterización de xerogeles síliceos híbridos (RTEOS/TEOS; R=Me, Et). Preparación de elementos sensores de fibra óptica*, in *Química Aplicada*. 2013, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 307.

2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe la preparación de los elementos sensores de fibra óptica y las técnicas de caracterización de los xerogeles silíceos porosos, que fueron realizadas por el Dr. Xabi Ríos. También se describe el dispositivo de medida utilizado para cuantificar la respuesta de los elementos sensores y los procedimientos de medida [1-3].

2.1. Sensores de fibra óptica

Para preparar sensores de fibra óptica para la detección de diversos COVs en fase vapor se eligieron xerogeles híbridos. Los COVs analizados fueron tolueno, ciclohexano, 2-propanol y etanol. También se midió la respuesta de los sensores en presencia de vapor de agua. Si la respuesta fuera negativa, los elementos sensores podrían emplearse en condiciones atmosféricas sin que el agua interfiriese en la medida. Se optó por xerogeles sintetizados a pH 4,5 teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Alejandro Vaquero [4] donde el xerogel sintetizado a este pH obtuvo características de buena transparencia, rápida síntesis del xerogel (5 horas), elevada área superficial y contiene micro y mesoporosidad. En concreto, se prepararon elementos sensores empleando como precursores TEOS y RTEOS, en proporciones molares 70 y 30%, respectivamente. Los grupos orgánicos del precursor híbrido fueron metilo, etilo y fenilo. De esta forma se puede investigar el efecto de grupo orgánico en la respuesta del elemento sensor.

2.1.1 Preparación de elementos sensores

Se utilizaron fibras ópticas multimodo (Ilustración 1) con diámetros de núcleo y cubierta de 62,5 μm y 125 μm , respectivamente (Telnet, Zaragoza, España). Tanto el núcleo como la cubierta son de SiO_2 . La cubierta tiene dos recubrimientos poliméricos y, cubriendo éstos, hay unas fibras de kevlar que la protegen. Finalmente, otro recubrimiento plástico de protección le da aspecto de cable. El diámetro total es de 3 mm.



Ilustración 1. Fibra óptica multimodo: (1) recubrimiento polimérico en cuyo interior están el núcleo y el "cladding", (2) recubrimiento de fibras de kevlar, (3) cubierta exterior de plástico.

Antes de la deposición de los xerogeles en las puntas de las fibras, se eliminaron las cubiertas exteriores de plástico con una peladora (Miller, Cromwell, EEUU, Ilustración 1 (a)) y se cortaron las fibras de kevlar con una tijera. Posteriormente, los recubrimientos de mayor diámetro se eliminaron con la peladora y, a continuación, el de menor diámetro con una peladora de menor diámetro. Las superficies de las fibras peladas se limpiaron cuidadosamente con etanol y se realizaron cortes perpendiculares con una cortadora de precisión CT-30 (Fujikura, Tokyo, Japón (Ilustración 2 (b))).

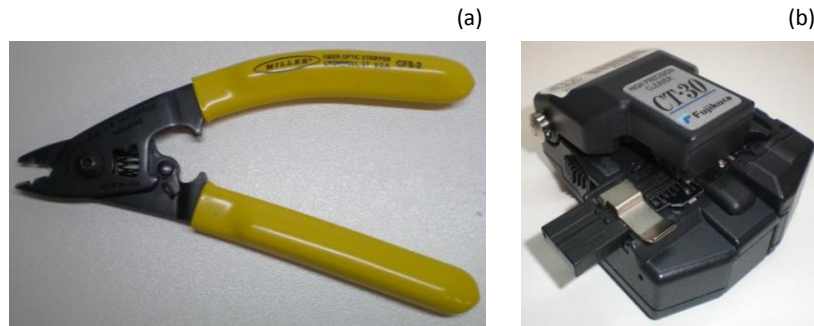


Ilustración 2. (a) Peladora modelo Cromwell CFS-2 de la casa Miller y (b) de la guillotina de fibra óptica modelo High PrecisionCleaver CT-30 de la casa Fujikura.

Los elementos sensores se prepararon por inmersión de las puntas de las fibras ópticas en suspensiones coloidales obtenidas por hidrólisis y condensación de los precursores a pH 4,5. En primer lugar (Ilustración 3) se mezclaron las cantidades de precursores silíceos TEOS y RTEOS (purezas $\geq 98\%$ Aldrich, Steinheim, Alemania) en un recipiente de 30 mL con diámetro de 35 mm y tapa de plástico roscada (Scharlab, Barcelona, España). Se añadió etanol absoluto como disolvente (GRPA análisis, Merck, Darmstad, Alemania). A continuación se añadió agua (calidad Milli-Q), gota a gota bajo agitación magnética, para facilitar la miscibilidad entre el agua y los precursores. El pH de la disolución se ajustó a 4,5 con HCl 0,05 M (Merck, Darmstad, Alemania), mediante adición controlada con una bureta automática (Tritino mod, 702 SM, Metrohm, Herisau, Suiza).

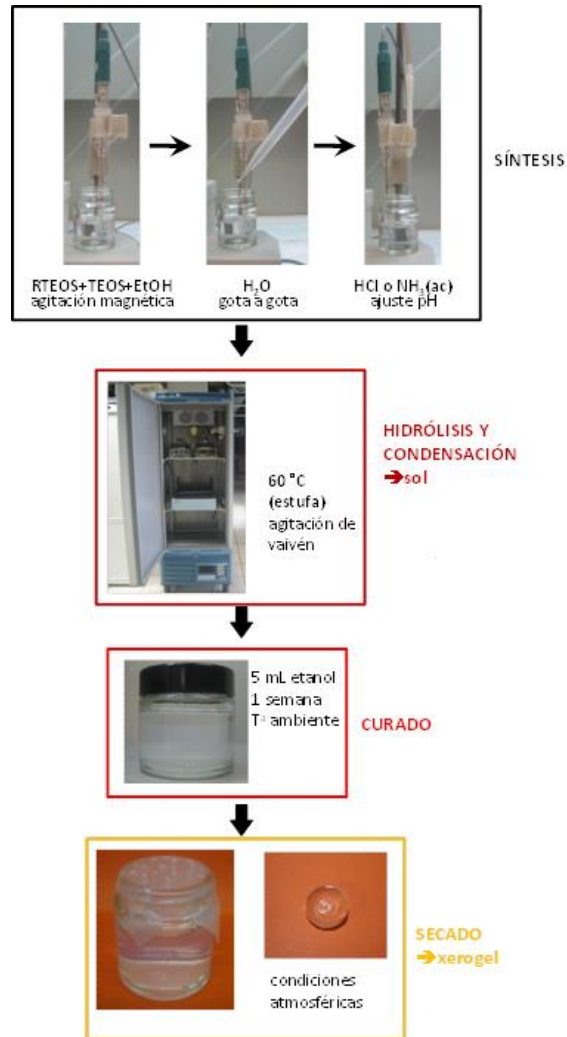


Ilustración 3. Esquema de la síntesis de xerogeles híbridos por el proceso sol-gel.

Los recipientes con las disoluciones se cerraron y se dejaron en agitación de vaivén constante (SO1- Bibby Stuart, Stone, Reino Unido) en una estufa termostatzada a 60 °C (J.P. Selecta S.A., Barcelona, España). La deposición de los films se realizó cuando había transcurrido, aproximadamente, el 75% del tiempo requerido para la gelificación. Para ello se empleó un robot de inmersión ND-DC Dip Coater (Nadetech, Pamplona, España, Ilustración 4) controlado por ordenador que asegura la reproducibilidad del proceso. El robot consta de un brazo móvil unido a un soporte con pinzas donde se coloca la fibra. El brazo móvil está accionado por un tornillo micrométrico controlado por un motor de precisión. El ordenador controla el proceso mediante un programa que regula la posición inicial y final del brazo, la velocidad de inmersión y de salida del baño y el tiempo de inmersión. También permite programar secuencias más complejas con series de inmersiones en diferentes condiciones.

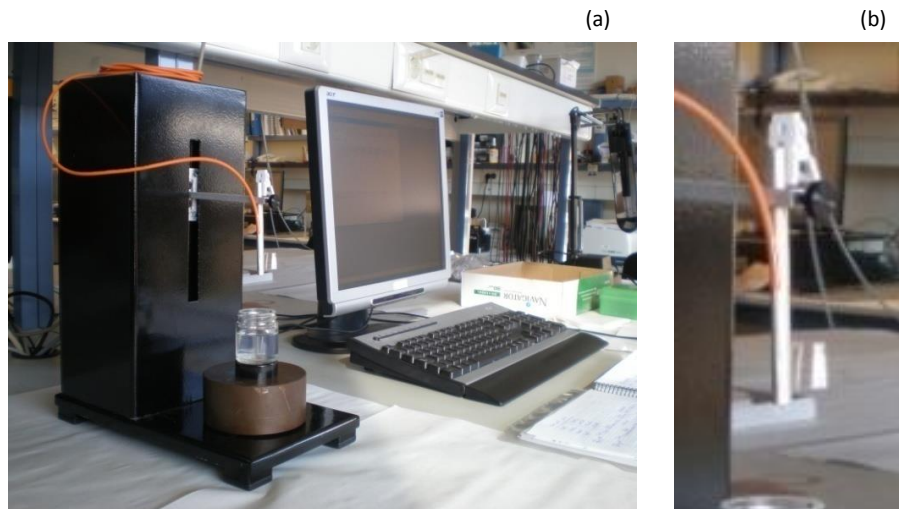


Ilustración 4. (a) Robot automatizado de inmersión empleado para la deposición, y (b) detalle del soporte para la fibra óptica.

Para realizar la inmersión se sujetó la fibra al soporte con una pinza y se aseguró con cinta adhesiva para evitar movimientos. Se colocó en un soporte el recipiente con la disolución en el punto del gel, coincidiendo con la posición inferior del brazo. Hecho esto se almacenaron las posiciones inicial y final del recorrido del brazo, se fijó la velocidad de inmersión, de ascenso y el tiempo en inmersión, y se inició el proceso. La secuencia empleada con todas las fibras fue la misma y consistió en una única etapa de inmersión en la que tanto la velocidades de inmersión y como la de ascenso fueron de 100 mm min^{-1} con un tiempo de inmersión de 10 segundos.

Terminadas la deposiciones, se esperaron 10 minutos sin mover las fibras de los soportes para asegurar la adhesión de las películas de alcogel sobre las fibras ópticas. Tras desmontar las fibras del robot se preservaron dentro en una caja de poliestireno expandido al menos 24 horas, en espera de que los alcogeles se secasen en condiciones atmosféricas sin que contactasen con ninguna otra superficie que pudiese aportar contaminantes. Tras el secado de las películas de xerogeles, se consideró que los elementos sensores estaban listos para introducirlos en el dispositivo de medida.

Las suspensiones coloidales se dejaron gelificar para poder caracterizar los xerogeles. Se consideró que los materiales ya habían gelificado cuando al inclinar el recipiente, el material no cambiaba de forma. Tras la gelificación, los alcogeles se curaron con 5 mL de etanol durante 1 semana a temperatura ambiente en el mismo recipiente de síntesis y con la tapa cerrada. Cuando finalizó el periodo de curado, las muestras se secaron a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para ello, los recipientes de síntesis se taparon con parafilm™, y se realizaron unos orificios para facilitar la evaporación del disolvente. La evaporación provocó una reducción de tamaño (encogimiento del gel) y, en algunos casos, la aparición de grietas y fracturas debido a las tensiones generadas por las fuerzas capilares producidas en el interior de los poros durante el secado.

2.1.2 Dispositivo de medida

Basándose en dos prototipos anteriores, nuestro grupo de investigación junto con la empresa JRMA (Pamplona, España) desarrolló y puso a punto un dispositivo de medida (Ilustración 5), con el que se ha realizado la presente investigación. La capacidad de programar las experiencias y fijar las condiciones de medida, son las mejoras de este tercer prototipo. Para ello, se incorporaron un ordenador y un autómatas que gestionan de forma unificada los diferentes módulos. El software, desarrollado específicamente, permite monitorizar en tiempo real la presión y la temperatura, además de realizar experimentos de larga duración a través de programas predefinidos por el usuario.



Ilustración 5. Dispositivo de medida para sensores de fibra óptica.

El sistema permite medir la variación de la potencia óptica reflejada en condiciones de presión y temperatura controladas, según se puede ver en el esquema de Ilustración 6. El equipo consta de los siguientes componentes: depósito de analito, celda de medición, sistema de dosificación y vacío, sistema óptico (espectrofotómetros de fibra óptica y fuentes UV-VIS), sistema de medida y control de la temperatura.

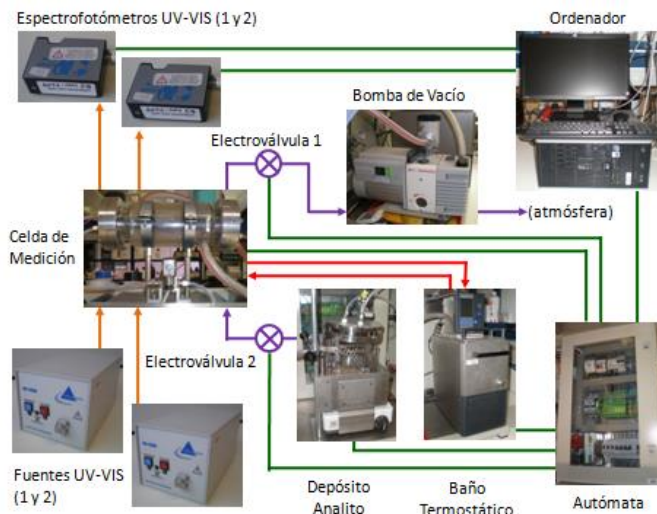


Ilustración 6. Esquema de dispositivo de medida para sensores de fibra óptica.

El depósito de analito es un matraz de vidrio comercial con tapa de acero y abrazaderas mecanizadas. La tapa del depósito consta de una entrada para el sensor térmico, dos accesos para la salida de vapores y el sensor de presión, y una válvula de escape de sobrepresión. El sistema descansa sobre un baño de arena empleado para calentar los disolventes, cuando así se desea, dado que con la evaporación del disolvente disminuye la temperatura.

La celda de medición es un recipiente cilíndrico de vidrio de unos 1300 cm³ de capacidad, provista de una camisa por la que circula el fluido proveniente del baño de recirculación que permite controlar la temperatura. Los extremos del cilindro están sellados con tapas de acero mecanizado sujetas con abrazaderas también de acero. El conjunto cierra con juntas tóricas de teflón. Por una tapa se efectúan las conexiones a la bomba de vacío y a la cámara de COVs. Por la otra tapa se introducen los elementos sensores.

El sistema de dosificación y vacío está formado por una bomba de vacío de aceite de doble etapa modelo RV3 A652-01-903 (EDWARDS, Crawley Sussex, Inglaterra) y dos electroválvulas proporcionales (Burkert modelo 175971) que aseguran un paso de fluido proporcional a la señal eléctrica. Las electroválvulas, junto con la bomba de vacío, y el sensor de presión permiten el control de la presión del vapor en la celda de medida. Los vacuostatos, modelo SMC ZSE80-A2-R, convierten los cambios de presión en una señal eléctrica proporcional. Para las conexiones entre los módulos por donde circulan los vapores se utilizan tubos con cerramientos, codos, y bifurcaciones en T (Swagelok, Ohio, EEUU).

El sistema de medida y control de la temperatura emplea un baño termostático de recirculación HUBER K6-cc-NR (Offenburg, Alemania) controlado desde el ordenador. Unos tubos canalizan el líquido del baño hasta la camisa exterior de la celda de medida para fijar la temperatura durante la medida. El control de las electroválvulas, los sensores de presión y temperatura, la manta calefactora, el baño térmico y la bomba de vacío se lleva a cabo a través del autómatas Phoenix Contact ICL 150 ETH, que a su vez es gestionado por un ordenador a través de un software específico.

El espectrofotómetro UV-VIS de fibra óptica, que integra una fuente de radiación y un receptor, se controla con un ordenador. La fuente de Mikropack modelo DH-2000-S-DUV-TTL (Ostfildern, Alemania), que utiliza lámparas halógenas y de deuterio, emite en el intervalo ultravioleta-visible (UV-VIS) e infrarrojo cercano (NIR). El espectrofotómetro UV-VIS-NIR de Ocean Optics Inc. modelo USB4000 (Dunedin, Florida, EEUU) se conecta con el ordenador por el puerto USB. Es sensible en el intervalo de 200-1100 nm, aunque los valores concretos dependen de la configuración seleccionada.

El flujo de entrada y salida del vapor en la celda se controla con las electroválvulas. La medida de la presión y la temperatura se controla tanto en el depósito de analito como en la celda de medida. Antes de cada experimento se purga completamente el circuito de COVs y se hace el vacío. Los vapores son conducidos a la celda con las electroválvulas de entrada y salida regulando la presión y la temperatura en el interior de la celda de medición.

El volumen del sistema es constante, de forma que establecidos los valores de la presión y temperatura, la concentración de vapor en, moles L⁻¹, se obtiene sin dificultad, asumiendo comportamiento ideal del vapor, siguiendo la siguiente ecuación (Ec.1):

$$c = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (1)$$

Una vez alcanzadas las condiciones deseadas, se realizan las medidas con los elementos sensores anteriormente descritos.

El ordenador controla, a través de este software, el sistema completo de forma “activa” mediante el autómatas, mientras que la recepción de datos desde los espectrofotómetros se realiza de forma “pasiva” a través del paquete “Spectra Suite” de Ocean Optics. Los resultados experimentales determinados son el resultado de la combinación de los estímulos generados a través del autómatas (presión de vapor y temperatura) y las respuestas recibidas a través del espectrofotómetro (intensidad de señal proporcional a la potencia óptica reflejada). El tratamiento de estos datos permite obtener las gráficas de la función de transferencia (relación estímulo-respuesta) de los diferentes sensores: su sensibilidad y límite de detección frente a distintos COVs.

2.1.2.1. Procedimiento de calibrado

Se investigó la respuesta de cada elemento sensor en presencia de tolueno, ciclohexano, 2-propanol, etanol y agua. El sensor de fibra óptica, una vez incorporado al sistema, se sometió a la presencia de un grupo de vapores de COVs (de composición y propiedades diferenciadas) con objeto de determinar su respuesta en presencia cada uno de ellos. La respuesta se valora en función de los parámetros analíticos determinados a partir de la recta de calibrado: sensibilidad y límite de detección. Además, se estudió la reversibilidad de la media y la reproducibilidad.

Los experimentos que se realizaron tuvieron como variable independiente la presión del vapor presente en la celda, que es el estímulo y se controla mediante un programa, y como variable dependiente la potencia óptica reflejada de la señal, que es la respuesta del sensor, y se registra para su análisis. La temperatura y el intervalo de longitudes de onda de medición son parámetros ajustables.

En un sensor de este tipo, la potencia óptica reflejada a una determinada longitud de onda está relacionada con la propia absorción (absorbancia del material) y con el índice de refracción del material, que están, a su vez, relacionados entre sí. El cálculo de la absorción total debida a ambos efectos se realiza mediante la siguiente expresión (Ec.2):

$$Respuesta = \log \frac{I_0(\lambda) - I_D}{I(\lambda) - I_D} \quad (2)$$

Donde I_0 es la intensidad del blanco, es decir, la intensidad cuando no hay presencia de analito. El parámetro I_D indica la intensidad a falta de analito y de fuente de luz. El término I representa la intensidad en presencia de analito. Por último, el subíndice λ indica que todos los valores se toman a

una determinada longitud de onda, que en el caso de estos experimentos se encuentra en el rango UV-VIS, entre los 400 y los 800 nm aproximadamente [5, 6].

En cada ensayo, primero se evacuó el sistema para sacar el aire de la cámara de medida. A continuación se realizaron ciclos de aumento de presión del analito y de evacuación de la cámara. En cada ensayo se aplicaron, al menos, cuatro presiones diferentes por debajo de la presión de saturación a la temperatura de trabajo. El orden de las presiones fue aleatorizado para evitar un efecto memoria durante los experimentos. Por otro lado, los ensayos de cada elemento sensor con los diferentes analitos se repitieron a diferentes horas y días para investigar la reproducibilidad de los elementos sensores.

2.2 Técnicas de caracterización de los xerogeles

2.2.1. Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrómetro Avatar 360 FT-IR (Nicolet Madison, EEUU). Se analizaron dos intervalos del espectro, con dos concentraciones de muestras diferentes. Esto se realizó para obtener el espectro óptimo en cada uno de ellos y facilitar la comparación de bandas. Por un lado, se registró la zona $4000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ con 2 g de muestra dispersados en 198 mg de KBr. En este análisis se registró con mayor detalle la zona hidróxilos y enlaces C-H. Por otro lado, se analizó el intervalo $2200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ con 0.6 mg de muestra dispersados en 199,4 mg de KBr, evitando así la saturación de la señal y facilitando el análisis de las bandas características de los enlaces siloxanos. Con el objetivo de minimizar el agua adsorbida en las pastillas, dichas pastillas se secaron en una estufa a 150°C durante 24 horas. Los espectros se registraron con 32 barridos y una resolución de 2 cm^{-1} .



Ilustración 7. Espectrómetro infrarrojo Nicolet Avatar 360 FT-IR.

2.2.2. Adsorción de gases N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

El análisis de adsorción de gases proporciona información sobre la textura porosa de los materiales y sobre su polaridad. Las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron con un equipo volumétrico de adsorción ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, EEUU, Ilustración 8).



Ilustración 8. Equipo de adsorción ASAP 2010 de Micromeritics.

Se pesaron entre 100-200 mg de muestra con precisión $\pm 0,2$ mg en un tubo de vidrio Pirex de pared recta. Antes del análisis de adsorción, las muestras fueron desgasificadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$, en el puerto de desgasificación del equipo, durante un mínimo de 24 horas, con un vacío residual inferior a $0,7\text{ Pa}$, tras comprobar en los análisis térmicos que a dicha temperatura los xerogeles perdían el agua y etanol retenidos. Los volúmenes adsorbidos se calcularon con la densidad de los adsorbatos en estado líquido. Los tiempos de análisis variaron entre 10 y 48 horas de adsorción de nitrógeno dependiendo de las características de la muestra. En los análisis de adsorción de N_2 el tubo de muestra fue recubierto con una camisa isoterma para mantener la temperatura constante a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y se sumergió en un dewar de N_2 líquido. Los datos de adsorción registrados se analizaron con el software del equipo o con el programa Data-Master de Micromeritics, ajustando convenientemente los parámetros de cada modelo.

Tras observar en muestras con contenido altos de grupos orgánicos que adsorbían N_2 que algunas isothermas presentaban ciclos de histéresis abiertos en sus ramas de desorción, se hicieron algunas pruebas para comprobar que dichos ciclos no se debían a la mala praxis. Se desgasificaron las muestras a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h a vacío residual inferior a $0,7\text{ Pa}$, y se observó que el ciclo de histéresis no cerró a presiones relativas de 0, por lo que se descartó la presencia de agua o disolvente fisisorbido como razón del ciclo de histéresis.

2.3. Referencias bibliográficas

1. Ríos Anglada, X., *Síntesis y caracterización de xerogeles silíceos híbridos (RTEOS/TEOS; R=Me, Et). Preparación de elementos sensores de fibra óptica*, in *Química Aplicada*. 2013, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 307.
2. Estella, J., *Síntesis y caracterización de materiales silíceos porosos obtenidos por el proceso sol-gel*, in *Departamento Química Aplicada*. 2009, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 231.
3. Moriones, P., *Síntesis y Caracterización de xerogeles híbridos PhTEOS/TEOS obtenidos por el proceso sol-gel a pH10*, in *Departamento de Química aplicada de la Universidad pública de Navarra*. 2010, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 57.
4. Vaquero, A., *Sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles basados en materiales silíceos porosos. Efecto de las propiedades texturales y superficiales*, in *Departamento de Química Aplicada*. 2010, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 83.
5. Born, M. and E. Wolf, *Principles of optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 7th ed. 2005: Cambridge University Press. 952.
6. Pisco, M., et al., *A novel optochemical sensor based on SnO₂ sensitive thin film for ppm ammonia detection in liquid environment*. *Journal of Lightwave Technology*, 2006. **24**(12): p. 5000-5007.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este apartado recoge los resultados obtenidos con tres elementos sensores de fibra óptica que funcionan en el modo de reflexión. La punta de la fibra óptica está recubierta por un film obtenido por hidrólisis y condensación de mezclas de TEOS y RTEOS, en porcentajes molares 70 y 30% respectivamente. La preparación de los films se realizó a pH 4,5. Como precursores híbridos se emplearon metiltrietoxisilano (XG_M), etiltrietoxisilano (XG_E) y feniltrietoxisilano (XG_Ph). Se investigó la respuesta de los elementos sensores en presencia de tolueno, ciclohexano, 2-propanol y etanol. También se incluyen los resultados de los elementos sensores en presencia de vapor de agua.

3.1 Técnicas de caracterización

La síntesis de xerogeles híbridos con características estructurales, texturales y superficiales a la carta es de gran interés debido al amplio número de aplicaciones en las que se aplican estos materiales. En este apartado se discuten los datos obtenidos en la caracterización de los xerogeles tanto estructurales como texturales.

3.1.1. Espectroscopía infrarroja

La Ilustración 1 muestra los espectros FTIR de los xerogeles sintetizados a partir de 30% de RTEOS. Se analizaron dos intervalos de número de onda, 4000-2750 y 1600-400 cm^{-1} . El intervalo 2750-1600 cm^{-1} no se incluyó por no tener bandas relevantes en el análisis.

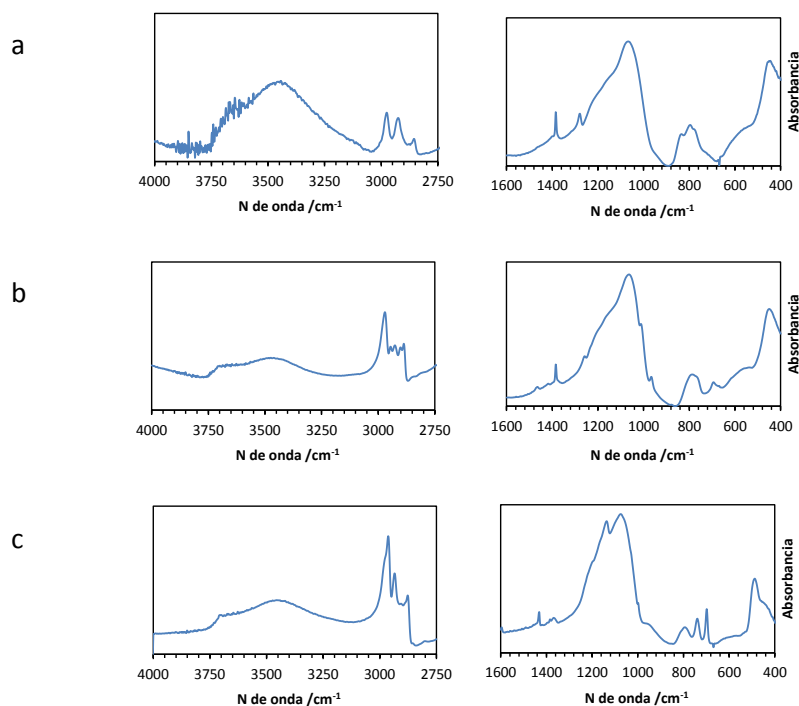


Ilustración 1. Espectros infrarrojos de los xerogeles sintetizados con mezclas 70 % TEOS y 30% RTEOS: (a) XG_M, (b) XG_E y (c) XG_Ph.

En la Ilustración 1(a) muestra el espectro FTIR obtenido por el xerogel XG_M. Este material se sintetizó a pH 4,5 y en relación molar 70:30 de TEOS y MTEOS, respectivamente. La banda ancha comprendida entre 3750 y 3000 cm^{-1} se atribuye al solapamiento de los diferentes modos de vibración de tensión de los enlaces O-H de los silanoles superficiales. Los grupos de metilo se manifiestan en diversas bandas, en las señales intensas entre 2976 y 2850 cm^{-1} , relacionadas con las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H, y por la banda en 1277 cm^{-1} asignada a modos de vibraciones de deformación del enlace C-H. Las señales atribuidas a los diferentes modos de vibración del grupo siloxánico fueron las que mayor intensidad proporcionaron en torno a 1100 cm^{-1} . La Tabla 1 recoge las bandas más relevantes y la asignación de las mismas [1].

Tabla 1. Asignación de bandas del xerogel XG_M.

Nºde onda / cm^{-1}	Tipo de vibración	Unidad estructural
3700	v (OH.H)	SiO-H
3400	v (OH.H)	SiO-H (puente H)
2976	v_{as} (C-H)	CH ₃
2926	v_s (C-H)	CH ₃
2856	v_s (C-H)	CH ₃
1385	δ_s (C-H)	CH ₃
1275	δ_s (C-H)	CH ₃
1128	v (Si-O-Si)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv(\text{T}_8, \text{T}_9)[2, 3]$
1092	v_{as} (Si-O-Si)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
800	v_s (Si-O)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
779	ϕ Si-O	Si-CH ₃
550	v Si-O	Si-O ₂ (T ₄)
459	δ Si-O-Si	O-Si-O

v: vibración de tensión; v_s :vibración de tensión simétrica; v_{as} : vibraciones de tensión asimétrica; δ : vibración de deformación; δ_s : vibración de deformación simétrica; ϕ : vibración de deformación fuera de plano.

La Ilustración 2(b) muestra el espectro obtenido a partir del precursor híbrido ETEOS (XG_E). Este xerogel se sintetizó en las mismas condiciones que XG_M pero en este caso el precursor híbrido fue etilo. La presencia de grupos etilo se pone en manifiesto en las bandas intensas entre 2968 y 2855 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H y en la señal de 696 cm^{-1} relacionada con los modos de vibración de tensión y balanceo de grupos Si-C. Las bandas atribuidas a diferentes modos vibracionales del esqueleto siloxánico son las mismas que con el precursor MTEOS. En la siguiente tabla se describen todas las bandas asignadas a este elemento sensor [1].

Tabla 2. Asignación de bandas del xerogel XG_E.

Nº de onda / cm^{-1}	Tipo de vibración	Unidad estructural
3700	ν (OH.H)	SiO-H
3400	ν (OH.H)	SiO-H (puente H)
2968	ν_{as} (C-H)	CH ₃
2943	ν_{as} (C-H)	CH ₂
2924	ν_{as} (C-H)	CH ₂ -CH ₃
2900	ν_{s} (C-H)	CH ₂ -CH ₃
2885	ν_{s} (C-H)	Si-CH ₂
1464	δ_{as} (C-H)	CH ₂ -CH ₃
1417	δ_{as} (C-H)	Si-CH ₂ CH ₃
1385	δ_{s} (C-H)	CH ₂ -CH ₃
1257	δ_{s} (C-H)	Si-CH ₂ CH ₃
1130	ν (Si-O-Si)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv(\text{T}_4, \text{T}_8)$
1092-->1043	ν_{as} (Si-O-Si)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
1011	ν (C-C)	CH ₂ -CH ₃
962	ν (C-C)	CH ₂ -CH ₃
802	ν_{s} (Si-O)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
756	ϕ Si-O	Si-CH ₂ -CH ₃
696	ν Si-C	Si-CH ₂ -CH ₃
562	ν Si-O	Si-O ₂ (T ₄)
459-->441	δ Si-O-Si	O-Si-O

ν : vibración de tensión; ν_{s} : vibración de tensión simétrica; ν_{as} : vibraciones de tensión asimétrica; δ : vibración de deformación; δ_{s} : vibración de deformación simétrica; ϕ : vibración de deformación fuera de plano.

En la Ilustración 2(c) se muestra el espectro obtenido con el xerogel XG_Ph. Este xerogel se obtuvo en las mismas condiciones que los anteriores pero con fenilo como precursor híbrido. La presencia de los C-H del ciclo se muestra en las bandas obtenidas alrededor de 3000 cm^{-1} . La diferencia más aparente en los espectros de FTIR es la banda de 1097 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración de tensión del estiramiento asimétrico característica de una estructura poliédrica donde los Si se colocan en los vértices de un cubo y los oxígenos en las aristas [4, 5]. Las bandas se atribuyeron según la Tabla 3 [6].

Tabla 3. Asignación de bandas del xerogel XG_Ph.

Nº de onda / cm^{-1}	Tipo de vibración	Unidad estructural
3641	ν (OH.H)	Si-O-H [4]
3010	ν (C-H)	C=C-H
2987	ν_{as} (C-H)	-CH ₃
2931	ν_{as} (C-H)	-CH ₂ -R
2906	ν_{s} (C-H)	CH ₃ terminal
1431	ν (C=C)	Si-Ph
1234	δ (C-H)	Si-R
1167	ν_{as} (Si-O-Si)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
1097	ν_{as} (Si-O-Si)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
999	ν_{s} (C=C)	Si-Ph
958	ν_{s} (Si-OH)	Si-OH
800	ν_{s} (Si-O)	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
698	ϕ Si-O	Si-Ph
563	ν Si-O	Si-O ₂
474	ϕ C-H	Si-Ph
463	δ Si-O-Si	-O-Si-O-

ν : vibración de tensión; ν_{s} : vibración de tensión simétrica; ν_{as} : vibraciones de tensión asimétrica; δ : vibración de deformación; δ_{s} : vibración de deformación simétrica; ϕ : vibración de deformación fuera de plano.

3.1.2. Adsorción de gas N_2 a 77 K

Se obtuvieron isotermas de los 3 xerogeles híbridos: xerogel híbrido que contiene metilo (XG_M), xerogel híbrido que contiene etilo (XG_E) y xerogel híbrido que contiene fenilo (XG_Ph) con un 30% de precursor orgánico (Ilustración 2). Las tres isotermas presentan una adsorción pronunciada a presiones relativas inferiores a 0,01 y la cantidad adsorbida tiende a estabilizarse valores de p/p_0 superiores a 0,40. Estas características permiten incluirlas en el Tipo I de la clasificación de la IUPAC [7]. La cantidad adsorbida sigue el orden $\text{XG}_E > \text{XG}_Ph > \text{XG}_M$. La muestra XG_E también presenta el codo más abierto que refleja una distribución más amplia de tamaño de poros [8].

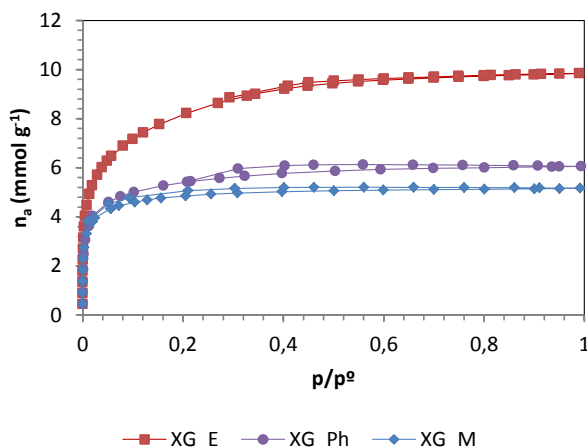


Ilustración 2. Isotermas de adsorción de N₂ (77K) de los xerogeles híbridos sintetizados con 30% de precursor híbrido.

3.1.3. Parámetros texturales

Los parámetros texturales se obtuvieron a partir de las isotermas.

a. Áreas superficiales específicas

Las áreas superficiales específicas se obtuvieron por el métodos BET (a_{SBET}) y por el método Dubinin-Raduskevich (a_{SDR}) (Tabla 4). El método BET [9] asume diversas premisas: la superficie es plana, todos los centros superficiales de adsorción tienen la misma energía, las moléculas adsorbidas no presentan interacciones laterales, la energía de adsorción es similar para todas las moléculas, excepto las de la primera capa, y el número de capas que puede formarse es infinito. El método Dubinin-Raduskevich asume que los poros se llenan con N₂ condensado, por tanto, el a_{SDR} equivale al área que ocuparían las moléculas de nitrógeno si estuvieran formando una monocapa. El que mayor área superficial contiene es el xerogel sintetizado con el precursor híbrido etilo, seguido del fenilo y por último el del metilo. En los casos de XG_Ph y XG_M con el método de DR se obtienen áreas mayores que en el las áreas obtenidas por el método BET. En los casos de XG_Ph y XG_M son 1,2 veces mayor en el caso de a_{SDR} que el a_{SBET} .

Tabla 4. Áreas superficiales específicas a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, mediante el cálculo BET o Dubinin-Raduskevich.

Xerogel híbrido	$a_{\text{SBET}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$a_{\text{SDR}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
XG_E	670,6±2,0	666,6
XG_Ph	452,16±1,3	536,6
XG_M	403,9±4,2	478,2

b. Volúmenes de poros

En la tabla se representan los xerogeles híbridos sintetizados y cada material que volumen de poro total contienen y que volumen corresponde a los microporos y mesoporos. El volumen total de poros, V_T , se calculó a partir de la cantidad adsorbida de N_2 a una presión relativa aproximada a 1. Los volúmenes de microporos se calcularon mediante el método Dubinin-Raduskevich, $V_{mi(N_2)}$. Los volúmenes de mesoporos (V_{meso}) se calcularon por diferencia entre las cantidades de V_{mi} y V_T , puesto que estos materiales no contienen macroporos. El tamaño medio de los poros en estos elementos sensores, obtenido por el procedimiento Horvath-Kawazoe, fue de 1,62 nm para el caso de XG_E, 1,26 nm para el sensor XG_M y 1,1 nm para el sensor XG_Ph.

Tabla 5. Volúmenes de poros obtenidos para los diferentes xerogeles.

Xerogel híbrido	$V_T/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{mi(N_2)}/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{meso}/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
XG_E	0,341	0,237±0,003	0,104
XG_Ph	0,210	0,191±0,002	0,019
XG_M	0,180	0,170±0,002	0,010

3.2. Respuesta de los elementos sensores en presencia de COVs y vapor de agua

En este apartado se describe la aplicación de los xerogeles utilizados como elementos sensores para detectar compuestos orgánicos volátiles y vapor agua.

3.2.1. Puesta a punto de las condiciones de medida

Para la puesta a punto se midió la respuesta del elemento sensor formado por una fibra óptica recubierta con un film de un xerogel híbrido sintetizado a pH 4,5, a partir de una mezcla de TEOS y MTEOS en porcentajes molares 70 y 30%, respectivamente. Las condiciones de síntesis se describieron en el Apartado 2 de Métodos experimentales. Se investigó la variación de la potencia óptica reflejada, expresada en escala logarítmica $\log(I_0/I)$, en función de la presión de vapores de 2-propanol dentro de la celda de medida. La Ilustración 3 muestra los ciclos de presión programados. Se fijaron tres presiones: 5, 10 y 15 hPa; de cada presión se realizaron tres réplicas. Primeramente se evacuó el sistema de medida hasta alcanzar una presión residual en la celda de 2 hPa. A continuación, se mantuvo esta presión durante 20 minutos y comenzaron los ensayos de dosificación del analito. Se activaron las electroválvulas para conseguir la presión objetivo que se mantuvo durante 20 minutos. Después de este tiempo se activó de nuevo la electroválvula de salida para evacuar la celda a una presión objetivo a 2 hPa que se mantuvo otros 20 minutos. Estos ciclos se repitieron hasta completar el experimento (Ilustración 3 de presión). La tolerancia de la presión en las medidas fue ± 1 hPa en todos los casos y la temperatura de análisis fue de 20 °C.

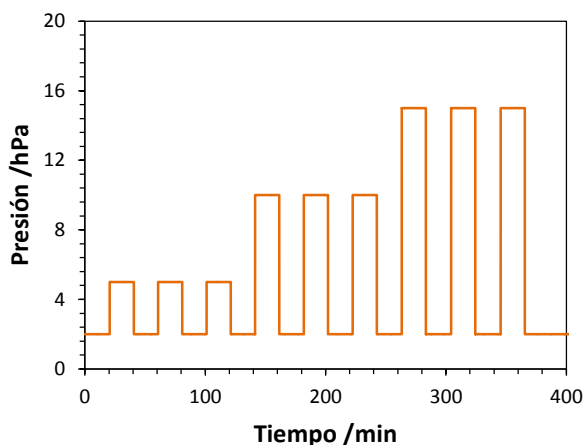


Ilustración 3. Ciclo programado de presión.

La Ilustración 4 muestra la respuesta del elemento del elemento sensor XG_M con los cambios de presión explicados anteriormente. En el eje de abscisas se incluye el tiempo, expresado en minutos. En el eje de ordenadas principal se incluye la potencia óptica reflejada, $\log(I_0/I)$, para dos intervalos de integración de la señal 500-700 nm y 450-850 nm. En el eje de ordenadas secundario se incluye la presión experimental dentro de la celda.

El tiempo requerido para conseguir la presión objetivo varió según la presión en el interior de la celda. Para la dosificación, el tiempo varió entre 4 s cuando la presión de la celda era de 5 hPa y 13 s cuando era 15 hPa. En la evacuación entre 13 s cuando la celda estaba en 5 hPa y 32 s con 15 hPa.

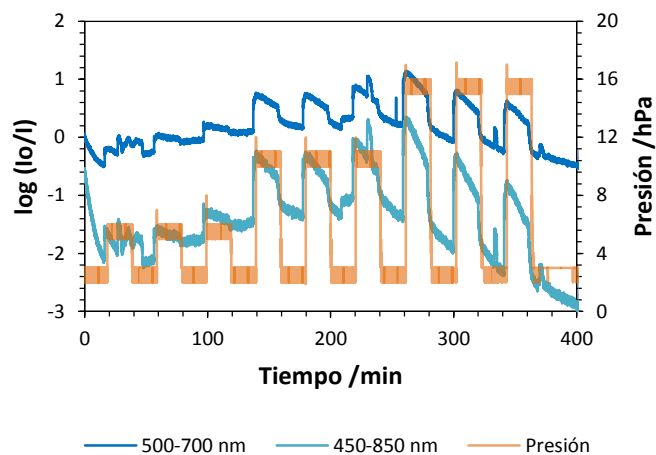


Ilustración 4. Ciclo de reproducibilidad en función de la presión de 2-propanol con tiempos de 20 minutos para cada presión prefijada.

Cuando aumentó la presión, la potencia óptica reflejada aumentó abruptamente hasta alcanzar un valor máximo que dependió de la presión de analito. En algunos casos, se observa una señal aguda en la respuesta que se asocia con el exceso de presión al abrirse la electroválvula de dosificación de analito. Después del máximo, la señal desciende sin alcanzar la estabilidad en los 20 minutos prefijados.

La intensidad de la señal dependió del intervalo de longitudes de onda seleccionado para integrar la respuesta. La señal registrada del intervalo 450-850 nm es aproximadamente el doble de la registrada entre 500-700 nm. La relación señal/ruido es igual en los dos intervalos de onda, por lo que se decidió realizar los cálculos con el intervalo de 450-850 nm.

A partir de los valores $\log(I_0/I)$ correspondientes a la presión de 2-propanol en el interior de la celda de medida se obtuvieron dos rectas de calibrado (Ilustración 5). La pendiente correspondiente al valor máximo de $\log(I_0/I)$ fue $0,1132 \text{ hPa}^{-1}$, mientras que la obtenida cuando habían transcurrido 20 minutos fue $0,0656 \text{ hPa}^{-1}$.

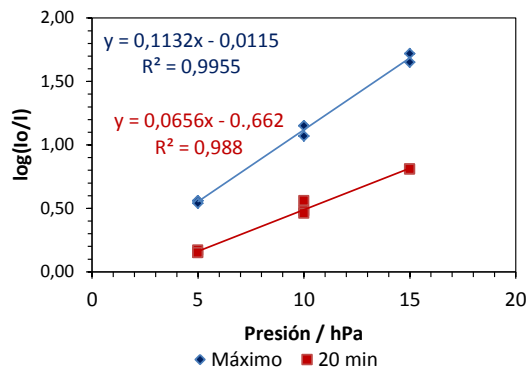


Ilustración 5. Recta de calibrado obtenidas con los vapores de respuesta para cada presión y después de 20 minutos.

En principio podemos atribuir la diferencia entre las dos pendientes bien a la difusión del analito en el film, o a la entrada de aire en la celda de medida. Para comprobar la segunda hipótesis comprobamos la estanqueidad del sistema, para ello medimos la variación de presión en el matraz del analito y en la celda en función del tiempo, tras evacuar el sistema. Los resultados obtenidos se muestran en la Ilustración 6. Los cambios de presión son $5,1E^{-3} \text{ hPa s}^{-1}$ para matraz del analito y $8,4E^{-3} \text{ hPa s}^{-1}$ para la celda de medida que referidos a minutos son $0,31$ y $0,50 \text{ hPa min}^{-1}$. Estos resultados confirman que la pérdida de señal cuando se compara el $\log(I_0/I)$ cuando transcurren 20 minutos se debe, al menos en parte, a un efecto de dilución por entrada de aire en la celda.

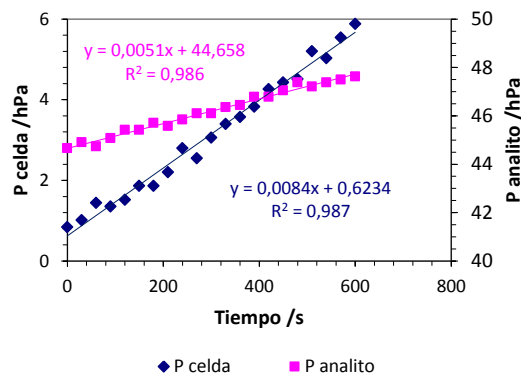


Ilustración 6. Variación de la presión en la celda de medida y en la celda de analito.

Para minimizar el efecto de dilución y tener una magnitud de respuesta mayor, es conveniente medir la respuesta del sensor en cuanto se estabiliza la presión. El tiempo suele ser inferior a 30 s, de este modo se minimiza la variabilidad de la respuesta y se reduce a difusión del analito en el film. Los ensayos posteriores de puesta a punto se realizaron con ciclos de 50 segundos para la dosificación de analito y 120 segundos a partir que se alcanza la presión mínima objetivo.

La Ilustración 7 incluye el ciclo de presión objetivo que se realizó. Este ciclo es un ciclo mixto que se realizó como el método anteriormente descrito, es decir, 50 s para la dosificación del vapor de 2-propanol y 120 s de evacuación del de la celda de medida. Este experimento incluye cuatro réplicas, cada uno de ellos con cinco presiones aleatorizadas para minimizar fenómenos de memoria o de difusión.: 5, 10, 15, 20 y 25 hPa. La presión de evacuación de la celda de medida se fijó en 2 hPa. La tolerancia de presión programada de este ensayo fue de ± 1 hPa. Cada experimento dura en torno a 70 minutos, puesto que la duración del ciclo depende de cuánto tarde en lograr la presión objetivo. La temperatura estipulada tanto de la celda de medida como de la celda del analito fue de 20 °C.

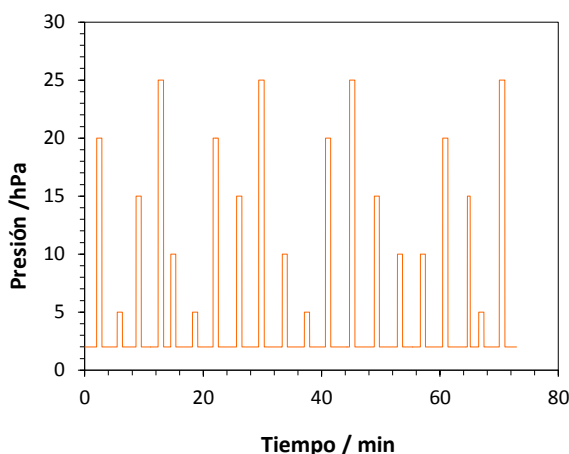


Ilustración 7. Ciclo programado de presión objetivo de 2-propanol, para minimizar los efectos de difusión de analito en el film y dilución por entrada de aire.

El ciclo descrito en la Ilustración 7 se repitió en diferentes días para analizar la repetitibilidad del experimento. La Ilustración 8 presenta la respuesta del elemento sensor XG_M en presencia de vapores de 2-propanol en cuatro días diferentes. En el eje de ordenadas se representa la potencia óptica reflejada expresada en escala logarítmica. En el eje de abscisas, se representa el tiempo, en minutos. La respuesta fue estable durante los tres primeros días, pero casi fue el doble cuando el sistema de medida estuvo cuatro días consecutivos en funcionamiento. Una hipótesis para dar explicación a este fenómeno puede ser la activación del elemento sensor. Los tiempos para alcanzar la presión adecuada variaron según el día, siendo por lo tanto diferente la duración total del experimento. Variaron entre 65 minutos y 75 minutos, es decir, la diferencia puede llegar hasta los diez minutos.

La señal disminuyó según se repitieron los ciclos. Esto se atribuye al efecto de dilución que se produce por la entrada de aire tanto en la celda de medida como en la celda del analito. Por lo tanto

para la comparación de diferentes experimentos realizados en diversos días seleccionamos la primera réplica de cada presión porque contempla menor efecto de dilución.

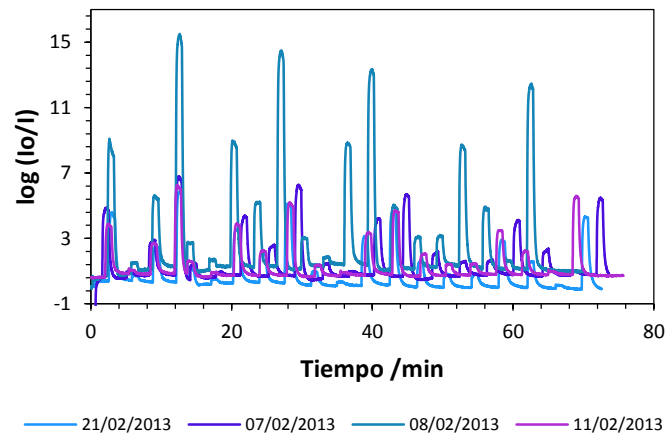


Ilustración 8. Ciclos de reproducibilidad mixtos realizados en diferentes días.

En la Ilustración 9 se representan las curvas de calibrado que incluyen los valores de $\log(I_0/I)$ en función de la presión expresada en hPa. Los puntos experimentales se ajustaron a un modelo polinómico de segundo orden. Los coeficientes de regresión cuadráticos fueron superiores a 0,99. Esta respuesta es compatible con un mecanismo de respuesta debido al cambio del índice de refracción externo por la adsorción del analito en el film. Esto produciría que la señal se ajuste a un modelo polinómico de segundo orden como se indica en el capítulo de Introducción en la sección de Mecanismo de Respuesta. La señal de menor intensidad fue el ensayo que se realizó cuando el equipo de medida llevaba 2 días sin funcionar. El de mayor señal, por el contrario, lo proporcionó el ensayo que llevaba 4 días consecutivos realizando mediciones.

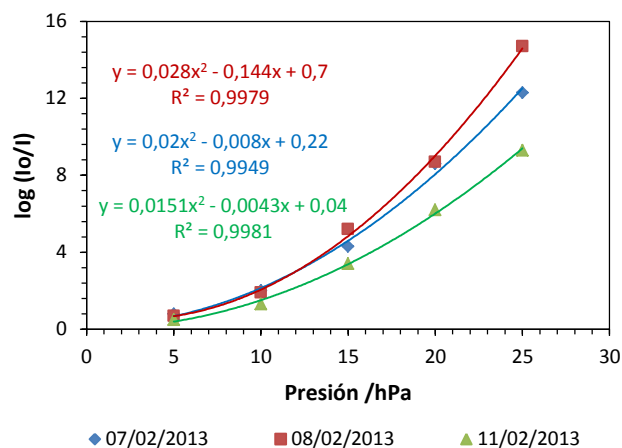


Ilustración 9. Comparación de las curvas de calibrado en presencia de 2-propanol obtenidas en tres días con ajustes polinómicos de segundo orden.

Para deducir si el sensor necesita un proceso de activación, se realizaron tres réplicas del experimento el mismo día (Ilustración 10). En esta gráfica se representa el tiempo en minutos en el eje horizontal y en el vertical, $\log(I_0/I)$. Cada experimento incluye 4 réplicas de cada presión, por lo que de cada presión se realizaron 12 réplicas. Se observa que la altura de las señales es reproducible en todos los experimentos. Por tanto podemos deducir que no es necesario un proceso de activación en el sensor para que responda adecuadamente. En el primer experimento, la línea base tendió a elevarse, mientras que en la segunda y tercera réplicas las líneas base se mantuvieron estables. En esta ocasión la duración de cada experimento fue en torno a 65 minutos. Las réplicas que se realizaron el mismo día, tuvieron un ajuste cuadrático similar, es decir, fueron muy reproducibles (Ilustración 11).

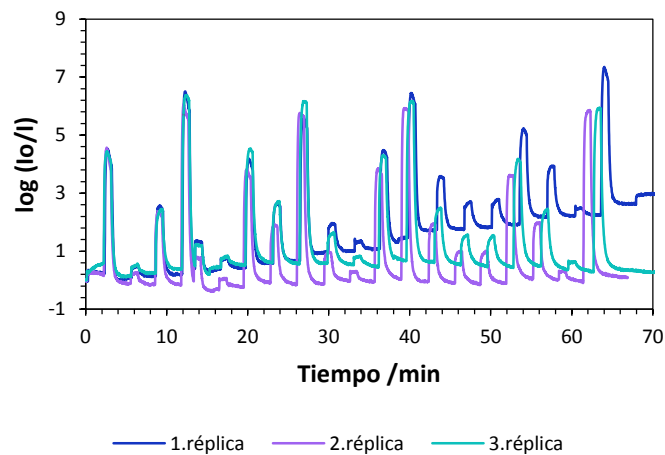


Ilustración 10. Tres réplicas de la respuesta del elemento sensor XG_M en presencia de 2-propanol.

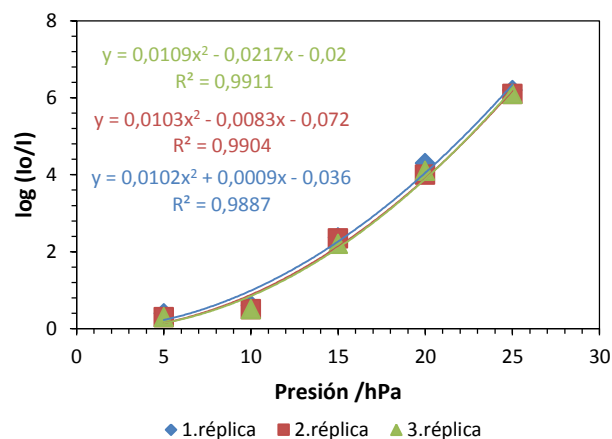


Ilustración 11. Curvas de calibrado obtenidas con el elemento sensor XG_M en presencia de 2-propanol correspondientes a tres réplicas realizadas el mismo día.

También se investigó el efecto de la temperatura en la respuesta. Con este motivo se comparó la respuesta del elemento sensor XG_M a 13, 20 y 30 °C. Los resultados se muestran en la Ilustración 12.

En la gráfica se expresa el tiempo y la potencia óptica reflejada, en el eje horizontal y vertical respectivamente. Se observa que en los casos de 13 y 30 °C, la altura de la señal obtenida va en aumento según van pasando los ciclos, siendo el último ciclo el de mayor señal.

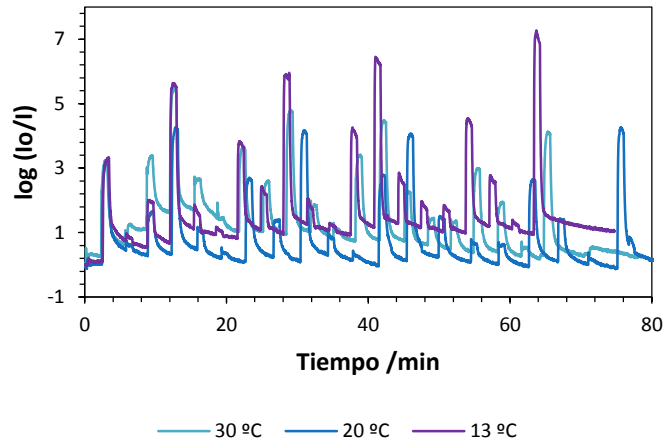


Ilustración 12. Ciclos de respuesta del elemento sensor XG_M en presencia de 2-propanol obtenidos a 30, 20 y 13 °C.

La importancia de la temperatura en el equipo de medida se analiza en la siguiente figura (Ilustración 13), en esta gráfica solo se representa la primera réplica del experimento. En el eje horizontal, se representa la presión en hPa; en el eje vertical, $\log(I_0/I)$. El término cuadrático aumentó al disminuir la temperatura. Dicho de otra forma, la tendencia a la linealidad aumentó con la temperatura, que indicaría una respuesta según la ley de Henry. Estos resultados sugieren que a menor temperatura puede favorecerse la condensación del analito en los microporos del material produciendo una respuesta más marcada.

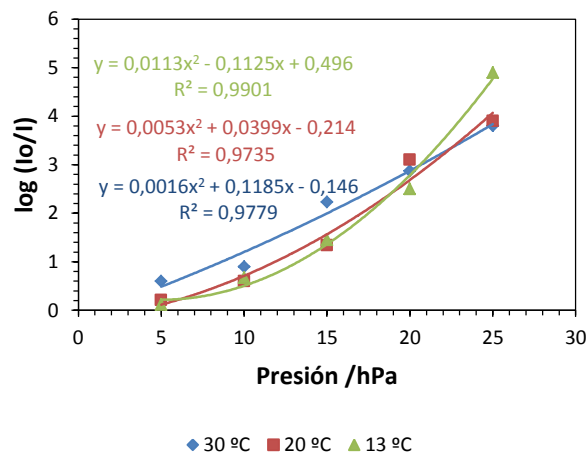


Ilustración 13. Curvas de respuesta del elemento sensor XG_M en presencia de 2-propanol a 30, 20 y 13 °C. Con ajustes polinómico de segundo orden.

3.2.2. Detección de COVS

En esta sección se compara la respuesta de tres elementos sensores preparados a partir de mezclas de TEOS con MTEOS, ETEOS o PhTEOS. Los xerogeles se sintetizaron a pH 4,5 y las relaciones molares fueron 70% TEOS y 30% del precursor híbrido. De esta manera se pretende analizar el efecto del grupo orgánico en la respuesta. Los compuestos orgánicos volátiles analizados fueron tolueno, ciclohexano, 2-propanol y etanol. También se analizó la respuesta en presencia de vapor de agua. Aunque no es un COV, resulta interesante ya que es un compuesto presente en la atmósfera.

Tabla 6. Propiedades físico-químicas de los analitos estudiados. La n , ρ y P_{vapor} están referidos a una temperatura de 298 K.

Analito	Fórmula	n	ρ (g mL ⁻¹)	M (g mol ⁻¹)	P_{vapor} (hPa)
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	1,496	0,866	92,13	29
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	1,427	0,778	84,16	103
2-propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	1,377	0,785	60,10	43
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	1,361	0,790	46,07	59
Agua	H ₂ O	1,333	1,000	18,02	23

El ciclo estudiado en las siguientes ocasiones es el ciclo mixto con tiempos cortos para minimizar el efecto de la difusión en la respuesta. Debido a que la señal apenas se ve afectada por la difusión, la respuesta dependerá de los cambios en el índice de refracción del medio externo.

3.2.2.1. Detección del tolueno mediante los tres elementos sensores

En la Ilustración 14 se muestran las gráficas obtenidas con el tolueno y los diferentes elementos sensores. Cada gráfica incluye un eje de ordenadas principal donde se representa $\log(I_0/I)$ y un eje secundario que incluye la presión en hPa. En los ejes abscisas se representan los tiempos en segundos. Los tiempos requeridos fueron diferentes. En el caso de XG_M se optó por un ciclo donde la dosificación del analito fue de 20 s y la evacuación de 60 s. En el caso de XG_E los tiempos fueron mayores llegando hasta 60 s de dosificación y el doble para la desorción. Por último, en el caso de XG_Ph se requirieron tiempos de 40 s de dosificación y 120 s de evacuación.

En estos experimentos las presiones objetivo fueron 5, 10, 15, 20 y 25 hPa distribuidas de forma aleatoria. El elemento sensor que mayor señal produjo fue el sensor sintetizado con 30% de MTEOS, siendo este 1,4 veces mayor que el elemento sensor, XG_E. El sensor que menor señal produjo fue el sensor que contenía fenilo siendo la señal producida 20 veces menor que en el caso XG_E y 56 veces menor que en el caso XG_M. La señal obtenida por el elemento sensor XG_Ph fue ruidosa.

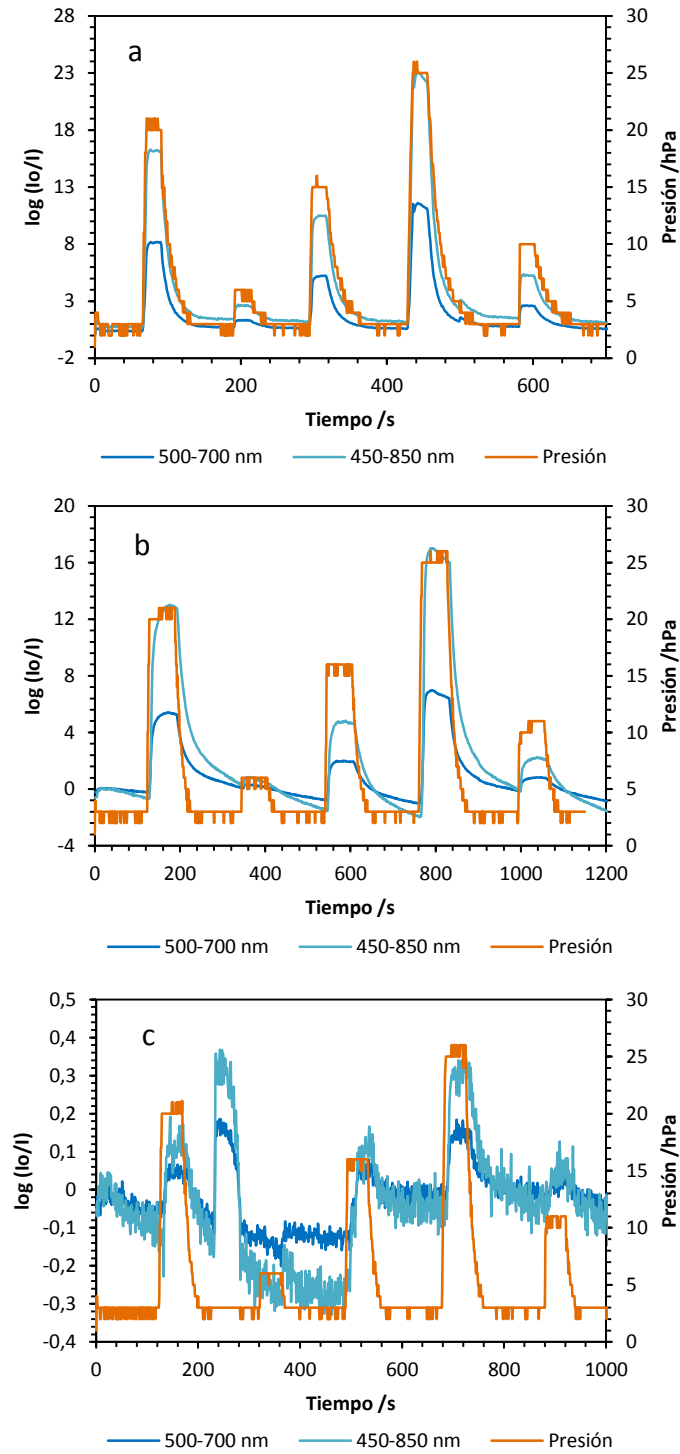


Ilustración 14. Ciclos de respuesta en presencia de tolueno con los diferentes elementos sensores: (a) XG_M, (b) XG_E y (c) XG_Ph.

Se calculó el tiempo de respuesta tanto en la dosificación como en la posterior evacuación. La evacuación va muy ligada a la capacidad de la bomba de vacío y el volumen muerto del sistema. Los tiempos de respuesta en la dosificación fueron similares en todos los casos, sin embargo en los tiempos de respuesta de evacuación variaron. El tiempo requerido para XG_M fue la mitad que en los otros casos.

Tabla 7. Tiempo de respuesta (t_{90}) de los tres elementos sensores en presencia de tolueno.

Elemento sensor	t_{90} dosificación/ s	t_{90} evacuación/ s
XG_M	5	10
XG_E	6	20
XG_Ph	7	20

La ilustración 15 muestra la respuesta proporcionada por cada sensor a las diferentes presiones estipuladas. El elemento sensor que contiene metilo es el que mayor señal obtuvo, le siguieron el elemento sensor que con precursor etilo y muy por debajo obtuvo la señal del sensor que contiene fenilo. En los 3 casos la respuesta se ajustó a un modelo polinómico de segundo orden (Tabla 8).

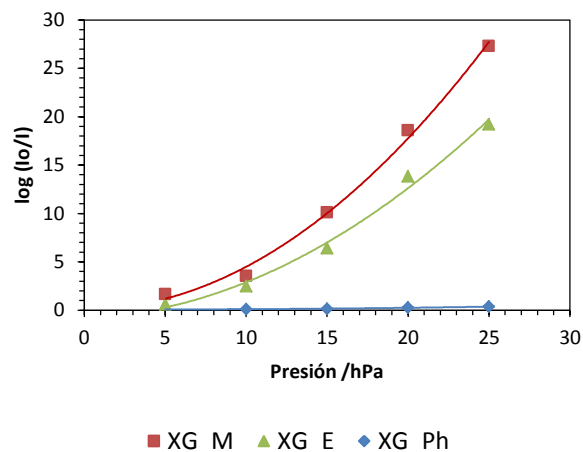


Ilustración 15. Curvas de respuesta de los elementos sensores en presencia de tolueno.

La tendencia de la señal fue cuadrática siendo los valores de este modelo los que a continuación se describen en la tabla. Comparando los términos cuadráticos se observa que el término del elemento sensor XG_M es 1,5 veces mayor que el caso XG_E. El elemento sensor que contiene fenilo muestra una tendencia lineal.

Tabla 8. Coeficientes de los ajustes polinómicos de segundo orden de los elementos sensores en presencia de tolueno.

Fibra	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
XG_M	0,0444	-0,0045	0,0962	0,9956
XG_E	0,0299	0,0739	-0,8432	0,9904
XG_Ph	0,0007	-0,0056	0,0976	0,9893

3.2.2.2. Detección del ciclohexano mediante los tres elementos sensores

En la ilustración 16 se muestra la detección de ciclohexano con los diferentes elementos sensores. Las gráficas están constituidas de igual manera que en la Ilustración 14. En primer lugar, caso (a), se encuentra la fibra XG_M, siendo esta la fibra que mayor señal se ha obtenido. En este caso los tiempos de adsorción y desorción requeridos fueron de 40 y 120 s respectivamente. El siguiente ciclo, caso (b), es el correspondiente a la fibra XG_E. En este caso la señal máxima es de 5 siendo 10 veces inferior a la primera que es de 50. En este caso el tiempo que se requirió fue de 60 s de adsorción y el doble de desorción. En el caso (c) se encuentra la respuesta obtenida el elemento sensor XG_Ph. En este caso el tiempo requerido fue de 40 s de dosificación del analito, y 120 s para su evacuación. La señal máxima obtenida en este caso fue de 0.8 a la presión de 60 hPa. Este ciclo fue ruidoso y la línea base tendió a descender.

Se calculó el tiempo de respuesta que cuesta en obtener el 90% de la señal, tanto en la dosificación como en la posterior evacuación. La evacuación va muy ligada a la capacidad de la bomba de vacío y al volumen muerto del sistema. Comparando t_{90} de dosificación y evacuación se observa que el tiempo requerido para la evacuación es por lo menos tres veces superior al tiempo de dosificación. Esto se debe por parte a la capacidad de la bomba para evacuar la celda de medida. Pero también afecta la retención del analito que se produce en el elemento sensor. Comparando con el caso del tolueno se observan que el tiempo de dosificación y evacuación del ciclohexano son mayores ya que las presiones del ciclo son superiores.

Tabla 9. Tiempo de respuesta (t_{90}) de los tres elementos sensores en presencia de ciclohexano.

Elemento sensor	t_{90} dosificación/ s	t_{90} evacuación/ s
XG_M	10	30
XG_E	8	30
XG_Ph	8	20

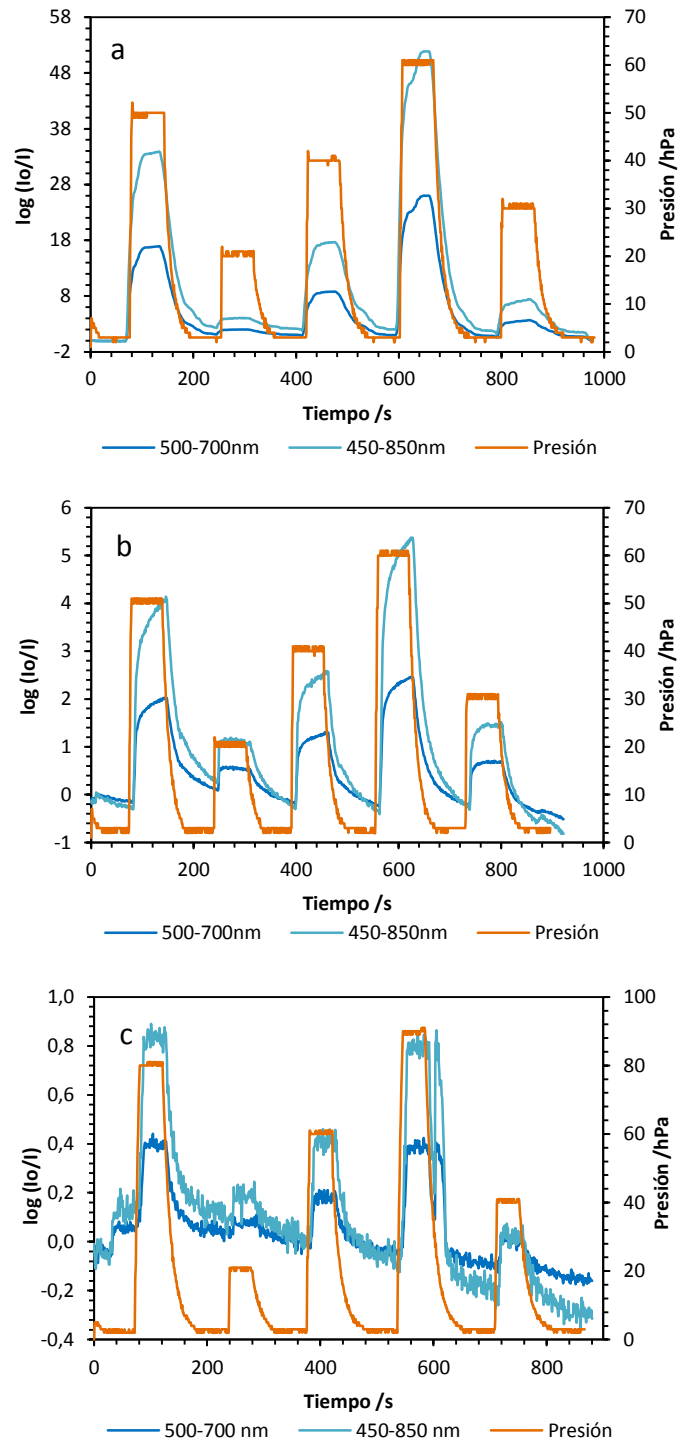


Ilustración 16. Ciclos de respuesta en presencia de ciclohexano con los diferentes elementos sensores: (a) XG_M, (b) XG_E y (c) XG_Ph.

En la Ilustración 17 se muestran las curvas de respuesta el ajuste cuadrático de los diferentes elementos sensores respecto a la presión y la señal obtenida. La presión se expresa en el eje horizontal y la potencia óptica reflejada en el eje vertical. La detección de este COVs se realizó mediante tres elementos sensores: XG_M, XG_E y XG_Ph.

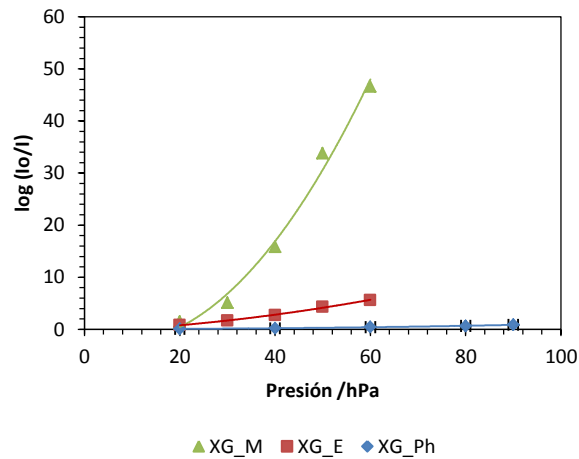


Ilustración 17. Curvas de respuesta de los elementos sensores en presencia de ciclohexano.

La tendencia de la señal obtenida se ajustó a un modelo polinómico de segundo orden como se representa en la siguiente tabla. Al igual que en el caso del tolueno, el que mayor término cuadrático presentó fue XG_M. Los valores del término cuadrático de los elementos sensores XG_E y XG_Ph son bajos, observándose una tendencia más cercana a la linealidad.

Tabla 10. Coeficientes de los ajustes polinómicos de segundo orden de los elementos sensores en presencia de ciclohexano.

Fibra	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
XG_M	0,0182	-0,2696	-1,465	0,9885
XG_E	0,001	0,0405	-0,4297	0,9972
XG_Ph	0,0001	-0,0008	0,0862	0,9965

3.2.2.3. Detección del 2-propanol mediante las diferentes fibras

En la ilustración 18 se muestran las gráficas obtenidas con el analito 2-propanol y los diferentes elementos sensores: (a) XG_M, (b) XG_E y (c) XG_Ph.

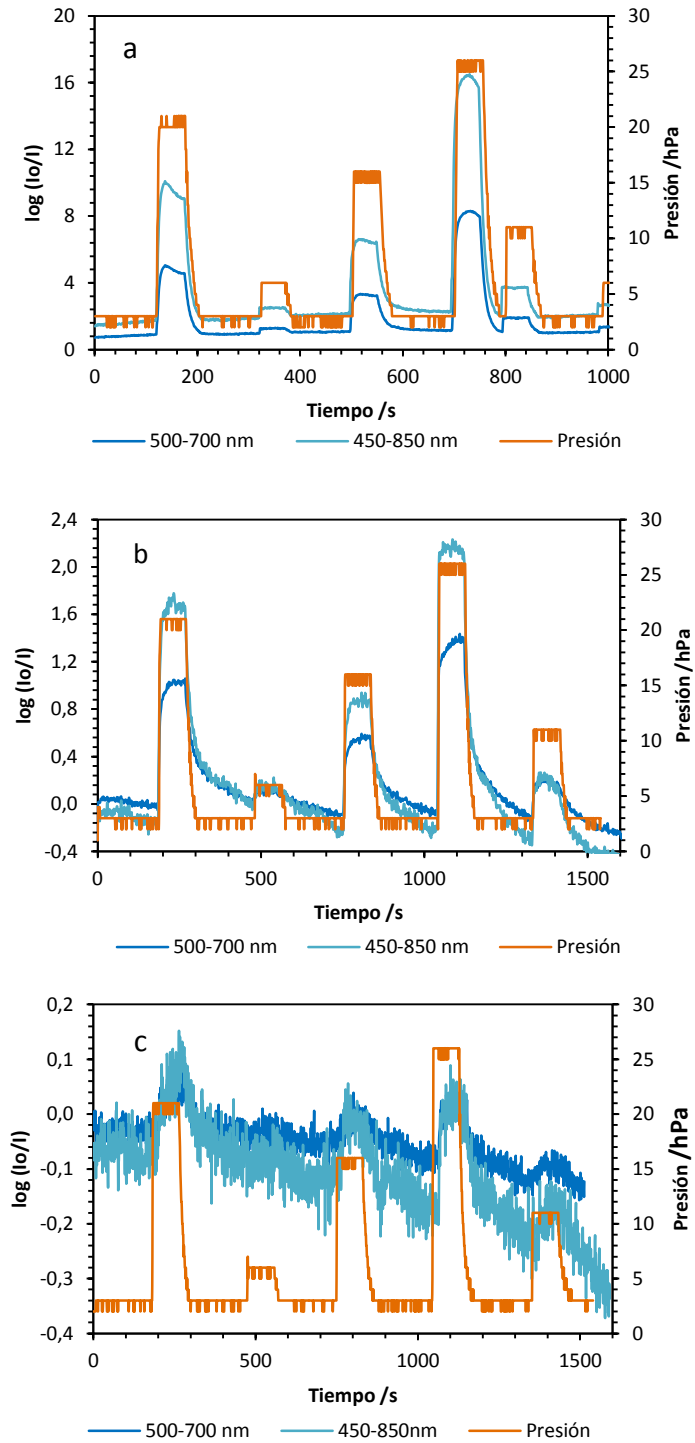


Ilustración 18. Ciclos de respuesta en presencia de 2-propanol con los diferentes elementos sensores: (a) XG_M, (b) XG_E y (c) XG_Ph.

Cada gráfica incluye un eje de ordenadas principal donde se representa la señal del elemento sensor $\log(I_0/I)$ y, un eje secundario que incluye la presión en hPa. El eje de abscisas representa el tiempo expresado en segundos. La duración de los ciclos es variable ya que el tiempo de equilibrio es

diferente. En el caso de el sensor óptico que contiene metilo como sustituyente el tiempo requerido fue de 50 s de adsorción y 120 s de desorción. Los elementos sensores que contienen los grupos etilo y fenilo requirieron el mismo tiempo para la dosificación y la evacuación: 80 s y 180 s, respectivamente. El elemento sensor que mayor señal detectó fue el que contiene metilo, en este caso la señal fue 8 veces mayor que el elemento sensor XG_E. El sensor que menor señal detectó como en el caso anterior fue el XG_Ph. La señal registrada es 12 veces inferior a la de XG_E y 100 veces inferior que XG_M. El ciclo constó de 5 presiones ordenadas de forma aleatoria: 5, 10, 15, 20 y 25 hPa.

Se calculó el tiempo que se necesita para obtener el 90% de la señal, tanto en la dosificación como en la posterior evacuación. La evacuación va muy ligada a la capacidad de la bomba de vacío. Los tiempos de evacuación son inferiores que en el caso de ciclohexano ya que las presiones logradas en este ciclo en este ciclo son inferiores.

Tabla 11. Tiempo de respuesta (t_{90}) de los tres elementos sensores en presencia de 2-propanol.

Elemento sensor	t_{90} dosificación/ s	t_{90} evacuación/ s
XG_M	10	15
XG_E	12	20
XG_Ph	8	20

La detección del 2-propanol se realizó mediante tres sensores ópticos: XG_M, XG_E y XG_Ph. En la Ilustración 19 se muestra la potencia óptica reflejada frente a la presión en escala logarítmica con los tres sensores anteriormente descritos. La mayor señal se ha obtenido con el elemento sensor XG_M, seguido del XG_E y por último XG_Ph. En el elemento sensor obtenido con 30% de metilo como sustituyente se ha logrado una señal alrededor de 10 con la presión de 25 hPa. La señal obtenida con el sensor que contiene etilo se ha logrado una señal 8 veces inferior a la anterior. La fibra sintetizada con fenilo a tenido los peores resultados siendo la señal de 5 hPa no cuantificable.

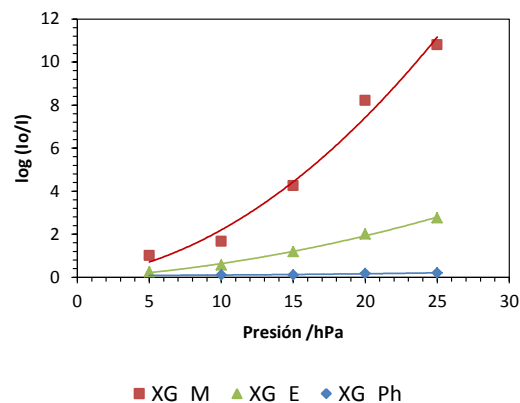


Ilustración 19. Curvas de respuesta de los elementos sensores en presencia de 2-propanol.

El ajuste cuadrático obtenido con los diferentes elementos sensores ha sido el que se muestra en la, Tabla 12. Al igual que en los casos anteriores la tendencia cuadrática del sensor XG_Ph es baja, por lo que se ajusta mejor a la linealidad.

Tabla 12. Coeficientes de los ajustes polinómicos de segundo orden de los elementos sensores en presencia de 2-propanol.

Film	a / hPa ⁻²	b / hPa ⁻¹	c	R ²
XG_M	0,015	0,0726	-0,028	0,9837
XG_E	0,003	0,0389	-0,0565	0,9965
XG_Ph	0,0002	0,0002	0,0814	0,9095

3.2.2.4. Detección del etanol mediante las diferentes fibras

Para terminar el análisis de los COVs se analizó el etanol. En la Ilustración 20 se muestran las gráficas obtenidas con la presencia de etanol y los diferentes elementos sensores. Cada gráfica al igual que en las otras ocasiones está formada por un eje de ordenadas principal donde se representa el potencial óptico reflejado en escala logarítmica, y por un eje secundario donde se expresa la presión en hPa. En los ejes abscisas se representan el tiempo en segundos. Se describen 3 ciclos: (a) XG_M, (b) XG_E y (c) XG_Ph.

En este caso transcurre un hecho que no difiere de los anteriores. En este caso la señal obtenida por el sensor que contiene etilo es mayor que el que contiene metilo. Esto puede ser atribuido a que el etanol fue el disolvente empleado durante la síntesis o por la rotura de la fibra debido a un experimento realizado manualmente.

El ciclo de presiones estipulado para el etanol fue análogo al del tolueno, es decir, las presiones fueron de 5, 10, 15, 20 y 25 hPa ordenadas de forma aleatoria.

Al igual que en los casos anteriores se calculó el tiempo que cuesta en obtener el 90% de la señal, tanto en la dosificación como en la posterior evacuación. La evacuación va muy ligada a la capacidad de la bomba de vacío y el volumen muerto.

Tabla 13. Tiempo de respuesta (t_{90}) de los tres elementos sensores en presencia de etanol.

Elemento sensor	t_{90} dosificación/ s	t_{90} evacuación/ s
XG_M	10	15
XG_E	12	20
XG_Ph	8	20

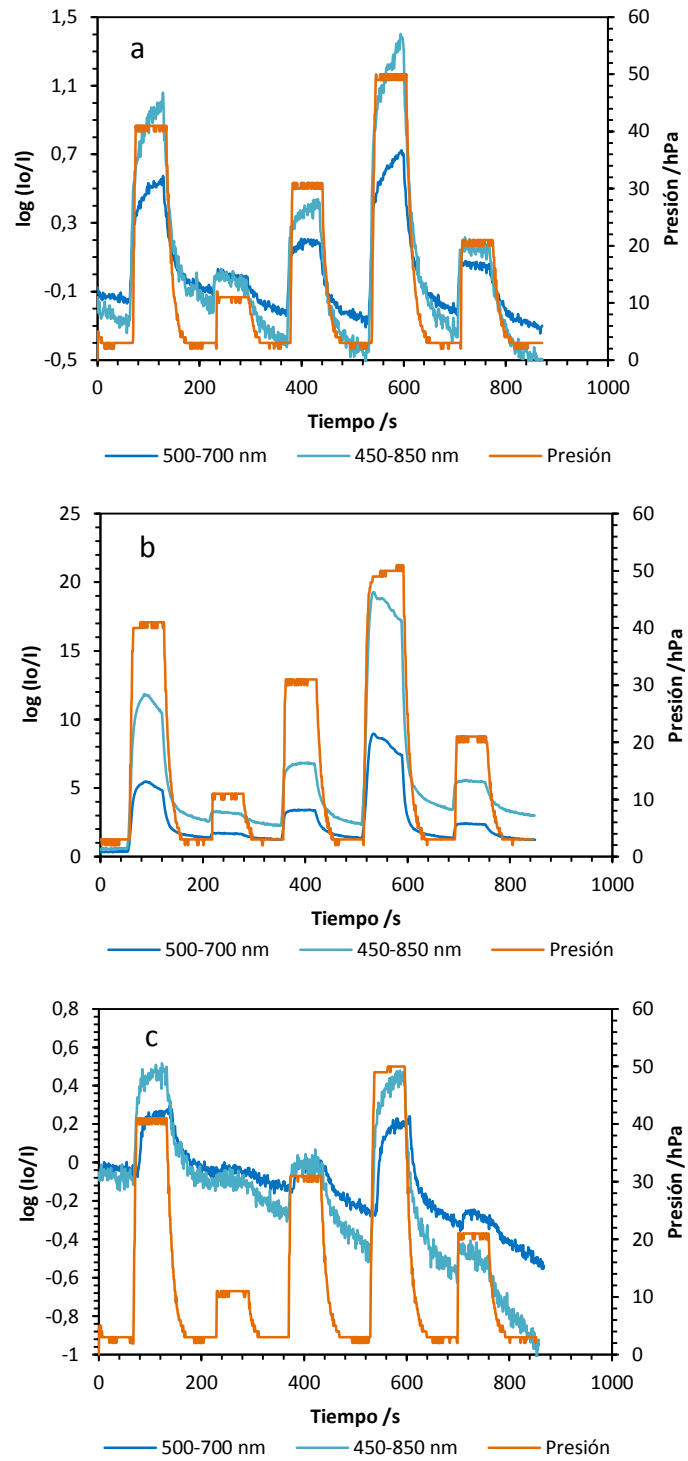


Ilustración 20. Ciclos de respuesta en presencia de etanol con los diferentes elementos sensores: (a) XG_M, (b) XG_E y (c) XG_Ph.

En este caso al igual que en los anteriores se analizó mediante 3 fibras: XG_M, XG_E y XG_Ph. En este caso los tiempos de equilibrio se consideraron en los tres casos el mismo: 60 s de dosificación del etanol y 60 s de evacuación. La siguiente gráfica expresa el ajuste de los elementos sensores. Se ajustan como en todas las ocasiones a una respuesta cuadrática.

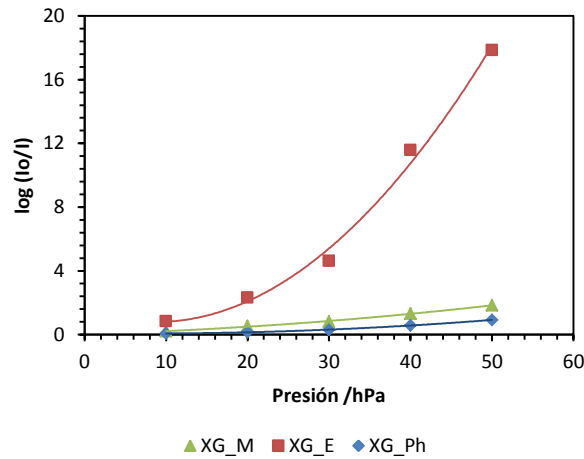


Ilustración 21. Curvas de respuesta de los elementos sensores en presencia de etanol.

El ajuste polinómico de segundo orden correspondiente a la Ilustración 21 es el que se observa en la Tabla 14. Los términos cuadráticos de los elementos sensores XG_M y XG_Ph son bajos, igual o inferiores a 0,005.

Tabla 14. Coeficientes de los ajustes polinómicos de segundo orden de los elementos sensores en presencia de etanol.

Elemento sensor	a / hPa ⁻²	b / hPa ⁻¹	c	R ²
XG_M	0,0004	0,0146	0,0326	0,9969
XG_E	0,0102	-0,1761	1,553	0,9931
XG_Ph	0,0005	-0,006	0,0858	0,9991

En este caso el elemento sensor que mayor término cuadrático obtuvo fue XG_E.

3.2.2. Detección de vapor de agua

En la siguiente gráfica se observa el ciclo de medida realizado con el vapor de agua y la fibra XG_Ph. Como en las ocasiones anteriores esta gráfica está formada de un eje horizontal, donde se expresa el tiempo en segundos, y dos ejes verticales. En el eje vertical principal, se expresa la señal log(I₀/I), mientras que en el eje vertical secundario nos da la información de la presión. En el caso del agua, se ha obtenido el mismo resultado con las 3 fibras analizadas, ningún elemento sensor ha detectado la presencia de agua. Este resultado es muy útil ya que se podría lograr un sistema de medida de los diferentes COVs donde no interfiere el vapor del agua ambiental.

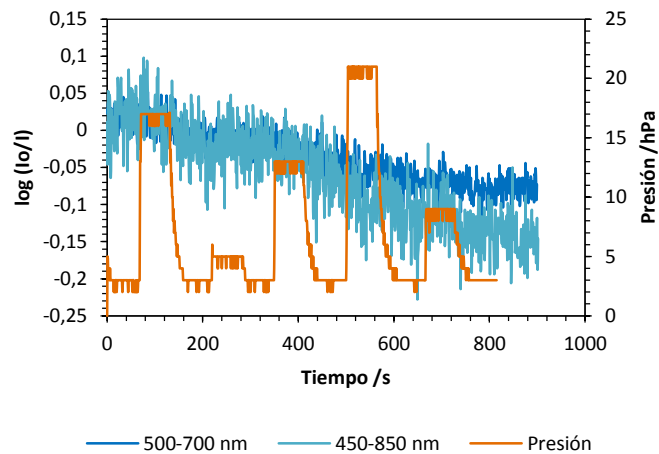


Ilustración 22. Ciclo obtenido con el sensor XG_Ph en presencia de vapor de agua.

3.2.3. Detección de COVs mediante los diferentes elementos sensores

También se puede clasificar los ensayos realizados mediante los elementos sensores utilizados. En esta sección se estudian cada elemento sensor que respuesta se obtuvieron en presencia de los COVs. Los COVs estudiados son los estudiados es el Apartado 3.2.1. Detección de COVs, es decir, tolueno, ciclohexano, 2-propanol y etanol.

3.2.3.1. Detección de COVs con el elemento sensor XG_M

Se han estudiado diferentes COVs mediante el elemento sensor XG_M. En la Ilustración 23 se muestran las gráficas obtenidas en los diferentes ciclos de presión con el elemento sensor que contiene metilo. Las gráficas están constituidas por dos ejes. En el eje de ordenada se representa la presión en hPa. En el eje de abscisa se muestra la señal óptica reflejada en escala logarítmica. Las presiones analizadas con cada analito varió según la presión de saturación de los COVs estudiados.

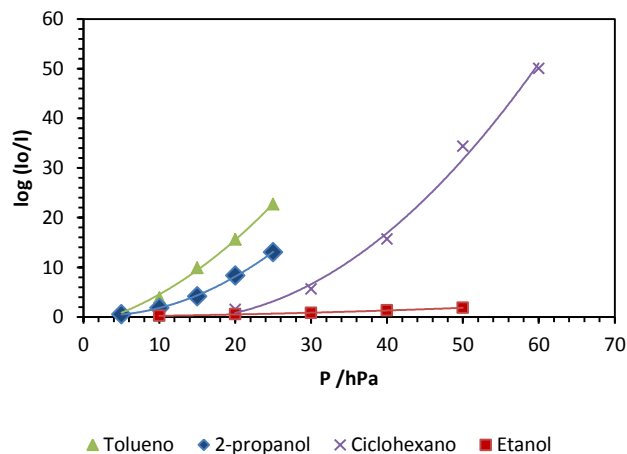


Ilustración 23. Detección de los diferentes COVs mediante el elemento sensor XG_M.

Las gráficas obtenidas se ajustan a un modelo polinómico de segundo orden como muestra la Tabla 15. La tendencia cuadrática es similar en el caso de tolueno, ciclohexano y 2-propanol. Estas a su vez son 50 veces menor al término cuadrático de la señal producida por el sensor XG_M en presencia de etanol. En el caso del tolueno su comportamiento es lineal.

Tabla 15. Ajuste polinómico de segundo orden de las gráficas obtenidas.

COV	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
2-propanol	0,0246	-0,1059	0,414	0,9991
Tolueno	0,0239	0,3787	-1,6378	0,9971
Ciclohexano	0,0227	-0,5572	2,914	0,9934
Etanol	0,0004	0,0141	0,0423	0,997

Puesto que en cada ciclo se han utilizado diferentes presiones ya que los COVs estudiados tienen diferentes presiones de vapor, para realizar una comparación se expresa la respuesta frente a la presión de saturación. (Ilustración 24)

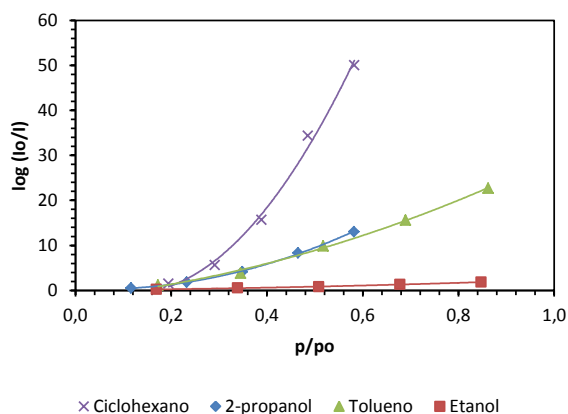


Ilustración 24. Detección de los diferentes COV con el elemento sensor XG_M.

Las gráficas obtenidas se ajustan a un modelo polinómico de segundo orden como muestra la Tabla 16. El término cuadrático del ciclohexano es 5,3 veces mayor que el del tolueno. Comparando los analitos que tienen estructuras similares pero diferencias respecto a los electrones π , es decir, tolueno y ciclohexano, podemos observar que la señal del analito que no contiene electrones π es 12 veces mayor.

Tabla 16. Ajuste polinómico de segundo orden de las gráficas obtenidas.

COV	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
Ciclohexano	240,52	-57,391	2,914	0,9934
2-propanol	45,433	-4,5555	0,414	0,9991
Tolueno	20,141	10,982	-1,6378	0,9971
Etanol	1,5229	0,8334	0,0423	0,997

3.2.3.2. Detección de COVs con el elemento sensor XG_E

Los diferentes COV analizados se representaron frente al elemento sensor que contiene como precursor híbrido etilo. En la Ilustración 25 se muestran las gráficas obtenidas, donde en el eje vertical se representa $\log(I_0/I)$ y en eje horizontal la presión expresada en hPa.

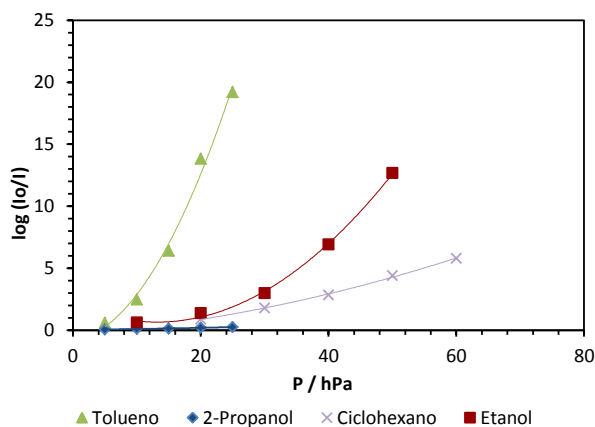


Ilustración 25. Detección de los diferentes COV con el elemento sensor XG_E.

Las gráficas que se obtuvieron con este elemento sensor en presencia de los analitos se ajustaron a un modelo polinómico de segundo orden como se expresa en la siguiente tabla. La señal con mayor parámetro de segundo orden se obtuvo con el tolueno. En comparación con los resultados obtenidos el elemento sensor XG_M difieren en el resultado con el etanol. Este resultado puede ser debido a la rotura de la fibra en una medida anterior donde se le aplicó presión a la fibra o a la similitud de estructura entre el analito y el precursor híbrido.

Tabla 17. Ajuste polinómico de segundo orden de las gráficas obtenidas.

COV	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
Tolueno	0,0299	0,0739	-0,8432	0,9904
Etanol	0,0088	-0,2325	2,186	0,9985
Ciclohexano	0,001	0,0401	-0,3542	0,9983
2-propanol	0,0001	0,0054	0,0298	0,9936

Puesto que en cada ciclo se han utilizado diferentes presiones ya que los COVs estudiados tienen diferentes presiones de vapor, para realizar una comparación se expresa la presión frente a la presión de saturación. (Ilustración 26).

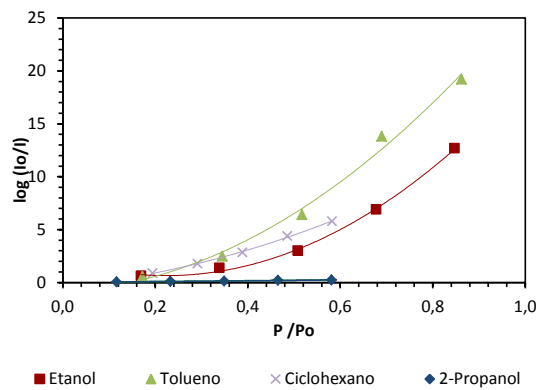


Ilustración 26. Detección de los diferentes COV con el elemento sensor XG_E.

Las gráficas obtenidas en la Ilustración 26 se ajustaron a un modelo polinómico de segundo orden como se muestra en la Tabla 18. El término R^2 es superior a 0,99 en todos los casos. Comparando los COVs con estructuras similares se observa que en este caso al contrario que en el caso anterior, es mayor la señal producida por el analito que contiene electrones π .

Tabla 18. Ajuste polinómico de segundo orden de las gráficas obtenidas.

COV	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
Etanol	30,7	-13,718	2,186	0,9985
Tolueno	25,165	2,1441	-0,8432	0,9904
Ciclohexano	11,124	4,1318	-0,3542	0,9983
2-propanol	0,2536	0,2307	0,0298	0,9936

3.2.3.3. Detección de COVs con el elemento sensor XG_Ph

Se han estudiado diferentes COVs mediante el elemento sensor XG_Ph. En la ilustración 23 se muestran las gráficas que se obtuvieron con este elemento sensor en presencia de tolueno, ciclohexano, 2-propanol y etanol. La Ilustración está formada por un eje de ordenadas donde se representa la presión en hPa y un eje de abscisas donde se representa $\log(I_0/I)$.

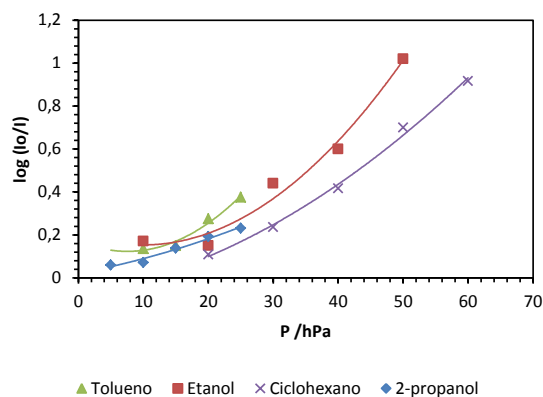


Ilustración 27. Detección de los diferentes COV con el elemento sensor XG_Ph.

Las gráficas que obtuvieron se ajustaron a un modelo cuadrático como se expresa en la Tabla 19. El término cuadrático que se obtiene en el tolueno es 1,8 veces mayor que en el caso del etanol. En este caso el orden del término cuadrático igual que en el caso del sensor XG_M. Pero difieren en la magnitud de la señal ya que la señal obtenida por el XG_Ph es 26 veces inferior que en el caso de XG_M.

Tabla 19. Ajuste polinómico de segundo orden de las gráficas obtenidas.

COV	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
Tolueno	0,0009	-0,0128	0,1717	0,9763
Etanol	0,0005	-0,0106	0,206	0,9803
Ciclohexano	0,0002	0,0048	-0,0772	0,9953
2-propanol	0,0001	0,0056	0,0209	0,9749

Puesto que en cada ciclo se han utilizado diferentes presiones ya que los COVs estudiados tienen diferentes presiones de vapor, para realizar una comparación se expresa la presión frente a la presión de saturación. (Ilustración 28).

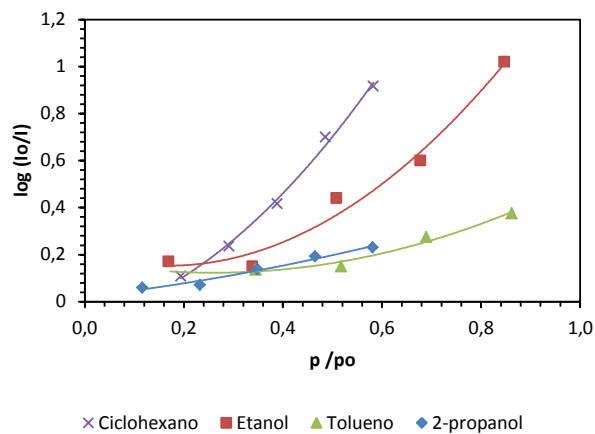


Ilustración 28. Detección de los diferentes COV con el elemento sensor XG_Ph.

Las gráficas obtenidas en la Ilustración 28 se ajustaron a un modelo polinómico de segundo orden como se muestra en la Tabla 20. Los parámetros cuadráticos son inferiores que los obtenidos con los otros dos elementos sensores. Se observa que comparando los analitos que tienen estructuras similares el analito que no contiene electros π es tres veces mayor.

Tabla 20. Ajuste polinómico de segundo orden de las gráficas obtenidas.

COV	a /hPa ⁻²	b /hPa ⁻¹	c	R ²
Ciclohexano	2,1218	0,4965	-0,0772	0,9953
Etanol	1,8648	-0,6279	0,206	0,9803
Tolueno	0,7148	-0,3726	0,1727	0,9763
2-propanol	0,2236	0,2422	0,0209	0,9749

3.3. Resultados globales

En la siguiente tabla se muestra el resumen todos los ajustes polinómicos realizados con los 3 elementos sensores estudiados y con analitos detectados. Lo primero que llama la atención es que con el vapor de agua no se han detectado ningún cambio. También hay que comentar que el elemento sensor XG_M ha obtenido mayores términos cuadráticos. Podría intuirse que el tamaño del precursor híbrido es relevante en la señal. Teniendo en cuenta la columna relacionada con el elemento sensor XG_Ph se ve que tiende más a la linealidad que a un modelo cuadrático.

Tabla 21. Resumen de los ajustes polinómicos de segundo orden obtenidos con los diferentes elementos sensores estudiados y cada analito.

Analito	XG_M	XG_E	XG_Ph
2-propanol	$Y=0,015X^2+0,0726X-0,028$ $R^2=0,9837$	$Y=0,003X^2+0,0389X-0,0565$ $R^2=0,9965$	$Y=0,0002X^2+0,0002X+0,0814$ $R^2=0,9095$
Tolueno	$Y=0,0444X^2-0,0045X+0,0962$ $R^2=0,9956$	$Y=0,02990X^2+0,07439X-0,08432$ $R^2=0,9904$	$Y=0,0001X^2-0,0008X+0,0862$ $R^2=0,965$
Ciclohexano	$Y=0,0182X^2-0,2696X-1,465$ $R^2=0,9885$	$Y=0,001X^2+0,0405X-0,4297$ $R^2=0,9972$	$Y=0,0003X^2+0,0017X+0,0107$ $R^2=0,9996$
Etanol	$Y=0,0004X^2+0,0137X+0,052$ $R^2=0,9969$	$Y=0,0102X^2-0,1761X+1,553$ $R^2=0,9931$	$Y=0,0005X^2-0,006X+0,0858$ $R^2=0,9991$
Agua	No se han detectado cambios		

En la tabla 22 se muestra los límites de detección de los elementos sensores en presencia de los 5 analitos analizados. El límite de detección se consideró como tres veces la desviación estándar. El límite de detección menor se obtuvo con el elemento sensor que contiene etilo en presencia de agua, aunque no se detectó la presencia de agua en el ciclo que presión realizado. El límite de detección más alto se obtuvo con el elemento sensor XG_M en presencia de vapor de agua, llegando a valores de 0,112.

Tabla 22. Límite de detección de los elementos sensores en presencia de cada analito.

Analito	LD_{XG_M} / hPa	LD_{XG_E} / hPa	LD_{XG_Ph} / hPa
Tolueno	0,05715	0,1056	0,0921
2-propanol	0,0777	0,08799	0,0627
Etanol	0,08430	0,07780	0,06237
Ciclohexano	0,09111	0,05868	0,07857
Agua	0,1124	0,0427	0,1223

En la siguiente tabla se observan los límites de cuantificación de los diferentes elementos sensores en presencia de los 5 analitos determinados. En límite de cuantificación se ha considerado 10 veces la desviación estándar.

Tabla 23. Límite de cuantificación de los elementos sensores en presencia de cada analito.

Analito	LQ _{XG45_M30} /hPa	LQ _{XG45_E30} /hPa	LQ _{XG45_Ph30} /hPa
2-propanol	0,2593	0,2933	0,2091
Tolueno	0,1905	0,3520	0,3070
Ciclohexano	0,3037	0,1956	0,2619
Etanol	0,2810	0,2592	0,2079
Agua	0,3748	0,1423	0,4078

En la Tabla 24 se muestra el cálculo que se realizó de la refractividad molar para comparar la concordancia entre los datos y dicho parámetro.

Tabla 24. Refractividad molar de cada analito estudiado.

	M	D /cm ³ g ⁻¹	n	n ²	RM
Tolueno	92,13	0,866	1,496	2,24	31,08
Ciclohexano	84,16	0,778	1,427	2,04	27,77
2-propanol	60,10	0,790	1,377	1,90	17,50
Etanol	46,07	0,790	1,361	1,85	12,90
Agua	18,02	1,000	1,333	1,78	3,71

Según la modelización realizada el índice de refracción tiene relación muy ligada a la intensidad de la señal obtenida. Teniendo en cuenta este parámetro el analito estudiado que mayor señal tendría que tener sería el tolueno, seguido del ciclohexano, 2-propanol, etanol y por último tendríamos el agua. En ninguno de los elementos sensores estudiados hemos logrado que la intensidad de la señal $\log(I_0/I)$ vaya acorde con el orden descrito por el índice de refracción y refractividad molar, por lo que se debe que hay otros parámetros que afecta en la señal. Estos factores pueden ser polaridad, área superficial accesible, condiciones de síntesis del elemento sensor y temperatura.

3.4. Referencias bibliográficas

1. Ríos Anglada, X., *Síntesis y caracterización de xerogeles silíceos híbridos (RTEOS/TEOS; R=Me, Et). Preparación de elementos sensores de fibra óptica*, in *Química Aplicada*. 2013, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 307.
2. Park, E.S., et al., *Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(4): p. 1548-1554.
3. Handke, M., et al., *New polysilsesquioxane materials of ladder-like structure*. *Journal of Molecular Structure*, 2009. **924-26**: p. 254-263.
4. Oubaha, M., et al., *Spectroscopic characterization of sol-gel organo-siloxane materials synthesized from aliphatic and aromatic alcoxysilanes*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005. **351**(24-26): p. 2122-2128.
5. Innocenzi, P., *Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectro-microstructure overview*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. **316**(2-3): p. 309-319.
6. Moriones, P., *Síntesis y Caracterización de xerogeles híbridos PhTEOS/TEOS obtenidos por el proceso sol-gel a pH10*, in *Departamento de Química aplicada de la Universidad pública de Navarra*. 2010, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 57.
7. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*. First edition ed. 1999, San Diego: Academic Press. 467.
8. Kruk, M. and M. Jaroniec, *Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(10): p. 3169-3183.
9. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**: p. 309-319.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados expuestos en la presente memoria y de la discusión de los mismos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- El cambio en la potencia óptica reflejada de los elementos sensores de fibra óptica con una configuración en reflexión puede ajustarse a un modelo polinómico de segundo grado, compatible con un mecanismo de respuesta basado en el cambio del índice de refracción en la interfase film-analito.
- Los ciclos de medida con tiempos de dosificación inferiores a 60 segundos mejoran la sensibilidad y límites de detección de la respuesta porque minimizan la difusión de los analitos en el film y la pérdida de vacío en el sistema.
- La respuesta de los elementos sensores, expresada como potencia óptica reflejada, aumenta al disminuir la temperatura.
- Los elementos sensores preparados con xerogeles sintetizados a partir de TEOS Y precursores híbridos (MTEOS, ETEOS o PhTEOS) en porcentajes molares 70:30%, respectivamente, no responden en presencia de vapor de agua, por tanto, estos materiales pueden emplearse para detectar compuestos orgánicos volátiles en condiciones atmosféricas.
- La sensibilidad del elemento sensor que contenía el grupo metilo fue mayor que la de los elementos sensores con grupos etilo o fenilo.

5. INVESTIGACIONES FUTURAS

Este campo ha avanzado mucho en los últimos años pero todavía puede dar mucho de sí. Por lo que se pueden realizar muchas mejoras en el sistema de detección como en la obtención de diferentes elementos sensores.

Como se está realizando hoy en día el sistema de detección se puede mejorar en cuanto a la miniaturización y robustez de sistema. Con esto se mejorarían muchos aspectos: minimizar las pérdidas, la cantidad de analito necesario, espacio requerido del sistema, peligrosidad y costes.

Teniendo en cuenta el elemento sensor, se pueden estudiar muchos aspectos. Se puede investigar en torno a que cantidad de RTEOS sería la más adecuada para el sistema de medida. También se puede investigar que sustituyente RTEOS tendría mejores propiedades.

Teniendo en cuenta la fibra, se puede probar el corte de biselado, con el propósito de aumentar la superficie de contacto y señal. También se pueden utilizar nuevas fibras ópticas de cristal fotónico, que permitieran el paso de mayor intensidad de la luz, por lo que se podría mejorar la sensibilidad y mayor señal.

También otra vía de investigación sería la comprobación del ajuste polinómico de segundo grado obtenido como conclusión en este trabajo de investigación.

ANEXO: SEGURIDAD Y ANÁLISIS DE RIESGOS

1. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

1.1. Síntesis y caracterización de los xerogeles

1.1.1. Síntesis de los xerogeles

Para la preparación de xerogeles se requirió una cantidad de precursor TEOS (Nota 1) y RTEOS (R=metil, etil o fenilo) disponiéndose en un recipiente de vidrio de 30 mL. Todo el proceso de síntesis se realizó en la campana (con extracción de gases) y se utilizó guantes y gafas adecuadas. Como disolvente se utilizó etanol (Nota2) y este se vertió en el recipiente de vidrio. Para que se mezclase de una forma homogénea se utilizó un agitador magnético a lo largo de todo el proceso. Mientras se agitó se echó la cantidad apropiada de agua gota a gota.

Una vez terminados estos pasos se determinó el pH de la disolución y se ajustó a pH 4.5 gracias a la adición de HCl 0.01M (**Nota3**), ayudándonos de una bureta automatizada (Ilustración 1). Las relaciones molares Precursor:Etanol:Agua en medio ácido fueron (1:4.75:5.5). Una vez llegado al pH deseado, la muestra se cerró y se guardó en una estufa con ventilación para la salida de posibles vapores. A partir de esta hora se cronometró el tiempo que tarda en aparecer coloides. Una vez obtenidos los alcogeles se procedió a su curado cubriéndolos con 5 mL de etanol durante 7 días. Posteriormente fueron secados a presión atmosférica y temperatura de 333 ± 2 K.

Nota 1: tetraethyl ortosilicato (TEOS) es inflamable, nocivo por inhalación e irrita los ojos y las vías respiratorias, por ello se tomarán medidas durante su utilización. Se utilizará en campana para evitar los vapores, la neblina o el gas, así no se producirá acumulación de vapores ya que pueden formar concentraciones explosivas. También se utilizarán gafas de seguridad por posibles proyecciones que produzcan irritación y guantes adecuados porque puede ser absorbido por la piel provocando irritación de esta. Materias que deben evitarse son los agentes oxidantes fuertes y ácidos fuertes. Los productos de descomposición formados en condiciones de incendio son: óxidos de carbono y óxidos de silicio. Como protección para el medio ambiente no se dejará que el producto entre en el sistema de alcantarillado. Se almacenará bajo atmósfera de nitrógeno, en un lugar fresco, seco y bien ventilado. Se guardará en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación y esta se realizará de acuerdo con las reglamentaciones locales y nacionales.

Nota 2: etanol es fácilmente inflamable por ello deberá mantenerse alejado de las fuentes de ignición. Los vapores son más pesados que el aire, por lo que pueden desplazarse a nivel del suelo suponiendo un riesgo de inflamación por acumulación de cargas. Los gases y vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire. Por todo esto y que la inhalación de sus vapores puede provocar irritaciones en mucosas, el etanol se debe utilizar en campana. En caso de formarse vapores o aerosoles, se usará equipo respiratorio adecuado; Filtro P, Filtro A. Se deberá utilizar gafas de seguridad por las posibles irritaciones oculares. Los guantes serán imprescindibles por

riesgo de absorción cutánea. Deben evitarse temperaturas elevadas y mezclas con metales alcalinos y agentes oxidantes fuertes

Nota 3: ácido clorhídrico es un preparado no peligroso pero deberá utilizarse guantes, gafas, ropa y calzado adecuado durante su manipulación. Deberemos utilizarlo siempre en la campana para procurar una ventilación apropiada y así no inhalar sus vapores.

Es incombustible y en contacto con metales puede formar hidrógeno gaseoso existiendo riesgo de explosión. Su descomposición da cloruro de hidrógeno y cloro (perjudiciales para la salud y cancerígenos). En caso de derrame se recogerá con materiales absorbentes o arena o tierra seca depositándolo en contenedores de residuos para su posterior eliminación. Se podrá neutralizar con hidróxido sódico diluido. Todos estos efectos se ven disminuidos cuando utilizamos la disolución 0.01 M de HCl ya que está muy diluida.



Ilustración 1. Bureta automática, utilizada para ajustar el pH.

1.1.2. Caracterización de los xerogeles

a) Espectroscopía infrarroja

Se añadió KBr para examinar en mayor detalle la región de los grupos hidroxilos y enlaces C-H. Para minimizar la cantidad de agua absorbida, las pastillas se mantuvieron en una estufa a 423K durante 24h.

b) Adsorción de N_2 a 77K

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77K se realizaron mediante un equipo volumétrico de adsorción. Antes del análisis de adsorción, las muestras se desgasificaron a 423K como mínimo 24h, con vacío residual. Para mantener la temperatura de análisis constante a 77K, se colocó una camisa isoterma alrededor del tubo con la muestra y se sumergió en un Dewar con N_2 líquido.

1.1.3. Preparación del elemento sensor

La fibra es una fibra multimodal. La fibra se cortó por el centro de manera que se obtienen dos cordones para la medida en reflexión. La cubierta exterior de color naranja, se extrajo con la muesca mayor de una peladora. La envoltura de kevlar de color amarillo que protege al núcleo se peló con unas tijeras. Una segunda protección, también de naturaleza polimérica, se extrajo con la muesca pequeña de la peladora. Una vez que el núcleo de la fibra y cubierta quedaron expuestos, se realizó un corte perpendicular con una cortadora de alta precisión, después la superficie se frotó con acetona para limpiar la fibra. El corte se puede hacerse con diferentes ángulos, con una cortadora a torsión.

La preparación de elementos sensores de fibra óptica que respondan en reflexión requiere que el material que cubre la fibra tenga un índice de refracción similar al de la fibra óptica, de modo que no introduzca ruido a la señal en la interfase fibra-soporte. Por otra parte, el material tiene que interactuar con el analito. La geometría del soporte ha de ser lo más parecida a la geometría de la fibra, para minimizar las pérdidas de la señal reflejada.

Para depositar el soporte en la fibra y tratar de que la geometría lo más adecuada posible se adhirió la fibra preparada a una barra metálica colocada de manera perpendicular a la superficie del sol. A continuación, con la ayuda de una plataforma que permite desplazamientos verticales se sumergió se sumergió la fibra en la suspensión coloidal durante 10 segundos. Una vez depositadas las diferentes películas, las fibras recubiertas se dejaron durante una semana a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo, se analiza la respuesta del sensor en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano.

1.2. Dispositivo de medida de COV

La celda tiene la finalidad de realizar estudios de respuesta de diferentes fibras ópticas ante diferentes compuestos y en diferentes condiciones de presión temperatura. El dispositivo de medida está formado por los siguientes componentes (Ilustración 2):

- ❖ Vidrio (celda de vacío y analito con tapas de acero inoxidable para la celda de vacío y analito).
- ❖ Accionamientos (bomba de vacío, electro válvulas proporcionales y refrigeradoras de líquido).
- ❖ Sensores (sensores de temperatura y presión).
- ❖ Control de la automatización.
- ❖ Registrador de espectro
- ❖ Ordenador

Vidrio:

La celda de medida es un cilindro de vidrio con camisa de refrigeración que permite trabajar en condiciones isotérmicas. La celda de analito es el recipiente donde se introduce el COVs que se pretende analizar.

En el caso de la celda de medida, se han fabricado dos tapas de acero inoxidable con diferentes entradas, para la sonda de temperatura, el sensor de presión y las entradas de vacío y COVs; la otra tapa también consta de cuatro entradas que donde se colocarían las fibras ópticas.

El analito también consta de una tapa mecanizada a medida, también con 4 entradas, salida del COVs, sensores de temperatura y presión y válvula de seguridad.

Accionamiento:

La bomba de vacío genera un vacío constante que permite hacer el ensayo en diferentes posiciones.

Las electroválvulas proporcionales son elementos que abren la corredera por la cual transcurre un fluido de manera proporcional a la consigna eléctrica, de tal manera que será posible conseguir los objetivos propuestos con mayor exactitud y mejora del tiempo de respuesta.

La refrigeración de la célula se realiza por medio de un baño termostatzado que estabilizará la temperatura y ayudará a conseguir resultados más repetitivos.

Sensores:

Las sondas de temperatura son transductores de temperatura. La resistencia eléctrica es proporcional a los cambios térmicos. Por medio de un adaptador la señal se convierte a señal digital para PLC.

Los vacuostatos convierten los cambios de presión en una señal eléctrica analógica proporcional.



Ilustración 2. Dispositivo de medida.

2. SUSTANCIAS PELIGROSAS

a. 2-propanol

Identificación de peligros

Clasificación de la sustancia o de la mezcla

- Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008
 - Líquidos inflamables (Categoría 2), H225
 - Irritación ocular (Categoría 2), H319
- Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE
 - F Fácilmente inflamable R11
 - Xi Irritante R36

Elementos de la etiqueta

- Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]



Manipulación y almacenamiento

- Precauciones para una manipulación segura
 - Utilícese equipo de protección individual. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Retirar todas las fuentes de ignición. Evacuar el personal a zonas seguras. Tener cuidado con los vapores que se acumulan formando así concentraciones explosivas. Los vapores pueden acumularse en las zonas inferiores.
- Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades
 - Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina. Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas. No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas.

b. CICLOHEXANO

Identificación de peligros

Clasificación de la sustancia o de la mezcla

- Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]
 - Líquidos inflamables (Categoría 2)
 - Peligro de aspiración (Categoría 1)
 - Irritación cutáneas (Categoría 2)
 - Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3)
 - Toxicidad acuática aguda (Categoría 1)
 - Toxicidad acuática crónica (Categoría 1)
- Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE
 - Fácilmente inflamable. Nocivo: si se ingiere puede causar daño pulmonar. Irrita la piel. La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo. Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

Elementos de la etiqueta

- Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]



Manipulación y almacenamiento

- Precauciones para una manipulación segura
 - Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina. Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas.
- Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades
 - Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
 - Almacenar en atmósfera inerte.

c. ETANOL***Identificación de peligros******Clasificación de la sustancia o de la mezcla***

- Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]
 - Líquidos inflamables (Categoría 2)
- Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE
 - Fácilmente inflamable.

Elementos de la etiqueta

- Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

***Manipulación y almacenamiento***

- Precauciones para una manipulación segura
 - Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina. Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas.
- Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades
 - Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
 - Higroscópico.

d. ÁCIDO CLORHÍDRICO***Identificación de peligros******Clasificación de la sustancia o de la mezcla***

- Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

- Corrosión cutáneas (Categoría 1B)
- Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3)
- Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE
 - Provoca quemaduras. Irrita las vías respiratorias.

Elementos de la etiqueta

- Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]



Manipulación y almacenamiento

- Precauciones para una manipulación segura
 - Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina.
- Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades
 - Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.

e. ORTOSILICATO DE TETRAETILO

Identificación de peligros

Clasificación de la sustancia o de la mezcla

- Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]
 - Líquidos inflamables (Categoría 3)
 - Toxicidad aguda, Inhalación (Categoría 4)
 - Irritación ocular (Categoría 2)
 - Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3)
- Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE
 - Inflamable. Nocivo por inhalación. Irrita los ojos y las vías respiratorias.

Elementos de la etiqueta

- Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]



Manipulación y almacenamiento

- Precauciones para una manipulación segura
 - Evítase el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina.
 - Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas.
- Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades
 - Almacenar bajo atmósfera de nitrógeno. Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
 - Sensible a la humedad.

f. NITRÓGENO

Identificación de peligros

Clasificación de la sustancia o de la mezcla

- Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]
 - Gases a presión (Gas comprimido)
 - Esta sustancia no está clasificada como peligrosa según la Directiva 67/548/CEE.

Elementos de la etiqueta

- Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]



Manipulación y almacenamiento

- Precauciones para una manipulación segura
 - Disposiciones normales de protección preventivas de incendio.
- Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades
 - Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.
 - Contenidos bajo presión.



Ilustración 3. Almacenamiento de nitrógeno.

3. OTROS RIESGOS IDENTIFICADOS

- Trabajo en condiciones de vacío:

Trabajando en condiciones de vacío se puede dar una implosión del material de vidrio, por lo que hay que tener en cuenta que el material de vidrio sea el adecuado para trabajar en vacío [1].

Para el control de estos riesgos es recomendable:

- Utilizar recipientes de vidrio especiales capaces de soportar el vacío (paredes gruesas o formas esféricas) e instalar el aparato en un lugar donde no haya riesgo de que sufra un choque mecánico.
 - Recubrir con una cinta adhesiva o una red metálica el recipiente en depresión.
 - El paso de vacío a presión atmosférica debe hacerse de manera gradual y lentamente.
- Trabajo en condiciones de sobrepresión:

Otro riesgo en el equipo se puede producir por la sobrepresión. En este caso el recipiente de vidrio se calienta en una placa calefactora con un baño de arena. Si el sensor no estaría bien puesto o no funcionase adecuadamente, puede ser que indique una temperatura inferior a la real y la placa calefactora estaría en constante funcionamiento, es decir, estaría continuamente calentando. Esto conllevaría a una sobrepresión en el recipiente de vidrio. Para evitar el riesgo, lleva incorporada una válvula de seguridad (Ilustración 4) para proporcionar seguridad si fallase el sensor o la placa.



Ilustración 4. Válvula de seguridad.

- Placa calefactora:
 - Los principales riesgos que presentan son quemaduras térmicas, rotura de recipientes de vidrio ordinario con desprendimiento de vapores, vuelcos, vertidos, emisión incontrolada de. Para prevenir estos riesgos las principales precauciones son:
 - Disponer de un termostato de seguridad para limitar la temperatura.
 - Llevar a cabo un mantenimiento preventivo con revisiones periódicas, que deben aumentar de frecuencia con el uso y la antigüedad.

4. ALMACENAMIENTO DE PRODUCTOS QUÍMICOS

El almacenamiento de productos químicos, es importante en un laboratorio de investigación debido a la variedad de productos químicos (PQ) que se utilizan en el.

El riesgo en el almacenamiento de PQ se puede reducir siguiendo unas normas generales[2-4]:

- ✚ Mantener el stock al mínimo
- ✚ Considerar las características de peligrosidad y sus incompatibilidades
- ✚ Comprobar que todos los productos están adecuadamente etiquetados
- ✚ Emplear armarios de seguridad
- ✚ Emplear armarios específicos para corrosivos
- ✚ Emplear frigoríficos anti degradantes o de seguridad aumentada para guardar productos inflamables muy volátiles

Incompatibilidades en el almacenamiento de productos químicos:

- ✓ Ácidos fuertes con bases fuertes
- ✓ Ácidos fuertes con ácidos fuertes o débiles que desprendan gases
- ✓ Oxidantes con reductores
- ✓ Derivados halogenados con bases fuertes o comburentes
- ✓ Sustancias inestables

Tabla 1 : *incompatibilidades en el almacenamiento de PQ según sus propiedades fisico-químicas y toxicológicas*

	E	O	I	T	C	Xn, Xi
Explosivo(E)	Si					
Comburentes(O)	No	Si				
Inflamables (I)	No	No	Si			
Tóxicos (T)	No	No	No	Si		
Corrosivos (C)	No	No	(1)	Si	Si	
Nocivos e irritantes (Xn,Xi)	No	(2)	Si	Si	Si	Si

- (1) Se podría almacenar conjuntamente si los productos corrosivos no están envasados en recipientes frágiles.
 - (2) Podrán almacenarse conjuntamente si adoptan ciertas medidas específicas de prevención.
- **Descripción de las condiciones idóneas para los reactivos según la ficha técnica**
 - Etanol: Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
 - Acido clorhídrico: Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
 - TEOS: Almacenar bajo atmósfera de nitrógeno. Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
 - Nitrógeno: Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.
 - 2-propanol: Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.

 - **Incompatibilidades**
 - Ciclohexano: agentes oxidantes fuertes.
 - Etanol: materiales alcalinos, amoníaco, oxidantes, peróxidos.
 - Ácido clorhídrico: bases, aminas, metales alcalinos, metales, permanganatos, fluor, acetiluros metálicos, disciluro de hexalio.
 - TEOS: agentes oxidantes fuertes y ácidos fuertes.
 - Nitrógeno: agentes oxidantes fuertes.
 - 2-propanol: Oxidantes, Anhídridos de ácido, Aluminio, Compuestos halogenados, Ácidos.

 - **Almacenamiento en el laboratorio de química inorgánica**

Los productos químicos se almacenan en diferentes lugares según sus necesidades. Los inflamables, se almacenan con los inflamables en lugares acondicionados para su peligrosidad. Las sustancias inflamables utilizadas son ciclohexano, etanol, 2-propanol y TEOS.



Ilustración 5. Armario de almacenamiento de reactivos.

- Se debe colocar siempre una bandeja debajo de los recipientes, para evitar en caso de rotura del recipiente pueda extenderse el fluido.
 - Cuando se disponga de 60 litros o más de sustancias líquidas inflamables en un laboratorio o taller debe recurrirse a armarios de seguridad diseñados específicamente para este tipo de función, y que cumplan, como mínimo, con el requisito de estar diseñados y construidos con una Resistencia al Fuego RF 15.
- Además, los armarios de seguridad para almacenado de sustancias líquidas inflamables deben disponer de:
 - Conexiones a tierra.
 - Baldas para recoger vertidos y derrames.
 - Señal de peligro de incendio + rótulo con la inscripción de inflamable.
 - Nunca almacene o deje envases conteniendo sustancias líquidas inflamables cerca de fuentes de ignición o de calor.

- **Almacenamiento de diferentes productos en el laboratorio**



En esta imagen se observa unos frigoríficos que se utilizan para almacenar sustancias que requiera de temperaturas bajas para su almacenamiento.

Ilustración 6. Almacenamiento en frigoríficos.



Ilustración 7. Armarios de seguridad para sustancias inflamables.

En esta otra foto se aprecian los armarios que se utilizan en el laboratorio tanto para sustancias inflamables como para ácidos o bases. El armario tiene una resistencia al fuego elevada. En los 2 armarios se observa como tiene una salida de gases.



Ilustración 8. Almacenamiento en el laboratorio de COVs.

Este es el armario donde se guardan los COVs que utilicé.

5. GESTIÓN DE RESIDUOS

La gestión de los residuos del laboratorio tiene una problemática diferente a los residuos producidos por la industria, ya que los residuos que se producen en un laboratorio de investigación son muy variados, en pequeñas cantidades, elevada peligrosidad y dañinos para el medio ambiente. En cualquier plan de gestión de residuos deben valorarse diferentes aspectos como el volumen de residuos generados, la periodicidad de generación, la facilidad de neutralización, el coste del tratamiento y otras alternativas[4].

La gestión debe basarse en los principios de minimización, reutilización, tratamiento y eliminación segura. Para ello se establece el plan de gestión de residuos que tiene que contemplar estos aspectos:

- Inventario de todos los productos considerados como residuos.
- Contemplar la posibilidad de minimización, reutilización, recuperación, neutralización.
- Definición de grupos siguiendo la normativa:
 - Grupo I: disolventes halogenados
 - Grupo II: disolventes no halogenados
 - Grupo III: disoluciones acuosas neutralizadas

- Grupo IV: ácidos
 - Grupo V: aceites
 - Grupo VI: sólidos
 - Grupo VII: especiales. Comburentes (peróxidos), compuestos pirofóricos (magnesio metálico en polvo), compuestos muy reactivos, muy tóxicos... y sustancias no identificadas.
- Implantación de un sistema de recogida selectiva.
 - Información y formación del personal sobre la existencia y características del plan de gestión de residuos.
 - La gestión de residuos químicos debe tener en cuenta la existencia de la normativa existente y contemplar la gestión diferenciada de aquellos residuos que tienen legislación específica: radiactivos, biológicos y cancerígenos.

La gestión de los residuos en el laboratorio de química aplicada de la universidad pública de Navarra se da mediante una empresa gestora de residuos. Todos estos residuos se clasifican en diferentes contenedores según sus propiedades físico-químicas.

- **Residuos en el laboratorio**



Ilustración 9. Almacenamiento no adecuado en el laboratorio de los residuos.

La Ilustración 8 muestra cómo se almacenan los residuos en el laboratorio. Se observa que el almacenamiento no es el adecuado ya que los contenedores se encuentran debajo de un panel eléctrico y que hay una bombona de gas entre los contenedores. También hay que decir que los contenedores mejor estarían en un lugar donde no sea de tránsito y dentro de una bandeja para que los derrames caigan en dicha superficie.



En esta imagen se observa como están etiquetados los contenedores.

Ilustración 10. Etiquetas de los envases de los residuos.

En el laboratorio de química aplicada de la Universidad pública de Navarra existe un plan de emergencia para los posibles incidentes que puedan ocurrir. Este plan lleva implícita una política sobre protección de incendios, evacuación y señalización.

Las normas básicas que tiene que tener un plan de emergencia son:

- Los ocupantes del laboratorio deben tener conocimiento de cómo actuar ante una emergencia.
- Hay que realizar simulacros.
- Las vías de evacuación deben estar señalizadas.
- La salida del edificio tiene que ser ordenada.
- Debe existir un equipo de primeros auxilios.
- Tiene que haber un Jefe de Emergencia y un Jefe de Intervención.
- Equipos de primera intervención, con conocimientos adecuados.
- Deben existir equipos de segunda intervención.
- Debe haber orden de evacuación.
- Debe haber por cada zona 2 vías de evacuación.
- Debe haber planos del edificio.
- Si se detecta una emergencia hay que avisar con el mayor detalle posible.

Se debe tener en un lugar visible toda la información ante una emergencia, como actuar, a quien avisar, números de teléfonos internos y externos, direcciones y otros datos que pudiesen ser útiles en caso de emergencia.

7. MEJORAS

La mejora que podría llevarse a cabo es la miniaturización. Mediante la miniaturización del equipo se podría mejorar tanto la precisión de la señal obtenida, como la cantidad de COV utilizados.

8. FORMULARIO ESPECÍFICO DE EVALUACIÓN DE RIESGOS EN LABORATORIOS DE INVESTIGACIÓN

1. Datos preliminares

Departamento: Química aplicada de la Universidad Pública de Navarra

Grupo de investigación: Química Inorgánica

Proyecto: sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles basados en materiales silíceos porosos.

2. Utilización de sustancias peligrosas

Si	X
No	

3. Ruta por la cual sustancias peligrosas pueden llegar a cuerpo humano

Inhalación	X
Contacto directo con la piel	X
Ingestión	
Contacto con los ojos	X
Adsorción cutánea	X
Inyección	

4. Técnicas de control

El trabajo será realizado directamente sobre la mesa de laboratorio	X
El trabajo será realizado en vitrina de gases(campana)	X
El trabajo requerirá ventilación especial	X

El trabajo de síntesis se realizará en la campana y con extractor, por posibles desprendimientos de gases o derrames.

5. Planes de contingencia

Se requiere de plan de contingencia que limite el grado de riesgo que proviene de una liberación incontrolada de una sustancia peligrosa y que posibilite recuperar el control lo más rápido posible.

Todo personal de un laboratorio químico debe tener acceso a una ducha de emergencia, un lavaojos y equipos de primeros auxilios.

Si se produjesen derrames se recogería mediante un material adsorbente o en su defecto, arena o tierra seca, que posteriormente se recogerían en contenedores para residuos de acuerdo con las normativas vigentes.

Las siguientes sustancias se neutralizarían:

- ❖ NH₃: con ácido sulfúrico

6. Eliminación de residuos peligrosos

La eliminación de estas sustancias están unidas a los reglamentos estatales y en cada caso se procederá a contactar con la autoridad competente, o bien con los gestores legalmente autorizados para la eliminación de residuos.

7. Otros riesgos identificados (diferentes a sustancias peligrosas)

Hay riesgos que no procedan de los reactivos:

Si	X
No	

Especifique:

Trabajo a vacío	X
Trabajo en condiciones de sobrepresión	X
Placa calefactora	X

8. Equipos de protección individual (EPI)

Cuando se esté trabajando con la sintetización del material sensor, se trabajará con gafas, guantes y en vitrina con extracción de gases. Sin embargo, cuando trabajemos con el dispositivo de medida de los COVs no es necesario utilizar ni guantes, ni gafas y no es necesario trabajar en la campana. Esto es debido a que una vez se prepara para la medida el equipo está automatizado y no es necesaria la manipulación de reactivos.

9. Vigilancia de la salud

Las personas que realizan este proyecto requieren de vigilancia en controles periódicos de la salud:

Si	
No	X

10. Acreditación

Nombre del asesor:	Firma:	Fecha:
--------------------	--------	--------

11. Versión de la evaluación de riesgos

Se realizará una revisión anual del procedimiento y de la ficha de datos de seguridad de las sustancias implicadas por si algún riesgo no se haya tenido en cuenta. Según los cambios significativos se modificará.

Fecha de la próxima revisión:

9. REFERENCIAS

1. Ministerio, d.T. Prevención del riesgo en el laboratorio Químico: operaciones básicas. 2013 [cited.
2. Universidad Politécnica de Valencia, U. Servicio integrado de prevención en Riesgos Laborales. 2012 [cited.
3. Salamanca, U.d. Guía de prevención de Riesgos Laborales: Riesgo Químico. [cited.
4. Madrid, U.P. Riesgo Químico Bajo Control. 2013 [cited.